

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
Ecole Nationale Polytechnique

Département du Génie de l'Environnement
Laboratoire des Biotechnologies Environnementale et Génie des procédés
(BIOGEP)

Mémoire DE FIN D'ETUDE

Présenté par:

M AIT HAMOU HICHEM

Ingénieur d'état en Génie de l'environnement de l'ENP

Thème

**Traitement des eaux chargées en pesticide par
adsorption sur charbon actif en grains**

Soutenu le : 28/06/2011 devant le Jury composé de :

Mr H. GRIB	MC (ENP)	Président du jury
Mme N. ABDI	Pr (ENP)	Examinatrice
Mme O. KITOUS	MAA (ENP)	Directrice de mémoire
Mr M. BEHLOUL	DC (ENP)	Directeur de mémoire

Année: 2011

Remerciements :

Je tiens à exprimer mes sentiments de reconnaissance à toutes les personnes qui par leur aide et leurs encouragements m'ont permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

Je suis très reconnaissant envers Mr. Lounici Hakim Directeur du Laboratoire des Biotechnologies Environnementales BIOGEP de l'Ecole Nationale Polytechnique, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire Biotechnologies Environnementales et m'avoir apporté une compréhension plus approfondie des divers aspects du sujet de mon mémoire pour sa disponibilité, ses nombreux conseils et sa rigueur scientifique.

J'adresse mes sincères remerciements à Mme. Kitous Ouiza Doctorante à l'Ecole Nationale Polytechnique et Mr. Behloul Mourad Doctorant à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce projet, ainsi Je remercie vivement les membres du jury Mme. Abdi Nadia professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique et M. Grib Hocine maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté de juger et d'examiner ce travail.

Je remercie également le directeur de Moubydal pour m'avoir accepté dans sa société et m'avoir fourni le malathion utilisé dans mon projet de recherche.

Je n'oublierai pas de remercier tous les membres du groupe de laboratoire Biotechnologie et les autres laboratoires pour leur sympathie et leurs conseils.

Un grand merci à mes amis : Fawzi, Rabab, Amira, Myriam, Houriya, Rym, imad, yassine, Nazim, Chahra, Sakoura, Djidji, Lydia, chakib, Mimi ainsi les autres sans exception qui ont été présents pour moi dans les moments les plus difficiles. Je leur suis infiniment reconnaissant.

Enfin, ou devrai-je dire tout, je ne saurai quoi dire pour remercier ceux qui ont été à l'origine de tout : mes parents. Je ne pourrai jamais vous rendre ne serait ce qu'une partie infime de ce que vous avez fait et vous continuez de faire pour moi.

Merci à toute ma famille: mon frère Hamza, ma sœur Myriam tous mes cousins,, mes oncles et tantes.

Sommaire :

Remerciement	i
Sommaire	ii
Liste des figures	v
Liste des tableaux	vi
Introduction	vii
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	3
Chapitre I : Les pesticides	3
I.1. Généralités :	3
I.2. Définition des pesticides :	3
I.3. Classification des pesticides :	4
I.3.1. Les insecticides :	4
I.3.2. Les herbicides (Les désherbants) :	5
I.3.3. Les fongicides :	6
I.3.4. Les autres pesticides :	6
I.4. la présence des pesticides:	7
I.4.1. Les pesticides dans notre environnement :	7
I.4.2. Les pesticides dans nos maisons :	7
I.4.3. Les pesticides dans nos organismes :	7
I.5. Solubilité des pesticides :	8
I.6. Pollution, impact et toxicité des pesticides :	8
I.6.1. Les pesticides et la santé :	8
a) Toxicité aiguë	8
b) Pesticides et perturbation hormonale :	9
c) Pesticides et cancers :	9
I.7.L'utilisation des pesticides en Algérie :	10
I.7.1.Choix et utilisation des pesticides :	10
Chapitre II : Techniques d'élimination des pesticides	12
II.1. Oxydation par ozone et par procédés d'oxydation avancés :	12
II.1.1 Décomposition de l'ozone et production de radicaux hydroxydes :	12
II.2. Adsorption:	13
II.3. Coagulation et Flocculation :	14

II.4. Dégradation microbienne :	14
Chapitre III : Le malathion.....	15
III.1. Structure chimique du malathion :	15
III.1. 1.Définition :	15
III.2. Propriétés physicochimiques du malathion :	15
III.2.1.Stabilité chimique :	15
III.2. 2.Inflammabilité :	15
III.2. 3.Entreposage :	15
III.3. Utilisation :	17
III.3.1.Cultures et lieux :	17
III.3.2.Insectes ou organismes apparentés contrôlés :	17
III.3.3.Mode d'action :	17
III.4. Comportement dans l'environnement :	17
III.5. Toxicologie et effet du malathion sur la santé:	18
III.5.1. Pharmacocinétique :	18
III.5. 2.Toxicité aiguë:	18
III.5. 3.Toxicité chronique:	18
III.6. Méthodes d'analyse et techniques de traitement :	19
Chapitre IV : Le charbon actif.....	20
IV.1. Fabrication du charbon actif :	20
IV.2. Procèdes de fabrication du CA :	20
IV.2.1. Carbonisation :	20
IV.2.2. Activation :	21
IV.3. Les différentes formes de conditionnement des charbons actifs :	21
IV.4. Propriétés physico-chimiques et caractérisations :	22
IV.4. 1.Propriétés texturales :	22
IV.4. 2.Propriétés chimiques :	22
IV.4.2.1.Composition globale du charbon actif :	22
IV.4.2.2.Fonctions de surface du charbon actif :	23
IV.5.Structure interne du charbon actif :	24
IV.6.La capacité d'adsorption de CAG :	25
IV.7.Régénération du charbon actif :	25
Chapitre V : adsorption.....	27
V.1. Définitions :	27
V.1. 1.Les applications de l'adsorption :	27

V.2. Les types d'adsorption :.....	28
V.2.1. L'adsorption physique :	28
V.2.2. Adsorption chimique :	29
V.3. Les caractéristiques physiques d'un adsorbant :	30
V.3.1. Structure poreuse :	30
V.3.2. Surface spécifique des adsorbants :	30
V.4. Les isothermes d'adsorptions :	30
V.5. Les différents types d'isothermes et les modèles d'adsorption :	31
PARTIE EXPERIMENTALE :	36
Chapitre VI : Matériels et méthodes.....	36
VI.1 : Matériels et réactifs :	36
VI.2 : Méthodes :	36
VI .3 : Protocole expérimentale :	37
VI.3.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbât :	37
VI .3.2 : Cinétiques d'adsorption :	38
VI .3.3 : Equilibre d'adsorption :	38
VI.3.4 : Etablissement de la courbe d'étalonnage :	39
Chapitre VII : RESULTATS ET DISCUSSIONS :.....	39
VII.1 : Etude de l'effet de la quantité de l'adsorbant (CAG) sur l'adsorption :	40
VII.2 : Etude de l'effet du pH sur l'adsorption :	42
VII .3 : Etude de l'effet de la Température sur l'adsorption :	44
VII .4 : Etude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption :	46
VII .5: Isotherme d'adsorption:	48
VII .5.1: Modélisation des isothermes d'adsorption :	49
Isotherme de Langmuir :	49
Isotherme de Freundlich:	50
Isotherme de B E T:.....	51
La loi sur les pesticides :	57

Références Bibliographiques

Annexe

Liste des figures :

Figure 1: Structure générale des organophosphorés.....	5
Figure 2 : Classification des pesticides.....	6
Figure 3 : Oxydation et oxydation avancée	13
Figure 4: Formule développée du malathion	15
Figure 5 : Influence des groupements fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge Electrique (Radovic et al. 2000)	23
Figure 6 : Groupements oxygènes à caractère basique (Rodriguez-Reinoso, 1998).....	24
Figure 7 : Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif	25
Figure 8 : Synthèse des techniques de régénération du CA (Sheintuch et Matatov-Meytal, 1999).....	26
Figure 9 : allure générale des isothermes des sorption	27
Figure 11 : Représentation schématique des différents types de pores.....	29
Figure 12 : Différentes zones des isothermes de sorption	32
Figure 13: Différentes type d'isothermes suivant la classification de L'IUPAC	32
Figure 14 : Courbe d'étalonnage du malathion	39
Figure 15: Influence de la masse de CAG sur l'élimination du malathion (V = 200 ml, Agitation = 300 tr/min, C ₀ =20mg/l, T= 20 ± 2°C, pHini=8,67)..	41
Figure 16 : Evolution du taux d'adsorption du malathion en fonction de la masse de CAG.....	41
Figure 17 : Influence du pH initial sur l'élimination du malathion sur CAG (M _{CAG} =2g, V = 200 ml, Agitation = 300 tr/min, C ₀ =20mg/l, T= 20 ± 2°C) ...	42
Figure 17 : Influence du pH initial sur l'élimination du malathion sur CAG (M _{CAG} =2g, V = 200 ml, Agitation = 300 tr/min, C ₀ =20mg/l, T°= 20 ± 2°C).....	42
Figure 18 : Evolution du taux d'adsorption du malathion en fonction de pH...	43
Figure 19 : Influence de la température sur l'élimination du MAL (M _{CAG} =2g, V = 200 ml, Agitation = 300 tr/min, C ₀ =20mg/l, pHini=5).....	44
Figure 20: Evolution du taux d'adsorption du MAL en fonction de la température	45
Figure 21 : Influence de la concentration initiale en MAL sur la cinétique d'élimination du MAL sur le CAG (M _{CAG} =1g, V = 200 ml, Agitation = 300 tr/min, pHini=8,67, T= 20 ± 2°C).....	46

Figure 22 : Influence de la concentration initiale du MAL sur la cinétique d'élimination du MAL sur le CAG ($M_{CAG} = 1\text{ g}$, $V = 200\text{ ml}$, Agitation = 300 tr/min, $pH_{ini} = 8,67$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).....	47
Figure 23 : Evolution du pourcentage d'adsorption du MAL sur le CAG en fonction de sa concentration initiale	48
Figure 24 : isotherme d'adsorption du malathion sur CAG	49
Figure 25 : transformation linéaire de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du MAL sur CAG	50
Figure 26 : linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du MAL sur CAG.....	51
Figure 27 : linéarisation de l'équation de BET pour l'adsorption du MAL sur CAG.....	52
Figure 28 : Echantillons après 36heures.....	55

Liste des tableaux :

Tableau 1 : les différentes familles chimiques de pesticides.....	4
Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du malathion.....	16
Tableau 3 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.....	29
Tableau 4 : matériels utilisés	36
Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques du MAL utilisé.....	37
Tableau 6 : paramètres obtenus selon les modèles.....	52
Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques de charbon actif en grains utilisé	60
Tableau 8 : Produits chimiques avec une très grande probabilité d'être adsorbés par le charbon actif.....	61

Abréviations :

CAG : Charbon Actif en Grain (activé)

MAL : Malathion

m³ : Mètre cube

L : Litre

mg : Milligramme

pH : potentiel d'Hydrogène

pH_{ini} : potentiel d'Hydrogène

UV : Ultra Violet

C_e, C_{max} : Concentration du soluté dans phase liquide à l'équilibre (mg/L).

C₀ : Concentration initiale de la solution à $t = 0$ (mg/L).

M : Masse du CAG (g).

DO : Densité optique

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

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

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir caractéristique de l'adsorbant.

a : Constante de Langmuir

V : Volume adsorbé a la pression P

V_m : Volume adsorbé pour lequel tous les sites sont occupés

T : Température absolue (°C).

K_f, n : Constantes expérimentales de Freundlich qui dépend respectivement de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant.

X : Quantité de soluté (MAL) adsorbée (mg).

A : Constante déterminée empiriquement de BET

R² : Coefficient de régression

M₀ : Masse du charbon actif avant séchage (g).

M₁ : Masse du charbon actif après séchage (105°C dans l'étuve pendant 2 heures) (g).

m_0 : Masse de charbon actif.

m : Masse de cendre pesée après avoir été introduite dans un four à 625°C pendant 2 heures.

M_0 : Masse du produit à analyser (g).

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

P_1 : Masse du méthanol à ajouter à M_0 pour remplir le pycnomètre (g).

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

d_{app} : Densité apparente du solide adsorbant.

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

NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health.

HSDB: Hazardous Substances Data Bank.

Introduction :

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

Une seule goutte d'une substance dangereuse telle que les pesticides peuvent polluer des milliers de litres d'eau. La pollution générée aujourd'hui pourrait rester pendant des générations dans l'eau souterraine utilisée comme eau potable.

En effet, les nombreuses utilisations qui en sont faites, notamment dans le domaine agricole, industriel et par les particuliers, affectent les ressources en eau.

Par ailleurs, il est avéré que l'application de pesticides entraîne la contamination des eaux de surface et souterraines. Le dernier rapport de l'Institut français de l'environnement (Ifen, 2007) fait état de la présence de pesticides dans 90% des eaux de surface et 53% des eaux souterraines analysées.

Dans l'enquête réalisée par Moussaoui et al. (2001) (Ecole Nationale polytechnique à Alger) ont annoncé que l'utilisation des pesticides en Algérie varie entre 6 000 à 10 000 T/ an, environ 15 à 20 % des besoins normatifs. Par contre Selon le Cadastre National des déchets dangereux, il existe environ 2360 tonnes de pesticides périmés répartis sur 500 sites détenus majoritairement par les anciennes Entreprises Nationales et Usines de produits phytosanitaires (ONAPSA, ASMIDAL...).

Ces substances peuvent s'accumuler dans le sol, dans les tissus des végétaux et des animaux, sur le fond vaseux des étangs et des rivières.

La pollution d'eaux souterraines et superficielles, par ces produits chimiques (pesticides) devient inquiétante. La majorité des résultats d'analyses de ces produits, obtenus un peu partout dans le monde, montrent l'importance des transferts des résidus de pesticides, depuis les lieux d'application, provoquant une contamination importante des eaux superficielles, des légumes, des fruits et de toute la chaîne alimentaire.

Certains pesticides sont détruits par le rayonnement ultra-violet, par l'hydrolyse, par l'action des micro-organismes du sol. Tous ces processus ont pour effet de casser les molécules d'origine en éléments plus simples, mais ces nouveaux éléments peuvent être aussi toxiques que les molécules d'origine et ils peuvent se recombinaison entre eux avec des résultats imprévisibles.

Pour cela mon travail porte sur l'étude détaillée des phénomènes d'adsorption d'un pesticide sur un charbon actif en grains. Le choix s'est porté sur le malathion de par la faiblesse du nombre de travaux portant sur l'adsorption de ce composé, mais aussi pour des raisons de facilité d'analyse à l'état de traces dans l'eau. Le malathion est un insecticide du groupe des organophosphorés, utilisé pour lutter contre divers insectes et acariens sur une vaste gamme de plantes agricoles et horticoles.

La première partie est consacrée à la bibliographie, notamment sur les généralités des pesticides (Chapitre I), ainsi que certaines techniques d'élimination des pesticides (Chapitre II). Puis une petite représentation sur notre pesticide utilisé (Le malathion) (Chapitre III). Les chapitres IV et V regroupent tout ce qui correspond au charbon actif en grains, à l'adsorption et aux modèles d'équilibre.

La deuxième partie englobe l'expérimentale, une brève description du matériels et méthodes utilisées (chapitre VI), Le chapitre VII présente, commente et discute les principaux résultats obtenus. Les annexes du mémoire complètent le travail principal. Il regroupe certains détails bibliographiques et expérimentaux et certains résultats non indispensables à la lecture du mémoire principal mais utiles pour l'expérimentateur qui souhaitera reproduire ou continuer nos travaux.

L'objectif de notre travail a donc été d'étudier l'équilibre et la cinétique (Chapitre VII) d'adsorption du malathion sur charbon actif en grains, dans une gamme très large de concentration initiale en MAL (~ 10mg/L à ~ 120 mg/L) et relativement large pour les masses de charbon (0,5 à 5g). Les conditions appliquées ont toujours été identiques, en eau distillée tamponnée et à température d'environ 20 °C la plus constante possible.

Au cours de l'étude expérimentale, Des essais à l'échelle laboratoire ont été effectués pour mettre en évidence la faisabilité de ce procédé. Ces essais ont permis de suivre les cinétiques d'adsorption du malathion sur charbon actif en grains. Nous avons effectué une optimisation des différents paramètres opératoires, l'influence de ces paramètres réactionnels tels que la masse d'adsorbant, le pH, la température et la concentration initiale de malathion ont été également observés.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Les pesticides

I.1. Généralités :

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

L'utilisation des pesticides, bien que nécessaire pour la protection des cultures, se révèle problématique par les pollutions qu'elle génère dans l'environnement et sur les aliments que nous consommons. Les réglementations ont évolué afin de protéger le consommateur final des effets des résidus de pesticides en fixant des limites de quantité par g de produit ou par litre de liquide. En marge des techniques analytiques usuelles, comme la chromatographie, les capteurs chimiques et biologiques ont un rôle à jouer en tant que dispositifs peu encombrants et d'une grande robustesse, permettant de réaliser des analyses fiables « sur le terrain ». Des capteurs présentent une couche sensible, responsable de la reconnaissance de l'analyse d'intérêt, et un dispositif de transduction qui va traduire la reconnaissance moléculaire en un signal physique, optique ou électrique directement visible. Dans le but de détecter une molécule particulière, le capteur doit être spécifique, sélectif et sensible. La spécificité de reconnaissance peut être obtenue grâce à la technique de l'empreinte moléculaire.

Ces pesticides posent un véritable problème de santé publique, et pas seulement pour les utilisateurs qui sont les plus exposés, mais aussi pour la population générale. En effet, les effets de faibles quantités de pesticide, en mélange, pendant des périodes longues posent de nombreux problèmes de santé. L'épidémiologie nous montre ainsi que les personnes exposées aux pesticides ont plus de risque de développer de nombreuses maladies que les autres : cancer, malformations congénitales, problèmes d'infertilité, problèmes neurologiques ou encore système immunitaire affaibli sont plus fréquents chez eux.

Face à cette situation, une seule solution : mieux évaluer les pesticides pour interdire à priori tout ceux qui présentent un potentiel toxique pour l'homme avéré ou même suspecté et surtout diminuer considérablement l'usage des pesticides en changeant d'urgence le type d'agriculture pratiquée dans notre pays.

I.2. Définition des pesticides :

Le mot « pesticide », emprunté à la terminologie anglaise, englobe toutes les substances chimiques utilisées pour lutter contre les organismes vivants (microbes, animaux ou végétaux) considérés comme nuisibles aux cultures et récoltes, à la santé humaine et vétérinaire, ainsi

qu'aux bâtiments et surfaces non agricoles (routes, voies ferrées ...) (Fournier, 1988 ; Calvet et al. 2005).

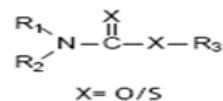
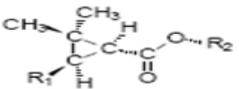
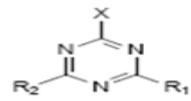
Dans le langage courant, le terme pesticide est généralement associé à un usage agricole de ces substances, or le terme générique englobe également les usages domestiques et urbains.

D'un point de vue réglementaire, on distingue les produits utilisés principalement pour la protection des végétaux, que l'on appelle « produits phytopharmaceutiques » ou plus communément « produits phytosanitaires » (Directive 91/414/CE).

I.3. Classification des pesticides :

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

Tableau 1 : les différentes familles chimiques de pesticides

Classes de pesticides	Exemples de molécules et d'application	Mode d'action/ effets
Carbamates  $R_1-N-C(=O)-X-R_3$ $X = O/S$	Chloroprothame (herbicide) Pommes de terre Aldicarbe (insecticide) Asperge	Insecticides à large spectre. Toxicité par carbamylation de l'Acétylcholinestérase (AChE) ^[3] .
Pyréthriinoïdes 	Deltaméthrine (insecticide) Betteraves, tomates	Analogues d'un insecticide naturel, le pyrèthre. Pesticides sélectifs, toxicité pour les espèces aquatiques.
Organochlorés $R-Cl$	Procymidone (fongicide) Fruits, légumes Lindane (insecticide) Céréales	Interfèrent avec la fonction de neurotransmetteur de l'acide gamma-aminobutyrique (GABA). Persistants, bioaccumulables : susceptibilité d'être perturbateurs endocriniens et cancérigènes.
Organophosphorés	Dichlorvos (insecticide) Choux, Pois	Non persistants, peu sélectifs, inhibiteurs de l'AChE, toxiques.
Triazines 	Atrazine (herbicide) Maïs	Réduction de l'activité de la tyrosinase.
Phénoxy	Acide 2,4 dichlorophénoxyacétique(herbicide)	Sélectif, susceptible d'être cancérigène.

I.3.1. Les insecticides :

Ce sont les premiers pesticides utilisés, destinés à détruire les insectes nuisibles.

a) Les organochlorés

Ces pesticides (comme le DDT – Insecticide organochloré interdit en Europe depuis 1972) sont issus de l'industrie du chlore, ceux sont pour la plupart des POPs (Polluants

Organiques Persistants) et certains font partie de la « sale douzaine » de substances introduites par l'ONU (Organisation des Nations Unies) dans la Convention de Stockholm.

Ces pesticides sont normalement interdits d'utilisation en France à cause de leurs caractères persistants et bioaccumulables ayant des conséquences irréversibles sur la santé et l'environnement.

b) Les insecticides organophosphorés, les pyréthrinoides et autres insecticides chimiques :

Les pesticides organophosphorés (OPs) sont des pesticides de seconde génération dérivés de structures de gaz neurotoxiques. Bien que moins persistants que les organochlorés, ils sont cependant beaucoup plus toxiques (Palaprat, 2006).

Les organophosphorés sont des pesticides qui ont en commun leur mode d'action sur le système nerveux des ravageurs.

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

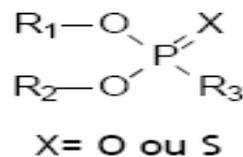


Figure 1: Structure générale des organophosphorés.

La plupart des insecticides organophosphorés sont des organothiophosphates et nécessitent une activation métabolique qui transforme le P=S en P=O (Muller et al. 1991).

Seuls les groupements P=O interagissent avec les estérases du type acétylcholinestérase. Leur action insecticide, tout comme leur toxicité pour les hommes, vient de l'inhibition de l'acétylcholinestérase (AChE). Il s'agit d'une enzyme terminant la neurotransmission en hydrolysant l'acétylcholine.

I.3.2. Les herbicides (Les désherbants) :

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

Ils sont également nombreux à être classés pesticides perturbateurs endocriniens.

I.3.3. Les fongicides :

Ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés, servant à combattre la prolifération des champignons pathogènes.

Jusqu'à la seconde guerre mondiale, on luttait contre les maladies des plantes principalement avec comme seuls produits de la bouillie bordelaise (un mélange de sulfate de cuivre et de chaux) et du soufre.

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

I.3.4. Les autres pesticides :

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

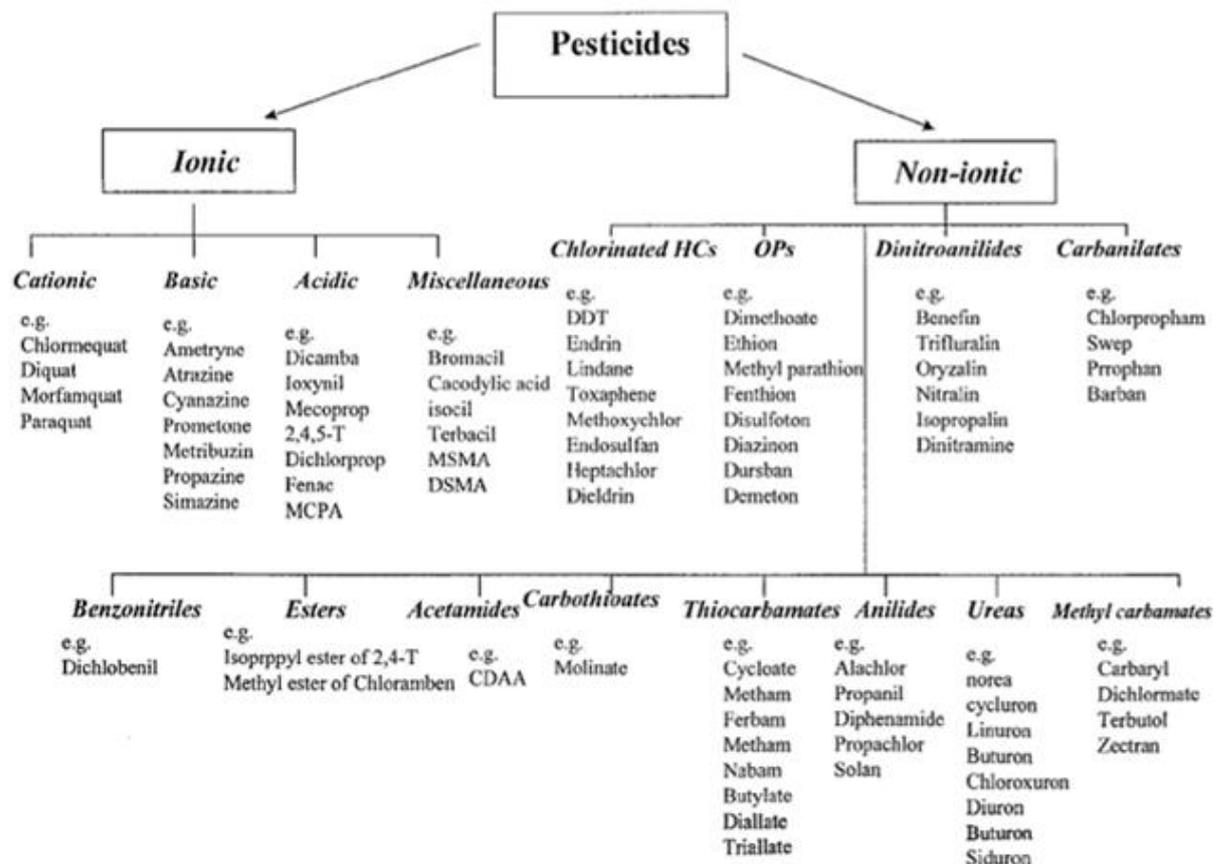


Figure 2 : Classification des pesticides selon Gevao et al. (2000).

I.4. la présence des pesticides:

I.4.1. Les pesticides dans notre environnement :

Déversés dans notre environnement lors des traitements, les pesticides y sont présents partout.

a. Dans l'eau :

D'après IFEN (2003) on trouve des résidus de pesticides dans 96% des eaux superficielles et dans 61% des eaux souterraines analysées, sur environ 400 substances recherchées, 201 ont été mises en évidence dans les eaux de surface et 123 dans les eaux souterraines. Les herbicides sont les composés les plus retrouvés dans les eaux.

b. Dans l'air :

Entre 1995 et 1996, l'INRA de Rennes a installé des stations de mesure de pesticides dans les eaux de pluie (Environnement, 2000). Les résultats furent accablants : presque tous les échantillons contenaient des pesticides et 60% d'entre eux dépassaient les 0,1µg/l, Concentration Maximale Admissible (CMA) pour l'eau de distribution.

c. Les brouillards :

Ils sont aussi touchés, à des teneurs encore supérieures à celles des eaux de pluie : jusqu'à 140µg/l, soit 140 fois la CMA de l'eau potable. Un certain nombre d'études ont été réalisées sur ce sujet et les résultats concordent tous : la contamination par les pesticides est généralisée. En effet, les pesticides pulvérisés sur les cultures n'atteignent pas en totalité leur cible, loin s'en faut. On estime que lors de la pulvérisation 25 à 75 % des quantités de pesticides appliquées partent dans l'atmosphère (INRA, 1997), ce qui entraîne une contamination de l'air, des brouillards et des pluies par les pesticides.

I.4.2. Les pesticides dans nos maisons :

Nos maisons ne sont pas des abris étanches contre les pesticides. De nombreuses enquêtes ont prouvé que nos domiciles contiennent presque toujours des pesticides.

Les chercheurs ont mis en évidence que les pesticides rentrent dans la maison principalement par la poussière et les particules de terre apportées de l'extérieur par les animaux domestiques et les personnes quand elles rentrent dans les maisons. Ajoutons que les pesticides présents dans les maisons peuvent avoir été utilisés à l'intérieur même des maisons ; c'est le cas des insecticides (plus de 80% des poussières collectées pour une étude allemande (Greiser *et al.* 1995) en contenaient).

I.4.3. Les pesticides dans nos organismes :

La contamination généralisée de l'environnement (air, eau de pluie, eau de boisson...) et de la nourriture par les pesticides rend inévitable la contamination de l'être humain par ces mêmes pesticides.

Les pesticides le plus souvent retrouvées dans les organismes humains sont bien sûr les pesticides les plus persistants et qui possèdent des propriétés de bioaccumulation (ces pesticides se concentrent dans les graisses à des teneurs de plus en plus importantes et qu'ils remontent la chaîne alimentaire).

I.5. Solubilité des pesticides :

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

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

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

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

I.6. Pollution, impact et toxicité des pesticides :

Les pesticides sont des produits généralement toxiques pour les organismes vivants. Ils se dégradent difficilement alors qu'ils deviennent à long terme des agents toxiques s'accumulant fréquemment dans les organismes vivants (Claver *et al.* 2006). Cette toxicité liée à leur structure moléculaire, ne se limite pas en effet aux seules espèces que l'on souhaite éliminer (Aizel, 2004).

I.6.1. Les pesticides et la santé :

a) Toxicité aiguë :

Les intoxications aiguës par les pesticides sont celles où, quelques heures après une exposition importante, des symptômes apparaissent rapidement. Ce sont les affections causées par les pesticides que les médecins connaissent le mieux.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a estimé qu'il y a chaque année dans le monde 1 million de graves empoisonnements par les pesticides, avec quelque 220 000 décès (UNEP, 1989). Les troubles aigus dus aux pesticides frappent les muqueuses et la peau (40 % des cas étudiés), le système digestif (34 % des cas), le système respiratoire (20 %), le reste de l'organisme (24 %). Les jeunes enfants sont aussi très fréquemment victimes d'empoisonnement par les pesticides, habituellement suite à des ingestions accidentelles ou à des atteintes dermatologiques. Les pesticides organophosphorés et les carbamates sont à l'origine des cas d'empoisonnements par les pesticides les plus fréquents.

b) Pesticides et perturbation hormonale :

Les pesticides perturbateurs endocriniens peuvent agir différemment selon l'âge ou la phase de développement de l'organisme touché, l'exposition in utero est de loin la plus critique. Le signal hormonal manquant à un stade précis du développement peut perturber la formation des organes et entraîner des conséquences graves tout au long de la vie de l'organisme.

Les conséquences de l'exposition à des pesticides perturbateurs endocriniens peuvent être très diverses :

- Des anomalies congénitales.
- Des déficits immunitaires.
- Des problèmes de reproduction.
- Le développement de certains cancers.
- Des problèmes neurologiques, cognitifs et comportementaux.

De nombreux pesticides sont soupçonnés d'être des perturbateurs endocriniens. A ce jour 48 substances actives autorisées en Europe dans des pesticides sont soupçonnées d'être des perturbateurs endocriniens (IEW, 2004) et le fameux désherbant Round Up en fait partie (Richard et al. 2005).

c) Pesticides et cancers :

Comme le montrent de nombreuses études épidémiologiques, certains pesticides semblent bien faire partie de ce type de composés chimiques.

En effet, certains types de cancers augmentent particulièrement rapidement. C'est le cas du Lymphome non-Hodgkinien (LNH), du cancer du cerveau ou de la vessie, etc. qui sont souvent des cancers liés à l'exposition à des pesticides. Ainsi la « Lymphoma Foundation of America » (Fondation Américaine contre le Lymphome) vient de faire paraître un fascicule listant toutes les études épidémiologiques disponibles sur la relation entre lymphome (cancer des lymphocytes) et pesticides.

Sur les 99 études épidémiologiques, 75 indiquent une relation positive entre l'exposition à des pesticides et l'atteinte par un lymphome (Osburn, 2000).

I.7.L'utilisation des pesticides en Algérie :

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

A) Unité de Moubydal :

La production est assurée par une très grande entreprise dénommée Moubydal qui a pour vocation la formulation et la distribution de produits pesticides à usage agricole et d'hygiène publique. (Promex, 2002).

L'entreprise dispose de capacité de production importante en matière d'insecticides destinés tant à la lutte anti-acridienne, qu'à l'agriculture et l'hygiène publique et domestique, commercialisés en vrac ou sous forme d'aérosols. (Promex, 2002).

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

B) Unité d'Asmidal :

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

– Production nationale :

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

- 1 million de tonnes d'ammoniac.
- 825 000 tonnes d'ammonitrates.
- 240 000 tonnes d'UAN.
- 800 000 tonnes d'engrais phosphatés (toutes formules confondues).

I.7.1.Choix et utilisation des pesticides :

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

Le choix de ces produits est basé sur leur profil éco-toxicologique et sur les restrictions imposées par le client. Le producteur est tenu de suivre ces schémas, sauf avis contraire d'un technicien compétent. Il est également tenu de respecter les prescriptions réglementaires figurant sur l'étiquette du produit utilisé.

Chaque producteur doit disposer d'une liste reprenant l'ensemble des produits agréés pour la culture. Si, en cours de saison, une nouvelle molécule est agréée ou si une formulation connaît une extension d'usage, cette agrégation peut être introduite au niveau de la fiche cultural afin de limiter les risques de contamination, les pulvérisations devront être réalisées dans de bonnes conditions climatiques.

a) Conditions d'emploi :

Le dossier d'homologation de la matière active ou de produit formulé, doit déterminer les conditions d'utilisation du produit pour que le traitement soit efficace.

- Les usages homologués.
- Les doses homologuées.
- Période de traitement.
- Délai d'attente avant récolte.

b) Stockage des pesticides :

Les pesticides doivent être rangés dans le local de stockage des produits phytosanitaires ('local phytos'). En aucun cas, ceux-ci ne peuvent être abandonnés sur l'exploitation ou au champ.

Le local de stockage des produits phytosanitaires doit répondre à des critères élémentaires de sécurité :

- Etre clairement identifié en apposant sur la porte le symbole représentant une (tête de mort) accompagné de la mention 'POISON'.
- Etre équipé d'un système de fermeture fonctionnel.
- Etre inaccessible à toute personne non autorisée.
- Etre sec et efficacement ventilé.
- Etre retenu en bon état d'entretien et de propreté.
- Etre équipé d'une isolation thermique.
- Etre construit à partir de matériau ininflammable et robustes.
- Etre équipé d'extincteur accessible a proximité.
- Etre suffisamment éclairé naturellement et /ou par un éclairage d'appoint.
- Etre pourvu d'un sol étanche et équipé d'un système de récupération pour éviter toute fuite ou contamination vers l'extérieur.
- Une petite réserve de matières absorbantes doit être disponible pour récupérer toute fuite ou renversement accidentel.
- Les produits doivent être rangés de manière pratique.
- Les pesticides doivent impérativement rester dans leur emballage d'origine.

Chapitre II : Techniques d'élimination des pesticides

La production de pesticides a débuté vers 1940 et les premières études visant à l'élimination des pesticides dans l'eau ont commencé en 1945. (Baldauf, 1993). Différents procédés peuvent être utilisés pour éliminer ou dégrader les pesticides dans l'eau.

Les procédés les plus conventionnels sont le traitement physico-chimique par coagulation floculation décantation ou l'adoucissement à la chaux. L'oxydation par ozone est aussi largement utilisée dans la production d'eau potable. Les techniques d'adsorption sont également très répandues et de nombreux substrats solides ont été étudiés pour des applications d'élimination de pesticides.

II.1. Oxydation par ozone et par procédés d'oxydation avancés :

L'ozonation est une méthode couramment utilisée pour la dégradation de polluants organiques lors de la production d'eau potable ou le traitement d'eaux usées. Cette technique a été utilisée par de nombreux chercheurs (Reynolds et al. 1989; Yao et al. 1991; Beltràn et al. 2000; Von Gunten, 2003, Roche and Prados, 1995). C'est une alternative à la chloration, elle permet d'éviter la formation de composés organochlorés.

Cependant, souvent, des polluants réfractaires, incluant les pesticides, résistant à l'ozone seule demandent à être traités avec un oxydant plus puissant, ayant une plus faible sélectivité que l'ozone, tel que des radicaux hydroxydes. Ces radicaux sont générés par des procédés d'oxydation avancés tels que: UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/O₃, réactif fenton, ou ozonation catalytique. Ces techniques ont été étudiées pour la dégradation de polluants organiques dans des eaux potables ou des eaux usées. (Badawy et al. 2006; Huber et al. 2005).

II.1.1 Décomposition de l'ozone et production de radicaux hydroxydes :

La dégradation des matières organiques et des micropolluants par oxydation utilise deux mécanismes de réaction. Le premier est une réaction directe de l'ozone avec les composés à dégrader, le second mécanisme d'oxydation est une dégradation de ces mêmes composés par des radicaux hydroxydes fortement oxydants et issus de la décomposition de l'ozone dans l'eau.

La décomposition de l'ozone dans l'eau potable est expliquée en détail par Von Gunten (2003). La dégradation de l'ozone et par conséquent la production de radicaux hydroxydes dans les eaux usées a été étudié en détail par Buffle et al. (2006). Ils observèrent qu'une augmentation du pH accélère la décomposition de l'ozone et la production de radicaux. Le diagramme dans la Figure 3 montre les réactions d'ozonation :

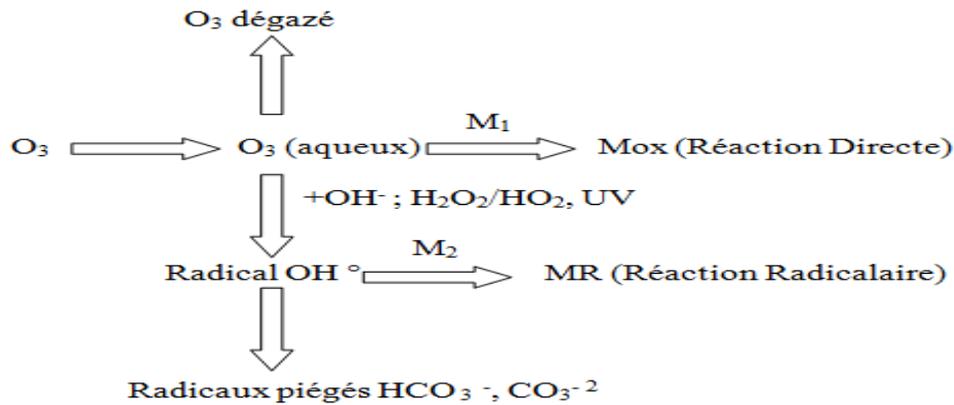
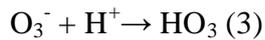
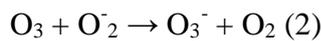
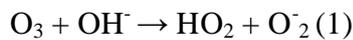
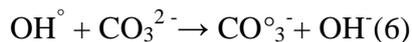
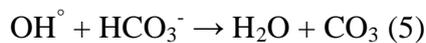


Figure 3 : Oxydation et oxydation avancée

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



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



II.2. Adsorption:

Etant donné que l’adsorption ne génère pas de sous-produits, l’adsorption de micropolluants organiques dans des solutions aqueuses est préférable à l’ozone. Les adsorbants utilisés pour ce procédé incluent: sédiments et adsorbants organiques, gel de silice, carbone organique dissous, micromycètes, polymères, surfactants, charbon actif en poudre, charbon actif en grain, zéolites et argiles organiques et différents types de résines polymériques et résines macro réticulés (Kyriakopoulos, 2003).

Les études sur l’utilisation du charbon actif en traitement d’eau date des années 1940. En 1945, Carollo a publié des résultats concernant l’élimination des pesticides organophosphorés par adsorption sur charbon actif. (Baldauf, 1993).

Même si cette technique est largement utilisée pour l’élimination des pesticides dans les eaux, chaque micropolluant a une affinité différente par rapport au matériau adsorbant. Eichelberger et Lichtenberg ont conclu de leur étude que l’adsorption était efficace pour les

pesticides organochlorés mais peu intéressante pour les pesticides organophosphorés étudiés. (Osman et. al. 1980).

II.3. Coagulation et Flocculation :

Les méthodes de coagulation et de flocculation sont généralement utilisées pour séparer les matières en suspensions ainsi que les matières colloïdales de l'eau. Cette méthode implique des procédés séquentiels physico-chimiques. Dans les procédés de coagulation, en utilisant des coagulants cationiques, les colloïdes chargés négativement dans l'eau sont déstabilisés par neutralisation des forces qui les relient.

En conséquence, durant le procédé de flocculation, les matières colloïdales s'agglomèrent et forment des grosses particules. Suite à l'addition du polymère, ces larges particules appelées floccs sont reliés entre elles pour former des larges agglomérats. Ces agglomérats peuvent habituellement être séparés du liquide par sédimentation, (à condition que la différence de densité entre les floccs et le liquide soit suffisante), par media-filtration, ou flottation. Les coagulants peuvent être classés en 4 groupes : sels d'aluminium, polymères d'aluminium, sels ferreux et autres coagulants inorganiques.

II.4. Dégradation microbienne :

La dégradation du pesticide provoque des modifications de la structure moléculaire avec apparition de métabolites. Ces transformations contribuent à diminuer la quantité de matière active dans le sol et donc à réduire les risques de pollution. Ainsi, dès leur application les pesticides subissent des processus biotiques ou abiotiques qui conduisent à leur dégradation plus ou moins complète. Ces mécanismes se produisent dans l'air, le sol, l'eau et les sédiments. Le principal processus de dégradation biotique des pesticides est assuré par les organismes biologiques de la microflore du sol (bactéries, champignons, algues, levures...), essentiellement dans les premiers centimètres du sol. La principale dégradation d'ordre physique (abiotique) est la photo-décomposition par les rayonnements UV.

Chapitre III : Le malathion

III.1. Structure chimique du malathion :

III.1. 1.Définition :

Le malathion ($C_{10}H_{19}O_6PS_2$) est un insecticide ou un acaricide organophosphoré utilisé pour lutter contre divers insectes et acariens sur une vaste gamme de plantes agricoles et horticoles, ainsi que pour lutter contre les moustiques, les mouches, les insectes de maison, les ectoparasites et, chez l'homme, contre les poux de tête et de corps.

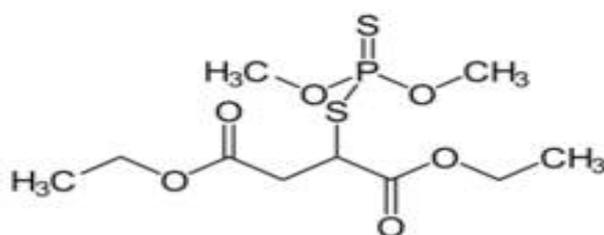


Figure 4: Formule développée du malathion

III.2. Propriétés physicochimiques du malathion :

III.2.1.Stabilité chimique :

Relativement stable en milieu neutre. Décomposé en milieu acide ou alcalin (Tomlin, 1997). Incompatible avec les oxydants puissants, le magnésium et les pesticides alcalins. Commence à se décomposer à 49 °C et se décompose explosivement au-dessus de 100 °C. Corrode les métaux. Attaque certains plastiques, caoutchoucs et revêtements (HSDB₁, 1998).

III.2. 2.Inflammabilité :

Liquide combustible de classe IIIB du NIOSH. Peut être difficile à enflammer. Point d'éclair > 163 °C (vase ouvert) (NIOSH, 1998). Des gaz toxiques sont émis lorsqu'il est soumis à la chaleur ou lors d'un incendie (Weiss, 1986). Les produits de décomposition thermique, en situation d'incendie, peuvent renfermer du sulfure de diméthyle, de l'anhydride sulfureux, du monoxyde et du dioxyde de carbone, du pentoxyde de phosphore et des oxydes d'azote (Meister, 1997).

III.2. 3.Entreposage :

L'activité biologique du malathion demeure pratiquement inchangée après 2 ans d'entreposage dans un endroit frais, bien ventilé et sombre, dans les contenants d'origine non ouverts et non endommagés. Garder les contenants fermés hermétiquement. Entreposer entre 20 et 30 °C. Empiler les contenants de façon à permettre une libre circulation d'air partout dans la pile. Protéger les contenants du bris (HSDB₁, 1998).

Les propriétés physicochimiques du malathion sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2: Propriétés physico-chimiques du malathion.

Nom de spécialité	Fyfanon®
Dénomination commune internationale	Marathon
Appellation IUPAC	S-1,2-bis (éthoxycarbonyl)éthyl O,O-diméthyl phosphorodithioate
Formule développée	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_2 \text{ S} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH-S} \quad \text{P}(\text{OCH}_3)_2 \end{array} $
Formule empirique	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂
Oxydation	Non oxydant
Formulation	Concentré émulsifiable, poudre, poudre mouillable, solution (RIPP, 1998).
couleur	Liquide Jaune ambré,
odeur	Douceâtre extrêmement légère
Viscosité	37,9 CP à 20°C
Densité (Kg/l)	1,23 à 20°C
Masse molaire (g/mole)	330.36
Point de fusion (°C)	2.85 (Tomlin, 1997)
Point d'ébullition (°C)	157 (Tomlin, 1997)
Masse volumique (g/mL)	1,23 (25 °C)
Solubilité dans solvants	Très soluble dans les solvants organiques tels hexane, isopropanole
Solubilité aqueuse (mg/L)	145 (30 °C)
Pression de vapeur (mm Hg)	3,4 × 10 ⁻⁶ (25 °C)
Constante de la loi de Henry (H) (atm·m³/mole)	1,13 × 10 ⁻⁸ (Température non spécifiée)
Coefficient de partage octanol/eau (log P)	2,75 (a 20°C)

III.3. Utilisation :

III.3.1.Cultures et lieux :

Bleuet, canneberge, framboise, carotte, chou, brocoli, chou de Bruxelles, chou-fleur, et, dans les entrepôts de grains, pomme, prune, tomate, pois, céleri, pomme de terre, fève, fraise. Arrosage aérien pour le contrôle des moustiques.

III.3.2.Insectes ou organismes apparentés contrôlés :

Moustiques, tordeuses des canneberges, pucerons, cicadelles, fausses-arpen-teuses du chou, criquets (jeunes), thrips, pucerons du pois, doryphores de la pomme de terre, charançons postiches de la luzerne, acariens, livrées, cochenilles, carpocapses de la pomme, aleurodespyrales de la farine, cirons de la farine, calandres des grains, (RIPP, 1998).

III.3.3.Mode d'action :

C'est un insecticide non systémique et un acaricide de contact, d'ingestion et d'inhalation. Il est un inhibiteur de l'acétylcholinestérase (Tomlin, 1997).

Après absorption par le criquet (insecte), (que ce soit par contact, ingestion ou inhalation), le malathion est rapidement oxydé en malaaxon. Le malaaxon, métabolite actif du malathion, est un inhibiteur efficace de l'acétylcholinestérase (AChE) des insectes nuisibles ciblés, dont il bloque le système neurotransmetteur, provoquant ainsi leur mort.

Chez les mammifères et les oiseaux, le malathion est rapidement dégradé par les carboxyestérases, il est de ce fait, bien moins toxique pour ces organismes que pour les insectes.

III.4. Comportement dans l'environnement :

III.4.1.Sol :

Le malathion est peu persistant dans le sol, avec une demi-vie de 4 à 25 jours. La dégradation est rapide et c'est surtout de la biodégradation et de l'hydrolyse. Le principal métabolite issu de la biodégradation est le malathion sous forme d'acide carboxylique¹ en β du groupe phosphorodithioate. Le malathion est modérément lié aux particules du sol. Il y a eu des cas de contamination de puits aux États-Unis (HSDB, 1998).

III.4.2.Eau :

Le malathion est modérément adsorbé par les sédiments, il ne montre pas de bioaccumulation dans les organismes aquatiques. La demi-vie du malathion par hydrolyse est de 0,2 semaine à pH=8 et de 21 semaines à pH=6. Les sous-produits d'hydrolyse sont le malaaxon, le malathion sous forme d'acide carboxylique en α ³ ou en β du groupe phosphorodithioate, le Shydrogénophosphorodithioate de O,O-diméthyle⁴, le fumarate de

diéthyle⁵, le thiomalate de diéthyle⁶ et le *S*-hydrogéo-phosphorothioate de O,O-diméthyle. La volatilisation n'est pas un processus important (HSDB, 1998).

III.4.3. Air :

Dans l'atmosphère, le malathion est sujet à la photolyse directe. La demi-vie estimée est de 1,5 jour (HSDB, 1998).

III.5. Toxicologie et effet du malathion sur la santé:

Le malathion est absorbé rapidement par le tube digestif. Il est dégradé en malaaxon, le métabolite actif, par les enzymes microsomaux du foie. Le malathion et le malaaxon sont détoxifiés rapidement par hydrolyse par des carboxylestérases. (Hayes, 1982) Le malathion a une faible toxicité aiguë chez les humains. Sa principale action toxique est l'inhibition de l'acétylcholinestérase, entraînant l'interruption de la neuro-transmission dans les systèmes nerveux parasympathique et sympathique, ainsi qu'un certain blocage du système nerveux central. (Doull et al. 1975)

Le National Cancer Institute a réalisé des épreuves biologiques sur le pouvoir cancérogène du malathion par administration de cette substance par voie orale à des souris Charles River B₆C₃F₁ pendant 80 semaines, à des rats Osborne-Mendel pendant 80 semaines ainsi qu'à des rats Fischer 344 pendant 103 semaines. Ces études ont fait l'objet d'une revue par le Centre internationale de recherche sur le cancer (CIRC). (IARC et al. 1983).

III.5.1. Pharmacocinétique :

Chez les mammifères, le malathion est rapidement et efficacement absorbé par le tractus gastro-intestinal. Il est métabolisé et excrété promptement en grande partie dans l'urine. Les principaux métabolites urinaires sont le malathion sous forme d'acides mono- (Hiebsch, 1988) et dicarboxylique (Braun et Frank, 1980), le *S*hydrogénophosphorothioate de O,O-diméthyle, le *S*-hydrogénophosphorodithioate de O,O-diméthyle (Frank et Logan, 1988) et l'hydrogénophosphate de diméthyle (MNS, 1986). L'absorption cutanée chez l'humain est non négligeable et varie selon la zone corporelle (HSDB, 1998; Hayes et Laws, 1991).

III.5. 2.Toxicité aiguë:

Le malathion est un inhibiteur des cholinestérases. Il est peu toxique comparativement aux autres pesticides organophosphorés, mais il peut quand même être mortel si la dose d'exposition est importante.

III.5. 3.Toxicité chronique:

L'exposition chronique au malathion peut conduire à une diminution cumulative de l'activité des cholinestérases à un niveau critique et provoquer des symptômes semblables à ceux d'une intoxication aiguë. De plus, des expositions répétées à ce produit peuvent induire une sensibilisation cutanée chez certaines personnes. Le malathion a été classé comme ayant une évidence suggestive de cancérogénicité, même si celle-ci n'est pas suffisante pour évaluer

le potentiel cancérigène de ce produit pour l'humain. Outre les effets dus à l'inhibition de l'activité des cholinestérasés chez les animaux, il semble que les poumons et le foie puissent subir des dommages lors d'exposition chronique.

III.6. Méthodes d'analyse et techniques de traitement :

Il est possible de déterminer la teneur d'une eau en malathion par extraction au dichlorométhane, évaporation de l'extrait jusqu'à sécheresse, redissolution du résidu obtenu dans de l'hexane, puis analyse par chromatographie gaz-liquide avec détection dans le mode du phosphore (limite de détection : 0,1 mg/L). (Frank et Logan, 1988). Il existe peu de renseignements sur l'efficacité des techniques actuelles de traitement permettant d'éliminer le malathion de l'eau potable. Il ne semble pas que la coagulation soit efficace à cet effet; de faibles concentrations de malathion (dans la plage de 0,05 à 0,1 mg/L) ne sont adsorbées que modérément (les proportions éliminées atteignent 50 pourcent) sur granules de charbon actif. (MRE, 1987).

Chapitre IV : Le charbon actif

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant les précurseurs et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits chimiques, caractérisés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

IV.1. Fabrication du charbon actif :

Le Charbon Actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique (Rodriguez-Reinoso, 1998).

Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. On peut également citer comme exemples de précurseurs, encore à l'étude, les résidus de la fabrication du café (Boonamnuyvitaya *et al.* 2004) ou les boues activées (Rio et coll., 2005). Le CA est donc un matériau peu coûteux.

De plus, l'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets (Colin-Cruz et al. 2003).

Ces matières premières sont transformées en CA au moyen de deux étapes :

- la carbonisation
- l'activation

La littérature sur le domaine fournit de plus amples informations (Wohler *et al.* 1986 ; Bird, 1987 ; Bansal *et al.* 1988 ; Rodriguez-Reinoso et Molina-Sabio, 1992).

IV.2. Procédés de fabrication du CA :

IV.2.1. Carbonisation :

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises

entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène).

IV.2.2. Activation :

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

- **L'activation physique** : permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.
- **L'activation chimique** : est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

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

IV.3. Les différentes formes de conditionnement des charbons actifs :

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

➤ **Le Charbon Actif en Grain (GAC) :**

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.

➤ **Le Charbon Actif en Poudre (PAC) :**

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18 mm (US Mesh 80). Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.

➤ **Le Charbon Actif Extrudé :**

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

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

IV.4. Propriétés physico-chimiques et caractérisations :

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

IV.4. 1. Propriétés texturales :

La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des poly cycles aromatiques (encore appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon.

La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon. Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du CA.

Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques (Stuber et al. 2005). Généralement ce sont les micropores qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne. Le volume poreux et la taille des pores sont déterminés à partir d'isothermes d'adsorption- désorption d'azote à 77K pour la micro- et meso-porosité et porosimétrie au mercure pour les pores les plus gros.

IV.4. 2. Propriétés chimiques :

IV.4.2.1. Composition globale du charbon actif :

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

– Le taux de cendres :

Est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600 et 800°C. La composition de ces cendres peut être déterminée après lixiviation des éléments du charbon brut ou dissolution du résidu de combustion (le carbone étant difficile à mettre en solution), puis analyse chimique de la solution correspondante (torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse ou spectrométrie d'émission optique, spectrométrie d'absorption atomique...).

– **La granulométrie :**

Conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert diffusionnel vers le centre est rapide car le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible).

– **La dureté du matériau :**

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

IV.4.2.2. Fonctions de surface du charbon actif :

L'hétérogénéité chimique du CA est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygènes, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique (**Figure 5**).

On associe le caractère acide d'un charbon à la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), laconiques et anhydrides. Ces fonctions (en particulier les groupements carboxyliques) rendent la surface du charbon plus polaire et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons hydrogène.

La basicité du charbon est parfois également associée à des groupements oxygènes de surface (certains éthers et carbonyles, tels que pyrone et chromene (**Figure 6**)), mais plutôt en général à la présence de régions riches en électrons π à l'intérieur des couches de graphène (Lopez-Ramon *et al.* 1999). Ces sites riches en électrons joueraient le rôle de bases de Lewis en acceptant des protons (Moreno-Castilla, 2004).

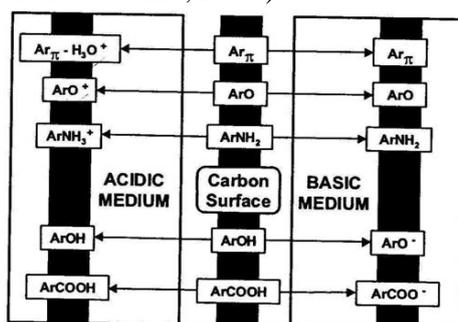


Figure 5 : Influence des groupements fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge Electrique (Radovic *et al.* 2000)

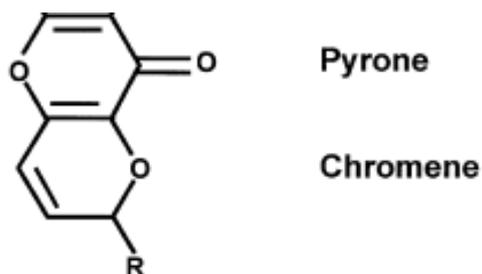


Figure 6 : Groupements oxygènes à caractère basique (Rodriguez-Reinoso, 1998)

Les propriétés de surface du charbon peuvent être qualifiées et parfois même quantifiées par différentes analyses : mesure du pH au point de charge nulle, spectroscopie infrarouge...

– **Le pH au point de charge nulle :**

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

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

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles (Bansal, 1988). Les groupements carboxyliques et laconiques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse (Villacanas et al. 2006 ; Alvarez et al. 2005 ; Franz et al. 2000 ; Li et al. 2002 ; Nevskaja et al. 2004 ; Salame II, 2003). Pour certains charbons, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons, des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygènes de type hétérocycles (pyrone ou chromène).

IV.5. Structure interne du charbon actif :

La structure interne du composé actif est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites poly aromatiques, appelés Unités Structurales de Base (USB), composées de l'empilement de graphèmes, comme l'ordre dans lequel les graphèmes sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite (**Figure 7**), on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau.

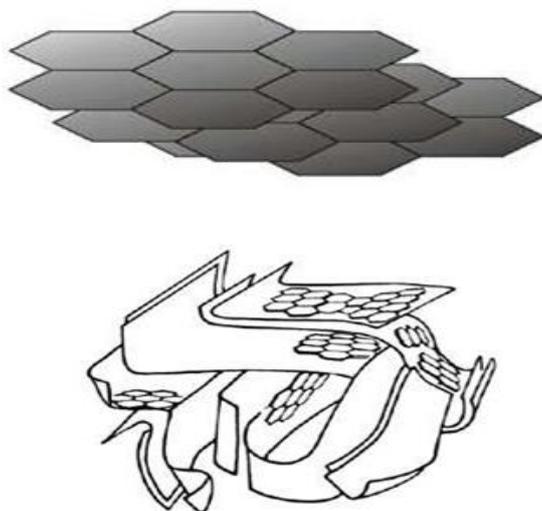


Figure 7 : Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif (Schema selon Stoeckli, « Microporous carbons and their characterization: the present state of the art », Carbon 28-1, 1990, p 1-6)

IV.6. La capacité d'adsorption de CAG :

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

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

Il faut toute fois remarquer que :

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

IV.7. Régénération du charbon actif :

Lorsqu'il est utilise en tant qu'adsorbant, le CA se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparait donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant.

Il existe un certain nombre de techniques de régénération du CA : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique. La revue de Sheintuch et Matatov-Meytal, (1999) d'où est extraite la Figure 8 décrit plus précisément ces différents procédés et en particulier ceux utilisant une régénération catalytique.

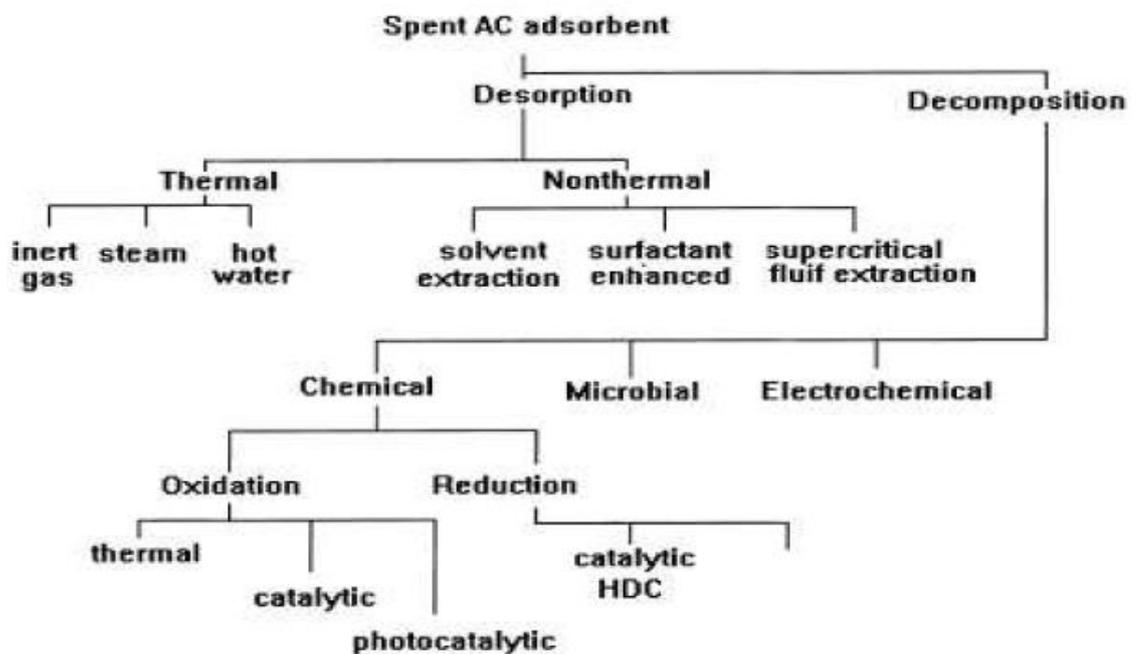


Figure 8 : Synthèse des techniques de régénération du CA (Sheintuch et Matatov-Meytal, 1999)

Plusieurs travaux font référence à l'oxydation (catalytique) comme technique de régénération des charbons actifs saturés par des polluants organiques.

Cette oxydation peut se faire après désorption préalable des molécules (Levec et Pintar, 1995) ou directement sur le charbon (Matatov-Meytal et Sheintuch, 1998 ; Polaert *et al.* 2002). Elle utilise soit des oxydants puissants - réactif Fenton (Toledo *et al.* 2003 ; Huling *et al.* 2005), ozone (Alvarez *et al.* 2004) - soit l'oxygène de l'air (Polaert *et al.* 2002). Pour accélérer la décomposition des molécules adsorbées, le charbon peut également être imprégné par un catalyseur métallique (Matatov-Meytal et Sheintuch, 1997).

Chapitre V : adsorption

V.1. Définitions :

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

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption et représente la libération dans la phase liquide des molécules préalablement adsorbées.

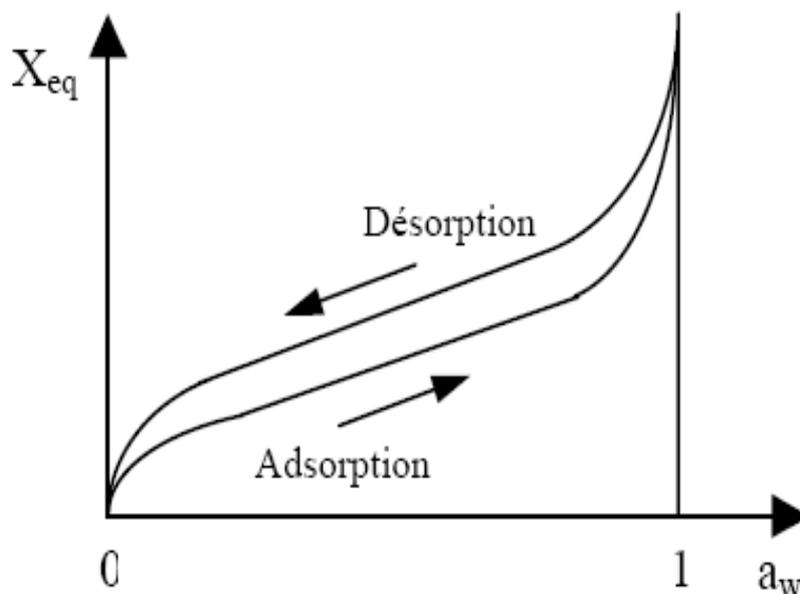


Figure 9 : allure générale des isothermes des sorption

V.1. 1. Les applications de l'adsorption :

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

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

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

V.2. Les types d'adsorption :

Selon la valeur et la nature de l'énergie de liaison adsorbant/adsorbat on distingue l'adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption. Les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont rassemblés dans le tableau 3 (Fripiat et al. 1971).

V.2.1. L'adsorption physique :

Est le type d'adsorption le plus courant. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat (**Figure 10**).

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

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

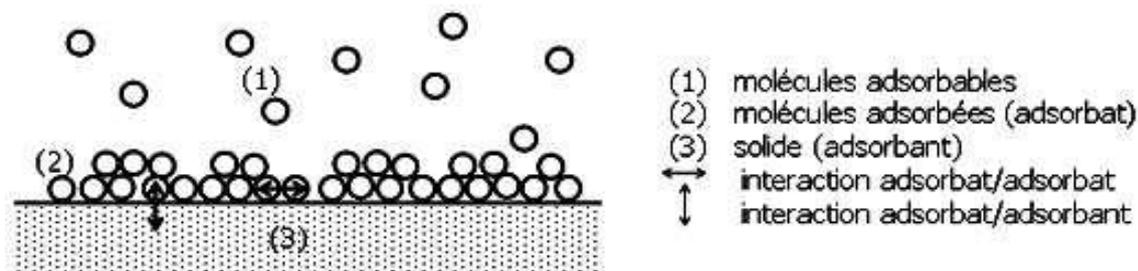


Figure 10: Schéma de l'adsorption physique

V.2.2. Adsorption chimique :

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

Tableau 3 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant/adsorbât)	Liaisons faibles (forces de van der waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vu énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne dépasse pas 50 kJ/mol	De 100 à 1000 kJ/mol
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

V.3. Les caractéristiques physiques d'un adsorbant :

V.3.1. Structure poreuse :

Un pore est une cavité fermée ou ouverte et plus profonde que large. La largeur d'un pore est sa dimension la plus faible ou limitant.

- Les différentes classes de tailles de pores

On définit selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes :

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

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

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

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

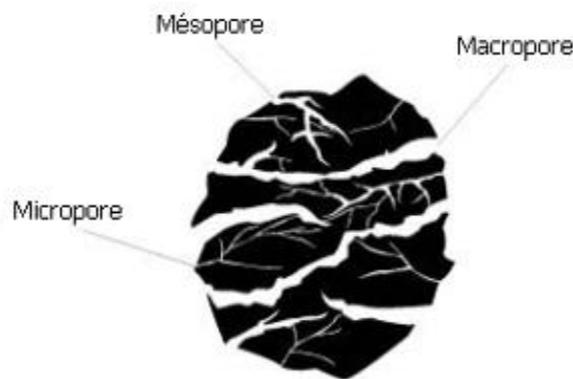


Figure 11 : Représentation schématique des différents types de pores

V.3.2. Surface spécifique des adsorbants :

L'aire spécifique est définie comme étant l'aire superficielle par gramme de solide, souvent notée à (m^2/g).

La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant, toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise. La surface spécifique cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant.

V.4. Les isothermes d'adsorptions :

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée (Q) en fonction de la concentration (C) à température constante (scacchi *et al.* 1996). l'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant/adsorbat et en

particulier des propriétés physico-chimiques de l'espèce adsorbée et de la nature de l'adsorbant.

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

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

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

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m_{CA}}$$

Equation 1

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

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

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

V : le volume de solution introduit au départ (L)

m_{CA} : la masse de charbon actif (g)

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

V.5. Les différents types d'isothermes et les modèles d'adsorption :

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

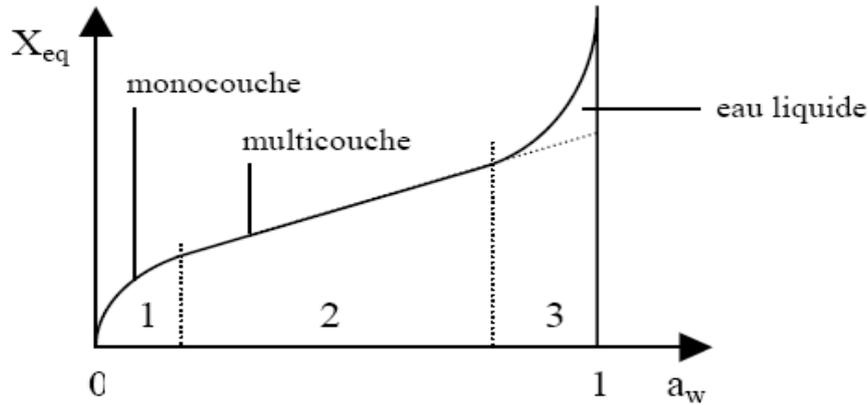


Figure 12 : Différents zones des isothermes de sorption

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

Cette description très générale des isothermes d’adsorption a été reprise de manière plus précise par l’IUPAC qui a établi six types différents d’isothermes correspondant chacune à un type différent d’interaction et de porosité (figure 13).

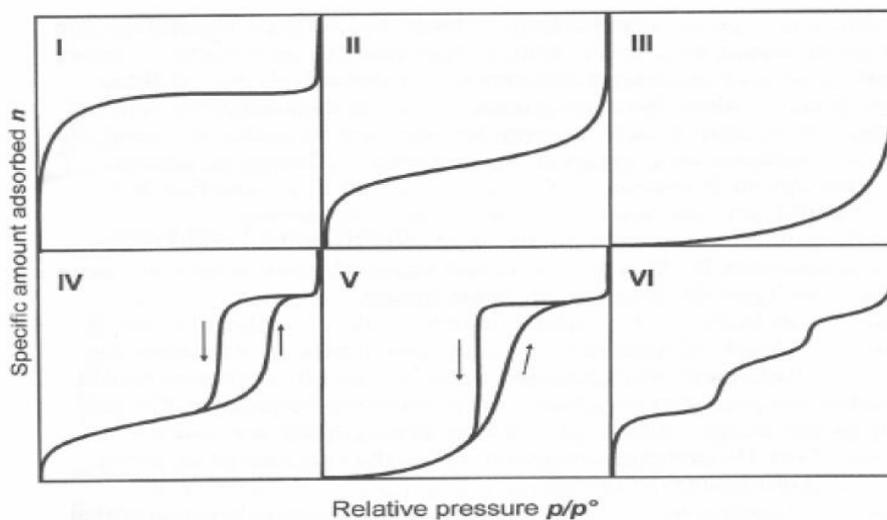


Figure 13: Différentes type d’isothermes suivant la classification de L’IUPAC

- **Type I** : présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation $P/P_0=1$. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores (de dimension moléculaire, ou de dimension plus élevée) à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Ici, il peut y avoir de fortes interactions en jeu (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption essentiellement monomoléculaire.
- **Type II** : ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche), et une montée continue de la quantité adsorbée est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis à vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où un point B est identifiable, ici il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche.
- **Type III** : ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante C de la théorie BET reste inférieure à 2.
- **Type IV** : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores. On verra que ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèses : H_1 (type IV \uparrow) où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, H_2 (type IV \downarrow) où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption.
- **Type V** : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.
- **Type VI** : Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type **I** et **II**. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

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

❖ Isotherme de LANGMUIR :

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

L'équation mise en jeu est la suivante :

$$\frac{1}{C_s} = \left(\frac{1}{C_{s \max} * K_L} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{C_{s \max}}$$

Avec :

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

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

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

$C_{s \max}$: capacité maximale d'adsorption en g de soluté adsorbé par g d'adsorbant (monocouche au maximum).

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

❖ Isotherme de FREUNDLICH :

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

$$Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

Avec :

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

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

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

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

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

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

Le modèle de BET proposé en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller est une extension du modèle de Langmuir.

Ces auteurs ont étendu la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches, en considérant d'autres hypothèses:

- S'applique à T inférieur à T_c.
- Possibilité de condensation sur sites des couches supérieures.
- Suppose que les sites sont indépendants et :
 - Qu'un site loin de la surface n'est occupé que si les sites en dessous le sont.
 - Les molécules sur les couches supérieures ont la même fonction de partition qu'un liquide.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de BET est la suivante :

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

Où :

A : constante déterminée empiriquement

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

X₀ : masse de soluté adsorbée par la première couche par unité de masse d'adsorbant

Après transformation on obtient la relation suivante :

$$Ce / C_s = [1 / (AX_0)] + [(A-1) / (AX_0)] Ce$$

Si on trace Ce/ C_s en fonction de Ce, on obtient une droite de pente A-1 / AX₀ et d'ordonné à l'origine 1/AX₀.

La valeur de C_s est souvent inconnue. Il faut donc procéder par des essais successifs : à partir d'une valeur arbitrairement choisie on trace la courbe représentative de la variation de Ce/ C_s en fonction de Ce, Si on obtient une droite la valeur de C_s choisie est juste il suffit de calculer A et X₀.

PARTIE EXPERIMENTALE :

Chapitre VI : Matériels et méthodes

VI.1 : Matériels et réactifs :

– Matériels :

Tableau 4 : matériels utilisés

Matériels	Marque
Spectrophotométrie	SHIMADZU (UV mini 1240)
PH-mètre	HANNA PH 211 microprocesseur
Agitateur	WISESTIR. Feedback control MS-MP8
Déssicateur	
Etuve	VENTICELL, FISHER. Bio- block. Scientific made by MMM Medcenter.
Bain marie	MEMMENT
Balance de précision	LAC 114 (Max= 110g/0.1mg)
Distillateur	NUVE, NS 108

– Réactifs :

Tétrachlorure de carbone CCl_4

NaOH en pastille

Ethanol

Molybdène

Solution chlorhydrique (0,5 N), HCl

Eau distillée

VI.2 : Méthodes :

L'optimisation des différents paramètres au cours de l'élimination du MAL par adsorption sur le CAG a été étudiée en faisant varier un seul paramètre. Pour chaque valeur de ce paramètre, la concentration de malathion a été suivie en fonction de temps.

En première étape, l'influence des paramètres tels que la concentration initiale du MAL, la masse d'adsorbant, la température et le pH de la solution, ont été étudiées et optimisées en utilisant une eau synthétique en mode batch.

VI.3 : Protocole expérimentale :

VI.3.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbât :

Le pesticide que nous avons choisi comme adsorbât est le malathion, produit provenant de la firme Fyfanon®, et de la société (Moubydal).

Notre choix s'est porté sur cet insecticide du fait de son utilisation intense dans le domaine agricole, il est utilisé particulièrement pour la protection des cultures et la lutte contre les insectes tels que le criquet, qui sont très largement répandus en Algérie. Les principales caractéristiques physico-chimiques de cet insecticide sont illustrées dans le tableau 5.

Tableau 5 : *Caractéristiques physico-chimiques du MAL utilisé*

Nom de spécialité	Fyfanon®
Abréviation	MAL
Nom chimique IUPAC	Diethyl [(dimethoxyphosphinothioyl)thion] Butanedioate
CAS	121-75-5
Numéro EINECS	204-497-7
Noms commerciaux	Riddex Cythion (Kemsan), Malathion 500 (United Agri Products), Gardex (Gardex Chemicals), Fyfanon® ULV (Cheminova)
Type de pesticide	Acaricide et insecticide
Groupe chimique	Thiophosphates
Formule chimique	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂
Densité (Kg/l)	1,23 à 20°C
Solubilité aqueuse (mg/L)	145 (30 °C)
Pression de vapeur (mm Hg)	3,4 × 10 ⁻⁶ (25 °C)

– Activation du Charbon :

Avant de commencer les essais d'adsorption, le charbon subit une préparation afin de désorber ses pores. Cette opération se déroule de la manière suivante :

Tout d'abord, on ajoute de l'eau déminéralisée au CAG contenu dans un bécher de 600 ml, puis on le fait bouillir durant 3 heures à une température de 80°C.

On récupère le contenu pour le faire sécher à 105°C dans une étuve pendant 24 heures.

Pour finir on met le charbon activé dans une enceinte hermétique afin qu'il puisse garder ses caractéristiques.

VI .3.2 : Cinétiques d'adsorption :

L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Elle permet également de déterminer, de façon comparative, les quantités de pesticides adsorbées en fonction du temps pour une concentration initiale donnée. Enfin, elle fournit des informations relatives aux mécanismes d'adsorption et sur le transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Cette étude passe par le tracé des quantités de pesticide retenues sur le CAG en fonction du temps de contact CAG-pesticide (malathion).

Pour étudier la cinétique d'adsorption du pesticide dans une solution synthétique sur le CAG activé, nous avons élaboré une série d'expériences en batch à température ambiante où nous avons utilisé un multi -agitateur de huit places permettant d'entamer cinq expériences à la fois et ce dans les mêmes conditions opératoires (vitesse d'agitation, pH du milieu).

Au cours de la cinétique, nous procédons à des prélèvements réguliers de la solution synthétique durant 3 heures à l'aide des seringues de capacité de 5 ml. Après avoir filtré les échantillons prélevés puis les dosés, nous passons à l'analyse pour déterminer les concentrations résiduelles de malathion dans le milieu étudié.

VI .3.3 : Equilibre d'adsorption :

L'adsorption des pesticides (malathion) est le plus souvent étudiée en mettant la phase solide (CAG) en contact avec une solution aqueuse contenant une concentration connue de pesticide.

La solution mère de malathion est préparée dans l'eau distillée à une concentration inférieure à la limite de solubilité rapportée dans la fiche technique de produit (145mg/L). Aucun solvant organique n'est utilisé pour augmenter la solubilité du malathion.

Les solutions filles sont préparées par dilution avec la même eau, les concentrations obtenues sont de l'ordre : 10, 20, 40 et 60 mg/L. Le pH final de la solution à étudier est de $8,67 \pm 0,03$.

Pour le tracé des isothermes d'adsorption, nous avons introduit 1g de CAG dans les différentes solutions de malathion (10 à 60 mg/L). L'agitation est assurée par un agitateur magnétique de 8 places à une vitesse de 300tour/min à une température constante de 20 ± 2 °C, pendant un temps de contact de 3 h.

Après 24h, une fois l'équilibre atteint, nous procédons à des prélèvements qui seront filtrés à l'aide de papier filtre (N°4) afin d'éliminer tout corps étranger et susceptible de gêner l'analyse des échantillons.

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier, à l'équilibre, l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration en pesticide. Ces courbes représentent la quantité de pesticide adsorbée (C) en fonction de la concentration en solution à l'équilibre (Ce).

VI.3.4 : Etablissement de la courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage a été établie afin de déterminer la densité optique pour différentes concentrations connues d'échantillons qui sont de l'ordre de 10 à 60 mg/L. Ces différentes concentrations sont récupérées après une série de dilutions de la solution mère de concentration 120mg/L.

Par la suite, les concentrations obtenues sont dosées suivant le protocole précédemment cité puis passer en spectrophotomètre UV / visible à la longueur d'onde de 825nm.

Les résultats d'analyse des solutions sont représentés sur la (Figure 14).

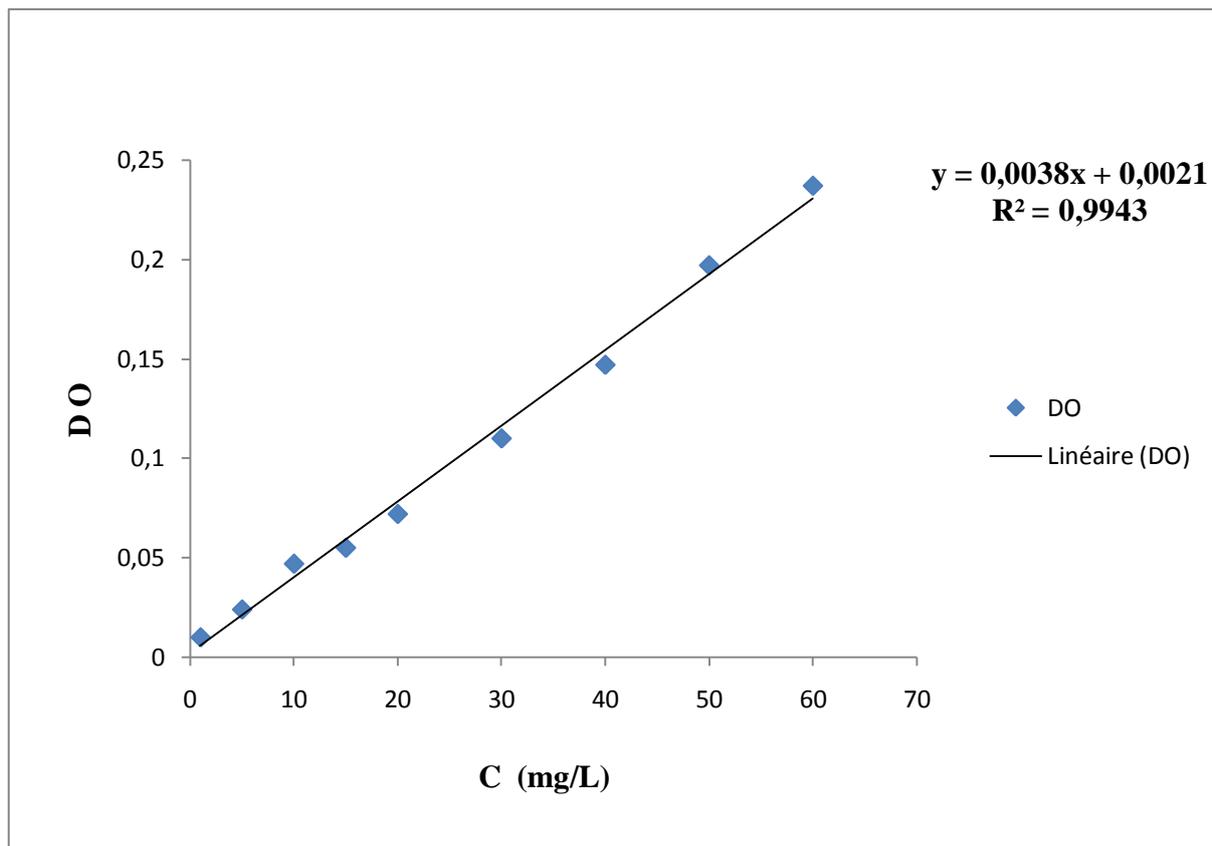


Figure 14 : Courbe d'étalonnage du malathion

Chapitre VII : RESULTATS ET DISCUSSIONS :

VII.1 : Etude de l'effet de la quantité de l'adsorbant (CAG) sur l'adsorption :

Afin d'optimiser la quantité du charbon actif requise pour une fixation maximale du pesticide, nous avons étudié l'influence du rapport : masse du charbon actif en grains/volume de la solution du pesticide sur la capacité de fixation des molécules du malathion pour différentes quantités en adsorbant allant de 0,5g jusqu'à 3g.

Les essais ont été réalisés sur des solutions du MAL de 20 mg/l, à la température ambiante et le pH égale à 8,67.

L'évolution de la concentration résiduelle en malathion pour différentes quantités d'adsorbant montre une fixation dépendante de la quantité de ce dernier, nous observons ainsi une augmentation de l'efficacité lorsque la masse d'adsorbant introduit augmente (Figure 15).

En effet la concentration initiale (20 mg/L) atteint une valeur minimale, cette valeur est égale 9,45 mg/L, cette concentration obtenue est révélée au bout de 3 h de contact adsorbant/adsorbat. Ceci s'explique par le fait que plus la teneur en adsorbant augmente, plus la surface de contact offerte est grande. Un palier caractéristique apparaît signifiant qu'une augmentation supplémentaire de la masse de l'adsorbant n'induit pas une élévation du taux d'élimination du malathion. Ceci s'explique par le phénomène de saturation des sites du charbon actif en grains.

Cependant, le choix de la quantité limite optimale peut tenir compte dans certains cas des conditions opératoires ; Pour **Kogej A et Pavko A**, l'optima est un compromis entre le taux d'adsorption et la qualité d'agitation dans le réacteur, les teneurs élevées retardent l'agitation du milieu.

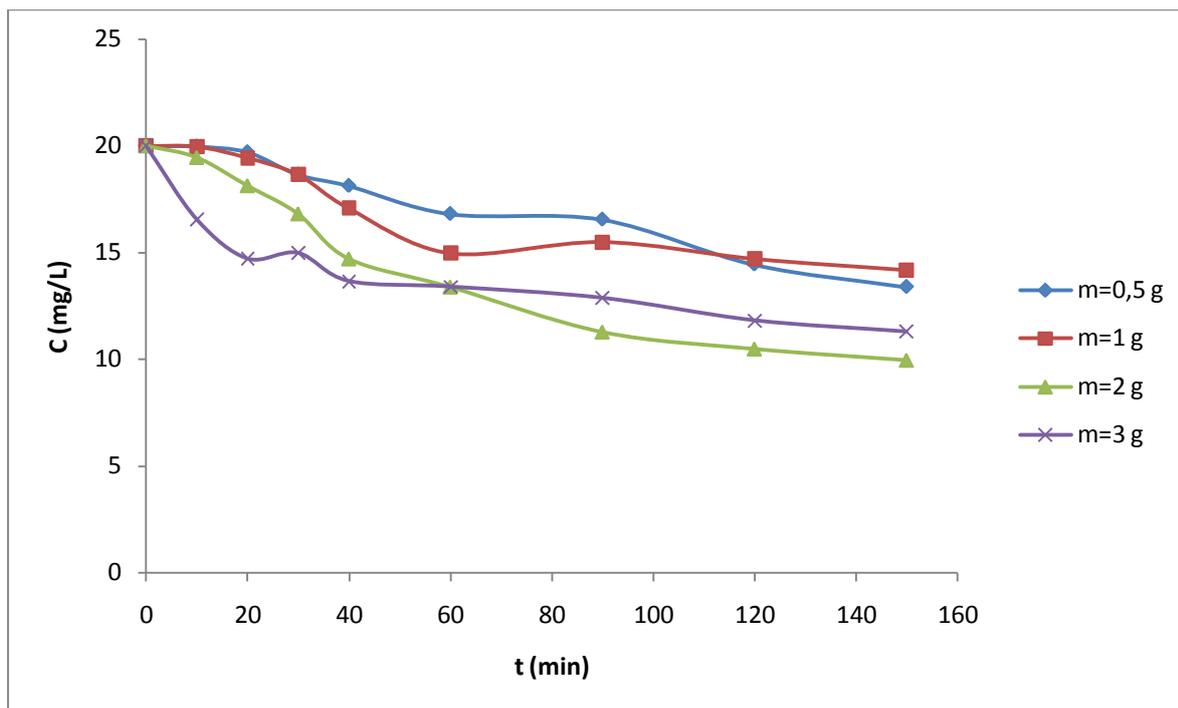


Figure 15: Influence de la masse de CAG sur l'élimination du malathion ($V = 200 \text{ ml}$, Agitation = 300 tr/min, $C_0=20\text{mg/l}$, $T^\circ = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{ini}}=8,67$).

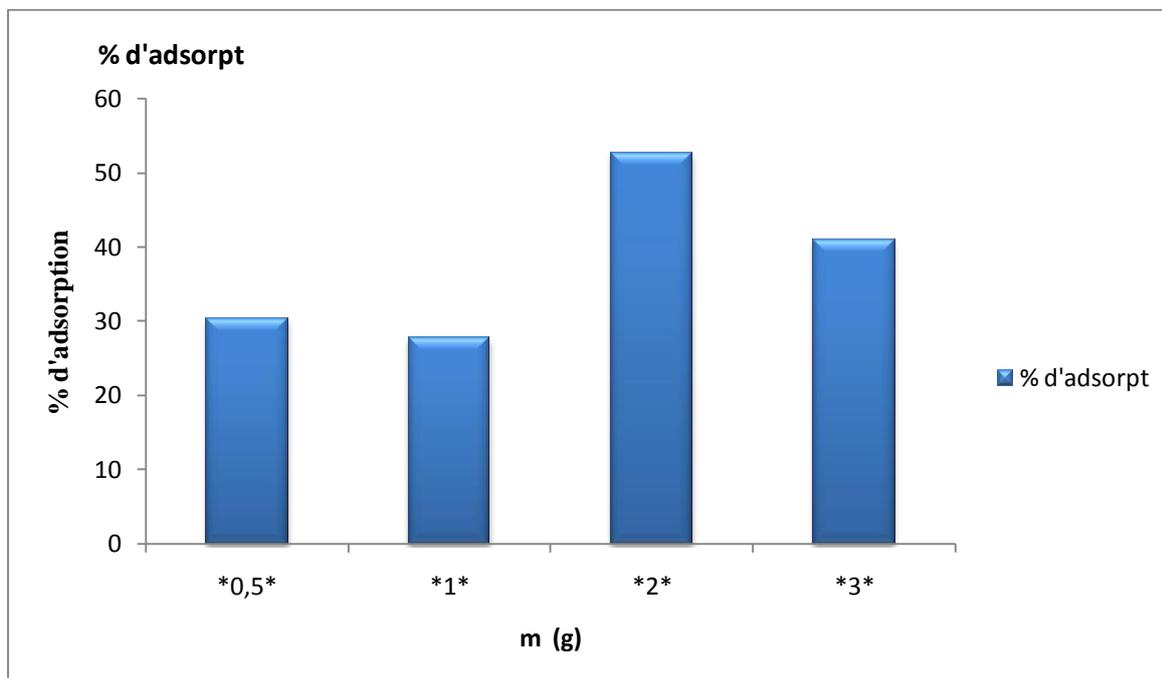


Figure 16 : Evolution du taux d'adsorption du malathion en fonction de la masse de CAG

Le rendement maximal atteint 53%, au bout de 90min de traitement, Pour cette raison, nous avons choisi à poursuivre les études d'adsorption du malathion avec une masse de 2 g du charbon actif en grain.

VII.2 : Etude de l'effet du pH sur l'adsorption :

Le pH de la solution est un facteur qui permet le contrôle de processus d'adsorption (Roy et al. 1994, Gao et al. 1998). A fin d'avoir plus de renseignements sur l'influence de ce paramètre, nous avons procédé au calcul les concentrations absorbantes de chaque gramme de CAG sélectionné a différentes valeurs du pH.

Concernant les conditions opératoires adoptées, nous avons utilisé des solutions à des concentrations initiales de 20 mg/l en MAL et 2g de CAG Ainsi, nous avons ajusté le pH des solutions dans la gamme de pH = 3, 5,7 et 11 à l'aide de l'acide chlorhydrique concentré (0.5 N) ou de la base NaOH (1 N).

Les résultats de la cinétique d'adsorption du malathion en fonction du pH sont illustrés sous forme d'une représentation graphique (figure 20), nous remarquons bien qu'il y a une nette diminution de la concentration résiduelle du malathion pour toutes les valeurs du pH appliqués, résultants de l'adsorption sur CAG.

Il apparaît que l'élimination par adsorption est influencée par la valeur du pH qui modifie la charge ionique de la surface de l'adsorbant, ainsi que le degré d'ionisation de l'adsorbat. De plus, la solubilité de MAL est influencée par le pH (Perdue, 1985).

L'influence du pH est liée à la libération de protons H^+ par le matériau et le milieu, créant ainsi de nouveaux sites d'échanges et la formation de nouvelles espèces chimiques en solution.

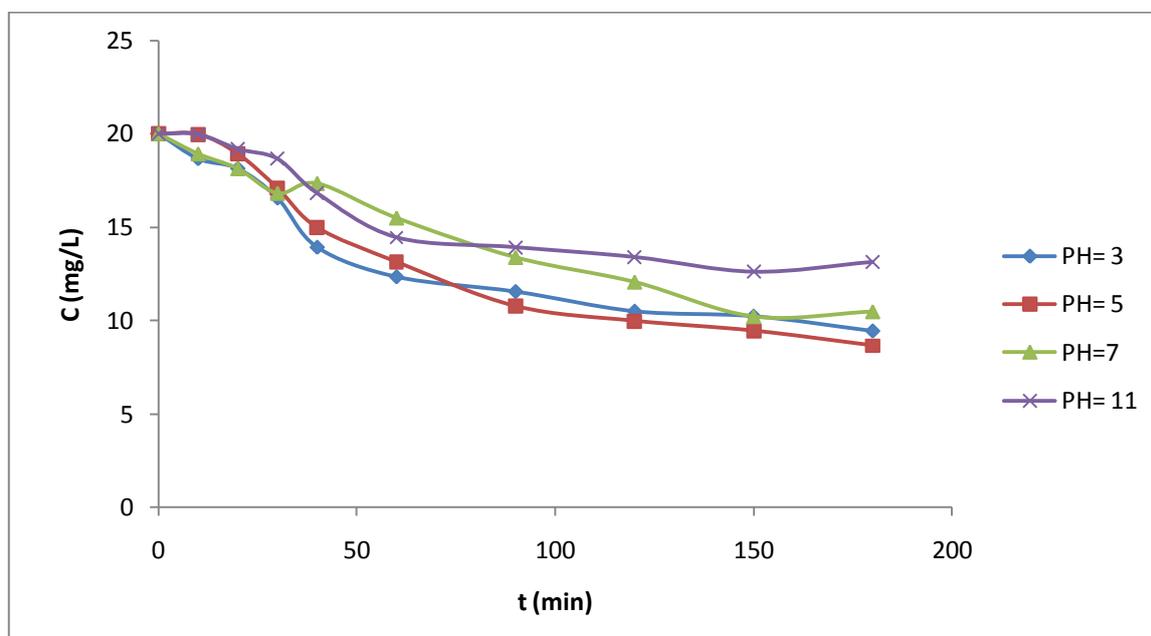


Figure 17 : Influence du pH initial sur l'élimination du malathion sur CAG ($M_{CAG} = 2g$, $V = 200 ml$, Agitation = 300 tr/min, $C_0 = 20mg/l$, $T^\circ = 20 \pm 2^\circ C$)

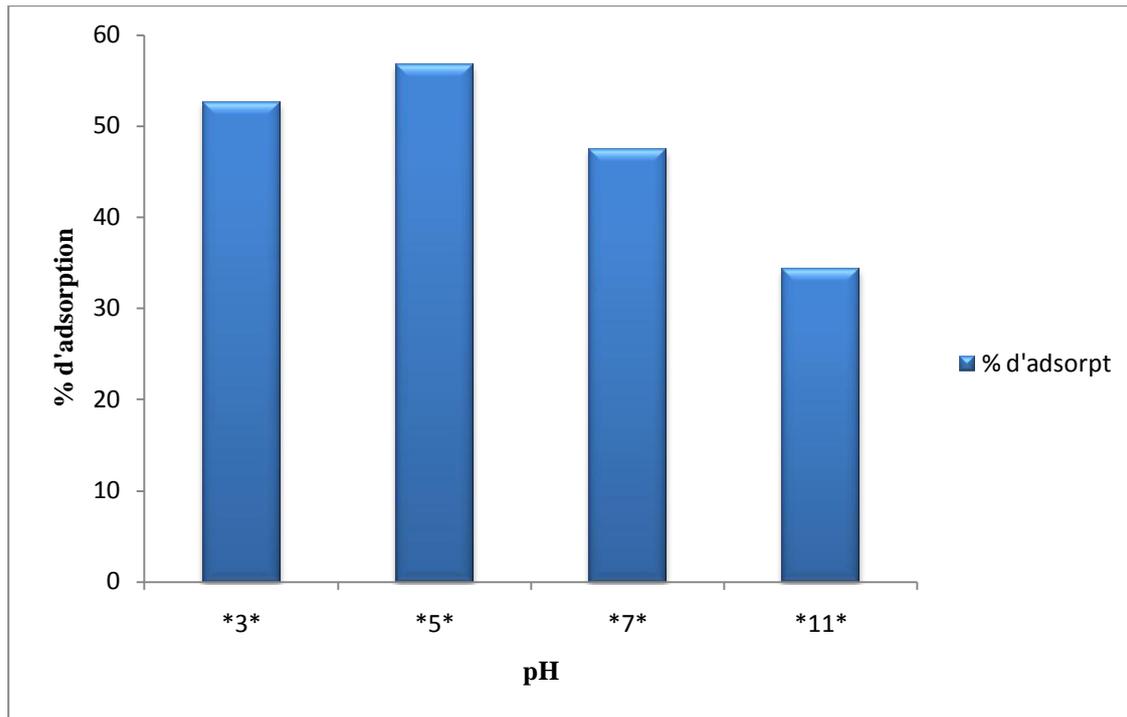


Figure 18 : Evolution du taux d'adsorption du malathion en fonction de pH

Le rendement d'élimination de MAL sur le CAG augmente au fur et à mesure que le pH augmente jusqu'à pH = 5.

En effet, une meilleure cinétique d'abattement est obtenue à pH = 5 où le taux d'élimination du malathion atteint 56,7% au bout de 90min de traitement. Pour cette raison, nous avons choisi à poursuivre les études d'adsorption de malathion à un pH peu acide égale à 5.

Kyriakopoulos et al. (2004) ont étudié plusieurs résines polymériques pour l'élimination des pesticides tels que l'atrazine et de l'aminotriazole dans des solutions aqueuses. Ils constatèrent que l'amberlite XAD-7 était capable d'adsorber l'aminotriazole dans des pH variant entre 2 et 11. Pour l'adsorption de l'atrazine, l'Amberlite XAD-4 s'est montrée être plus efficace à pH= 3.

Boufatit et Ait- Amar (2006) ont montré que le pH pouvait affecter le degré d'ionisation d'une molécule telle que la N, N-diméthylaniline et que cela pouvait augmenter ou diminuer les forces d'interactions adsorbant-adsorbat.

L'échange de ligand est fortement influencé par le pH de la solution. Ainsi, l'adsorption de substances chimiques sur les surfaces d'oxydes métalliques augmente lorsque le pH diminue, passant par un maximum à pH égal 4,3 à 4,7 (pka des fonctions carboxyliques des SH) (Davis et Glour, 1981; Murphy et al., 1990).

VII .3 : Etude de l'effet de la Température sur l'adsorption :

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique (scacchi et al. 1996). De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique, l'adsorption physique commence uniquement près de la température d'ébullition de l'adsorbant, à la pression opératoire. Tandis que la chimisorption peut avoir lieu à des températures supérieures à la température d'ébullition, à la pression d'adsorption considérée.

De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des pesticides ont été réalisées. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption n'est pas toujours vérifiée (Bouzoubaa, 2002), et dépend essentiellement du couple adsorbant-adsorbé.

Pour mieux comprendre le comportement du pesticide (malathion) au contact de CAG à différentes températures, nous avons réalisé à système ouvert une étude d'adsorption sur 2g de CAG à différentes températures 10, 25 et 50 °C d'une solution de MAL peu acidifiée (pH=5), et d'une concentration initiale égale à 20 mg/L.

Les représentations graphiques des résultats obtenus suite à cette étude permettent de vérifier que l'efficacité du procédé diminue avec l'augmentation de la température (figure 22).

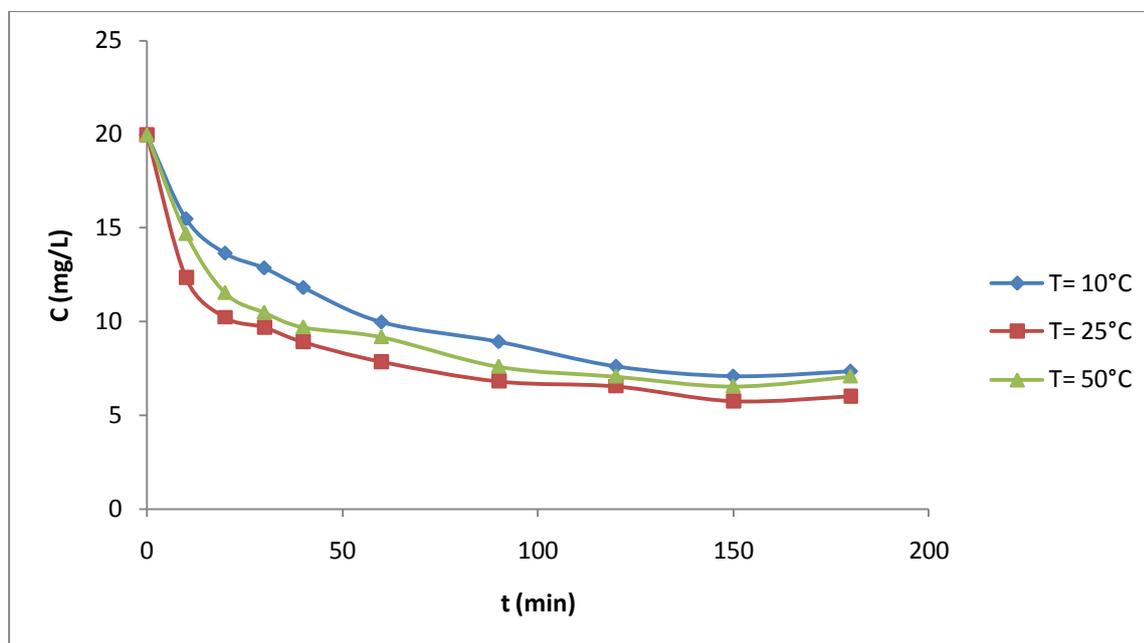


Figure 19 : Influence de la température sur l'élimination du MAL ($M_{CAG} = 2g$, $V = 200 ml$, Agitation = 300 tr/min, $C_0 = 20mg/l$, $pH_{ini} = 5$).

L'étude statique de ces résultats montre que la température affectant l'adsorption du malathion est de 25 °C. Ceci peut être expliqué en partie, par une adsorption du malathion sur les substances naturelles avec établissement de liaisons de faible énergie, donc prédominance

de la physio-sorption, d'autre part, la destruction de la molécule du malathion à haute température. Ceci confirme que les molécules de notre pesticide sont instables à haute température.

Da Browski (2002) a montré que la capacité de fixation de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant est généralement très faible à basse température.

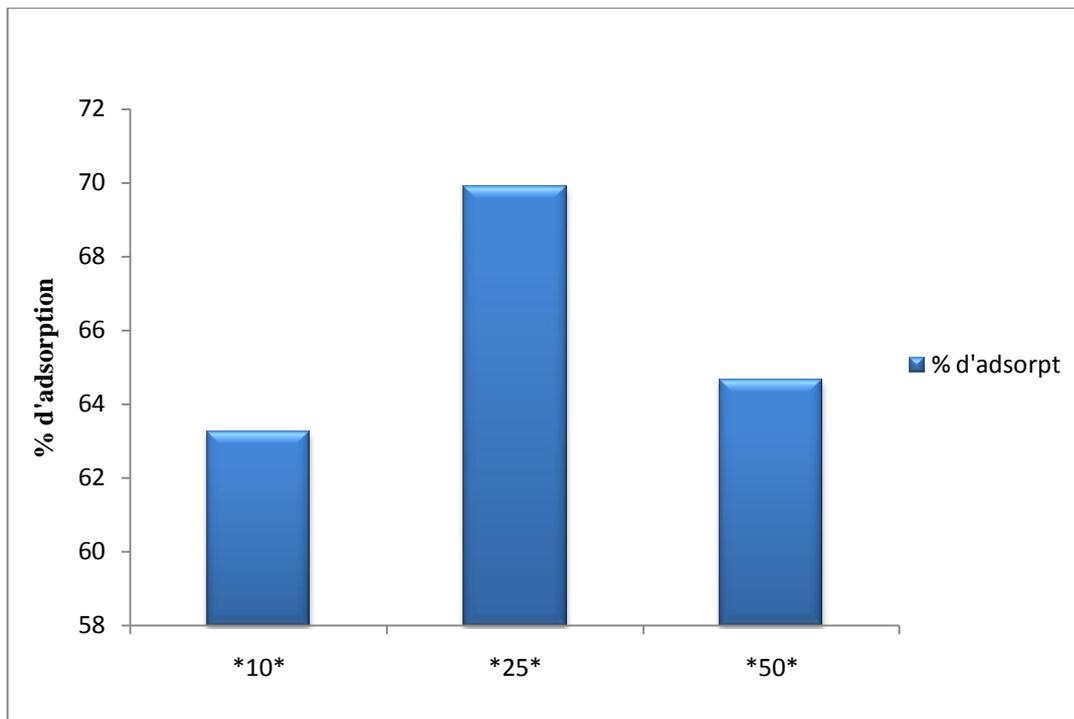


Figure 20: Evolution du taux d'adsorption du MAL en fonction de la température

Nous constatons que le pourcentage d'adsorption du malathion en fonction du temps, diffère suivant la température, ou nous avons obtenus un taux d'adsorption qui dépasse les 68%. Il est donc recommandé de travailler à la température ambiante 25°C pendant le processus d'adsorption sur le CAG.

Une étude réalisée par **Starner et al (1999)** a permis de constater que la dégradation du malathion et le carbaryl s'effectue à 25 C°.

González-Pradas et al. (1999) ont également étudié l'élimination d'un pesticide organochlorés et organophosphorés par adsorption sur un adsorbant (sépiolite) à 25 °C. Ils ont observé des efficacités d'élimination de ces deux pesticides à la température ambiante.

VII.4 : Etude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption de MAL a été effectuée sur le CAG afin de déterminer le temps nécessaire au système adsorbant/adsorbé pour l'établissement de l'équilibre.

Une cinétique est réalisée en mettant en contact une masse connue de CAG ($M=1g$) qui est introduite dans chacun des béchers (volume réactionnel de 200ml) avec des solutions de MAL de différentes concentrations initiales connues (10, 20, 40 et 60mg/L).

Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps réguliers pendant 3h d'agitation avec une vitesse constante 300tours/min, en utilisant des barreaux magnétiques identiques pour l'homogénéité de la solution, et pour augmenter le contact entre les particules de MAL et le CAG (couple adsorbant-adsorbé), ainsi pour améliorer la cinétique d'adsorption, dans les conditions opératoires bien déterminées ($T = 20 \pm 2^\circ C$, $PH=8,67 \pm 0,03$) puis ces échantillons sont filtrés et dosés.

Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure 15, où nous remarquons des diminutions de concentrations en fonction de temps.

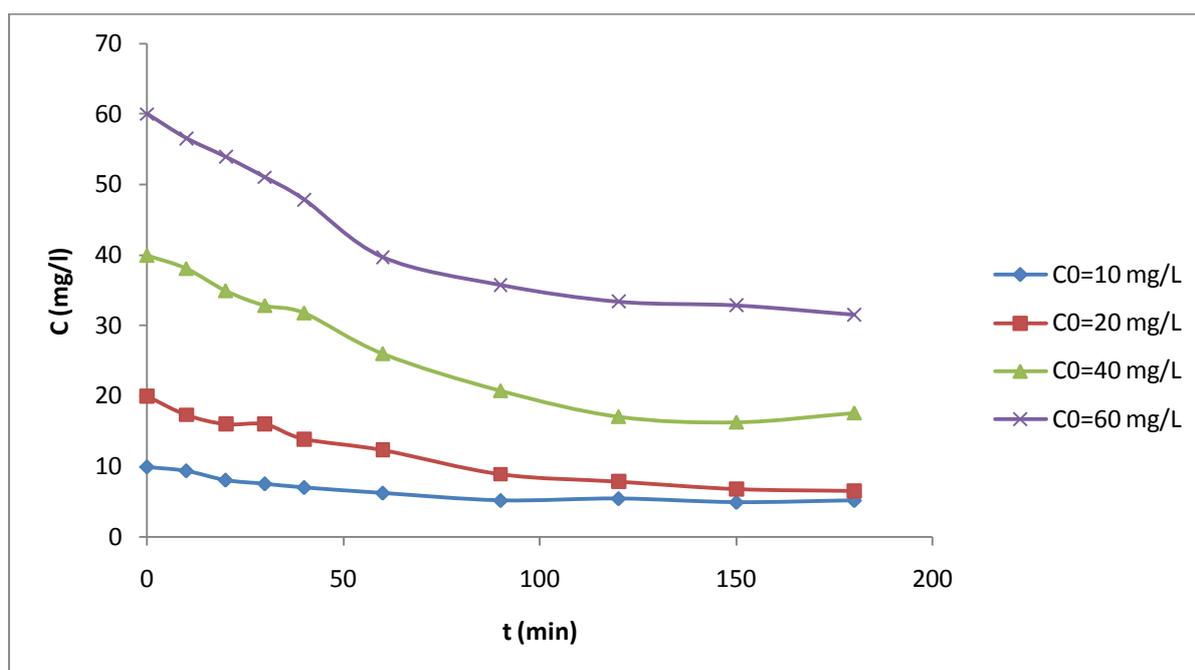


Figure 21 : Influence de la concentration initiale en MAL sur la cinétique d'élimination du MAL sur le CAG ($M_{CAG} = 1g$, $V = 200 ml$, Agitation = 300 tr/min, $pH_{ini} = 8,67$, $T^\circ = 20 \pm 2^\circ C$).

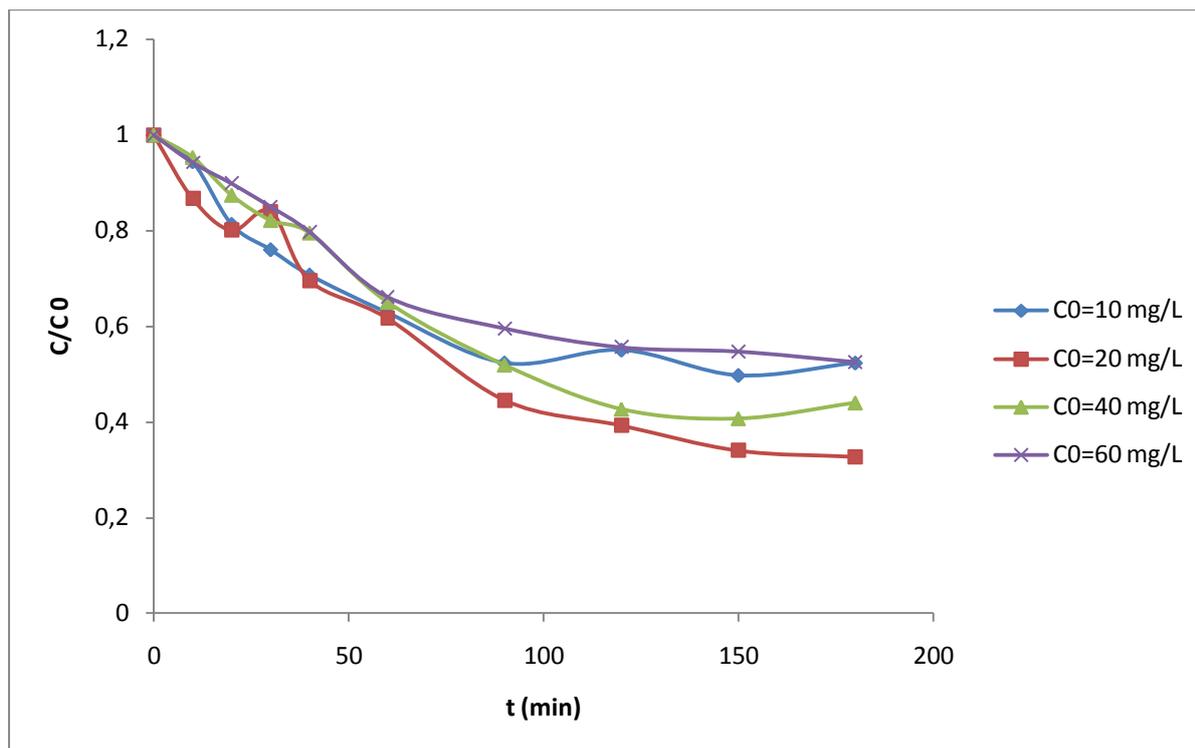


Figure 22 : Influence de la concentration initiale du MAL sur la cinétique d'élimination du MAL sur le CAG ($M_{CAG} = 1g$, $V = 200 ml$, Agitation = 300 tr/min, $pH_{ini} = 8,67$, $T^\circ = 20 \pm 2^\circ C$).

L'allure de ces courbes indique des cinétiques d'adsorption pouvant être décomposées en deux étapes. La première étape (I) est relativement rapide, plus de 90min, de fortes proportions de malathion sont retenues. Cette étape correspond à l'adsorption du pesticide sur les sites les plus accessibles, probablement localisés sur les surfaces internes des particules de CAG, ces résultats sont similaires à ceux de (Gilchrist *et al.*, 1993 ; Gao *et al.*, 1998 ; Singh *et al.*, 2001).

Au cours de la deuxième étape (II), l'adsorption du malathion se poursuit mais plus lentement, après 90min. Cette limitation de la vitesse d'adsorption pendant la deuxième étape est souvent attribuée, dans les milieux poreux comme le CAG, à la diffusion moléculaire du pesticide vers des sites moins accessibles tels que les micropores du CAG (Pignatello et Xing, 1996 ; Moreau et Mouvet, 1997 ; Lesan et Bhandari, 2000).

A l'issue de ces deux étapes (I et II), les quantités retenues de malathion cessent d'évoluer et la présence d'un palier sur la cinétique indique que l'équilibre d'adsorption est atteint.

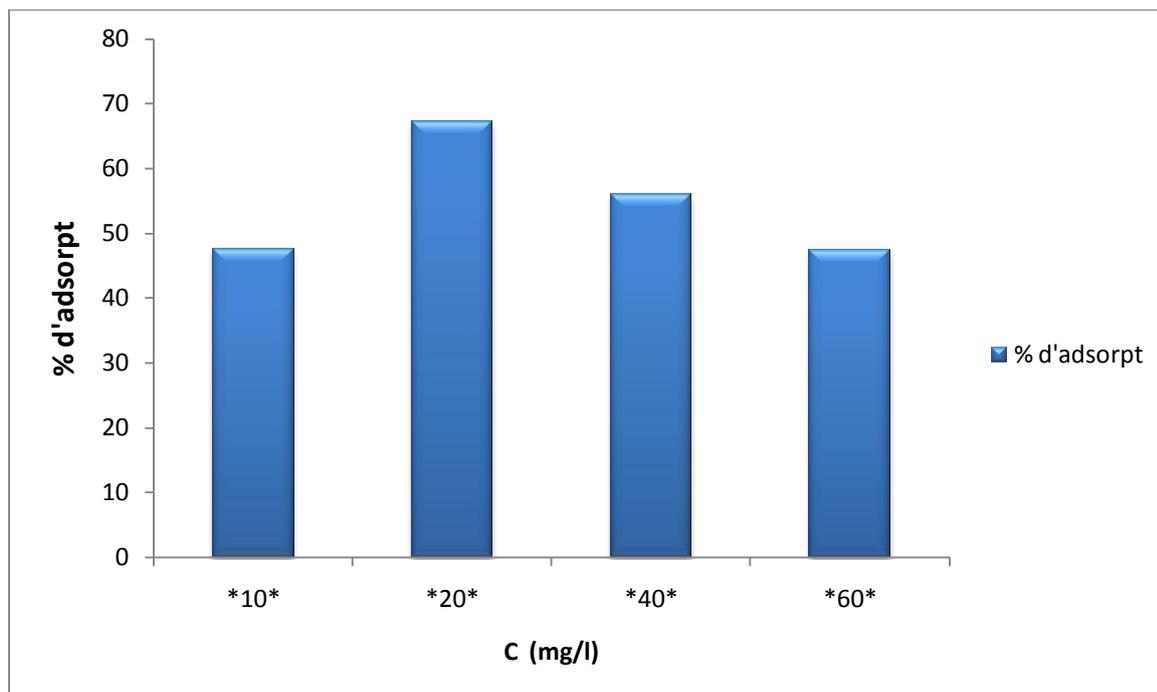


Figure 23 : Evolution du pourcentage d'adsorption du MAL sur le CAG en fonction de sa concentration initiale

Il ressort de ces résultats que le MAL est plus fortement adsorbée à des concentrations faibles, et l'on obtient un maximum de rétention (67%) pour une teneur initiale de 20 mg/L en utilisant charbon actif en grains.

Pour cela, nous avons choisi pour la suite de notre étude d'adsorption du MAL sur le CAG, la teneur initiale de 20mg/L.

De faibles concentrations de malathion (dans la plage de 0,05 à 0,1 mg/L) ne sont adsorbées que modérément (les proportions éliminées atteignent 50 pourcent) sur granules de charbon actif. (MRE, 1987).

VII .5: Isotherme d'adsorption:

L'adsorption des pesticides (malathion dans notre cas) est le plus souvent étudiée en mettant la phase solide (CAG) en contact avec une solution aqueuse contenant une concentration connue de pesticide. Après un temps de contact bien déterminé, le pesticide restant en solution est dosé et les quantités adsorbées sur le CAG sont déduites par différence par rapport à la concentration initiale.

Lors d'une même étude d'adsorption, le ratio solide/solution est maintenu constant. Néanmoins, d'une étude à l'autre, ce ratio peut varier de façon importante. (Pignatello et Huang, 1991 ; Cox et Walker, 1999 ; Abate et Masini, 2005 ; Nkedi-Kizza et al., 2006 ; Liu et al., 2008 ; Pinna et al., 2008).

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier, à l'équilibre, l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration en pesticide. Ces courbes représentent la quantité de pesticide adsorbée (C_s) en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre (C_e).

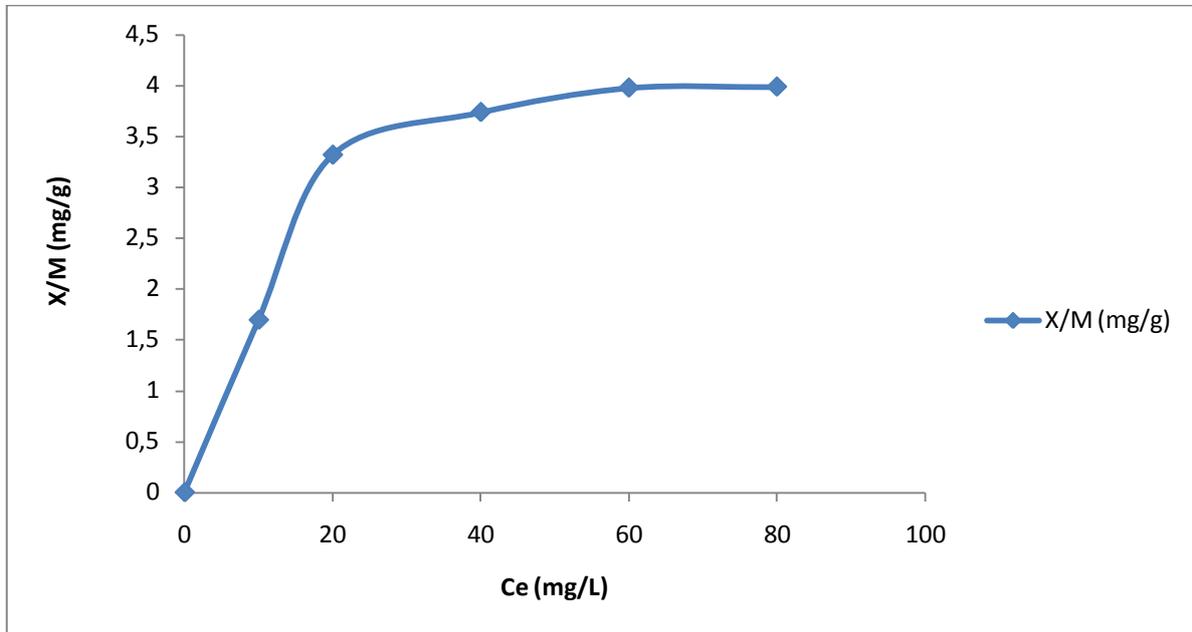


Figure 24 : *isotherme d'adsorption du malathion sur CAG*

La courbe obtenue ressemble à une isotherme du type I.

VII .5.1: Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les formalismes de Langmuir, Freundlich et BET largement employés pour la modélisation des isothermes d'adsorption, ont été utilisés dans ce travail pour décrire celles du malathion. Les paramètres de Langmuir (K_L et C_s max), de Freundlich (K_f et n) et de BET (A et X_0) obtenus par linéarisation des équations de ces modèles sont reportés dans le tableau 7.

– Isotherme de Langmuir :

D'après Langmuir on a :

$$V = \frac{V_m \cdot a \cdot P}{1 + a \cdot P}$$

a: constante

V : volume adsorbé a la pression P

V_m : volume adsorbé pour lequel tous les sites sont occupés

Par analogie on trouve :

$$X/M = (C_{s \max} * K_L * C_e) / (1 + K_L * C_e)$$

$$1/(X/M) = 1/C_s = 1/C_{s \max} + (1/C_{s \max} * K_L) * 1/C_e$$

X : quantité du malathion adsorbée.

M : grammes de charbon actif.

K_L : constante expérimentale.

C_e : concentration d'équilibre.

$C_{s \max}$: quantité du malathion adsorbé pour saturer la monocouche.

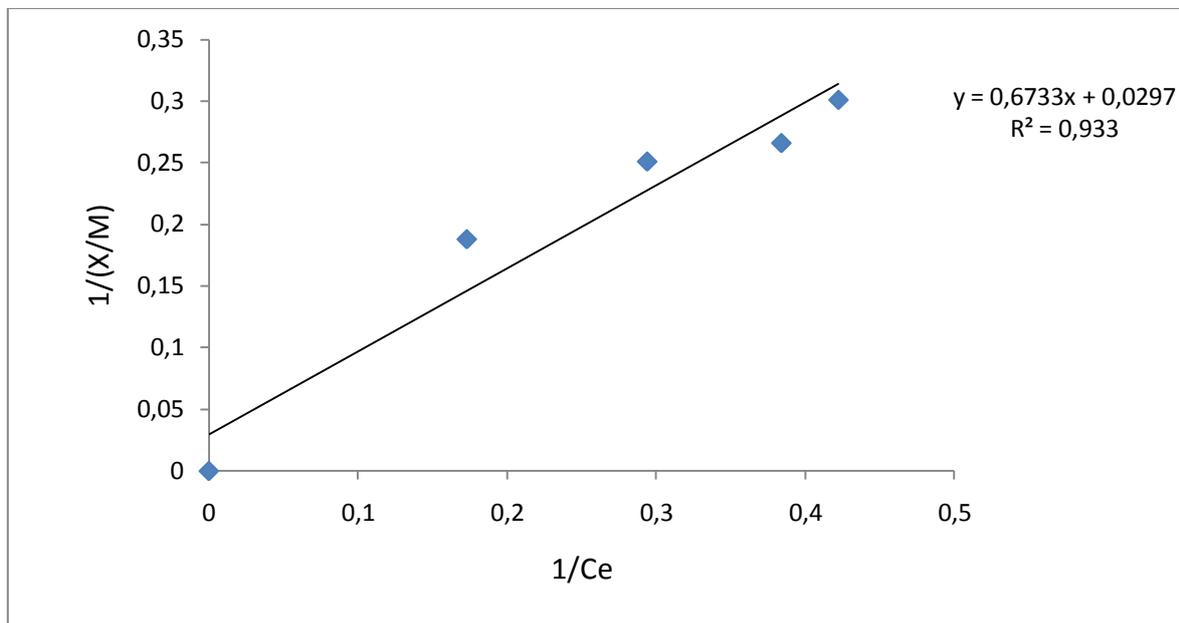


Figure 25 : transformation linéaire de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du MAL sur CAG

– **Isotherme de Freundlich:**

$$\text{Log}(X/M) = \text{Log } C_s = \text{Log } K_f + n * \text{Log } C_e$$

X : quantité du malathion adsorbée.

M : grammes de charbon actif.

K_f : constante expérimentale.

C_e : concentration d'équilibre.

n : pente

$\text{Log } K_f$: l'ordonnée à l'origine

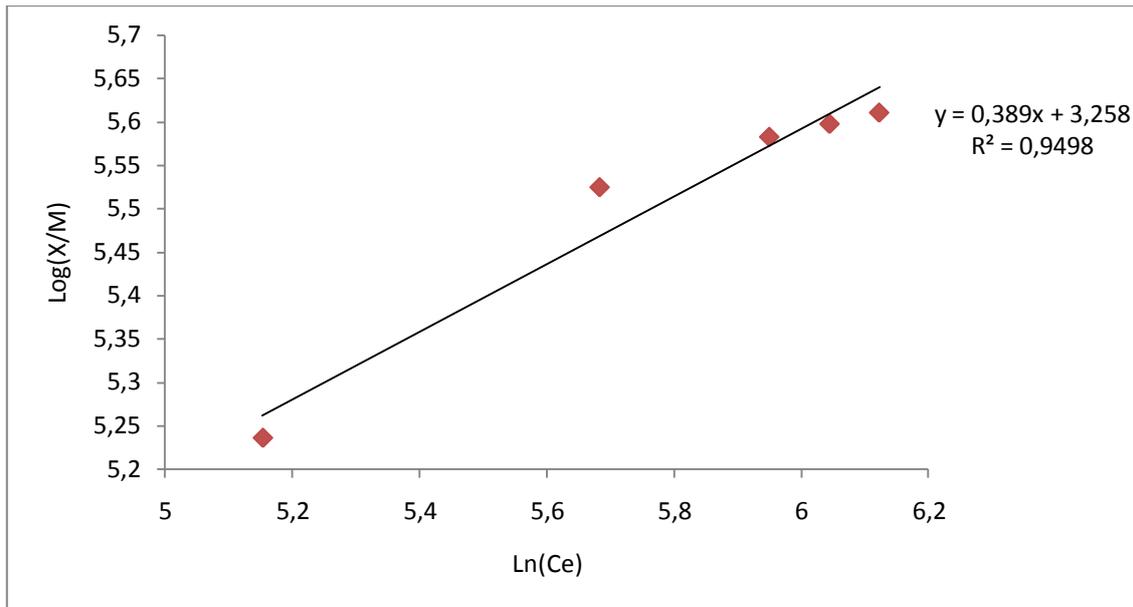


Figure 26 : linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du MAL sur CAG

– **Isotherme de B E T:**

$$C_e / C_s = [1 / (A X_0)] + [(A-1) / (A X_0)] C_e$$

Avec :

A = constante déterminée empiriquement

X/M, C_s : masse de soluté adsorbée par la première couche par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

C_e : concentration d'équilibre (mg/L)

X₀ : constante à déterminer

Il suffit de tracer C_e/ C_s en fonction de C_e, on obtient une droite de pente (A-1) / AX₀ et d'ordonnée à l'origine 1/AX₀.

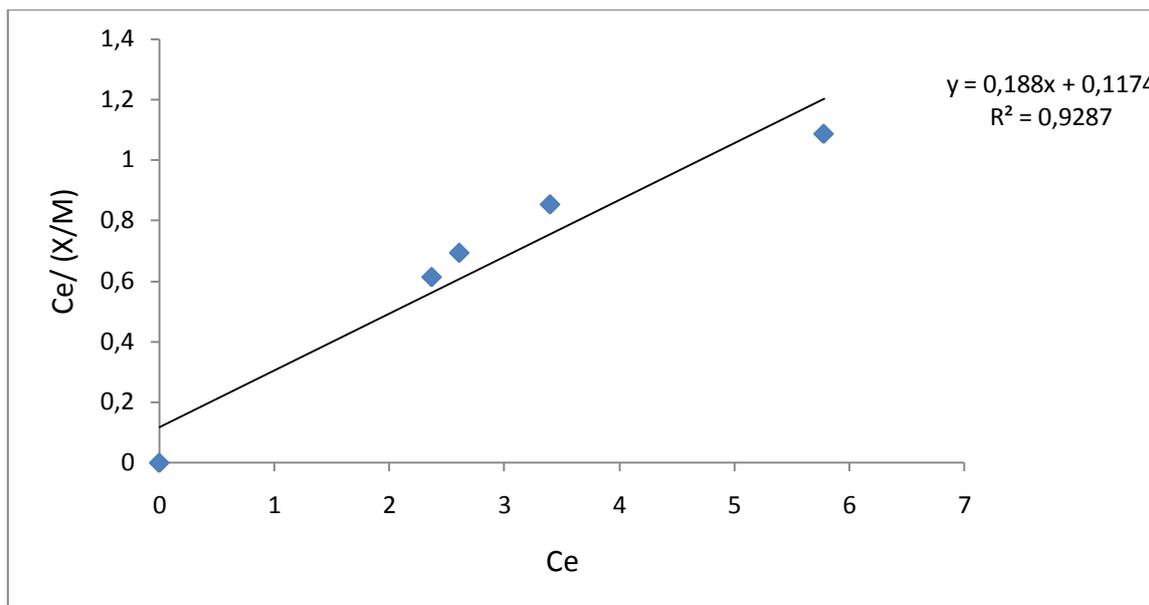


Figure 27 : linéarisation de l'équation de BET pour l'adsorption du MAL sur CAG

Tableau 6 : paramètres obtenus selon les modèles

LANGMUIR			FREUNDLICH			BET		
K_L	$C_s \text{ max}$ (mg.g^{-1})	R^2	K_f	N	R^2	A	X_0	R^2
0.0432	34.3640	0.9330	26.0120	0.3890	0.9498	2.6010	3.2750	0,9287

La corrélation des modèles existants par rapport aux données expérimentales permet de connaître celui qui représente au mieux ce processus d'adsorption (figures 25,26, 27).

La linéarisation des isothermes d'adsorption pour le modèle de Langmuir génère deux paramètres : le coefficient K_L et $C_s \text{ max}$ qui traduit la quantité maximale de MAL adsorbée sur le CAG.

La courbe montre que l'isotherme est de type I ce qui signifie que l'adsorption de malathion sur le charbon actif en grain est une physisorption. La quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre un pallier correspondant à la saturation qui est évident sur notre courbe ce qui veut dire que la monocouche a été atteinte.

La droite $1/(X/M) = f(1/C_e)$ présente une ordonnée à l'origine positive (0.0297). Cette valeur est très probablement due aux points de l'isotherme correspondant aux très faibles concentrations de pesticide (malathion). Dans ce cas, la détermination de $C_s \text{ max}$ est possible car la capacité maximale d'adsorption ($C_s \text{ max}$) peut prendre des valeurs positives. De même,

le paramètre KL déduit en utilisant C_s max déterminé. Les concentrations C_s max prédites par le modèle de Langmuir sont systématiquement supérieures aux quantités adsorbées correspondant aux concentrations des solutions introduites lors du tracé des isothermes.

Les coefficients de régression R^2 sont satisfaisants ($R^2_{\text{Langmuir}} > 0,920$). Le modèle de Langmuir ne permet donc pas de décrire les isothermes d'adsorption du MAL. Ce constat appelle donc à la prudence lors de l'emploi des modèles pour décrire les isothermes d'adsorption.

Par ailleurs, le modèle de Freundlich caractérise les isothermes d'adsorption par deux paramètres : K_f et n . Bien que ces paramètres soient empiriques, K_f est généralement associé à la capacité d'adsorption, tandis que n est considéré comme une mesure du degré d'hétérogénéité des sites d'adsorption. Plus la valeur de n est faible, plus l'hétérogénéité des sites est grande (Xing et Pignatello, 1997).

Pour l'isothermes d'adsorption du malathion la valeur de n obtenue est 0.389 avec ($0,3 \leq n \leq 0,5$) peut refléter différentes distributions des sites d'adsorption et ainsi différents processus mis en jeu dans la rétention de ce pesticide dans le CAG (Weber *et al.* 2001 ; Coquet, 2002).

Ainsi le modèle de BET génère deux constants : A et X_0 , la valeur de A obtenue est 2.601, cette faible valeur indique une liaison faible et, dans ce cas, la mobilité latérale des molécules s'oppose à la constitution d'une monocouche organisée.

La comparaison des coefficients de régression (R^2) montre que les isothermes d'adsorption de MAL sur le CAG sont mieux décrites par le modèle de Freundlich que par le modèle de Langmuir et le modèle de BET (globalement, $R^2_{\text{Freundlich}} > R^2_{\text{Langmuir}} > R^2_{\text{BET}}$).

CONCLUSION :

L'utilisation des pesticides à grande échelle a engendré de graves problèmes de contamination des milieux aquatiques. Compte tenu des risques sanitaires élevés qu'encourent les consommateurs, leur élimination est devenue obligatoire lors de la potabilisation des eaux.

L'adsorption sur charbon actif demeurera la technique de choix dans ce domaine et ce malgré le prix élevé des matériaux adsorbants surtout pour les pays en voie de développement.

Dans ce travail de recherche, notre objectif scientifique général a été de mieux comprendre les facteurs régissant la rétention et le transfert du malathion dans le charbon actif en grains.

Nous avons, dans ce travail, essayé d'étudier l'adsorption du malathion par le CAG ainsi que l'influence de certains paramètres à savoir : pH initial, la température, la quantité de l'adsorbant et la concentration initiale. Les essais d'adsorption en réacteur discontinu du pesticide ont montré que le CAG présente une bonne affinité pour la molécule du malathion.

Les cinétiques d'adsorption se sont déroulées en deux étapes. La première étape est rapide et correspond au transfert de la masse externe, tandis que la deuxième étape est lente et correspond à la phase de diffusion de MAL dans la porosité du charbon.

Les résultats obtenus lors des essais de cinétiques d'adsorption ont montré que:

Le processus d'adsorption est atteint au bout de 180 minutes de contact malathion/CAG. L'influence de la quantité du CAG sur l'adsorption du malathion montre que plus la quantité de CAG augmente, plus la surface de contact offerte est grande, ce qui aboutit à une capacité d'adsorption de l'ordre de 26,37 mg en malathion par g de charbon actif en grains.

La variabilité du pH, l'élimination de MAL sur charbon actif est maximale à des pH inférieurs ou égaux à 5.

Une meilleure capacité d'adsorption de 34,92 mg/g a été observée au voisinage de 25 °C. Une température qui convient parfaitement à l'adsorption du malathion.

Pour une concentration de 20mg/l en malathion on obtient une capacité d'adsorption de l'ordre de 67,25 mg en malathion / g de CAG.

Dans la deuxième partie de notre étude, nous avons réalisé des isothermes d'adsorption. Les résultats obtenus montrent que :

Selon le classement des isothermes de GILES et Coll, l'isotherme d'adsorption obtenue est de types I.

La modélisation mathématique des isothermes d'adsorption établies après un temps d'équilibre de 24h nous a permis d'attribuer le modèle de FREUNDLICH à l'adsorption du

malathion sur le charbon actif en grains. Ceci prouve une hétérogénéité des sites d'adsorbants de CAG.

L'adsorption est due à des interactions de type physique mettant en jeu les forces de London – Van Der Waals.

Les résultats obtenus sont prometteurs et montrent que le CAG utilisé a de bonnes capacités d'adsorption du pesticide étudié.

Annexe

Dosage du malathion :

Principe :

La méthode de dosage appliquée sur notre pesticide (malathion) est une méthode colorimétrique, cette dernière consiste à former un complexe qui contient la molécule de malathion et qui facilite la mesure de la densité optique à 825 nm, cela se fait à l'aide de la présence de plusieurs réactifs et une technique classique pour le dosage.

Les ions du MAL en solution acide et en présence d'ions molybdates forment un complexe de molybdène-malathion qui, après réduction par l'acide chlorhydrique, donne un complexe molybdène fortement coloré en bleu.

Le développement de la coloration est accéléré d'un catalyseur éthanoxyde, la mesure de l'absorbance de ce complexe se fait à 825 nm qui permet de déterminer la concentration en malathion.

Réactifs et Produits :

Tétrachlorure de carbone CCl_4
NaOH en pastille
Ethanol
Molybdène
Solution chlorhydrique (0,5 N), HCl
Eau distillée



Figure 28: *Echantillons après 36 heures*

La loi sur les pesticides :

La commercialisation et l'usage des pesticides agricoles sont soumis à une législation rigoureuse qui précise les conditions d'homologation et de mise en vente des produits, les normes de leur emploi, les responsabilités du fabricant et de l'utilisateur, les sanctions encourues.

La procédure d'homologation consiste à vérifier l'efficacité de la matière active ou du produit formulé, à évaluer les risques toxicologiques et éco-toxicologiques de la matière active ou de produit formulé, et à déterminer les règles d'utilisation de ces derniers, pour limiter les impacts possibles sur la santé et l'environnement.

Toute entreprise qui utilise des insecticides doit posséder un permis du ministère du développement durable, de l'environnement. De plus, les employés qui appliquent ce produit doivent détenir un certificat de qualification du ministère de développement durable, de l'environnement. Il nous assure que l'utilisateur possède une certaine connaissance des risques associés à l'utilisation des pesticides de manière sécuritaire.

Caractéristique physico-chimiques du CAG :

La caractérisation du CAG a été réalisée dans les travaux antérieurs au niveau du laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des procédés (BIOGEP) de l'école nationale polytechnique (hamadou, 2008).

– L'humidité :

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

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

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

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

M_1 : Masse du charbon actif après séchage (110°C dans l'étuve pendant 2 heures) (g).

– Les cendres :

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

Le taux de cendres est défini par :

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

Tels que :

m_0 : masse de charbon actif.

m : masse de cendre pesée après avoir été introduite dans un four à 625°C pendant 2 heures.

– **La porosité :**

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

Mode opératoire :

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

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

Avec :

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

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

d : densité du méthanol = 0,792.

– **Indice d'iode :**

C'est la masse en mg d'adsorbat adsorbé par gramme de charbon. La capacité d'un charbon dépend de la concentration du milieu adsorbé avec lequel il est en contact.

Mode opératoire :

Une quantité de 0,2g de charbon actif préalablement séchée dans l'étuve à 110°C, est mise en contact avec 20 ml d'iode de normalité 0,2 N pendant 4 minutes et agitée fréquemment à l'aide d'un agitateur magnétique.

La solution est filtrée sur papier filtre type HA, puis 10 ml du filtrat sont prélevés et titrés avec du thiosulfate de sodium à 0,1N jusqu'à décoloration. L'indice d'iode est donné par la relation suivante :

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

Tel que :

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

– **La densité réelle :**

Elle permet d'étudier la répartition du volume poreux.

Mode opératoire :

L'échantillon est mis dans une étuve à 110°C pour le déshydrater, une quantité du produit sec à analyser est mise dans un pycnomètre taré, il est ensuite rempli de méthanol et pesé.

La connaissance de la tare et de la masse volumique du méthanol nous permet d'accéder au poids du charbon utilisé, et connaissant le volume du pycnomètre, nous déduisons la densité :

$$d_r = (M_0 \times \rho) / (P_2 - P_1)$$

Tel que :

M_0 : Masse du produit à analyser (g).

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

P_1 : Masse du méthanol à ajouter à M_0 pour remplir le pycnomètre (g).

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

– La densité apparente :

La densité apparente est donnée par la relation suivante :

$$d_{aap} = M_0 / V \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Tel que :

M_0 : Masse du charbon actif : $M_0 = M_2 - M_1$

Avec :

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

M_1 : Masse de l'éprouvette vide (g).

V : Volume de l'éprouvette = 10 ml.

– Le volume poreux total VPT :

Il est déterminé à partir de la relation suivante :

$$V.P.T = (1/d_{aap} - 1/d_r)$$

d_{aap} : Densité apparente du solide adsorbant.

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

– **La surface spécifique :**

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

L'ensemble des résultats obtenus à partir des relations citées ci-dessus est rassemblé dans le tableau 7.

Les principales caractéristiques physico-chimiques du charbon actif que nous avons déterminé sont: l'humidité, la densité réelle, la densité apparente, le volume poreux total, la porosité et l'indice d'iode.

Tableau 7: *Caractéristiques physico-chimiques de charbon actif en grains utilisé selon hamadou, (2008).*

Propriétés	Résultats	Ecart
Humidité (%)	4,21	± 0,07
Cendres (%)	5,25	± 0,15
Porosité (%)	27,0	± 0,3
Indice d'iode (mg/g)	1441	± 25
Densité réelle (g/cm ³)	1,59	± 0,03
Densité apparente (g/cm ³)	0,5	± 0,02
VPT (cm ³ /g)	1,38	± 0,01
Surface spécifique (m ² /g)	1183	± 30

Tableau 8 : *Produits chimiques avec une très grande probabilité d'être adsorbés par le charbon actif.*

2,4 D	Déisopropyltétrazine	Linuron
Alachlore	Déséthyltétrazine	Malathion
Aldrine	O-Déméton	MCPA
Anthracène	n-dibutylphthalate	Mecoprop
Atrazine	1,2-Dichlorobenzène	Metazachlore
Azinphos-éthyle	1,3-Dichlorobenzène	2-Méthyl benzènamine
Bentazone	1,4-Dichlorobenzène	Méthylnaphtalène
Biphényle	2,4-Dichlorocrésol	2-Méthylbutane
2,2-Bipyridine	2,5-Dichlorophénol	Monuron
Bis(2-Ethylhexyl)Phthalate	3,6-Dichlorophénol	Naphtalène
Bromacil	2,4-Dichlorophénoxy	Nitrobenzène
Bromodichlorométhane	Dieldrine	m-Nitrophénol
p-Bromophénol	Diéthylphthalate	o-Nitrophénol
Butylbenzène	2,4-Dinitrocrésol	p-Nitrophénol
Hypochlorite de calcium	2,4-Dinitrotoluène	Ozone
Carbofurane	2,6-Dinitrotoluène	Parathion
Chlore	Diuron	Pentachlorophénol
Dioxyde de chlore	Endosulfane	Propazine
Chlorobenzène	Endrine	Simazine
4-Chloro-2-nitrotoluène	Ethylbenzène	Terbutryne
2-Chlorophénol	Hezachlorobenzène	Tétrachloroéthylène
Chlorotoluène	Hezachlorobutadiène	Triclopyre
Chrysène	Hexane	1,3,5-Triméthylbenzène
m-Crésol	Isodrine	m-Xylène
Cyanazine	Isooctane	o-Xylène
Cyclohexane	Isoproturon	p-Xylène
DDT	Lindane	2,4-Xylénol

Références Bibliographiques

A

Abate G. et Masini J C. (2005). Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 1612-1619.

Aizel L. (2004). Traitement des eaux contaminées par la métribuzine par couplage : électrocoagulation-rayons UV. Mémoire de Magister. Département de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach. Algérie.

Alvarez P., Garcia-Araya J, Beltran F., Masa F, Medina F. (2005). Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 503-512.

Arbuckle et al. (2001). An exploratory Analysis of the effect of Pesticides Exposure on the Risk of Spontaneous Abortion in an Ontario Farm Population. *Env. Health. Perspective*, vol 109, n°8.

Asmidal. 2004. Rapport d'ASMIDAL. Alger.

B

Badawy M I., GHALY, M Y., GAD-ALLAH, T A. (2006). Advanced oxidation processes for the removal of organo-phosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*, vol. 194, pp. 166-175.

Baldi et al. (2001). Neuropsychologic effects of long term exposure to pesticides: results from the french Phytoner study. *Env. Health. Perspectives*. Vol 109, (8). Pp839-844.

Barnett and Rodgers. (1994). Pesticides, in *Immunotoxicology and Immunopharmacology*, second edition. Raven press, New York. 191-211.

Barret K A. & McBride M B. (2005). Oxidative Degredation of glyphosate and aminomethylphosphonate by manganese oxide. *Environmental Science and Technology*, vol. 39, pp. 9223-9228.

Bell M I., Hertz-Piccioto and Beaumont J J. (2001). A case control study of pesticides and fetal death due to congenital anomalies. *Epidemiology*, 12: 148-156.

Beltran F, Gonzalez M, Acedo B, Rivas F J. (2000). Kinetic modelling of aqueous atrazine ozonation processes in a continuous flow bubble contactor. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 80, n° 1-3, pp.189-206.

Bird A J. (1987). *Catalyst Supports and Supported Catalysts*, A.B. Stiles (Ed.), Butterworths, Boston 104.

Boonamnuayvitaya V, Chaiya C, Tanthapanichakoon W, Jarudilokkul S. (2004). Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology* 35: 11-22.

Bolger J C. (1983). Acid base interactions between oxide surfaces and polar organic compounds. In: Mittal, L. Ed., *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*. Plenum, New York, NY, pp. 3-18.

Boufatit M, Ait-Amar H. (2006). Removal of N,N-dimethylaniline from a dilute aqueous solution by Na⁺/K⁺ saturated montmorillonite, *Desalination*, 206, 300-310.

Bouzoubaa A. 2002. Etude de la persistance chimique, la mobilité et l'adsorption du méthyle isothiocyanate dans le sol. Thèse de doctorat, université Mohammed 5, Rebat

Buffle M C., Schumacher J, Salhi E, Jekel M, Gunten V. (2006). Measurement of the initial phase of ozone decomposition in water and waste water by means of a continuous quench flow system: Application to disinfection and pharmaceutical oxidation. *Water Research*, vol.40, pp.1884-1894.

Braun, H E. et Frank, R. (1980). Organochlorine and organophosphorus insecticides: their use in eleven agricultural watersheds and their loss to stream waters in southern Ontario, Canada, 1975–1977. *Sci. Total Environ.*, 15: 169.

C

Calderon –Segura M E., Gomez-Arroyo S, Molina-Alvarez B, Villalobos-Pietrini R, Calderon-Ezquerro C, Cortes-Eslava J, Valencia-Quintana P R., Lopez-Gonzalez L, Zuniga- Reyes R. et Sanchez-Rincon J. (2007). Metabolic activation of herbicide products by *Vicia faba* detected in human peripheral lymphocytes using alkaline single cell gel electrophoresis. *Toxicology in Vitro*, 21: p. 1143- 1154.

Calvet R, Terce M, Arvieu J C. (1980). Mise au point bibliographique : adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Ann. Agron.*, 31. 413-427.

Calvet R, Barriuso E, Benoit P, Charnay M P. et Coquet Y. (2005). *Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales*. Ed. France Agricole. 637 p.

Canizares P, Carmona M, Baraza O, Delgado A, Rodrigo M A. (2006). Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. *Journal of Hazardous Materials*, 131, 243-248.

Chemical Trespass. (1999). A toxic Legacy. WWF-UK.

Chenshang et al. (2001). Biological Monitoring Survey of Organophosphate Pesticides Exposure among Preschool Children in the Seattle Metropolitan Area. *Env Health. Perspective* vol 109.

Chiron S, Fernandez-Alba A, Rodriguez A, Garcia-Calvo E. (2000). Pesticides Chemical Oxidation : State of the Art. *Water Research*, vol. 34, n° 2, pp. 366-377.

Centi G, Perathone S. (2003). Remediation of water contamination using catalytic technologies. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 41, pp. 15-29.

Coquet Y. (2002). Variation of pesticide sorption isotherm in soil at the catchment scale. *Pest Manag. Sci.*, 58, 69-78.

Cox L. et Walker A. (1999). Studies of time-dependent sorption of linuron and isoproturon in soils. *Chemosphere*, 38, 2707-2718.

Claver A P., Ormad L, Rodriguez et Ovelleiro J L. (2006). Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere*, 64: p. 1437-1443.

D

Da Browksi A. (2003). Adsorption from theory to practice; Faculty of Chemistry; M.Curie Skłodowska; University of Lublin; Poland.

Dabney, B.J. (1998). REPROTEX Database, MICROMEDEX, Inc., Englewood, Colorado.

Davis J A., Glour R. (1981). Adsorption of dissolved organics lake water by aluminium oxide: Effect of molecular weight. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 1223-1229.

Deuble L, Whitehall JF, Bolisetty S, Patole SK, Ostrea EM. and Whitehall JS. (2001). Environmental pollutants in meconium in Townsville, Australia. Department of Neonatology, Kirwan Hospital for Women, Townsville. Department of Pediatrics, Wayne State University, Michigan.

Delemotte B. Foulhoux P, Nguyen S N., Fages J, Portos JL. (1987). Le risque pesticide en agriculture. *Arch, mal.* 48 : 467-75.

Devra L D. et al. (1998). Reduced Ratio of Male to Female births in several industrial countries » Journal of the american medical association, vol 279 , n° 13, pp 1018-1023,

Dewailly E et al. (2000). Susceptibility to infections and immune status in Inuit infant exposed to organochlorines. Env. Health. Perspective. 108 : pp205-211.

Directive 91/414/CEE. (1991). Concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques. Journal Officiel de la Communauté Européenne n° L 230.

Doull J, Klaassen C D., et Amdur, MO. (1975). Casarett and Doull's toxicology-the basic science of poisons. 2e édition. Macmillan Publishing Co., New York, NY.

E

Edeline F. (1996). L'épuration physico-chimique des eaux, 3eme Edition, Edition Cebedocsprl.

Environnement Magazine. N°1587 – mai (2000).

Elizabeth A, Guillette, María Mercedes Meza, Maria Guadalupe Aquilar, Alma Delia Soto, and Idalia Enedina Garcia. (1998). An Anthropological Approach to the Evaluation of Preschool Children Exposed to Pesticides in Mexico. Env Health Persp 106 (1998): 347-353.

Erice Statement. (2002). In "Chemicals and the brain". Rachel's environment and health weekly n° 499, n° 501.

F

Faria C C., Órfao J M., Pereira F R. (2006). Ozone decomposition in water catalysed by activated carbon: Influence and chemical and textural properties. Industrial & Engineering Chemistry Research (2006.), vol.45, pp. 2715-2721.

Fennimore J, Ruder G, Simmonite D. (1978). Treatment of particulate.

Fontana et al. (1998). Incidence rates of lymphomas and environmental measurements of phenoxy herbicides: ecological analysis and case-control study. 53: 384-387.

Frank R. et Logan L. (1988). Pesticide and industrial chemical residues at the mouth of the Grand, Saugeen and Thames rivers, Ontario, Canada, 1981–85. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 17: 741.

Franz M, Arafat H A., Pinto N G. (2000). Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon* 38: 1807-1819.

Freundlich H. (1970). Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Physik. Chem.* 57. 385-470.

Friedrich C et al. (1998). Pyrethroids in House Dust of the German Housing Population-Results of two National Cross-Sectional Studies' *Gesundheitswesen*, 60: 95-101.

Fripiat J, Chaussidon J, Jelli A. (1971). *Chimie-physique des phénomènes de surface*. 1^{ère} édition, Masson, Paris.

G

Gao J P., Maguhn J, Spitzauer J, Kettrup A. (1998). Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiber bond (southern Germany): Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Res.*, 32, 1662-1672.

Greiser et al. (1995). Pesticides in household dust and soil : exposition pathways for children of agricultural families ». *Env. Health. Perspectives*. Vol 103, n°12, p1126.

Gicquel L, Wolbert D, Laplanche A. (1997). Adsorption de l'atrazine par charbon actif en poudre : influence des matières organique et minérales dissoutes des eaux naturelles. *Environ. Technology*, 18 .467-478.

Gilchrist G F., Gamble D S., Kodama H, et Khan S U. (1993). Atrazine interactions with clay minerals: kinetics and equilibria of sorption. *J. Agric. Food Chem.*, 41, 1748-1755.

Grimalt et al. (1994). Risk excess of soft tissue sarcoma and thyroid cancer in a community exposed to airborne organochlorinated compound mixtures with a high hexachlorobenzene content. *Intl. Journal. Cancer* 56. n°2: p200-203.

Gubbins K E., Fraissard J, Connor C W. (1997). *Physical Adsorption : Experiment, theory and applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Pays-Bas).

H

HAMADOU H. (2008). Electroactivation d'un charbon actif en grains pour l'élimination des pesticides. Mémoire de Magister. Ecole Nationale Polytechnique. Alger.

Hayes W.J. (1982). Jr. *Pesticides studied in man*. Williams and Wilkins, Baltimore.

Hayes, W.J. et E.R. Laws. (1991). *Handbook of Pesticide Toxicology*, 3 volumes, Academic Press Inc., Toronto.

Hendorf U and Angerer J. (2001). Metabolites of Pyrethroïd Insecticides in an Urin Specimen: current exposure in an urban population in Germany. *Env. Health. Perspectives.* Vol 109. n°3

Hiebsch S C. (1988). The occurrence of thirty-five pesticides in Canadian drinking water and surface water. Rapport non publié préparé pour la Direction de l'hygiène du milieu du ministère de la Santé nationale et du Bien-être social.

HSDB₁: Hazardous Substances Data Bank. (1998). US NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. In CHEM Source/Référence CHIMIE(CD-ROM). Adresse : CCHST (Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail), Hamilton, Ontario.

HSDB (3a): Hazardous Substances Data Bank. (1998). US NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE, Betesda, Maryland (version CD-ROM), MICRODEX, Inc. Englewood.

Huber M M., Gobel A, Joss A, Hermann N, Loffler D, Mcardell C S., Ried A, Siegrist H, Ternes T A., Von Gunten U. (2005). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environmental Science and Technology*, vol. 39, pp. 4290-4299.

Hughes C L, Foster W. (1999). Cedars-Sinai Medical Center, Man made chemicals in the amniotic fluid of unborn babies.

Hunter R J. (2001). Foundations of Colloid Science, Oxford University Press, New York, 2nd edition.

Huling S G, Jones PK, Ela WP, Arnold R G. (2005). Fenton-driven chemical regeneration of MTBE- spent GAC. *Water Research* 39: 2145-2153.

I

Iarc. Eval. (1983). Carcinog. Risk Chem. Centre internationale de recherche sur le cancer. Miscellaneous pesticides.

Iarc Monogr. Eval. Carcinog. (1987). Risk Chem. Centre international de recherche sur le cancer. Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC Monograph Volumes 1 to 42.

IEW/MDRGF. (2004). Dangersité des matières actives et des spécialités commerciales phytosanitaires autorisées dans l'Union Européenne et en France. Un document de référence sur les pesticides perturbateurs endocriniens

Ifen. (2007). Les pesticides dans les eaux, données 2005, numéro D9. 43 p.

Immerman F and. Schaum J L. (1990). Non occupational Pesticide Exposure Study(OPES) US EPA, Research Triangle Park. P7-12.

INRA et Cemagref. (2005). Pesticides, Agriculture et Environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux. Synthèse du rapport d'expertise collective INRA-Cemagref. 714 p.

K

Keetles M A et al. (1997). Triazine Herbicide Exposure and breast cancer incidence. An ecologic study of Kentucky counties. *Env. Health. Perspectives.* 105(11): 1222-1227.

Kyriakopoulos G, Hourdakis A, Doulia D. (2003). Adsorption of pesticides on resins. *Journal of Environmental Science and Health Part B- Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes*, vol. B38, n°.2, pp. 157-168.

Khafif T-Coste C M., Bastide J. 1982. Degradation reactions of a carbamate herbicide, chlorbufam: effect of soil factors. *J. Environ. Sci. Health B*, 17. 153-170.

L

Lesan H M. et Bhandari, A. (2000). Evaluation of atrazine binding to surface soils. *Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research, Denver, CO.* 23-25 May.

Levec J, Pintar A. (1995). Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters. *Catalysis Today*, 24, 51-58.

Lewin, R. (1985). Parkinson's disease : an environmental cause ? *Science* p 229-257-258-258.

Lewis R. (1989). Human exposure to pesticides used in and around the household. US EPA.

Lewis R et al. (1994). Evaluation of methods for monitoring the potential exposure of small children to pesticides in the residential environment. *Arch. Env. Contam. Toxicol.* Vol 26, p 37-46.

Li L, Quinlivan P A., Knappe D R U. (2002). Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 40, 2085–2100.

Liu Z, He Y, Huang P. et Jilani G. (2008). The ratio of clay content to total organic carbon content is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide butachlor in soils. *Environ. Pollut.*, 152, 163-171.

Lopez-Ramon M V., Stoeckli F, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F. (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon 37: 1215-1221.

Lowell S, Shields J E. (1991). Powder Surface Area and Porosity, Chapman & Hall Ltd., London, 3rd edition.

M

Matatov-Meytal Y I., Sheintuch M. (1998). Catalytic abatement of water pollutants, Ind. Eng. Chem. Res., 37, 309-326.

Meister R T. (1997). Farm Chemical Handbook '97, Meister Publishing Company, Wiloughby.

Moeller H C. et Rider J A. (1962). Plasma and red blood cell cholinesterase activity as indicators of the threshold of incipient toxicity of ethyl-p-nitrophenyl thionobenzenephosphonate (EPN) and malathion in human beings. n°4: p123.

Moreno-Castilla C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon 42: 83-94.

Moreau C. et Mouvet C. (1997). Sorption and desorption of Atrazine, deethylatrazine et hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. J. Environ. Qual., 24, 416-424.

Mountacer H. (1999). Contribution à l'étude de devenir de la terbuthylazine dans le sol et l'eau. Thèse de doctorat, Université Mohamed 5, Rabat.

Moussaoui K M., Boussahel R, Tchoulak Y, Haouchine O, Benmami M, Dalachi N. (2001). UTILISATION, EVALUATION ET IMPACTS DES PESTICIDES EN ALGERIE Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique.

Muller U, Timpe H J., Neuenfeld J. (1991). European Polymer Journal, 27, 621.

Murphy E M., Zachara J M., Smith S C. (1990). Influence of mineral bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. Environ. Sci.Technol. 24, 1507-1516.

MNS : Ministère de la Santé nationale et du Bien-être social. (1986). National pesticide residue limits in foods. Direction des aliments, Ottawa.

MRE : Environnement Canada. Recommandations pour la qualité des eaux au Canada. (1987). Préparé par le Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement.

N

Nevskaia D M., Castillejos-Lopez E, Guerrero-Ruiz A, Munoz V. (2004). Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol – aniline mixture from water. *Carbon*, 42, 653-665.

Nicholson D, Pellenq R J.-M. (1998). *Advances of Colloids and Interface Science*, Vol. 76 and 77 (1998), p. 76.

NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health. (1998). NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards.

Nishioka, Lewis, Brinkman, Burkholder , Menkedick and Hines. (2001). Distribution of 2, 4-D in Air and on Surfaces inside residences after lawn applications : comparing exposure estimates from various media for young children. *Env. Health. Perspectives*, vol. 109. N°11.

Nkedi-Kizza P, Shinde D, Savabi M R, Ouyang Y. et Nieves L. (2006). Sorption kinetics and equilibria of organic pesticides in carbonatic soils from south Florida. *J. Environ. Qual.*, 35, 268-276.

O

Osburn S. (2000). Research Report. Do pesticides cause lymphomas. Lymphoma Foundation of America

P

Palaprat,G. (2006). Polysiloxanes mesomorphes a empreinte moleculaire chirale: synthese des squelettes polymeres et des substituants; application a la separation d'enantiomeres, thèse Université Paul Sabatier.

Perdue E M. (1985). Acidic functional groups of humic substances, p.439- 526, in humic substances in soil, sediment and water. John Wiley & Sons, New York.

Piccione S, Urbanic J E. (1966). Impregnation of carbon with silver. U.S. Patent, 3, 294, 572.

Pignatello, J J. et Huang, L Q. (1991). Sorptive reversibility of atrazine and metolachlor residues in field soil samples. *J. Environ. Qual.*, 20, 222-228.

Pignatello J J. et Xing B. (1996). Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1-11.

Pinna M V., Braschi I, Blasiloli S, Gessa C. et Pusino A. (2008). Hydrolysis and adsorption of cyhalofop-butyl and cyhalofop-acid on soil colloids. *J. Agric. Food Chem.*, 56, 5273-5277.

Promex. (2002). etude de l'offre sur les articles d'ébergement, de protection personnelle et de ménage, Alger, mars.

Porter et al. (1999). Endocrine, immune and behavioral effects of aldicarb, atrazine and nitrate mixtures at groundwater concentrations. *Toxicology and industrial health* 15 : pp133-150.

Polaert I, Wilhelm A M., Delmas H. 2002. Phenol wastewater treatment by a two step adsorption–oxidation process on activated carbon. *Chemical Eng Science*, 57, 1585-1590.

Pluygers et al. (1994). pesticides et cancer humain, revue. Ed Aves, liège, pp 43.

R

Radovic L R., Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. (2000). Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: Radovic LR, editor. *Chemistry and physics of carbon*, Marcel Dekker: New York, 27, 227–405.

Repetto R and Baliga S. (1996). Pesticides and the Immune System : The public health risks. World Resources Institute. BN 1-56973-087-3

Reynolds G, Graham N, Perr Y R., Rice R G. (1989). Aqueous ozonation of pesticides: A review. *Ozone Science and Engineering*, vol.11, pp. 339-382.

Richard S, Moslemi S, Sipahutar H, Benachour N, Seralini GE. (2005). Differential effects of glyphosate and Roundup on human placental cells and aromatase. *Environ Health Perspect*: doi:10.1289/ehp.7728. Une étude scientifique qui montre que le Round up fait partie des pesticides perturbateurs endocriniens !

RIPP : Regulatory Information on Pesticide Products ARLA. (1998). Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire. In *CHEM Source/Référence CHIMIE(CD-ROM)*. Adresse : Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail, Hamilton, Ontario.

Roche P, Prados M. (1995). Removal of pesticides by use of ozone or hydrogen peroxide/ozone. *Ozone Science & Engineering*, vol. 17, pp. 657-672.

Rodriguez-reinoso F. (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 36: 159-175.

Roy W R., Krapac I G. (1994). Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials. *J. Environ. Qual.* 23: 549-556.

Rio S, Faur-Brasquet C, Coq L L, Courcoux P, Cloirec P L. (2005). Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation- application to air and water treatments. *Chemosphere* 58: 423-437.

RQMT : Règlement sur la qualité du milieu de travail. (1994). Éditeur officiel du Québec, document no S-2.1, r.15, 107 p.

RTECS: Registry of Toxic Effects of Chemical Substances. (1998). National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio, (version CD-ROM), MICROMEDEX, Inc., Englewood, Colorado.

S

Salame II, Bandosz T J. (2003). Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 264: 307-312.

Sanchez-Pola M, Von Gunten U, Rivera-Utrilla J. (2005). Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH° radicals : Influence of operational parameters. *Water Research*, vol.39, pp. 3189-3198.

scacchi G, Bouchy M, Foucaut J, Zahraa. O. (1996). Cinétique et catalyse .1^{ère} édition, Tec et doc, Paris.

Sheintuch M, Matatov-Meytal Y I. (1999). Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. *Catalysis Today* 53: 73-80.

Scialli A R. (1998). The REPROTOX System. Georgetown University Medical Center and Reproductive Toxicology Center, Columbia Hospital for Women Medical Center, Washington, DC (version CD-ROM), Micromedex Inc., Englewood, Colorado.

Singh N, Kloeppe H. et Klein W. (2001). Sorption behavior of metolachlor, isoproturon, and terbuthylazine in soils. *J. Environ. Sci. Health*, 36, 397-407.

Smelt J H. (1974). Leistra M. Conversion of methan-sodium to methyl isothiocyanate and basic data on the behavior of methyl isothiocyanate in soil. *Pestic. Sci.*, 5, 401-407.

Starner K, Kathryn Kuivila M, Jennings B, and Edward Moon G. (1999). Degradation Rates of Six Pesticides in Water from the Sacramento River; California.

Steele W A., Bojan M J. (1997). *Advance of Colloids and Interface Science*, vol. 76 and 77. p.153.

Stoeckli H. F. (1990). Microporous carbons and their characterization: the present state of the art. *Carbon*, 28(1), 1-6

Stuber F, Font J, Fortuny A, Bengoa C, Eftaxias A, Fabregat A. (2005). Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. *Topics in Catalysis* 33: 3-50.

T

Tomlin, C.D.S. (1997). *The Pesticide Manual, a World Compendium*, 11e éd., The British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, UK, 1606 p.

Toledo L C, Silva A B, Augusti R, Lago R M. (2003). Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. *Chemosphere* 50: 1049-1054.

U

UNEP. WHO, (1989). *Public Health Impact of Pesticides used in Agriculture*. (OMS et PNUE, Genève, Suisse).

US EPA (United States Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances). (2000). Malathion: The Toxicology Chapter for the RED. Case No. 818961, Barcode D 265266. 38 p.

V

Villacanas F, Pereira M R., Orfao JM ., Figueiredo J L. (2006). Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *J. Colloid Interface Science*, 293, 128– 136.

Von Gunten U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation Kinetics and product formation. *Water Research*, vol. 37, pp. 1143-1467.

W

Weber W J., Leboeuf E J., Young T M. et Huang W. (2001). Contaminant interactions with geosorbent organic matter: insights drawn from polymer sciences. *Wat. Res.*, 35, 853-868.

Weiss G. (1986). *Hazardous Chemicals Data Book*, 2e éd. Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, 1069 p.

Wohler O, Von Sturm F, Wege E, Von Kienle H, Voll M. and Kleinschmidt P. (1986). Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry A5 VCH Weinheim 95.

X

Xing B. et Pignatello J J. (1997). Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy Poly (vinyl chloride) and soil organic matter. Environ. Sci. Technol., 31, 792-799.

Y

Yao C D., Haag W R. (1991). Rate constants for direct reactions of ozonewith several drinking water contaminants. Water Research, vol. 25, pp. 761-773.

Z

Zaror C A. (1997). Enhanced Oxidation of Toxic Effluents Using Simultaneous Ozonation and Activated Carbon Treatment, J. Chem. Tech. Biotechnol., vol. 70, pp. 21-28.

خلاصة :

الهدف من هذا العمل هو دراسة امكانيات الاحتفاظ الملاثيون على كل من الفحم النباتي المنشط في الحبوب الدراسة التجريبية ، اختبارات في مفاعل ثابت (دفعة) لعلاج حلول الاصطناعية من الملاثيون أن تتبع حركية (غير). من أثناء امتزاز الملاثيون على حبيبات الكربون المنشط في الماء المقطر. ولوحظ أيضا تأثير المعلمات مثل رد فعل جماعي مكثف ، ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة والتركيز الأولي للملاثيون

على الاستفادة المثلى من معلمات درس، أدت الحركية إلى غلة جيدة من القضاء على مالاثيون. الحبوب الكربون المنشط أدت إلى عائدات كبيرة. ويحتفل بالقضاء على الاستخدام الأمثل للأس الهيدروجيني الحمضي منخفضة لا تتجاوز 5. وفقا للنطاق المدروس، كما لوحظ حدوث زيادة في الغلة عندما الجماهير أديسوربينتس بزيادة تصل إلى $M = 2$ غ المتوسط له متساوية في درجة حرارة الغرفة 25 درجة مئوية، ومع تركيز الأولي من 20 مغ/لتر

الكلمات الرئيسية: الكربون المنشط، الامتزاز، مالاثيون، وحركية، ودرجة الحموضة

RESUME :

L'objectif de ce travail est d'étudier les possibilités de rétention du malathion par le charbon actif en grains. Au cours de l'étude expérimentale, les essais en réacteur statique (en batch) pour le traitement de solutions synthétiques du malathion ont permis de suivre les cinétiques d'adsorption du malathion sur charbon actif en grains. L'influence de paramètres réactionnels tels que la masse d'adsorbant, le pH, la température et la concentration initiale du malathion ont été également observés.

En optimisant les paramètres étudiés, les cinétiques ont abouti à de bons rendements d'élimination du malathion. Le charbon actif en grains abouti à des rendements importants. Une élimination optimale est observée pour des pH peu acides ne dépassant pas 5. Selon la gamme considérée, un accroissement des rendements est aussi noté lorsque les masses d'adsorbants augmentent jusqu'à $M=2$ g dans un milieu à température ambiante égale à 25°C et avec une concentration initiale de 20mg/L.

Mots clés : Charbon actif, adsorption, malathion, cinétique, pH

Abstract:

The objective of this work is to study the possibilities of retention of the Malathion by the activated charcoal in grain (bead). During the experimental study, the tries (essays) in static reactor (in batch) for the treatment of synthetic solutions of the Malathion allowed to follow the kinetics of adsorption of the Malathion on activated charcoal in grains (beads) in distilled water. The influence of parameters réactionnels such as the mass of adsorbing, the pH, the temperature and the initial concentration of the Malathion were also observed.

Optimizing the studied parameters, the kinetics ended in good returns on elimination of the Malathion. The activated charcoal in grains (beads) ended in important returns. An optimal elimination is observed for little acid pH not exceeding 5. According to the

considered range, an increase of the returns is also noted when the masses of adsorbants increase until $M=2g$ in an environment (middle) at room temperature equal $25^{\circ}C$ and with an initial concentration of 20 mg / L .

Keywords: activated charcoal, adsorption, Malathion, kinetic, pH