

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



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

Mémoire de Magister

Présenté par:

Melle HAMADOU HANANE

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

Thème

**Electroactivation d'un charbon actif en grains
pour l'élimination des pesticides**

Date de soutenance : Mardi 08 Janvier 2008

Soutenu devant le Jury composé de :

Mr N. MAMERI	Pr (ENP)	Président
Mr H. LOUNICI	+++++++ MC (UMMTO)	Rapporteur
Mme O. KITOUS	CC (ENP)	Co-rapportrice
Mme N. ABDI	MC (ENP)	Examinatrice
Mme L. DJABRI ADOUR	MC (UMMTO)	Examinatrice
Mme O. HAOUCHINE	CC (ENP)	Examinatrice

ملخص

اهداف من هذه ادرسة هو تحسين امكانيات امتزاز فحم المنشط اتخلص من المبيدات هذه الطريقة تسمى كهروتنشيطية التي تعتمد على تطبيق الطاقة الكهروكيميائية و الامتزاز عاى الفحم المنشط. من بين العوامل المؤثرة التي درسناها هي شدة التيار الكهروكيميائي المستعمل , التركيز الاولي المتربوزين و كتلة الفحم المنشط Hp الوسط كهروتنشيطي واخيرا مدة تخزين الفحم المنشط كهروتنشيطي. بفضل هذه للطريقة تمكنا من تحسين مدى الامتزاز الى 26 % اذا ما قارناها بالطريقة الكلاسيكية مع تطبيق شدة التيار تساوي -200 mV/Ecs

كلمات المفاتيح

الفحم المنشط, الامتزاز المبيدات, المتربوزين, التيار الكهروكيميائي, الالكتروتنشيط

Résumé :

Ce travail a pour objectif l'étude de la mise en œuvre d'une nouvelle technique d'amélioration des performances d'un charbon actif en grain, dans le but de l'élimination des pesticides présents dans les eaux issus de l'industrie de fabrication de ce dernier. Cette technique appelée communément « électroactivation », est basée sur deux procédés ; l'application d'un potentiel électrochimique sur un charbon actif en grain, et l'adsorption de la métribuzine sur ce charbon électroactivé.

L'influence de certains paramètres a été étudiée à savoir l'intensité du potentiel électrochimique appliqué, la concentration initiale en métribuzine, la teneur en CAG, le pH du milieu d'électroactivation ainsi que le temps de stockage du CAG électroactivé.

Grâce au phénomène d'électroactivation, nous avons pu améliorer les performances de la capacité d'adsorption d'environ 26 % par rapport au procédé classique et ce pour un potentiel électrochimique optimisé de -200mV/Ecs.

Mots clés : Charbon actif en grains, pesticide, métribuzine, adsorption, électroactivation, potentiel électrochimique.

Abstract:

This work aims at the study of the implementation of a new technique of improvement of the performances of an activated carbon in grain, with an aim of the elimination of the pesticides. This technique called commonly "electroactivation", is based on two processes; the application of an electrochemical potential on an activated carbon in grain, and the adsorption of the métribuzine on this électroactivé coal.

The influence of certain parameters was studied to know the intensity of the electrochemical potential applied the initial concentration in métribuzine, the content of CAG, the pH of the medium of electroactivation as well as the time of storage of the électroactivé CAG. Thanks to the phenomenon of electroactivation, we could improve the performances of the capacity of adsorption from approximately 25% compared to the traditional process and this for an electrochemical potential of -200mV/Ecs.

Key words: Activated carbon in grain, pesticide, métribuzine, adsorption, electroactivation, electrochemical potential.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Biotechnologies du département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je tiens particulièrement à remercier :

Mr H. LOUNICI maître de conférence pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire des Biotechnologies de l'Ecole Nationale Polytechnique, et de m'avoir dirigé, pour ses conseils, son aide et pour avoir été attentif tout au long de cette étude. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et gratitude.

Je tiens également à remercier vivement ma promotrice Mme O. KITOUS pour avoir accepté de me diriger qu'elle trouve ici toute ma reconnaissance.

J'adresse également mes remerciements au Pr. N. MAMERI pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Mes remerciements vont à : Mme N. ABDI, Mme L. DJABRI ADOUR et Mme O.HAOUCHINE qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je remercie très chaleureusement Melle Assira. CHEIKH pour l'aide inestimable qu'elle m'a apportée tout au long de cette étude, sans oublier Oumessaad ALI et Mr M.S.BENHABILES

Je remercie sincèrement mes amies Djamilia, Khadidja, ainsi que les ingénieurs de l'APPL, Anissa, Naima Saidi et Sayah, Souad, Assia, Meriem, Abedrahman et Chakir pour leurs aides et soutien.

Et enfin, mes plus vifs remerciements vont à tous les membres du Laboratoire des Biotechnologies et l'Environnement qu'avec beaucoup de gentillesse ont su m'apporter beaucoup d'aide.

Hanane. HAMADOU

Dédicace

POUR MON PERE

POUR MA MERE

POUR MES DEUX SOEURS DOHA ET AMINA

POUR MON FERRE HICHEM

POUR TOUTE PERSONNE QUI M'EST CHERE

Liste d'abréviations

°C: Degré Celsius

µg/l: microgramme par litre

Å: Angstrom

C : Concentration finale en (mg/l)

C₀: Concentration initiale en (mg/l)

CAG: charbon actif en grains

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

COV: composé organique volatile

DES : Dose Sans Effet

DJA: Dose journalière Acceptable

DL: dose limite

DL 50: Dose Létale 50

Ecs : Electrode calorimètre saturée

EPA: Environmental Protection Agency

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

Kcal: kilo calories

Kj: kilo joule,

LMR: Limite maximale de Résidus

M : Masse adsorbées (mg).

m²: mètre au carré

m³: mètre cube

Met : metribuzine

Mg/kg : milligramme ou en gramme par kilogramme

mm: millimètre

OMS: organisation mondiale de la santé

P.c.: poids corporals

p.p.m: particules par million

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m : capacité d'adsorption ultime (mg/g).

T : Température

U.V: ultra violet

V : Volume de solution (L)

Liste des figures

Figure IV: Les étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.

Figure V.1 : Schéma de la cellule d'électroactivation.

Figure V.2 : Courbe d'étalonnage de la métribuzine.

Figure VI.1:Influence du potentiel d'électroactivation sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine (Met)

Figure VI.2 : Influence du potentiel d'activation sur la capacité d'adsorption.

Figure VI.3: Amélioration de la capacité d'adsorption de la métribuzine sur CAG.

Figure VI.4 : Influence du temps d'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine

Figure VI.5 : Influence du temps d'électroactivation sur la capacité d'adsorption du charbon électroactivé pour un temps de dégradation de 30min.

Figure VI. 6.a : Influence de la concentration du charbon sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur un CAG non électroactivé.

Figure VI.6.b : Influence de la concentration du charbon sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur un CAG électroactivé.

Figure 7.a : Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur un charbon électroactivé à une masse de CAG= 3 g/500 ml

Figure 7.b : Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur un charbon électroactivé à une masse de CAG= 5 g/500 ml

Figure 7.c : Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur un charbon électroactivé à une masse de CAG= 10 g/500 ml

Figure VI.8.a : Evolution de la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur un CAG électroactivé en fonction de la teneur en métribuzine.

Figure VI.8.b : Evolution du rapport C/C_0 en fonction du temps

Figure VI.9.a : Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la Met à une teneur de Met 400mg/l.

Figure VI.9.b: Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la Met à une teneur de Met 300mg/l

Figure VI.9.d : Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la Met à une teneur de Met 100mg/l

Figure VI.9.c : Influence de l'électro-activation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la Met à une teneur de Met 150mg/l.

Figure VI.10.a : Influence de la teneur en Na_2SO_4 sur la cinétique d'adsorption de la metribuzine 100mg/l.

Figure VI.10.b.1 : Influence de la teneur en KCl sur la cinétique d'adsorption de la Met.

Figure VI.10.b.2 : Amélioration de capacité d'adsorption en fonction des teneurs en KCl

Figure VI.10.c .1: Influence de la teneur en NaCl sur la cinétique d'adsorption de la Met.

Figure VI.10.c.2 Amélioration de la capacité d'adsorption de la Met. Pour un temps de traitement 20 min

Figure VI .10.d: Amélioration de la capacité d'adsorption de la Met. Pour un temps de traitement 20 min

Figure VI.11 : Influence de la teneur en CaCO_3 sur l'adsorption de la Met sur le CAG.

Figure VI.12: Influence du pH du milieu d'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de Met sur un charbon électroactivé.

Figure VI.13: Influence du pH du milieu d'électroactivation du CAG sur la capacité d'adsorption de Met sur un charbon électroactivé pour un temps d'adsorption de 30 min.

Figure VI.14: Influence du pH du milieu d'électroactivation sur la capacité d'adsorption du charbon électroactivé pour un temps d'adsorption de 30 min.

Figure VI. 15 : Influence de la durée de stockage du CAG électroactivé sur la cinétique d'élimination de la métribuzine

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Persistance de certains pesticides dans le sol.

Tableau I.2 : Persistance de certains pesticides des eaux de rivières.

Tableau II.1: les micro-organismes dégradant les différentes classes de pesticides

Tableau III.1 : Caractéristiques de quelques charbons actifs.

Tableau IV.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique

Tableau V. 2: Solubilité de la métribuzine dans quelques solvants

Tableau V.3 : Caractéristiques physico-chimiques de charbon actif en grain utilisé.

Tableau V.4 : Matériels utilisés.

Sommaire

Introduction	1
--------------------	---

Chapitre I : Les Pesticides

I.1. Définition	3
I.2. Classification des pesticides	3
I.2.1. Les insecticides	4
I.2.2. Les herbicides	4
I.2.3. Les fongicides	4
I.3. Modes de pollution des eaux par les résidus de pesticides	4
I.3.a. Pollution ponctuelles	4
Pollutions accidentelles	4
Pollutions chroniques	5
I.3.b. Pollutions diffuses	5
Pollution par voie atmosphérique	5
Pollution par ruissellement	5
Pollution par infiltration	5
I.4. Dangers des pesticides	6
I.4.1. Effets indésirables sur l'homme	6
I.4.2. Toxicité des pesticides	7
I.4.3. Persistance des pesticides	9
I.5. La métribuzine	10
I.5.1. Structure chimique de la métribuzine	10
I.5.2. Propriété de la métribuzine	11
I.5.3. effet de la métribuzine sur la santé	13

Chapitre II. Techniques de traitement des pesticides dans l'eau

II.1. Oxydation	15
II.2. Rétention	15
II.3. La photolyse par U.V	17
II.4. Adsorption sur le charbon	18
II.5. Dégradation microbienne	20

Chapitre III : L'adsorbant : Le charbon actif

III.1. Définition.....	22
III.2. Fabrication du charbon actif.....	22
III.2.1. La carbonisation.....	23
III.2.2. L'activation du charbon.....	23
III.2.2.1. L'activation physique.....	23
III.2.2.2. L'activation chimique.....	24
III.3. Les caractéristiques du charbon actif.....	24
III.3.1. Structure.....	24
III.3.2. Porosité.....	25
III.3.2.1. Les macropores.....	25
III.3.2.2. Les mésopores.....	25
III.3.2.3. Les micropores.....	25
III.4. Différents types de charbon actif.....	26
III.5. Régénération.....	27
III.5.1. Régénération thermique des charbons actifs.....	27
III.5.2. Régénération à la vapeur d'eau.....	28
III.5.3. Régénération par effet joule.....	28
III.5.4. Régénération à pression réduite.....	29
III.5.5. Régénération par infrarouge.....	29

Chapitre IV : L'adsorption

IV.1. Définition.....	30
IV.2. Types d'adsorption.....	30
IV.2.1. Adsorption physique ou physisorption.....	30
IV.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	31
IV.3. Les facteurs qui influent sur l'adsorption.....	31
IV.3.1. Nature et caractéristique de l'adsorbât.....	31
IV.3.2. Nature du solvant.....	32
IV.3.3. Les facteurs physiques.....	32
IV.3.4. Les caractéristiques hydrodynamique de l'échange.....	33
IV.3.5. Nature et caractéristique de l'adsorbant.....	33
IV.4. Equilibre d'adsorption.....	33
IV.4.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	34
IV.4.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich.....	35
IV.4.3. Isotherme d'adsorption de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	35

IV.5. Mécanisme d'adsorption.....	36
-----------------------------------	----

Chapitre V : Protocole expérimental

V.1. Caractéristique des produits utilisés	41
V.1.1. Propriétés physico-chimiques de l'adsorbât	41
V.1.2. Propriétés physico-chimiques de l'adsorbant : le CAG.....	42
V.2. Montage expérimental d'électroactivation de charbon actif en grains	45
V.2.1. Méthodologie de travail.....	47
V.3. Montage expérimental pour l'étude de la cinétique d'adsorption	48
V.4. Méthode d'analyse de la métribuzine	48
V.5. Détermination de la courbe d'étalonnage	49

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI.1. Etude de l'influence du potentiel électrique.....	51
VI.2. Etude de l'influence du temps d'électroactivation	57
VI.3. Etude de l'influence de la teneur en charbon électroactivé	59
VI.3.a. Influence de la teneur en CAG en absence d'une électroactivation	59
VI.3.b. Influence de la teneur en CAG électroactivé.....	61
VI.4. Etude de l'influence de la charge en métribuzine	63
VI.5. Etude de l'influence de la salinité sur le phénomène d'électroactivation	67
VI.5.1. Influence du Na_2SO_4	68
VI.5.2. Influence du KCl	67
VI.5.3. Influence du NaCl	70
VI.5.4. Influence du CaCO_3	72
VI.6. Influence du pH du milieu d'activation	74
VI.7. Influence du temps de stockage.....	78
Conclusion	81
Références bibliographiques.....	84
Annexe	

INTRODUCTION

Introduction

De toutes les substances nécessaires à la vie telle que nous la connaissons sur terre, l'eau est de loin la plus importante, la plus admirable et l'homme en a besoin, non seulement, à titre de boisson vitale, mais aussi source d'énergie, moyen de transport et d'irrigation.

De tout les temps, l'eau a été utilisée par l'homme. Les villes et les industries s'approvisionnent et rejettent leurs déchets dans les mêmes cours d'eau, ce qui par conséquent a donné naissance à sa pollution.

On note ces dernières années une augmentation constante de la pollution des eaux, surtout celle causée par les pesticides, engendrant par conséquent, chez l'homme, des maladies souvent cancérigènes.

Pour pallier ce problème, différents procédés ont été utilisés, telles que l'oxydation, la photolyse par les rayons ultraviolets, l'adsorption sur divers supports ainsi que la dégradation microbienne.

Par ailleurs, le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation qu'elle apporte, ont amené les industriels et les chercheurs, à préconiser dans beaucoup de cas, l'utilisation des procédés électrolytiques pour le traitement des eaux. En effet, l'utilisation d'une énergie électrique dans ces procédés permet de traiter une eau sans être obligé de l'enrichir en d'autres éléments chimiques indésirables.

Notre travail consiste à la mise en œuvre d'une nouvelle technique d'amélioration des performances de la cinétique et l'efficacité d'adsorption sur un charbon actif en grains, pour éliminer des pesticides présents dans des eaux synthétiques: ce qu'on appelle l'électroactivation. Cette dernière est basée sur deux procédés : l'application d'un potentiel électrochimique sur un CAG, et l'adsorption de la métribuzine, sur le charbon électroactivé.

Les essais d'adsorption sur le charbon ainsi électroactivé ont été réalisées avec une molécule témoin qui est la métribuzine, molécule très récalcitrante et difficiles à éliminer.

Nous consacrons les deux premiers chapitres de notre étude à un rappel détaillé sur les pesticides : leurs origines, la nécessité de leur emploi et les conséquence de leur utilisation excessive sur l'homme ainsi que les différentes techniques élaborés pour l'élimination des pesticides présents dans les eaux de surface.

Dans le chapitre suivant, nous présentons un rappel détaillé sur les charbons actifs : leurs méthodes de fabrication, leurs principales caractéristiques ainsi que les différentes méthodes de régénération des adsorbants, en particulier le CAG.

Au cours du dernier chapitre, seront présentés le phénomène et les types d'adsorption et les facteurs qui influent sur cette dernière, sans oublier de mettre l'accent sur le procédé d'électroactivation.

La première partie expérimentale consiste en la détermination des caractéristiques physico-chimiques du couple adsorbât – adsorbant.

En seconde partie, nous étudierons, sur une eau chargée en pesticides, l'influence du potentiel électrochimique sur l'efficacité d'adsorption.

Enfin nous étudierons en présence du potentiel choisi précédemment l'influence de certains paramètres comme la concentration initiale de la métribuzine, la teneur en CAG mise en jeu, la présence de la salinité dans le milieu d'électroactivation.

CHAPITRE I: LES PESTICIDES

Les Pesticides

Les pesticides sont devenus le « mal nécessaire » de notre époque, l'agriculture moderne ne peut plus s'en passer, leur utilisation à grande échelle et parfois abusive, a engendré une pollution inquiétante de l'environnement, leur toxicité peut s'exercer sur les organismes ciblés (insectes, mauvaises herbes.....) mais aussi sur des organismes non ciblés (mammifères, poissons). (**Boussahel, 2001**).

I.1 Définition

Le terme "pesticide" a pour origine le mot anglais "pest" qui désigne tout animal ou plante (virus, bactérie, champignon, mollusque, insecte, rongeur...) susceptible d'être nuisible à l'homme et son environnement. (**Derrache, 1986**).

Les pesticides sont des produits phytosanitaires, naturels ou synthétiques, destinés à la lutte antiparasitaire visant des organismes animaux et végétaux. Ils sont utilisés dans divers domaines: agriculture, santé, l'hygiène et la sylviculture (**Tomlin, 1997**).

Nous pouvons également définir un produit phytosanitaire, à l'exclusion des produits pharmaceutiques et vétérinaires comme étant une substance capable d'éliminer les êtres vivants, animaux ou végétaux, qui sont nuisibles à l'homme de manière directe ou indirecte (**Encyclopedia Universalis, 1999**)

La FAO (Food and Agriculture Organisation) définit le pesticide comme toute substance ou tout mélange de substances destinés à prévenir, détruire ou combattre tout élément nuisible y compris tout vecteur de maladie humaine ou animale, mettant en péril ou perturbant la production, le stockage, le transport ou la commercialisation d'aliments pour animaux pour lutter contre les insectes, arachnides ou autres nuisibles présents dans leur organisme ou leur corps (**OMS ,1994**).

I.2. Classification des pesticides :

Il existe de nombreuses classifications des pesticides. Ils peuvent être classés selon leur cible et leur mode d'action, et aussi selon la nature chimique (inorganique ou minéraux, naturels (végétaux) et organiques de synthèse). Cependant nous rapporterons la classification la plus citée par la littérature.

Les pesticides sont regroupés par trois grandes familles importantes selon leur cible:

- ▶ Les insecticides destinés à éliminer les insectes nuisibles,
- ▶ Les fongicides, actifs sur les champignons,

- ▶ Les herbicides qui ciblent les herbes indésirables pour les cultures (**Brun et al, 2003**).

I.2.1. Les insecticides :

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

- ▶ Insecticides organochlorés,
- ▶ Insecticides organophosphorés,
- ▶ Les carbamates,
- ▶ Pyrèthre et pyrèthrinoides. **Brun et al, 2003**).

I.2.2. Les herbicides : Sont représentés par 3 grandes familles à savoir:

- ▶ Les triazines
- ▶ Les amides
- ▶ Les uréthanes. (**Perrin et Schar, 1995**)

I.2.3. Les fongicides :

Parmi les plus anciens connus sont des sels cupriques, le soufre et certains de ses dérivés minéraux. (**Perrin et Schar, 1995**)

I.2. Modes de pollution des eaux par pesticides:

En général, les résidus de pesticides sont présents dans l'eau, de deux manières différentes : ponctuelle ou diffuse.

I.2. 1. Pollutions ponctuelles

a- Pollutions accidentelles :

Ce type de pollutions est dû en général :

- ▶ A la difficulté de manipulation des produits et du matériel avant et après le traitement ;
- ▶ A la maîtrise insuffisante voire inexistante de la gestion des emballages;
- ▶ Aux négligences liées à une méconnaissance des risques.

b- Pollutions chroniques :

Certaines pratiques répétées sont à l'origine de contaminations ponctuelles chroniques, comme la vidange des fonds de cuves dans la cour de la ferme, l'enfouissement ou l'incinération des emballages en un même lieu.

I.2.2. Pollutions diffuses

Ce type de pollutions lié aux traitements en plein champs peuvent se produire selon trois modes : par voie atmosphérique, par ruissellement, ou encore par infiltration.

a- Pollution par voie atmosphérique :

En règle générale, le traitement par les pesticides est effectué en plein air. Une fraction des quantités épandues peut alors manquer sa cible et être entraînée hors champ par voie aérienne.

Certains pesticides ont une volatilité relativement élevée, causant leur évaporation plus ou moins rapide après leur application, et se trouvent dispersés dans l'atmosphère. Par conséquent, les pesticides se retrouvent dans des régions très éloignées du lieu d'application. (**Poissant et Kopivnjak, 1996**).

b- Pollution par ruissellement : (AFEE, 1980).

Contrairement au mode de diffusion précédent, le ruissellement constitue un mode de pollution direct des eaux de surfaces par les pesticides.

Le ruissellement entraîne les produits phytosanitaires essentiellement sous trois formes :

- ▶ par dissolution,
- ▶ sous forme d'émulsion,
- ▶ adsorbés sur des particules du sol qui constituent dans l'eau des matières en suspension.

c- Pollution par infiltration :

Le mécanisme élémentaire mis en jeu au cours de la diffusion par infiltration est celui de la pénétration, dans le sol, de substances entraînées par l'eau. En profondeur, les phénomènes de dégradation (biologique notamment) deviennent souvent faibles et le délai de transfert à travers la zone non saturée est alors un facteur principal de retard de contamination de l'eau souterraine. (**Van Derverf, 1997**).

I.3. Dangers des pesticides :

I.3.1. Effets sur l'homme :

Le danger des pesticides vient de par leur vocation même : ce sont des molécules synthétisées pour altérer les fonctions indispensables des organismes vivants. Malgré leur " spécificité " (herbicides, insecticides...), ils sont susceptibles d'être toxiques vis-à-vis d'organismes non ciblés (**Van derverf,1997**).

Les eaux brutes utilisées dans de nombreuses unités de distribution d'eau potable présentent des traces fréquentes de contamination par les produits phytosanitaires et leurs métabolites.

Le transfert des pesticides vers les eaux dépend :

- ▶ des saisons et des modalités d'utilisation,
- ▶ de leur solubilité dans l'eau,
- ▶ de leur dégradabilité,
- ▶ des conditions climatiques,
- ▶ et des caractéristiques des sols.

En raison de la toxicité élevée des pesticides, il est indispensable que tout traitement phytosanitaire soit au préalable soigneusement étudié.

L'homme et les animaux, en général, absorbent les pesticides et leurs sous produits via la nourriture, l'eau d'alimentation, l'air respiré ou à travers leur peau. Les produits de dégradation des pesticides peuvent être aussi toxiques.

En **2003**, **Brun et al** ont mis en évidence la bioaccumulation de ces produits dans les chaînes alimentaires. Une petite concentration dans l'eau peut aussi conduire à une forte concentration dans les tissus graisseux des carnivores et donc des consommateurs en général.

Chaque année, il est estimé que 3 millions d'empoisonnement ont lieu. Les agriculteurs et les ouvriers qui préparent les mélanges et réalisent les traitements risquent, plus que le reste de la population, d'être atteints par contact de la peau ou par inhalation. (**Brun et al, 2003**)

L'efficacité de l'action toxique d'un produit, tout comme sa capacité à atteindre un certain stade de l'organisme cible, sont largement fonction de sa **persistance** dans le milieu, et donc des processus et de la vitesse de sa dégradation. La vie animale toute entière se trouve ainsi menacée. (**Brun et al, 2003**).

Les produits de consommation tels que les fruits et les légumes représentent plus de 90% des risques d'adsorption des pesticides. Dans l'environnement, des concentrations anormales de pesticides ou de produits apparentés sont observées dans les ressources en eau. Certains pesticides peuvent s'accumuler dans les tissus des organismes aquatiques. Une eau extrêmement polluée par des pesticides peut être responsable de la stérilisation des cours d'eau (baisse du taux d'éclosion des oeufs) et de la disparition des poissons. (Brun et al, 2003).

I.3.2. Toxicité des pesticides :

Il n'est généralement pas possible de faire en sorte que l'action des pesticides utilisés se limite aux seuls objectifs de lutte, par suite de la complexité du milieu naturel et des multiples interactions entre les organismes nuisibles visés, l'écosystème dans lequel ils évoluent. Il a été constaté depuis longtemps, par exemple, l'emploi excessif des insecticides est susceptible d'entraîner des effets secondaires néfastes sur l'environnement (Brun et al, 2003).

Nous pouvons distinguer deux formes de toxicité : toxicité à court terme et toxicité à long terme. Dans le premier cas les effets sont immédiats :

- ▶ Mort pour des doses dites létales (toxicité aiguë).
- ▶ Troubles, maladies, lésions pour des doses sublétales (toxicité subaiguë).

Dans le deuxième cas, les effets sont moins évidents d'autant plus qu'il est difficile d'effectuer des études sur les êtres humains. Pour les animaux, par contre, de nombreux pesticides sont mis en cause pour leurs effets cancérogènes, tératogènes et mutagènes.

Les paramètres essentiels dont nous devons tenir compte, concernant la toxicité d'un pesticide sont :

a- Limite maximale de Résidus (LMR) :

Concentration en résidus la plus élevée légalement acceptable pour que les denrées restent commercialisables. Elle s'exprime en mg/kg (ou en p.p.m).

Il existe pour chaque produit des LMR nationale et des LMR internationale qui sont utilisées lors des échanges internationaux de denrées.

b- Dose Létale 50 (DL 50):

Dose d'une substance provoquant la mort de 50% d'un lot d'animaux cobayes. Elle s'exprime en milligramme ou en gramme par kilogramme (mg/kg ou en g/kg) de poids vif de l'animal.

c- Dose journalière Acceptable (DJA) :

Quantité de produit pouvant être quotidiennement adsorbée au cours d'une vie d'homme sans manifestation d'effets secondaires. (En mg/kg de poids corporel).

d- Dose Sans Effet (DES) :

Dose la plus élevée d'un produit qui ne provoque aucun effet décelable chez les animaux à expérimentation. Elle s'exprime en mg/kg (**OMS, 1991**).

Etant donné le rôle important que peuvent jouer les pesticides dans l'augmentation du rendement agricole et l'effet qu'ils peuvent causer lorsqu'ils sont en surdose, une dose journalière admissible leur a été fixée, elle permet d'évaluer la quantité maximale de résidu de pesticide que peut absorber un être humain et cela que ce soit dans les aliments ou dans l'eau potable. Les DJA sont fixées par des Normes OMS/FAO.

Pour chaque pesticide une DJA est fixée selon les connaissances toxicologiques disponibles.

Les DJA sont régulièrement révisées selon l'évolution des connaissances relatives à la toxicité des différents pesticides.

Pour les eaux destinées à la consommation humaine. Les normes européennes prescrivent une LMR de pesticide.

- ▶ de 0.1 µg/l pour chaque substance à l'exception des substances suivantes : de l'Aldrine, de la dieldrine, de heptachlore et de l'époxyde d'heptachlore qui est de 0.03 µg/l
- ▶ de 0.5 µg/l pour le total des pesticides mesurés. (**Jacquin et Bittiner, 1998**).

I.3.3 Persistance des pesticides :

Il a été constaté depuis quelques décennies que certains pesticides très employés – en particulier la plupart des insecticides organochlorés présentent une remarquable stabilité dans le temps. Leur composition chimique reste inchangée. Ils peuvent être stockés, à des doses sublétales, par les organismes vivants, et sont ainsi susceptibles d'être progressivement accumulés et concentrés tout au long des chaînes alimentaires (**Brun et al, 2003**).

La persistance d'un pesticide dans l'environnement après son application au cours d'un traitement dépend de sa nature chimique : Les pesticides organochlorés sont connus pour être très persistants. La vitesse de disparition, ou le degré de persistance d'un produit phytosanitaire, dépend d'un certain nombre de facteurs qui peuvent être :

- **Mécaniques** (pluie, vent) ou physiques (tension de vapeur, solubilité dans l'eau ou les lipides, phénomènes d'adsorption...);
 - **Chimiques** (hydrolyse, oxydation, réduction, irradiation solaire...);
 - **Biologiques** (action des micro-organismes dans le sol, réactions enzymatiques dans les végétaux dans le cas des produits endotherapies...).
- (AFEE, 1980).

La disparition des pesticides de leur domaine d'application initial s'explique par deux phénomènes :

a- Dégradation des pesticides :

La voie microbienne est la plus courante. La courbe de disparition de nombreux pesticides est souvent du premier ordre, ce qui signifie que le taux initial de disparition tend à diminuer avec le temps.

b- Adsorption par le sol :

Des pesticides fraîchement appliqués, pour la première fois, peuvent ne pas être fortement absorbés par le sol. Par conséquent, il y a un plus grand risque de perte par lixiviation ou par ruissellement. L'adsorption de ces composés augmente de façon assez significative avec le temps, surtout pour certains types de composés tels que les herbicides triaziniques, qui se « lient » au sol (**OMS, 1991**).

Ainsi, tout traitement phytosanitaire doit respecter deux impératifs parfaitement contradictoires :

- ▶ d'une part, une notable **persistance de l'action du pesticide** utilisé est nécessaire pour obtenir un contrôle efficace et durable de l'organisme nuisible visé;

- ▶ il est d'autre part, tout aussi indispensable, pour éviter les risques d'effets cumulatifs évoqués plus haut, que ce produit perde rapidement la plus grande partie de sa toxicité (Brun *et al*, 2003).

Le tableau suivant nous montre la persistance de quelques insecticides et herbicides dans le sol, quand à la persistance dans les eaux de rivières. (Voir Annexe).

Tableau I.1 : Persistance de certains pesticides dans le sol. (AFEE, 1980)

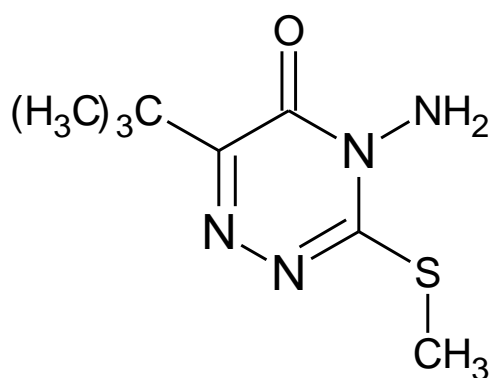
Insecticides	Durée dans le sol	Herbicides	Durée dans le sol
DDT	4 à 30 ans	Polorant	1 à 2 ans
Dialdrine	5 à 25 ans	Limuron	8 à 14 mois
Lindane	3 à 10 ans	Atrazine	10 à 12 mois
Heptachlore	3 à 5 ans	Almazine	10 à 12 mois
Aldrine	2 à 3 ans	Fenuron	8 à 10 mois
Endosulfan	2 mois à 2 ans	Molinuron	3 à 10 mois
Parbaryl	4 à 6 mois	Diclobenit	6 mois
Parathion	3 à 6 mois		
Texaphene	2 mois		
Malathion	1 à 2 semaines		

I.4. La Métribuzine :

I.4.1 Structure chimique:

La métribuzine ($C_8H_{14}N_4OS$) est un herbicide de la famille des triazines, employé pour lutter contre les mauvaises herbes qui parasitent diverses cultures agricoles.

Cette substance est la matière active de l'herbicide SENCOR®, elle représente 70% du poids total du produit commercial et se présente sous forme d'un solide cristallin blanc avec une légère odeur de soufre. Son nom chimique selon l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) est 4-Amino-6-tert-butyl-3-méthylthio-5-one-1,2,4-triazine, sa formule est : (Bayer© AG, 2000)



I.4.2 Propriétés de la métribuzine:

La métribuzine est absorbée par les racines et circule à travers la plante dans le courant de sève. C'est un herbicide polyvalent qui détruit les mauvaises herbes annuelles, son spectre d'activité est très large sur les graminées et les dicotylédones et aussi certaines vivaces. Ce groupe de pesticide agit essentiellement en bloquant la photosynthèse

Cette matière active est homologuée pour utilisation sur certains végétaux (luzerne, asperge, orge, carotte, pois chiche, féverole, maïs de grande culture, lentille, pois, pomme de terre, soja, tomate et blé), et sur les arbres fruitiers (tel que : pommier, abricotier, cerisier, pêcher, poirier et prunier). (**Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire, 2005**).

Dans le sol, les fractions de matières organiques et d'argile sont les constituants principaux qui affectent le comportement d'adsorption-désorption des pesticides (**Chiou, 1987**). La métribuzine est adsorbée modérément sur les sols à fortes teneurs en argile ou en matières organiques; le degré d'adsorption diminue avec l'augmentation du pH. (**Weed Science Society of America, 1983**). Le taux de dégradation de la métribuzine peut être lixivié par le sol et atteindre les sols arénacés. (**Henriksena et al, 2002**).

En **1989**, **Hallberg** a fourni un résumé de plusieurs rapports de détection de la métribuzine dans les eaux souterraines, les rapports suggèrent que la lixiviation du produit pour abaisser des profils de sol est le facteur principal responsable de la perte dans son activité (**Majumdar et Singh, 2006**).

Le degré de lixiviation de la métribuzine dans la nappe phréatique est fonction inverse de la teneur du sol en matières organiques. Sa demi-vie dans les sols varie de 2,5 à quatre mois (**Sharom, 1976**) et, dans les eaux stagnantes, elle est d'environ sept jours.

(**The Royal Society of Chemistry, 1988**).

I.4.3 Effet de la Métribuzine sur la santé:

Malgré ses nombreux avantages, la métribuzine est classée dans la catégorie des herbicides lesquels, par inhalation ou pénétration cutanée, peuvent entraîner des risques de gravité limitée, elle est nocive en cas d'ingestion. Ses premiers effets sur l'être humain après son inhalation sont la somnolence, l'affaiblissement et des maux de tête (**document interne Bayer, 2000**).

La métribuzine ne s'est pas avérée mutagène dans plusieurs essais bactériens ou dans des essais sur la mutation microbienne ponctuelle. Les résultats d'un essai de mortalité dominante chez la souris ont été négatifs. La métribuzine n'a induit aucune anomalie chromosomique dans la spermatogonie du hamster. (**U.S.Environmental Protection Agency, 1987**).

L'évaporation à 20°C est négligeable; une concentration dangereuse de particules en suspension dans l'air peut cependant être atteinte rapidement. La substance se décompose lors d'incendie, produisant de fumées toxiques (oxydes d'azote et oxydes de soufre). L'inhalation de cette substance peut causer une dépression du système nerveux central. (**Direction des opérations, 2005**)

Des rapports indiquent que des rats ayant reçu par sonde gastrique 100 ou 200 mg/kg p.c. de métribuzine marquée radioactivement, en ont éliminé environ 80 % la première journée suivant l'administration et 95 % après la deuxième journée. Des quantités pratiquement égales ont été trouvées dans l'urine et les fèces. Le principal métabolite urinaire était le mercapturate de désaminométribuzine, qui comptait de 16 à 21 % de la radioactivité recouvrée. (**Bleeke et al, 1985**)

Les métabolites identifiés dans les tissus sont le métabolite désaminé, le métabolite dicéto et le métabolite dicéto désaminé; le métabolite dicéto est de 2 à 3 fois plus toxique pour les rats que le composé mère, alors que les métabolites désaminé et dicéto désaminé ont une toxicité équivalente. (**Ministère de la Santé nationale et du Bien être sociale, 1975**).

En **1981 Hayes et al**, ont mené une étude échelonnée sur deux années et portant sur l'effet cancérigène de cette substance chez des souris albinos CD-1, des animaux (50 par sexe et par dose) ont reçu des aliments renfermant 200, 800 ou 3 200 ppm. Cependant les résultats d'une telle étude n'ont décelé aucune hausse significative d'un type spécifique de tumeurs à aucune des doses.

L'Environmental Protection Agency (EPA) a procédé à une réévaluation de la métribuzine et a conclu, en se basant sur les évaluations des risques sanitaires et

environnementaux, qu'elle était admissible à un renouvellement de son homologation à la condition que certaines mesures d'atténuation soient mise en place. (**Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire, 2005**).

CHAPITRE II: TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES PESTICIDES

Techniques de traitement des pesticides dans l'eau

Parmi les différents procédés de traitement seuls l'oxydation, l'adsorption et la rétention constituent les méthodes les plus efficaces de traitement des pesticides ainsi que le traitement biologique.

II. 1. Oxydation :

L'oxydation à l'ozone est actuellement efficace pour traiter les pesticides. Son efficacité est variable suivant la famille de pesticides considérés : très efficace sur les organophosphorés, efficace mais lente sur les triazines et peu efficace sur les organochlorés ou les acétamides.

Le couplage avec le peroxyde d'hydrogène facilite l'oxydation. Mais les réactions d'ozonation entraînent la formation de sous produits d'oxydation qui sont considérés, comme de pesticides, et à ce titre devront respecter les normes de $0.5 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour la totalité des substances recherchées. Par conséquent, un traitement des pesticides par ozonation n'est pas envisageable. (**Detoc, 1998**).

En 1997, **Young Ku** étudia la décomposition de diazinon dans une solution aqueuse par ozonation, il constata que la vitesse d'hydrolyse de diazinon augmente pour des solutions de faibles valeurs de pH, et il arriva à abattre la concentration de diazinon à 95% de sa concentration initiale à pH=9.

II. 2. Rétention :

C'est une technique qui utilise les membranes permettant de retenir efficacement les pesticides et leurs sous-produits contenus dans les eaux. L'élimination des pesticides dépend de la nature de la membrane, de la solubilité des substances, de leurs interactions avec les membranes (mécanisme de répulsion électrostatique), de leur taille (poids et diamètre moléculaires) et de leur structure moléculaire. (**Detoc, 1998**).

La nature du matériau de la membrane (polyamide, amine, acétate de cellulose) influence le mécanisme de rétention. La rétention d'une molécule donnée (poids moléculaire, diamètre moléculaire) correspond à la fraction des pores dont le diamètre est plus petit que la molécule à éliminer. Les taux de rétention varient pour certains pesticides entre 70 et 95%.

La rétention d'une molécule est fonction de plusieurs paramètres : sa taille, sa masse molaire, sa structure Le diuron et l'isoproturon, par exemple, sont des grosses

molécules, de masses élevées et de structures quasiment linéaires (faible encombrement stérique), elles sont donc moins bien retenues et ce quelles que soient les membranes utilisées.

Pour exemple la nanofiltration, le principe de cette technique est de concentrer des solutions macromoléculaires en ne laissant passer au travers de la membrane que le solvant et les solutés de faibles masses moléculaires. Les nanofiltres n'éliminent pas complètement les pesticides. La performance de la nanofiltration dépend de plusieurs facteurs et imposerait l'étude de toutes les familles de pesticides sur les différents types de membranes. Par sécurité et pour garantir en tout temps la norme de $0,1 \mu\text{g. l}^{-1}$ pour toutes molécules phytosanitaires, un traitement supplémentaire (la filtration sur CAG) est préconisé.

L'un des avantages de la nanofiltration sera alors de diminuer de 20 fois la fréquence de régénération des CAG (baisse le coût de la maintenance). (**Brun et al, 2003**).

Van der Bruggen et al en 1998, ont étudié l'élimination de 4 pesticides à savoir : atrazine, diuron, simazine et isoproturon sur 4 membranes de nanofiltration NF-70, NF-40, UTC 20 et NT 7450, ils ont trouvé que NF 70 est la meilleure membrane, où la concentration des pesticides est maximale; ceci est liée aux propriétés structurales des molécules : la taille de la molécule, le poids moléculaire et moment dipolaire.

En outre, une comparaison avec des conservations d'une série de saccharides confirme le résultat précédent : un moment dipolaire plus élevé a comme conséquence une conservation inférieure.

II. 3. La photolyse par U.V :

C'est une technique trop sélective, elle s'effectue dans une chambre de contact cylindrique équipée d'une lampe U.V. Elle ne s'applique que pour la dégradation de certains pesticides et des eaux peu turbides très faiblement contaminées et qui ont subi des traitements préliminaires, car pour avoir des rendements d'élimination importants, elle demande une forte consommation d'énergie. De plus il y a risque de formation de sous-produits plus toxiques que le pesticide lui même. (**Bourgine et al, 1997**).

En **2003**, **Djerroud** a étudié l'élimination de la métribuzine par le procédé d'oxydation avancée UV/H₂O₂, qui fait intervenir l'action de la lumière pour photolyser l'eau oxygénée pour générer des radicaux hydroxyles, une étape décisive pour amorcer un enchaînement de réactions aboutissant à une minéralisation (complète ou partielle) de la métribuzine. Pour des concentrations élevées en

métribuzine, elle a obtenu des taux d'abattement très intéressants atteignant les 98 % après 120 minutes d'irradiation.

La dégradation photocatalytique de formetarrate (FMI) a été étudiée par **Marinas et al** en **2001** en utilisant Ti_2O comme catalyseur. La minéralisation de 20 ppm par min de formetarrate pur s'est produite dans un délai de 125 min du rayonnement UV et a mené à un plus grand pourcentage d'ammonium que de nitrate.

Raschke et al 1997 ont étudié la dégradation photochimique de la métribuzine dans une solution oxygénée aqueuse et la formation de ses métabolites connus desaminométribuzine (DA), diketométribuzine (DK) et désaminodiketométribuzine (DADK) et d'autres métabolites inconnus résultant de la dégradation de la chaîne latérale y compris 6 azauracile, 6 azathymine et 4 dérivés d'aminosubstitués en outre, quelques composés ioniques inorganiques et organiques ont été détectés comme les acides monocarboxyliques, dicarboxyliques et céto-carboxilique.(résultant de la dégradation de la chaîne latérale et fendage de l'anneau).

II. 4 Dégradation microbienne:

Un grand nombre de micro-organismes sont capables de métaboliser la matière organique ce qui va conduire à l'épuration des eaux chargées en matières biodégradables.

Le traitement des eaux usées, par voies biologiques est largement utilisé tant pour son aspect économique très avantageux que pour la simplicité de sa mise en œuvre et son efficacité. Cependant beaucoup de composés organiques ne sont pas immédiatement biodégradables et en particulier les pesticides synthétiques.

Cette dégradation se fait selon différentes manières: (**Lu Frank, 1992**)

- ❖ Soit par modification mineure d'une molécule telle la déshalogénéation.
- ❖ Soit par fragmentation dans laquelle on peut encore reconnaître la structure originale de la molécule dans les fragments
- ❖ Soit par une minéralisation complète d'un composé en dérivés inorganiques.

De nombreux composés contenant du chlore, du brome ou du fluor subissent plus rapidement une déshalogénéation dans des conditions aérobies qu'anaérobies. Néanmoins, en présence d'oxygène, la structure d'un pesticide est plus facilement dégradée dès la fin de la déshalogénéation. (**Lu. Fran, 1992**)

De nombreux chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des souches responsables de la dégradation des pesticides dans le sol: **JANSSON et FHREUS (Dommergues et al, 1970)** qui ont obtenu des souches bactériennes en utilisant l'aldrine comme seule source de carbone.

La dégradation microbienne est la principale voie d'élimination de la métribuzine du sol. Les microorganismes du sol sont également impliqués dans la décomposition de la Metribuzine (**Pritchard, 1986**). D'après **Schilling et al, 2000**; la métribuzine a été dégradé dans le sol par la bactérie *Cumgnille aechinulata*, en donnant 02 principaux métabolites desaminométribuzine et desminodiktométribuzine, ces derniers ont été identifiés par spectrométrie de masse.

La métribuzine subit également séquentiel enzymatique, déamination pour déaminométribuzine et sulfoxydation pour déaminométribuzine sulfoxyde.

Les micro-organismes dégradant les classes des pesticides sont donnés dans le tableau suivant:

Tableau II.1: les micro-organismes dégradant les différentes classes de pesticides (**Serdar et al, 1989**).

Pesticides	Micro-organismes
Pentachlorophénol (PCP) Conservateur du bois, biocide agricole et industriel.	Arthrobacter, Mycobacterium. Flavobacterium, Pseudomonas Phanerochaete chrysoporium
S-Triazines Dérivé azotés heterocyclique, herbicide.	Rhodococcus, Klebsiella, Pseudomonas, Acinetobacter.
Carbamates Esters d'acide carbamique N-substitué (méthyle carbamates, Thiocarbamates, phényl Carbamate et dithiocarbamates). Organophosphorés Parathio, méthyle parathion, diazinon, fenitrothion, couphamos, Gliocladium virens malathion.	Pseudomonas, Achromobacter. Pseudomonas, Flavobacterium.

Cependant les rendements d'élimination par voie biologique sont souvent faibles du fait de la croissance trop lente de ces micro-organismes en culture et des voies de dégradation peu efficaces (**Chem et Mulchandani, 1999**).

II. 5. Adsorption sur le charbon :

Le principe de l'adsorption repose sur l'accumulation à la surface ou à l'intérieur du charbon des molécules contenues dans l'eau à traiter grâce à des interactions physiques et chimiques liées aux fonctions de surface du charbon.

L'efficacité de ces mécanismes dépendra donc du type de charbon utilisé et de la nature des pesticides à traiter. (**Detoc, 1998**)

Ces dernières années, le nombre d'études sur l'adsorption des pesticides sur des matériaux de carbone a augmenté (**Daneshaver et al, 2006**). **Pelkani et Snoeyink (2000)** ont rapportés l'adsorption de l'atrazine sur les fibres de charbon actif, **Yang et al (1997)** ont étudiés l'adsorption d'herbicide de phenoxyacid sur un charbon actif en grains, **Hu et al (1998)** ont examiné les caractéristiques adsorptives des pesticides aromatiques sur le charbon actif en poudre, **Ayranci et Hoda (2003)** ont étudié la cinétique d'adsorption de bentazone et propanil sur un charbon, **Gullon et Font (2001)**, ont étudié la comparaison de la capacité d'adsorption des charbons actif en grains et en fibres pour l'élimination des pesticides.

Ayranci et Hoda en **2005** notaient l'adsorption de l'ametryn, aldicarb, dinoseb et diuron en solution sur une surface spécifique élevée de tissu de carbone, le taux et l'ampleur d'adsorption pour les 04 pesticides est dinoseb > ametryn > diuron > aldicarb, ils ont trouvé que les isothermes d'adsorption sont de type langmuir et frendlich.

Ces mêmes chercheurs ont étudié en **2004**, l'adsorption d'un mélange équimolaire de pesticides à savoir métribuzine et bromacile sur un tissu de carbone, dans une cellule d'adsorption, cette dernière a été spécialement conçue pour effectuer l'études d'adsorption et faire simultanément les mesures de concentration in situ à l'aide d'un spectrophotométrie à absorption UV. Ils ont trouvé que l'ampleur d'adsorption de bromacile dans le mélange équimolaire est plus grande que celle de la métribuzine environ de 30%.

En **1999**, **Guo et al** ont montré l'équilibre d'adsorption, la cinétique et thermodynamique d'adsorption de l'herbicide 2,4 dichlorophenoxy acide acétique (2.4D) sur un CAG en batch, ils ont trouvé que la capacité d'adsorption est inférieure à 15 mg.g/l pour une concentration initiale en herbicide de 600 mg/l, pH= 2, une température T= 45°C

De plus les résultats d'équilibre s'adaptent avec les modèles de Frenlich et Kable-Corrigan.

Ludvik et Juman en **1999**, ont étudié l'adsorption de la métribuzine et la métamitron sur la lignine et les mesures de concentrations de ces 02 pesticides ont été faites par polarographie, ils ont trouvé que la métribuzine et métamitron sont fortement adsorbés sur la lignine, et une partie adsorbée peut être réversiblement désorbée mais, approximativement 62 % de métribuzine et 53% de métamitron sont maintenus par la lignine.

CHAPITRE III: LE CHARBON ACTIF

L'adsorbant: Le charbon actif

L'utilisation des adsorbants dans différents domaines doit son importance à leur structure et leur état de surface. La séparation et la purification des gaz et des solutions par un procédé d'adsorption est ainsi une opération largement utilisée.

Parmi les adsorbants les plus connus et utilisés; le charbon actif. (**Edeline, 1997**).

III.1. Définition :

Le conseil européen des fédérations de l'industrie chimique (CEFIC) donne à des charbons actifs la définition suivante : « ce sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne .Ces matériaux issus d'un procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances, c'est à dire qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne ; ils sont en conséquence appelés adsorbants » (**Pavie, 1987**).

Le charbon actif a tout d'abord été utilisé pour améliorer les qualités organoleptiques d'une eau en éliminant les matières organiques responsables des mauvais goûts et odeurs, ainsi que les couleurs. Avec l'accroissement de la pollution, son emploi s'est étendu à l'élimination de nombreux polluants tels que les phénols, les hydrocarbures, les pesticides, les détergents, les colorants solubles, solvants chlorés et même certains métaux lourds (**Robert, 1997**).

En traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon actif comme adsorbant, c'est un matériau qui permet d'éliminer une grande quantité de polluant.

Le charbon actif est vendu en poudre et en grains, il élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les laissant s'accumuler à sa surface. C'est pourquoi une grande surface par unité de volume et une forme poreuse sont considérées comme caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant. (**Desjardins, 1999**).

III.2. Fabrication du charbon actif :

Cet adsorbant peut être préparé à partir de très nombreux corps combinés : bois, pâte à papier, résidus ligneux, os, houille, charbon bitumeux, lignite, tourbe, la coque de noix de coco.....ext (Grévilot, 2004).

La fabrication de charbon actif comprend en général deux étapes :

III.2.1.La carbonisation :

C'est un procédé qui consiste en un chauffage lent de la matière première du charbon actif (substance organique) qui altère sa structure moléculaire.

En effet, au cours de cette opération, des éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre et plus généralement, tous les produits volatils et les matières minérales sont éliminés sous une forme gazeuse suite à leur décomposition par pyrolyse.

Le produit obtenu, appelé « carbonat » ou « semi-coke », est un charbon dans lequel les atomes de carbone se trouvent organisés en couches graphitiques dont l'arrangement n'est pas régulier, laissant entre eux pores, vides et interstices remplis de « carbones désorganisés » provenant de la décomposition puis du dépôt de substances goudroneuses. Cette situation diminue et limite la surface poreuse et explique la faible capacité d'adsorption de ce charbon.

L'opération suivante consistera donc à éliminer ces dépôts afin de développer la porosité et donc la capacité d'adsorption du charbon. (San Miquel, 2001).

III.2.2.L'activation du charbon :

Elle peut se réaliser par deux méthodes différentes, physique et chimique :

III.2.2.1 L'activation physique :

La plus grande partie de la surface adsorbante est située dans les pores engendrés par l'activation du charbon. Il va sans dire que le type d'impuretés adsorbées dépend de la grosseur des pores. Ainsi, certaines molécules ne peuvent pas être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur. On peut procéder à l'activation du charbon obtenu à partir des matières premières à l'aide d'un traitement à la vapeur (750°C à 950°C).

Ce traitement a pour but principal de brûler les résidus situés à l'intérieur des pores et d'élargir ces derniers, un tel traitement, permet d'obtenir des surfaces spécifiques de

l'ordre de 2500 m²/g. En pratique toute fois, il n'est pas souhaitable d'augmenter la surface spécifique au delà de 1500 m².g⁻¹, car on crée alors des pores trop petits et, par conséquent, inutilisables. (Desjardins, 1999).

III.2.2 L'activation chimique :

Cette méthode consiste en premier lieu à imprégner le précurseur organique d'une substance chimique, telle que ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, K₂S ou KSCN. Cette opération est suivie par la carbonisation (contrairement au cas précédent où la carbonisation a précédé l'activation physique) qui permettra d'obtenir un produit possédant les propriétés d'un bon charbon actif. Par la suite, il s'agira d'effectuer un lavage qui aura pour but l'élimination des traces de l'agent activant resté dans les pores. Le produit sera alors prêt à être utilisé. (San Miquel, 2001).

D'une manière générale, l'activation d'un adsorbant consiste en l'élimination par un traitement chimique et physique (thermique), de substance bloquant une partie des pores, ou d'une partie de l'adsorbant lui même, créant ainsi de nouveaux pores: dans tous les cas, la surface de l'adsorbant est considérablement augmentée. (Wuithier, 1972).

III.3. Les caractéristiques du charbon actif

III.3.1. Structure :

Différentes études structurales montrent que l'unité de base de charbon se rapproche de celle du graphite, chaque microcristal comprend un empilement de quelques feuillets cristallins ayant la structure du graphite pure. (San Miquel, 2001).

La structure particulière du charbon actif à savoir sa surface spécifique très élevée, lui procure sa propriété particulière d'adsorbant, comme il peut être fabriqué à partir des matières premières différentes. Ces matières premières et le procédé de fabrication ont une influence primordiale sur la structure du charbon actif, et par conséquent sur ses performances d'adsorption. (Pinker, 1998).

III.3.2. Porosité :

La porosité du charbon actif est développée par oxydation ménagée. Les pores résultants sont classés selon les recommandations L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en trois catégories sur la base de leurs rayon (Eckenfelder, 1988).

III.3.2.1. Les macropores :

Ils constituent les pores les plus nombreux du charbon actif, leur diamètre est supérieur à 50nm, ce qui fait qu'ils n'ont pas un rôle important dans l'adsorption. En effet, ils jouent un rôle de couloir au passage des molécules vers les mésopores et les micropores. (Mc Kay, 1991).

III.3.2.2. Les mésopores :

Leur diamètre est situé entre 2 et 50 nm, leur surface spécifique varie de 20 à 70 m².g⁻¹. Ils jouent un rôle négligeable dans l'adsorption mais non dans la cinétique, car ce sont les pores d'accès de micropores.

III-3-2-3- Les micropores :

Ils constituent généralement la plus grande part de la surface interne des charbons actifs, ils présentent entre 90 et 95 % de cette surface. La surface spécifique peut atteindre 600 à 3200 m².g⁻¹, ce qui implique que l'adsorption se fait principalement à leur niveau. (Mc Kay, 1991).

Cette porosité est intéressante lorsque les produits à éliminer sont de petites tailles tel que : les détergents, les chlorophénols, les hydrocarbures halogénés (Eckenfelder, 1988).

III.4. Différents types de charbon actif :

Le charbon actif peut être fabriqué à partir de divers matériaux : le charbon, la lignite, le bois, les noix de coco, la tourbe, les grignons d'olive, les coquilles d'amandes.

Le tableau N°III.1 nous résume les principales caractéristiques de quelques charbons actifs les plus utilisés. (Eckenfelder, 1988).

Tableau N°III.1 Caractéristiques de quelques charbons actifs. (Eckenfelder, 1988).

	ICI Idrodarco (3000) lignite	Calgon Bitumineux Retrosorb 300 (8x30)	Westvaco Bitumineux Nuchar WVL8x (30)	Witco (517) (12x30) Bitumineux
Surface spécifique (m ² /g) BET	600-650	950-1050	1000	1050
Densité Apparente	0.43	0.48	0.48	0.48

Densité réelle	2	2.1	2.1	2.1
Dimension des grains (mm)	0.8-0.9	0.8-0.9	0.85-1.05	0.89
Indice d'iode	650	900	950	1000
Cendres%	**	8	7.5	0.5
Humidité	**	2	2	1
Coefficient D'uniformité	1.7	<1.9	<1.8	1.44

III.5. REGENERATION :

L'élimination des pesticides en vue de la production d'eau potable peut s'effectuer par adsorption sur le charbon actif. La variabilité de la qualité d'eau brute (tant par nature des micropolluants que par leur concentration relative) réduit la durée de vie des charbons actifs en grains. Donc la durée de vie du lit de charbon actif pour la plus part des applications en eaux potables est limitée et il y a lieu d'envisager soit son remplissage soit sa régénération. La régénération du charbon actif ou la réactivation avant réutilisation est une pratique courante dans le domaine du traitement de l'eau potable. (Mc Kay, 1991).

Il existe différentes méthodes de régénération des charbons actifs, nous allons en citer quelques unes :

III.5.1. Régénération thermique des charbons actifs :

La réactivation thermique induit l'enlèvement du charbon de l'adsorbeur et son traitement thermique, dans un four spécial, jusqu'à environ 800°C. Le processus implique quatre étapes principales :

- ❖ le séchage du charbon afin d'en éliminer l'eau,
- ❖ l'évaporation thermique jusqu'à 250°C qui provoque la désorption physique des matières organiques les plus volatiles,
- ❖ la formation de charbon entre 200 et 750°C par pyrolyse,

- ❖ la carbonisation des matières organiques non volatiles suivie par la gazéification du carbone aux environ de 800°C.

Cette dernière phase est l'étape la plus importante dont l'objectif est de procéder à une gazéification sélective sans détruire la structure du charbon actif. Si ceci n'est pas effectué correctement, il peut en résulter des pertes importantes du charbon et une altération de sa structure poreuse.

Un traitement approprié des fumées du four est nécessaire pour assurer la destruction complète des matières organiques volatiles désorbées. (Mc Kay, 1991).

III.5.2. Régénération à la vapeur d'eau :

La régénération à la vapeur d'eau est la solution la plus couramment utilisée dans le cas du traitement des solvants. Elle consiste à faire passer de la vapeur surchauffée entre 105°C et 140 °C au travers du garnissage puis à condenser l'ensemble et à séparer l'eau et le solvant qui doivent être bien sûr immiscibles. L'adsorbent est ensuite refroidi et séché avant réutilisation de vapeur comprise entre 3 et 14 Kg.Kg⁻¹ de COV récupéré.

Cette régénération par la vapeur d'eau peut présenter quelques difficultés :

- ▶ son utilisation ne peut s'effectuer que pour des fluides immiscibles.
- ▶ il est souvent nécessaire de traiter l'eau de condensation qui solubilise toujours un peu de solvant.
- ▶ une décomposition des solvants chlorés est possible impliquant quelques problèmes de corrosion et de solubilisation dans l'eau. Il convient d'une possible polymérisation avec certains solvants comme le styrène. (Le Cloirec, 2003).

III.5.3. Régénération par effet joule :

Le matériau est utilisé comme une résistance électrique est chauffé par un courant électrique alternatif, ce qui implique une intensité dans l'adsorbant et donc un chauffage par effet joule.

Ce type de régénération s'applique généralement bien aux tissus et aux feutres de carbone activé. Après saturation, le filtre est chauffé par effet joule et désorbé, poussé par un fluide et peuvent être récupérés pour être éventuellement recyclés.

Un calcul économique du fonctionnement d'une telle unité, basé sur les bilans massiques et thermiques, donne un prix de revient du solvant récupéré du même ordre de grandeur que ceux trouvés pour la régénération vapeur.

III.5.4. Régénération à pression réduite :

C'est une régénération, qui pourrait être qualifiée de douce, consiste à mettre le filtre en dépression. Cette réduction de pression va déplacer les équilibres solvant-solide et permettre de récupérer les polluants désorbés après condensation dans un piège à froid. L'opération peut être accélérée par un léger chauffage du matériau de l'ordre de 40 à 50°C.

Cette technologie ne s'applique qu'à des composés organiques très volatils et/ou très peu retenus sur le matériau poreux, c'est à dire lorsque l'énergie de désorption est faible. **(Le Cloirec, 2003).**

III-5-5- Régénération par infrarouge

Une autre technique possible pour désorber les polluants saturant des adsorbants est de chauffer ces derniers directement par infrarouge. Cette technique a été utilisée avec succès sur des zéolithes hydrophobes saturées en composés organiques volatils tels que des solvants

de peinture. Dans le même type d'application, on trouve le chauffage de tissus de carbone activé. **(Le Cloirec, 2003).**

CHAPITRE IV: ADSORPTION

L'adsorption.

IV.1. Définition :

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui créent un champ de force attractif. Ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques Å), mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situé au voisinage immédiat de l'interface, ce sont des forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface, et ce phénomène est appelé *Adsorption*.

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase gazeuse ou liquide vers la surface du matériau adsorbant à laquelle l'adsorbat a tendance à se lier (Chitour, 2004).

IV.2. Types d'adsorption :

Lorsqu'un gaz se fixe sur une surface solide il peut s'établir deux types de liaisons, d'où on distingue deux types d'adsorption :

IV.2.1. Adsorption physique ou physisorption (adsorption non spécifique) :

Ce type d'adsorption est due aux liaisons de type « Van Der Waals » de même type que celle qui assurent la cohésion des liquides, lesquelles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaire entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles, sans modification des charges chimiques. Dans ce cas l'adsorbant (solide) généralement retient tout le gaz, il n'y a pas de spécificité (Chitour, 2004).

L'équilibre s'établit rapidement entre la phase gazeuse et la phase solide pour un système maintenu à pression et température basse constante. Une augmentation de la pression provoque la formation progressive de plusieurs couches moléculaires superposées.

L'adsorption est un phénomène exothermique et la chaleur d'adsorption peut être considérée comme une mesure quantitative de la force d'adsorption et de la stabilité des liaisons qui se forment entre les molécules adsorbées et la surface du solide. L'adsorption

s'effectue en monocouches et multicouches, elle est due à de faibles énergies mises en jeu : de l'ordre de quelques kcal. Mole⁻¹ (2 à 6 kcal/mole). (**Edeline, 1997**).

IV.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption (adsorption spécifique) :

C'est le résultat des liaisons chimiques entre le solide et la substance adsorbée. Les forces d'adhésion dans ce cas sont assez grandes par rapport aux forces de Van Der Waals, et le processus est généralement irréversible, il n'y a donc pas de désorption.

Les molécules adsorbées subissent généralement des changements dans leurs structures chimiques, avec la formation d'une liaison chimique covalente et la mise en commun d'un électron, ou d'une liaison ionique entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant, les interactions chimiques sont des monocouches de forte énergie. (**Cardot, 1999**).

Le tableau suivant résume les différences principales entre les deux types d'adsorption :

Tableau IV.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique (Chitour, 2004).

Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaisons de Van Der Waals	Liaisons chimiques
La désorption est facile	La désorption est difficile
La température du processus est relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât.	La température du processus est plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât.
L'individualité des molécules est conservée.	Destruction de l'individualité des molécules
Adsorption exothermique (5 kJ/mol)	Adsorption exothermique (12.55 à 16.74 kJ/mol)
Cinétique très rapide	Cinétique très lente
Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche
Processus non spécifique	Processus spécifique

IV.3. Les facteurs qui influent sur l'adsorption :

IV.3.1. Nature et caractéristique de l'adsorbât :

La concentration de l'adsorbât joue un rôle important sur l'adsorption, une concentration forte (supérieurs à $0,5\text{g. m}^{-3}$) donne des capacités d'adsorption élevées, mais exige généralement une régénération in situ du matériau poreux du fait de sa saturation rapide (**Le Cloirec, 2003**).

En effet, pour une concentration initiale donnée de soluté, il s'établit au bout d'un certain temps, un équilibre entre la concentration du soluté en solution et la masse du soluté adsorbé par unité de surface d'adsorbant. (**Robert, 1997**).

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhyde, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus au moins marqués (**Le Cloirec, 2003**).

IV.3.2. Nature du solvant :

Un grand nombre d'expérience a montré que l'adsorption par les solides, de solutés présents en phase liquide était plus importante en solution aqueuse qu'en solution organique (**Chitour, 2004**).

IV.3.3. Les facteurs physiques :

- Température :

A pression constante, la quantité adsorbée décroît quand la température augmente, l'élévation de celle-ci peut libérer l'adsorbant : désorption

En règle générale, l'augmentation de la température abaissera non seulement le taux de saturation, mais également l'efficacité.

Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. (**Le Cloirec, 2003**).

- Forme des pores :

La surface active exprimée en mètre carré par gramme ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) d'un charbon n'est pas le seul paramètre favorable à l'adsorption.

Le mauvais comportement de certains charbons particulièrement à base de noix de coco, autorise quelques hypothèses sur la forme des pores. Le charbon à base de noix de coco offre une structure tubulaire qui ne favorise pas la pénétration des grosses molécules. (**Chitour, 1997**).

- Volatilité :

Les substances volatiles sont plus difficilement adsorbées que les moins volatiles. **(Edeline, 1997)**.

IV.3.4. Les caractéristiques hydrodynamique de l'échange :

La vitesse relative entre les deux phases solide et liquide, ainsi que le temps de contact et le débit du fluide influent d'une manière considérable sur le phénomène d'adsorption **(Robert, 1997)**.

IV.3.5. Nature et caractéristique de l'adsorbant : (Edeline, 1997).

En règle générale les solides polaires, tel que l'alumine et le silica-gel adsorbent préférentiellement d'autre corps polaires. Ce sont des adsorbants énergiques avec l'eau et les alcools. Les solides non polaires, adsorbent de préférence des substances non polaires

En général, la capacité d'adsorption augmente lorsque :

- ▶ La surface spécifique de l'adsorbant augmente.
- ▶ La concentration du soluté adsorbable augmente.
- ▶ Le poids moléculaire du soluté diminue.

IV.4. Equilibre d'adsorption:

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre **(Eckener, 1988)**. Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbât fixées et celles restées libres dans la phase liquide. Ce processus d'adsorption est décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption pour une température donnée. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la concentration de l'adsorbât dans la phase liquide (C_e) et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant (Q_e) : **(Cardot, 1999)**. On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante.

Pour ce faire, on introduit des quantités connues de charbon actif dans des volumes d'eau à traiter, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle d'impureté en solution.

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

C_0 : Concentration initiale d'impuretés (mg. L⁻¹)

C : Concentration finale d'impuretés

V : Volume de solution (L)

M : Masse d'impuretés adsorbées (mg).

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de ($M. m^{-1}$) en fonction de C , m étant la masse du charbon actif utilisée.

Les 3 isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et de B.E.T. (Desjardins, 1999).

IV.4.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir : (Desjardins, 1999).

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

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

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

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

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g⁻¹).

q_m : capacité d'adsorption ultime (mg.g⁻¹).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg.g⁻¹).

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

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (q_m) et la constante de Langmuir $K_d = 1. b^{-1}$.

$$C_e/q = K_d/q_m + C_e/q_m . \quad (3)$$

IV.4.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich :

L'isotherme d'adsorption est présentée en 1926. Les hypothèses de cette relation sont que l'adsorption est de nature physique et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées, en général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevés, elle représente bien l'adsorption de composés dilués dans le solvant, c'est le cas des pesticides dans l'eau. **(Pekin, 1998)**.

L'équation de l'isotherme de Freundlich est la suivante :

$$X/M = Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

X : quantité d'adsorbat.

M : masse d'adsorbant.

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon à l'équilibre.

K_f, n : constantes caractéristiques du charbon actif.

C_e : concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre

L'utilisation des logarithmes décimaux permettent d'obtenir une forme linéarisée de l'équation comme suit : **(Cardot, 1999)**.

$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_f + 1/n \text{ log } C_e. \quad (5)$$

La constante K_f définit la capacité du charbon actif quand C_e est égale à 1.

IV.4.3. Isotherme d'adsorption de Brunauer-Emmett-Teller (BET) : (Desjardins, 1999).

L'isotherme BET, proposé en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous :

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

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

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

Telque :

N: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g ou mol/g).

Q_m : Capacité ultime d'adsorption (mg. g⁻¹ ou mol. g⁻¹).

C_e : Concentration de la matière dissoute à l'équilibre (mg. g⁻¹ ou mol. g⁻¹).

C_s : Concentration de la matière dissoute à l'état de saturation (mg. g⁻¹ ou mol. g⁻¹).

A : Constante dépendante du couple : adsorbant- adsorbât.

IV.5. Mécanisme d'adsorption :

*Cinétiques et forces d'adsorption :

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du charbon actif dénommé adsorbant. Ce processus comporte les étapes suivantes: (Cardot, 1999):

Etape 1 : transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers l'interne, très rapide.

Etape 2 : déplacement de l'eau liée jusqu'au contact charbon, rapide.

Etape 3 : diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration, lente.

Etape 4 : adsorption dans une micropore, très rapide.

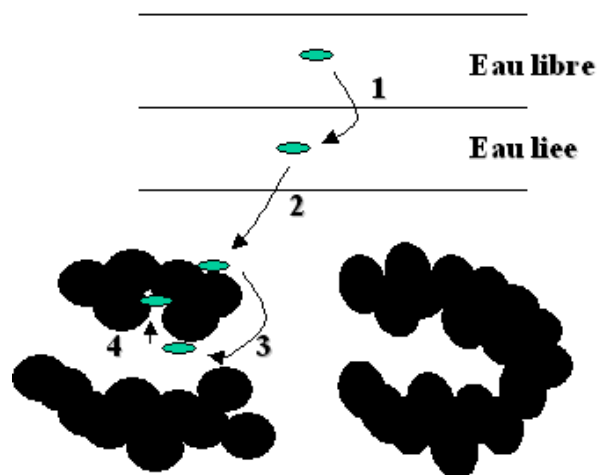


Figure IV.1 : Les étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption. (Cardot, 1999).

La qualité d'un effluent traité par adsorption dépend de l'origine des eaux à traiter et des caractéristiques du charbon actif utilisé. Il est donc essentiel, lorsqu'on veut prévoir les résultats d'un traitement par charbon actif, de procéder à des essais de laboratoire (Desjardins, 1999).

Il existe diverses méthodes pour l'élimination des polluants en phase gazeuse, solide et liquide, l'adsorption et les techniques électrochimiques sont parmi les méthodes les plus employées, en particulier, l'adsorption sur le charbon actif, qui est très efficace et aussi utilisées dans beaucoup de secteurs (**Biniak et al, 2001; Jankoska et al, 1991**).

Carboner des matériaux peut être efficacement appliqué dans le traitement des eaux usées et dans l'élimination de différents produits organiques qui sont des polluants très dangereux. Par conséquent, l'affinité des adsorbants carbonés vis à vis de telles substances est souvent discutée. (**Pakula et al, 2006**).

Par ailleurs, le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie a permis un développement important des techniques électriques de traitement des eaux. De ce fait, plusieurs techniques électrochimiques sont applicables dans le traitement des eaux. Parmi ces techniques, l'électrosorption et l'électroactivation.

Electrosorption :

L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisé par une adsorption en solution dans laquelle, la quantité de produits adsorbée dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant ou bien c'est une adsorption en présence d'un voltage. (**Lounici, 2002**)

Les études d'électrosorption permettent de contrôler le potentiel à l'interface adsorbant/adsorbat, ainsi que d'élucider les phénomènes d'adsorption classique (**Woodard et al, 1986**).

L'adsorption en fonction du potentiel électrochimique a été étudiée pour des adsorbants organiques en écoulement à travers des électrodes en fibres de charbon et des électrodes de tissu carbon de haut secteur (**Ayranci et Hoda, 2004**). Les adsorbats testés comprennent les composés aromatiques à faibles poids moléculaires, les acides aminés, les peptides, les protéines, les anions contenant du S inorganique, et sulfocyanate. (**Ayranci et Conway, 2001**)

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

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

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

Electroactivation :

C'est une méthode nouvelle dans le domaine de traitement électrochimique des eaux et une technique mise en point par laboratoire **BIOGEP**, elle est toujours à l'échelle expérimentale. Peu de publications ont fait mention de l'emploi de cette méthode. Ce procédé est d'ailleurs l'objet de notre travail.

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

Autrement dit, l'électroactivation est une polarisation de la surface d'un adsorbant dans un électrolyte approprié, en présence d'un champ électrique qui pourrait dans une certaine mesure améliorer l'adsorption de quelques polluants organiques. (**Ania et Beguin, 2007**)

En **2002 H. Lounici et al**, étudièrent l'élimination des ions fluorures par l'alumine électroactivée utilisant une cellule d'électroactivation. Ils arrivent à améliorer l'efficacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine électroactivée de 17 à 71% en appliquant un potentiel électrique de +100mV/Ecs sur l'alumine activée pendant 2 heures comparativement à une adsorption classique. Ils arrivent aussi à augmenter la capacité d'adsorption de 70% quand le pH du milieu passe de 11 à un pH de 5.5 en présence toujours d'un potentiel électrique de +100mV/Ecs, et ils finirent par conclure que la capacité d'adsorption diminue de 23%, dans le cas d'une électroactivation à -100mV/Ecs, ce qui permet de régénérer l'alumine activée.

A l'échelle industrielle, l'application d'un tel procédé présenterait un avantage économique certain puisqu'il augmente la durée d'utilisation de cet adsorbant.

L'électroactivation est un procédé de séparation efficace et cyclique car l'ensemble l'adsorption et la régénération peuvent être accomplies par contrôle judicieux du potentiel électrochimique. L'application d'un champ électrique d'intensité faible mais de signe approprié permet de réaliser des cycles d'adsorption et de désorption.

Le charbon actif est le principal adsorbant utilisé dans le traitement des eaux industrielles chargées le plus souvent en composés toxiques difficilement biodégradables tel que les pesticides. Toutefois c'est un produit coûteux qui nécessite une régénération classique réalisée par voie chimique ou thermique. Plusieurs ouvrages ont fait le point sur son utilisation, cependant, on est loin d'avoir une connaissance complète de tous les paramètres qui modifient l'efficacité de ce matériau.

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

Et pour cela, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques vis-à-vis de l'adsorption et de l'électroactivation d'un charbon actif en grains pour l'élimination d'un pesticide à savoir la métribuzine, ceci sera détaillé dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V: PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Dans cette partie, nous présentons la description des produits et matériels utilisés tout au long de notre travail, ainsi que la conception de la cellule d'électroactivation, le dispositif expérimental et mode opératoire pour la réalisation de ce projet.

III. Caractéristiques des produits utilisés :

Nous déterminons les propriétés physico-chimiques du couple adsorbat-adsorbant c'est à dire « métribuzine -charbon actif » utilisés

III.1 Propriétés physico-chimiques de l'adsorbât :

Le pesticide que nous avons choisi comme adsorbât est la métribuzine, produit d'origine allemande et provenant de la firme Bayer©.

Notre choix s'est porté sur cet herbicide du fait de son utilisation intense dans le domaine agricole, il est utilisé particulièrement pour la protection des cultures de la pomme de terre et de la tomate, qui sont très largement répandues en Algérie.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de cet herbicide sont illustrées sur le tableau V.1.

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

Nom chimique	4-Amino-6-tert-butyl-3-méthylthio-5-one-1,2,4- triazine, (selon l'International Union of Pure and Applied Chemistry I.U.P.A.C.)
Nom commercial	Sencor©.
Pression de vapeur	Sa pression de vapeur à 20°C, est inférieure à $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa.
Température de fusion	$T_f = 125,5 - 126,5^\circ\text{C}$
Densité	$D^{25} = 1,28$

La métribuzine est très soluble dans l'eau (de l'ordre de 1200 mg/l) et dans de nombreux solvants organiques. Cette solubilité dépend de la nature du solvant ainsi que de sa température. (Tableau V.2) **(Jacquin et Bittener, 1998)**

**Tableau V. 2: Solubilité de la métribuzine dans quelques solvants.
(Jacquin et Bittener, 1998)**

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

III.2 Propriétés physico-chimiques de l'adsorbant : le charbon actif en grains :

Le charbon actif utilisé provient de la firme OTV© de référence : **NFEN12915** avec une surface spécifique de l'ordre $\approx 1183 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

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

- ▶ Le faire bouillir dans de l'eau déminéralisée durant 3 heures.
- ▶ Le faire sécher à 105°C dans l'étuve pendant 24 heures.
- ▶ Le mettre dans une enceinte hermétique afin qu'il puisse garder ses caractéristiques.

Nous nous sommes intéressés aussi à la caractérisation de ce charbon, et pour ce faire, nous avons déterminé plusieurs de ses caractéristiques, parmi elles on note : l'humidité, la densité réelle, la densité apparente, le volume poreux total, la porosité et l'indice d'iode.

Dans ce qui suit, nous définirons chacune des caractéristiques citées ci-dessus et nous donnerons un aperçu de leur mesure ainsi que leur impact sur le comportement de notre charbon actif utilisé.

❖ Principales caractéristiques du charbon actif en grains :

- **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 :

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

Avec :

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 :

$$\epsilon = \frac{V_1}{V_T} = \left[\frac{(M_2 - M_1)}{d} - V_2 \right] / V_T$$

Avec :

$V_t = 4$ ml.

$V_2 = (4-2)$ 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 :

$$d_r = \frac{M_0 \times \rho}{P_2 - P}$$

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 :

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

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 :

$$V.P.T = \frac{1}{d_{app}} - \frac{1}{d_r}$$

d_{app} : Densité apparente du solide adsorbant.

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

- **La surface spécifique** : La mesure de la surface spécifique a été effectuée au niveau du laboratoire de l'Université Technologique de Compiègne. Le résultat indique que la surface B.E.T de notre charbon actif en 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 IV.3 :

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 V.3 : Caractéristiques physico-chimiques de charbon actif en grains utilisé.

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

IV- Montage expérimental d'électroactivation du charbon actif en grains:

Nos études ont été effectuées en laboratoire sur des eaux synthétiques chargées en pesticide (métribuzine). Nous avons fait subir au charbon actif une activation électrique (ou électroactivation) L'appareillage utilisé lors de nos manipulations est représenté sur la figure V.1

La description des différentes parties composant la cellule d'électroactivation est comme suit :

*Une cellule électrique d'activation qui est une colonne en acier inoxydable, dans laquelle est introduit l'échantillon de charbon actif. Cette colonne joue également le rôle d'électrode auxiliaire ou de contre électrode [E_c].

*Une tige en acier inoxydable, placée au centre de la colonne jouant le rôle d'électrode de travail [E_t].

* Une électrode au calomel saturé servant de référence trempée dans une solution de KCl (3M), est reliée à la cellule électrochimique par un pont salin à l'Agar-Agar saturé en nitrate de potassium.

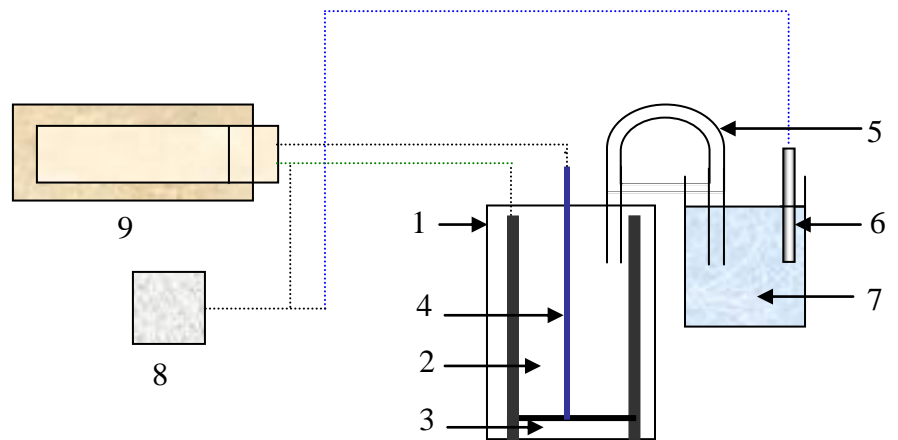
* Un potentiostat de marque Tacussel, type PRT 20-2X permet l'alimentation du système par un potentiel contrôlé.

* Un multimètre de marque Phywe®, type 07-13300, placé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, permet une lecture plus précise du potentiel appliqué au charbon que celui relevé sur le voltmètre intégré au potentiostat.

Le tableau IV.1 résume les différents matériels utilisés pour la réalisation du montage expérimental.

Tableau IV .1 : Matériels utilisés.

Matériels	Type
Millivoltmètre	Phywe
Potentiostat	Tacussel PRT 20-2X
Electrode de travail	Tige en inox
Electrode auxiliaire	Colonne en inox
Electrode de référence	Electrode au calomel trempée dans une solution de KCl (3M)
Pont salin	Composé de Agar-Agar et sel de nitrates d'ammonium



- 1- Colonne en inox (électrode auxiliaire)
- 2- Charbon actif en grains
- 3- Coton
- 4-Électrode en acier inoxydable (électrode de travail)
- 5-Pont salin
- 6-Électrode de référence
- 7-Solution de KCl (3M)
- 8-Millivoltmètre
- 9-Potentiostat

V. Méthodologie de travail :

La procédure suivie pour l'activation électrique d'un échantillon de charbon actif en grain par ordre chronologique est la suivante :

- Peser une quantité de 3 g de CAG et l'introduire dans la colonne.
- Remplir la colonne avec l'eau de robinet (eau non déminéralisée) et faire chasser les bulles d'air.
- Placer le pont salin comme il est indiqué dans la figure V.1
- Fixer le potentiel de travail à la valeur voulue, l'activation peut alors commencer.
- Une fois l'opération terminée, le mélange CAG - eau non déminéralisée est récupéré dans un récipient.
- Le CAG est séparé de l'eau et il est alors prêt à être utilisé pour effectuer la cinétique d'adsorption.

La composition du pont salin et son mode de préparation sont comme suit :

- ▶ 2 g milieu Agar-agar.
- ▶ 10 g de nitrates d'ammonium.
- ▶ 25 ml d'eau déminéralisée.

Chauffer doucement le mélange et agiter jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse.

Remplir un tube en forme de U de cette solution.

VI. Montage expérimental pour l'étude de la cinétique d'adsorption:

Pour étudier la cinétique d'adsorption du pesticide dans une solution synthétique sur le CAG électroactivé ou non électroactivé, nous avons élaboré une série d'expériences en batch à température ambiante où nous avons utilisé le système dit « jar test » qui est fait, constitué d'un multi -agitateur de cinq places permettant d'entamer cinq expériences à la fois et ce dans les mêmes conditions opératoires (vitesse d'agitation, pH du milieu).

Le système est constitué également de 5 Béchers de capacité de 500 ml chacun de solution à différentes concentrations en métribuzine avec des masses des CAG désirées.

Les solutions sont agitées à l'aide des barreaux magnétiques qui sont suffisants et permettant d'avoir une bonne homogénéisation de la solution, et ainsi d'augmenter le contact entre les particules de la métribuzine et le CAG (couple adsorbant adsorbat), et par conséquent augmenter cinétique d'adsorption.

Au cours de la cinétique, nous procédons à des prélèvements réguliers de la solution pesticide durant 2 heures à l'aide des pipettes de capacité de 5 ml. Après avoir filtrer les échantillons prélevés avec un papier filtre et diluer le filtrat avec une eau déminéralisée, nous passons à l'analyse pour déterminer les concentrations résiduelles de la métribuzine dans le milieu étudié.

VII. Méthode d'analyse de la métribuzine:

La métribuzine dans l'eau peut être dosée par extraction avec du chloroforme, puis séparation par chromatographie gaz-liquide et dosage quantitatif avec détecteur à conductivité électrolyte, mode azote (limite de détection de 0,02µg/l).

La méthode analytique proposé par l'Environmental Protection Agency des Etat-Unis comprend une extraction au dichlorométhane, un séchage, une redissolution et

une concentration de l'extrait dans l'acétone, une séparation par chromatographie en phase gazeuse et un dosage quantitatif avec détecteur thermoïonique à perle (limite de détection 0,46µg/l). **(Haugen et al, 1998)**

Pour accomplir nos études, nos recherches ont été élargies à un domaine de concentrations élevées jusqu'à 400 mg/l qui peuvent être analysées par spectrophotométrie en ultraviolet (UV) à une longueur d'onde de 293 nm. Cette longueur d'onde a été déterminée au niveau du laboratoire des biotechnologies sur le spectrophotomètre UV type SCHIMADZU, UV-VIS mini 1240 CE. Le spectre obtenu sur un balayage de toute la gamme de longueur d'onde de 190 à 800 nm donne une courbe dont on remarque deux pics caractéristiques l'un à 254 nm et l'autre à 293 nm, seulement l'absorbance est meilleure à 293 nm.

V.5 DETERMINATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE :

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

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

L'allure de la courbe obtenue $ABS = f(c)$ est une droite représentée par la figure V.2 ;

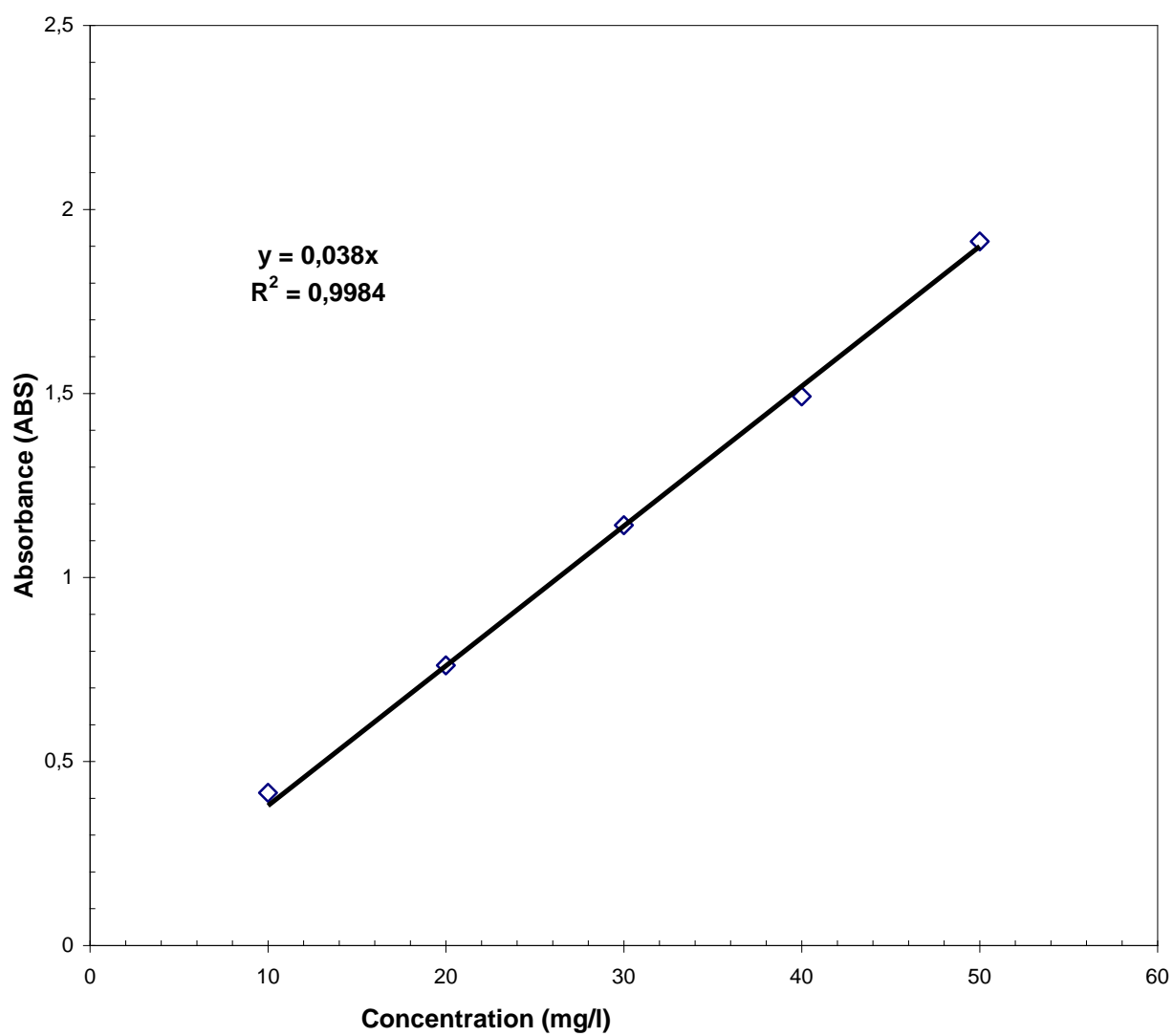


Figure V.2 : courbe d'étalonnage de la métribuzine

CHAPITRE VI: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

VI. RESULTATS ET DISCUSSIONS

VI.1 Etude de l'influence du potentiel électrochimique:

Le premier paramètre étudié est le potentiel électrochimique appliqué lors de l'électroactivation de charbon actif en grains préparé pour l'adsorption de la métribuzine.

Nous avons préparé plusieurs échantillons de charbon de masse identiques de 3 g chacun, la durée d'électroactivation des échantillons de charbon en grains est équivalente à 2 heures.

Le potentiel que nous avons appliqué au système CAG - eau non déminéralisée varie à chaque fois d'un pas de 100 mV/Ecs et ce dans l'intervalle de -600 mV/Ecs jusqu'à +600 mV/Ecs.

Il est à noter que nous sommes délimités à cette gamme de valeurs pour la simple raison qu'au deçà et au delà de cet intervalle, le phénomène de la formation des bulles conséquemment à l'hydrolyse de l'eau apparaît. Ceci provoquerait des perturbations pour le passage du courant électrique entre les deux électrodes (de travail et l'auxiliaire) et une difficulté de stabilisation du potentiel. Cet intervalle ainsi délimité est défini ou appelé « intervalle de travail ».

Il est important de noter que le potentiel (0 mV/Ecs) ne correspond pas dans nos manipulations à l'application d'un potentiel de valeur 0 mV/Ecs, mais à un échantillon d'un CAG n'ayant point subi d'électroactivation ni mis dans la cellule d'électroactivation, il nous sert comme point référentiel sur tous les changements apportés par l'électroactivation sur la cinétique et ou sur la capacité d'adsorption de la métribuzine sur le CAG.

Après avoir balayé l'intervalle des valeurs de potentiel électrique sur notre système, et l'opération de l'électroactivation terminée, les échantillons de CAG électroactivés sont prêts pour effectuer l'opération d'adsorption.

Pour cela, nous avons préparé des Béchers de 500 ml de solution synthétique contenant la métribuzine, chaque Bécher contient un échantillon de CAG électroactivé préalablement à un potentiel précis et connu. La durée de l'opération d'adsorption est de 02 heures, cette dernière est largement suffisante en tenant compte des travaux de **Cheikh (2003)**. La concentration initiale de la métribuzine est de 100 mg/l.

L'élimination de la métribuzine lors de l'adsorption est suivie pour chaque essai, en procédant à des prélèvements réguliers de la solution et en mesurant la concentration de la métribuzine résiduelle. Il faut bien préciser que tous les essais ont subi strictement les mêmes conditions opératoires.

L'évolution de la concentration résiduelle de la métribuzine en fonction du temps pour chaque potentiel appliqué est représentée sur la figure VI.1

Nous observons de prime abord que pour toutes les valeurs de potentiel d'électroactivation appliqué, une nette diminution de la teneur en métribuzine résultant de l'adsorption de cette dernière sur le CAG électroactivé.

Donc de ces premiers résultats, nous remarquons que les courbes de cinétique obtenues sont distinctes l'une des autres et surtout différentes de celle correspondante à CAG non électroactivé, ce qui permet d'affirmer que l'application d'un potentiel électrochimique sur CAG entraîne des changements réels sur la cinétique de l'adsorption de la métribuzine sur CAG.

De même sur la figure citée, nous remarquons qu'une valeur de potentiel électrochimique intéressante à savoir la valeur (-200 mV/Ecs) ou y est obtenue le plus grand abattement en métribuzine.

Et lorsque, nous présentons l'évolution de la capacité d'adsorption de la métribuzine sur CAG électroactivé pour chaque essai en fonction du potentiel électrique appliqué (figure VI.2), nous constatons que la meilleure capacité d'adsorption obtenue est au voisinage de -200 mV/Ecs.

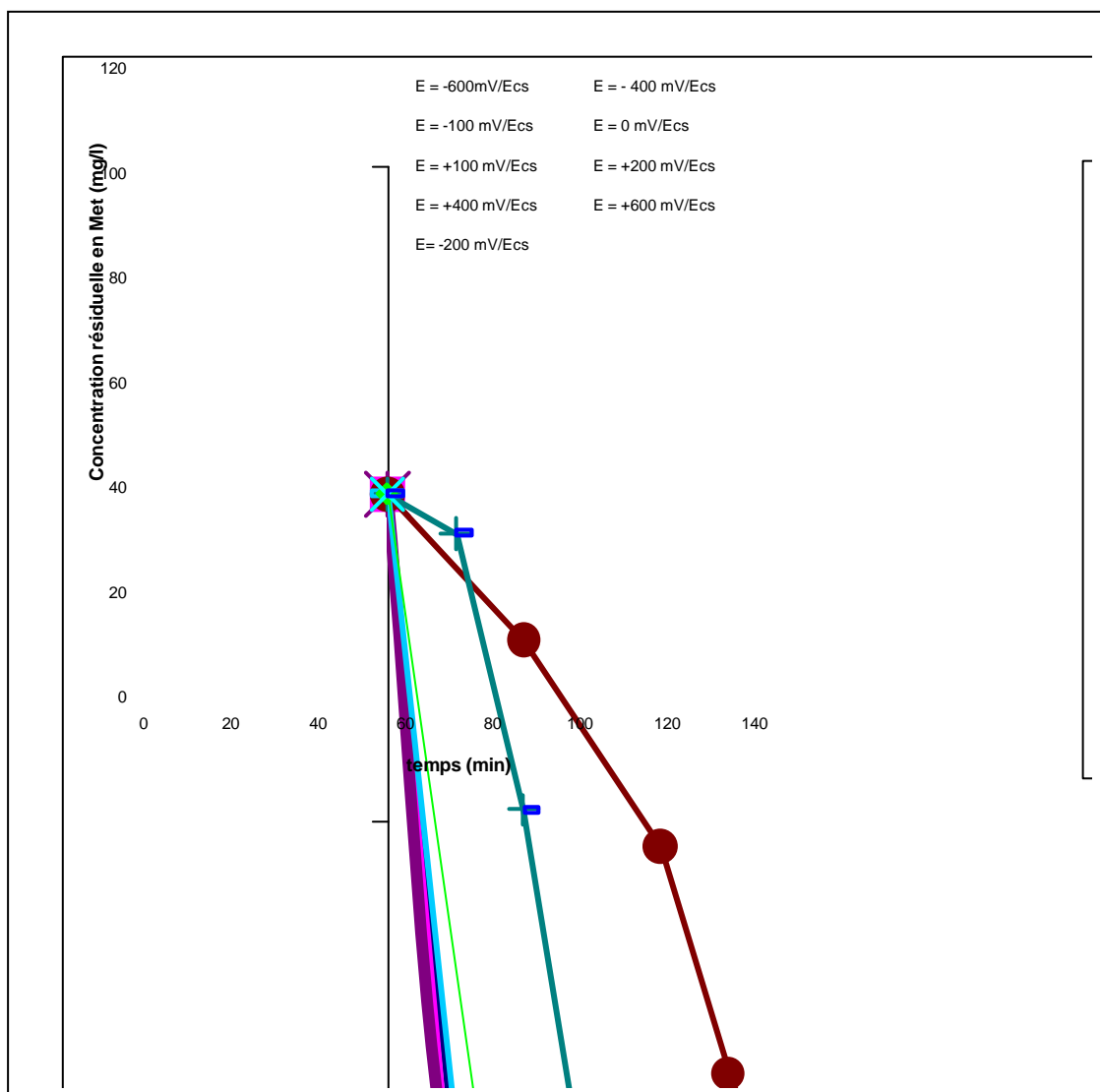


Figure V.1: Influence du potentiel d'électroactivité sur la cinétique d'adsorption de la Métribuzine (MET) sur un CAG électroactivé et non électroactive

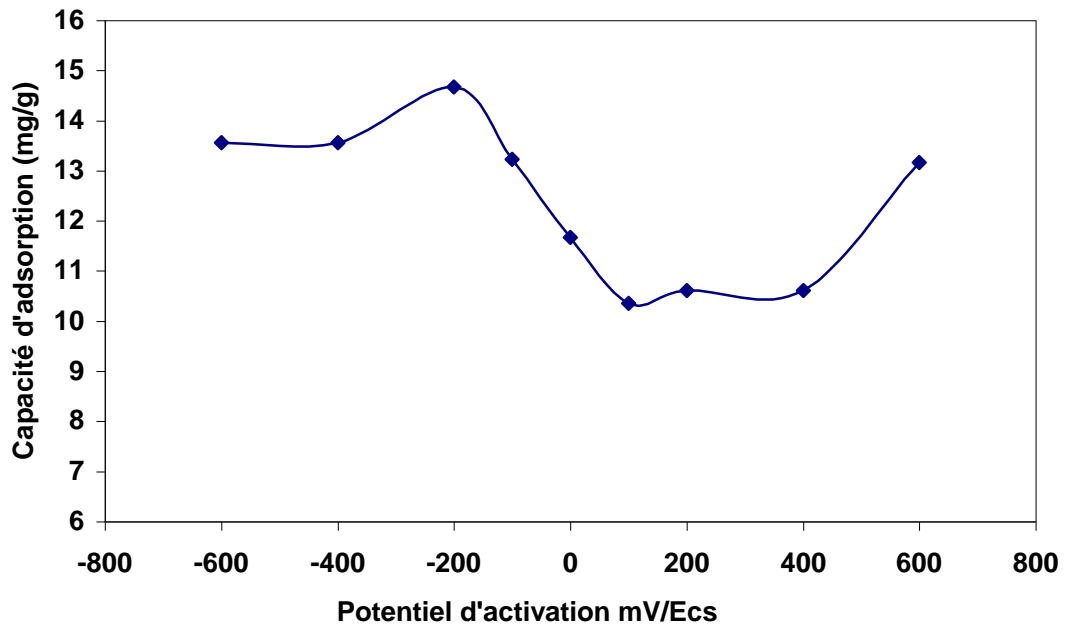


Figure VI 2: Influence du potentiel d'activation sur la cinétique d'adsorption de la métrébuzine pour un temps de $t=40\text{min}$

Condition d'électroactivation: $E = -200 \text{ mV/Ecs}$, masse en CAG: 3g, TA: 30 min, pH:8
Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500ml, concentration en Met: 100 mg/l,

Et afin de mieux conforter notre choix pour le potentiel pris comme potentiel de travail pour les manipulations ultérieures, nous avons calculé et porté sur la figure VI.4 les gains apportés par ces potentiels par rapport à la référence 0 mV/Ecs. (CAG non électroactivé)

Le gain d'amélioration est une caractéristique qui nous a permis de déduire le meilleur potentiel électrochimique correspondant à une meilleure adsorption. Il est calculé à partir de la relation suivante

$$\% \text{ (gain)} = (X_{P1} - X_{P0}) / X_{P0}$$

X_{P1} : Capacité d'adsorption à un potentiel électrochimique X.

X_{P0} : Capacité d'adsorption à potentiel électrochimique référentiel = 0 mV/Ecs.

Les résultats présentés sur la figure VI.3, nous montrent qu'un gain substantiel environ de 26 % en capacité d'adsorption est obtenu à un potentiel électrochimique appliqué de -200 mV/Ecs comparativement à la capacité d'adsorption de référence (0 mV/Ecs) i.e sans électroactivation au préalable.

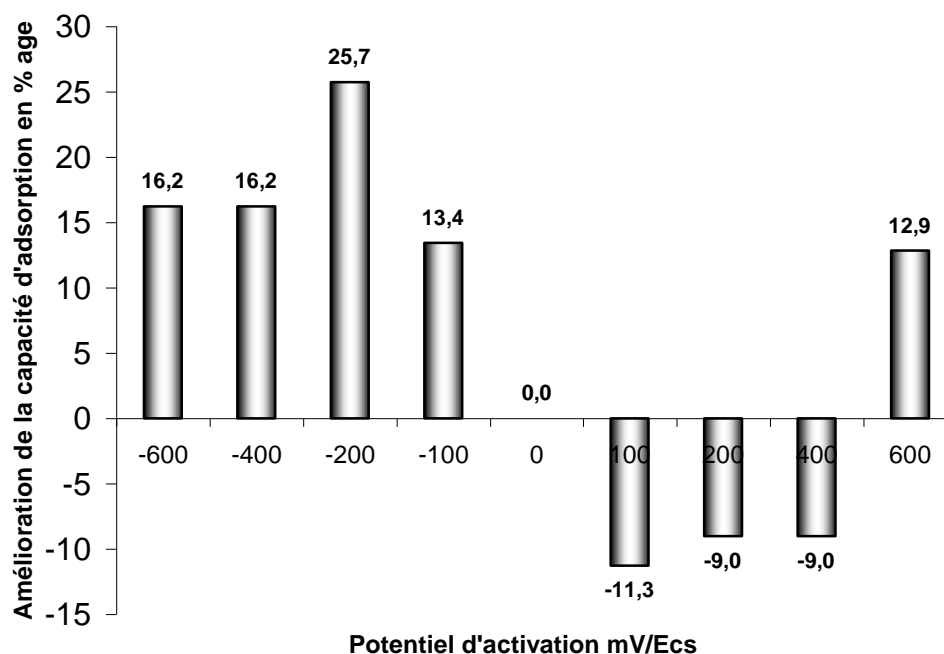


Figure VI.3: Amélioration de la capacité d'adsorption de la métribuzine

Des premiers résultats obtenus, nous constatons que l'électroactivation a un effet certain sur la capacité d'adsorption de la métribuzine sur un CAG.

Les résultats démontrent une influence du potentiel électrochimique aussi bien positive que négative sur la capacité d'adsorption qui ont été déjà mentionnées dans la littérature (Ania et Buguin, 2007; Lounici et al 2004; Adour, 1996).

En appliquant un potentiel électrochimique -200 mV/Ecs sur un CAG pour l'élimination de la métribuzine, nous avons pu augmenter l'efficacité d'adsorption de 26 % par rapport à la référence (0 mV/Ecs). Comme premier résultat, ceci est très encourageant pour la suite de nos travaux.

De même, l'application des potentiels allant de + 100 à + 400 mV entraîne des réductions notables en capacité d'adsorption, par exemple près de 11 % de réduction quand on applique un potentiel de +100 mV/Ecs. Cette propriété serait intéressante à utiliser dans le cas de l'électrorégénération. (**Adour, 1996**)

H. Lounici et al (2002) lors de l'étude de l'électrosorption des ions fluorures sur alumine activée (AA) ont trouvé que la zone comprise entre +100 mV/Ecs et +200 mV/Ecs est efficace à l'électrosorption des ions fluorures sur AA, d'ailleurs ils recommandent l'application d'un potentiel égal à +100 mV/Ecs comme potentiel de travail.

Selon **Lounici et al (2004)** : un potentiel de +300 mv/Ecs est un potentiel optimal pour réaliser l'adsorption des eaux phénolées sur charbon actif électroactivé préalablement.

Des explications ont été proposées pour comprendre la relation entre le potentiel électrique et l'adsorption des espèces neutres par **Frumkin et al (1962)**

La variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrique existe aussi bien pour des molécules chargées que pour des molécules non chargées (**Woodard et al, 1986**). Les variations induites du potentiel d'adsorption des composés organiques non polaires et non chargés tels que les aliphatiques sont causés par la compétition entre les molécules d'eau et les molécules organiques sur les sites d'adsorption selon la théorie de Bockris et al (**Butler, 1992**). Pour ces composés, les courbes de capacité d'adsorption en fonction du potentiel sont des courbes évasées avec des pics proches du potentiel zéro.

Le processus d'adsorption peut être vu comme une réaction de compétition entre l'eau et l'adsorbat sur les sites d'adsorption disponibles. Le changement d'énergie libre de cette réaction peut être grand au point de charge nulle puisque l'eau est hautement polaire.



A l'interface solution/solide, la mesure du point zéro n'est pas facile ainsi le choix du potentiel d'électrosorption est difficile à cause des procédés faradiques et des interactions chimiques qui peuvent s'ajouter.

En ce qui concerne les voltages positifs et négatifs à partir du potentiel de charge zéro ; Aux voltages positifs du potentiel de charge zéro, la molécule d'eau est attirée vers l'électrode avec l'orientation de l'atome d'oxygène vers la surface, tandis qu'à des voltages négatifs du potentiel de charge zéro, les molécules forment une chiquenaude et les atomes d'hydrogène sont dirigés vers la surface. (**Woodard et al, 1986**)

Selon **Frumfin (1962)**, l'effet de la variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrique résulte de la variation de la constante diélectrique et l'orientation des molécules d'adsorbant.

D'après **Ania et Buguin (2007)**, qui ont étudié l'adsorption et l'électrosorption du bentazone (herbicide) sur un tissu de charbon actif en électrode. Ils ont constaté qu'il existe deux types d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant : interaction dispersive entre l'anneau aromatique et les électrons π de la structure graphitique du tissu de charbon, et une attraction/répulsion électrostatique quand les ions sont présents.

Zarrouki et Thomas (1990), supposent l'existence d'une réaction entre l'oxygène contenu dans l'eau et les fonctions de surface de manière générale. Ces auteurs ont, en outre, noté une influence des ions présents dans la solution sur le potentiel électrique de surface pris par le CAG. (**Hazourli et al, 1993**)

VI.2 Etude de l'influence du temps d'électroactivation :

Le temps d'électroactivation est le temps de séjour de notre échantillon (CAG) dans la cellule d'électroactivation. Nous rappelons que le temps d'électroactivation de 0 min est celui qui correspond au CAG n'ayant subi aucune électroactivation.

Nous allons étudier l'influence de ce paramètre sur l'élimination de la Met et sur la capacité d'adsorption, et de mettre en évidence l'effet du potentiel électrochimique ou d'électroactivation sur des périodes d'activation plus longues ou plus courtes.

Les échantillons sont électroactivés à des temps d'électroactivation compris entre 0 et 120 min. nous avons suivi l'évolution de l'influence du temps d'électroactivation sur la cinétique et la capacité d'adsorption de la métribuzine sur CAG. Le potentiel électrochimique est fixé à la valeur -200 mV/Ecs, valeur optimisée précédemment.

Une fois, les échantillons électroactivés, ils sont soumis à la série de tests d'adsorption en mode batch et ce dans les mêmes conditions opératoires.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure VI.4, ou sont représentées l'évolution des teneurs résiduelles en Métribuzine en fonction du temps d'adsorption. Nous observons de prime abord pour tous les temps d'électroactivation appliqués, une diminution de la concentration de la métribuzine résultant de l'adsorption sur CAG.

Cette diminution est notable surtout dans les 40 premières minutes du traitement, au delà de cet intervalle, des paliers de teneurs sont observés, ce qui correspond à la saturation des sites d'adsorption de CAG (l'équilibre étant atteint).

Cependant, le meilleur résultat est observé pour un temps d'électroactivation de 30 min, où une meilleure élimination de la métribuzine au cours de la cinétique d'adsorption est obtenue.

La figure VI.5 qui représente l'évolution de la capacité d'adsorption X (mg/g) en fonction du temps d'électroactivation imposé à chaque échantillon, montre clairement l'effet de l'activation sur la cinétique et la capacité d'adsorption du CAG, car nous observons une amélioration de la capacité d'adsorption pour tous les temps d'électroactivation appliqués.

Dorénavant, nous optons pour un temps de 30 min comme étant le temps d'électroactivation de nos échantillons pour la suite de nos manipulations, et ce avant le passage à la phase de l'adsorption.

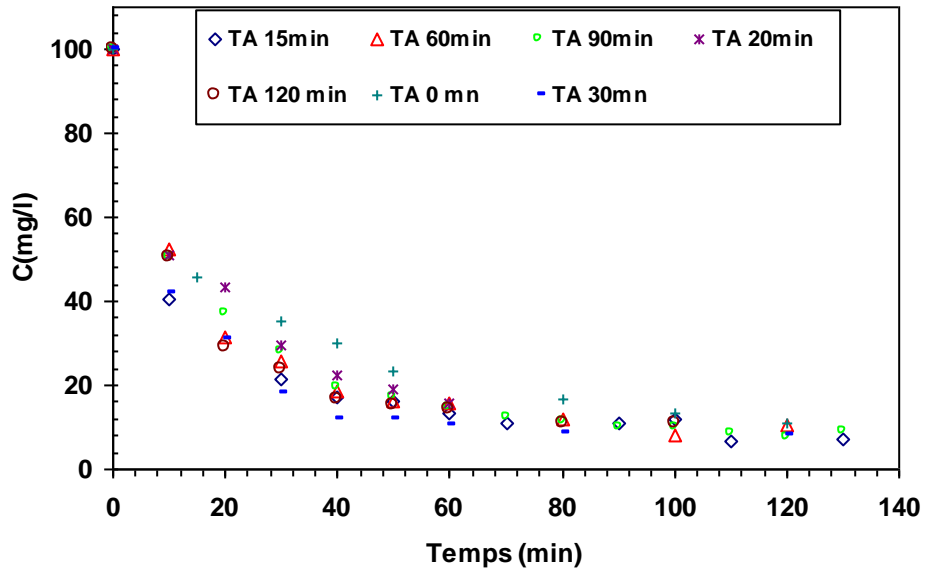


Figure VI. 4 : Influence du temps d'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine
Condition d'électroactivation: $E = -200$ mV/Ecs, masse en CAG: 3g, pH:8
Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, concentration en Met: 100 mg/l,

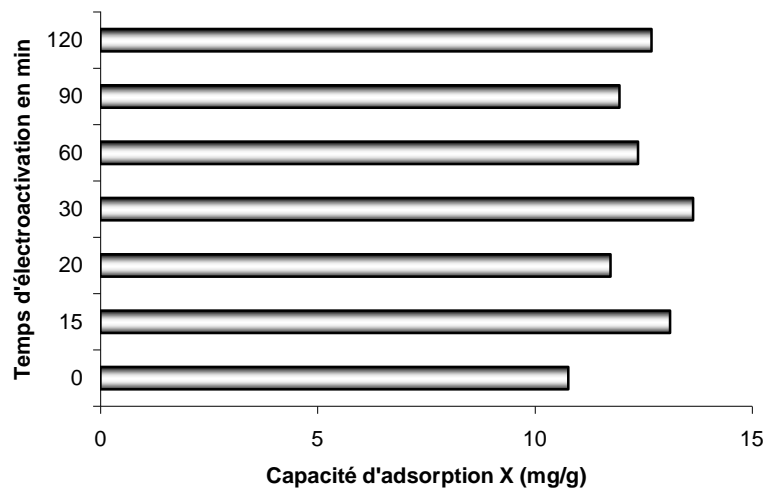


Figure VI.5 : Influence du temps d'électroactivation sur la capacité d'adsorption du charbon électro-activé pour un temps d'adsorption de 30 min.

VI.3 Etude de l'influence de la teneur en charbon électroactivé :

Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement du charbon électroactivé ou non dans des conditions de charge différente concernant l'adsorption du Met, D'autre part ceci va nous permettre de déterminer le meilleur rapport (adsorbant – adsorbât) pour une meilleure élimination de la métribuzine et ce par l'étude de l'influence de la teneur en CAG sur la cinétique et l'efficacité d'élimination de la métribuzine.

Pour ce faire, nous avons suivi le même procédé que celui utilisé lors de l'étude série des autres facteurs étudiés précédemment, c'est à dire nous procédons toujours à deux expériences indépendantes pour une même valeur appliquée, l'une en absence de toute électroactivation de CAG et l'autre avec une électroactivation de CAG avec un potentiel électrique de -200 mV/Ecs et ce pendant 30 min.

Nous avons choisi différentes masses de CAG allant de 1 à 10 g. La concentration initiale en métribuzine est de 100 mg/l.

VIII.3.a. Influence de la teneur en CAG en absence d'une électroactivation :

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de la concentration de CAG sur le taux d'élimination de la métribuzine ainsi que la cinétique d'adsorption et ce en absence du potentiel électrique.

A partir de la figure V.6 .a ; qui représente l'influence de la teneur de CAG non électroactivé sur la teneur résiduelle en métribuzine, nous pouvons constater que la quantité de métribuzine éliminée augmente au fur à mesure avec la teneur de CAG augmente.

En effet, d'après la figure suscitée nous remarquons que pour une masse de 1 g de CAG, la concentration résiduelle en Met est de 30 mg/l au bout d'une heure et demie de traitement par adsorption, ce qui correspond à un abattement de 60%, tandis que pour une masse de 10 g de CAG, l'abattement dépasse les 90 % et ce pour un temps de cinétique de 30 min avec une concentration résiduelle en Met de 10 mg/l.

Des masses supplémentaires en adsorbants offrent une quantité de sites disponibles bien plus grande. Ceci dit, la teneur en CAG influe sur la cinétique d'adsorption.

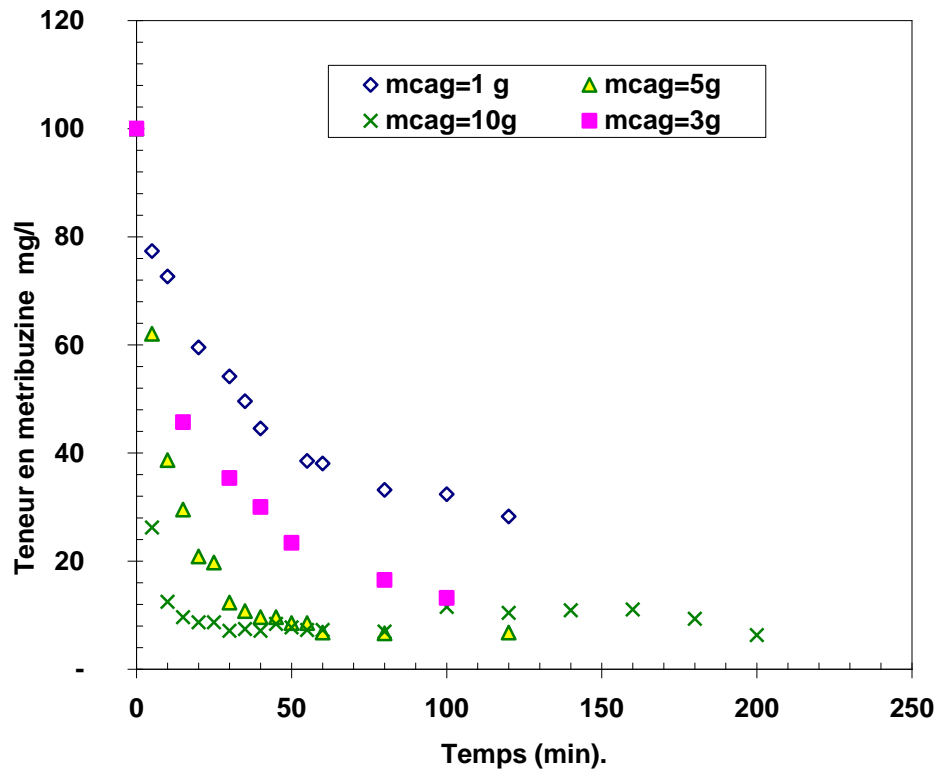


Figure VI. 6.a : Influence de la masse du charbon sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur un CAG non électroactivé.

Condition d'électroactivation: E= -200 mV/Ecs, masse en CAG: 3g, pH:8

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, Met : 100 mg/l,

VIII.3.b. Influence de la teneur en CAG électroactivé

Après avoir électroactivé le CAG à un potentiel électrique de -200 mV/Ecs pendant 30 min, nous allons étudier l'évolution sur la capacité et la cinétique d'adsorption en fonction de la teneur en CAG imposé.

Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure VI.6.b. De prime abord, nous observons les mêmes allures de courbes de teneur de Met résiduelles en fonction du temps d'adsorption ; les mêmes remarques citées lors de l'adsorption classique restent valables, mais avec des teneurs en métribuzine résiduelle plus basses que celle constatées dans le cas précédent.

En analysant les courbes des figures VI. 7.a à VI. 7.c qui représentent l'évolution de l'adsorption de Met en fonction du temps, en présence et en absence d'un potentiel électrique, pour des teneurs en CAG différentes allant de 3 à 10 g, nous constatons que dans la plupart des cas, une amélioration est constatée par effet de l'électroactivation de CAG, cependant les meilleures performances sont obtenues pour une teneur 3 g/500 ml.

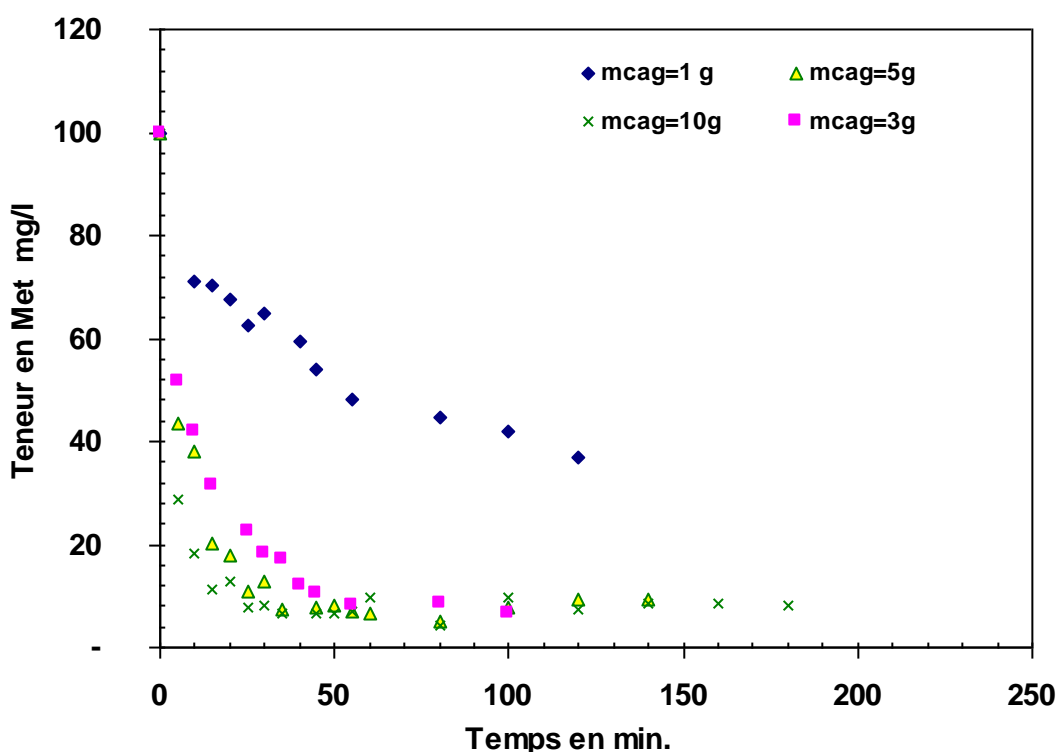


Figure VI.6.b : Influence de la concentration du charbon sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur un CAG électroactivé.

Condition d'électroactivation: $E = -200$ mV/Ecs, TA: 30 min, pH:8

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, Met : 100 mg/l,

En effet, nous remarquons pour des temps équivalents de traitement d'adsorption de métribuzine sur CAG électroactivé ou non, les teneurs résiduelles obtenues sont différentes. En effet pour un temps de traitement de 50 min par adsorption, la concentration résiduelle en Met n'est que de 10 g pour le cas d'un CAG électroactivé par contre pour un CAG non électroactivé, la concentration résiduelle en Met est de l'ordre de 25 mg/l, soit 2,5 fois celle obtenue dans le cas CAG électroactivé.

Par contre pour une teneur de 5 g de CAG, l'effet d'électroactivation n'est pas aussi consistant, car il n'a pas apporté une amélioration considérable à la cinétique et à l'efficacité d'adsorption. En effet, l'effet d'électroactivation s'estompe avec les fortes teneurs en CAG, pour cette raison, nous avons pris une teneur en CAG de 3 g/500 ml de solution comme un facteur qui constitue le meilleur rapport de travail.

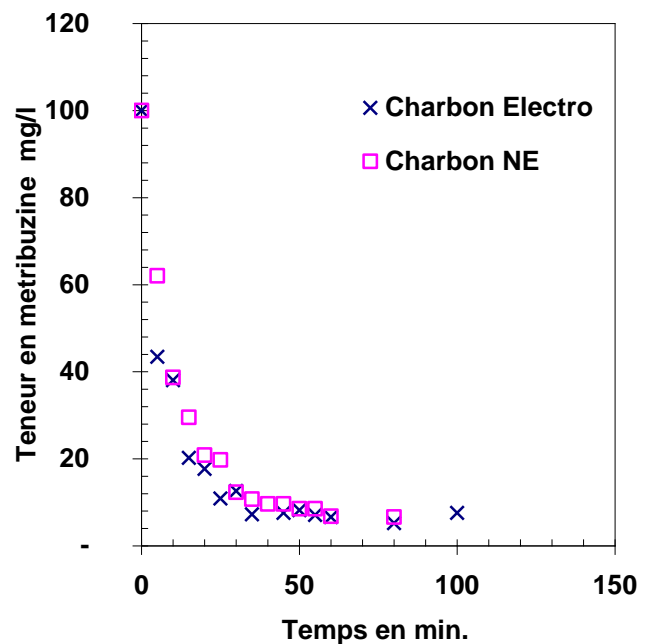
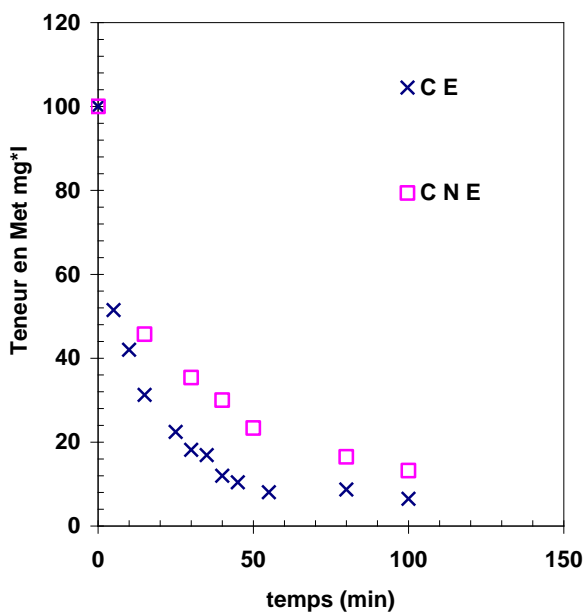


Figure 7.a : Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur un charbon électroactivé à une masse de CAG= 3 g/500 ml

Condition d'électroactivation: E= -200 mV/Ecs, TA: 30 min, pH:8

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, Met : 100 mg/l,

Figure 7.b : Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur un charbon électroactivé à une masse de CAG= 5 g/500 ml

Condition d'électroactivation: E= -200 mV/Ecs, TA: 30 min, pH:8

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, Met : 100 mg/l,

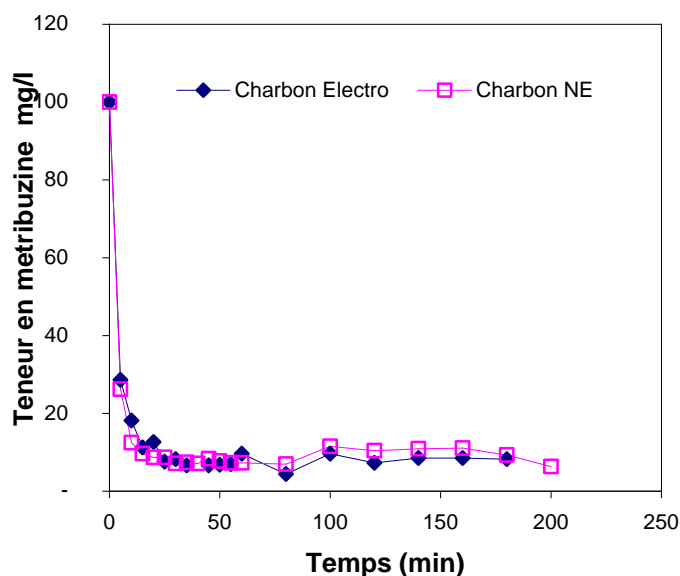


Figure 7.c : Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur un charbon électroactivé à une masse de CAG= 10 g/500 ml.

VI. 4. Etude de l'influence de la charge en métribuzine :

Pour étudier l'influence de la teneur en métribuzine sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur CAG en présence d'un potentiel électrique de -200 mV/Ecs, nous avons choisi différentes teneurs en métribuzine allant de 100 à 400 mg/l, et gardant toujours la masse de CAG de 3 g/ 500 ml.

Nous élargissons nos expériences à un domaine de concentration élevées jusqu'à 400 mg/l, ceci nous permettra d'étudier le comportement et l'efficacité de notre procédé d'électroactivation aux traitements des eaux à forte charge en pesticides.

Nous allons procéder à deux séries d'expériences indépendantes, l'une en absence de toute électroactivation de CAG et l'autre avec une électroactivation de CAG à un potentiel électrique de -200 mV/Ecs pendant 30 min.

La figure VI.8.a exprime l'évolution de la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur CAG en fonction de la teneur en Met en présence toujours d'une électroactivation, nous constatons que pour chacune des teneurs initiales en Met utilisées, une nette diminution de la concentration de ce pesticide, ce qui dénote que notre système de traitement proposé est efficace pour les eaux moyennement et fortement chargées.

Sur la figure VI.8.b, nous avons apporté le rapport C/C_0 d'adsorption de la Met en fonction du temps, les profils obtenus nous montrent que les meilleurs taux d'abattement sont obtenus pour les teneurs de 100 mg/l à 150 mg/l de Met, soit un rapport [teneur en Met /masse du C.A] de 100/6 ce qui confirme les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la masse du charbon actif sur la cinétique d'abattement de Met.

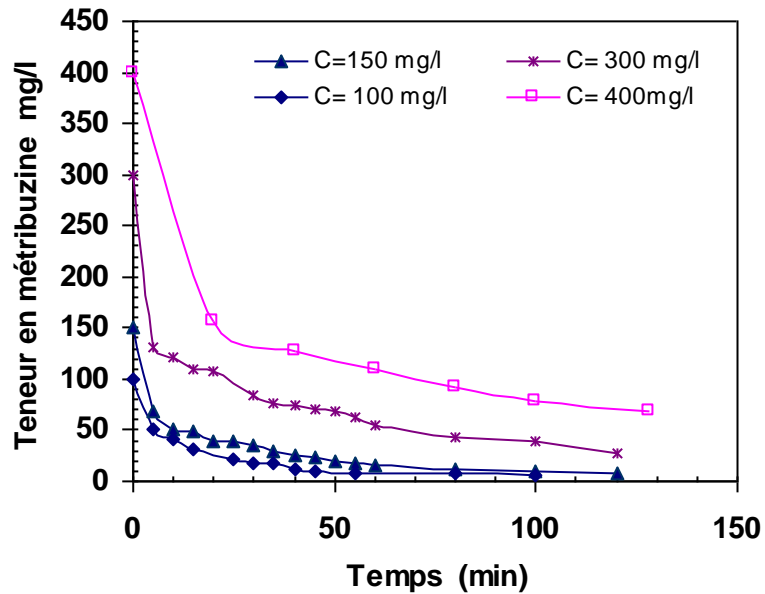


Figure VI.8.a : Evolution de la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur un CAG électroactivé en fonction de la teneur en métribuzine.

Condition d'électroactivation: E= -200 mV/Ecs, TA: 30 min, masse en CAG : 3g, pH:8

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml.

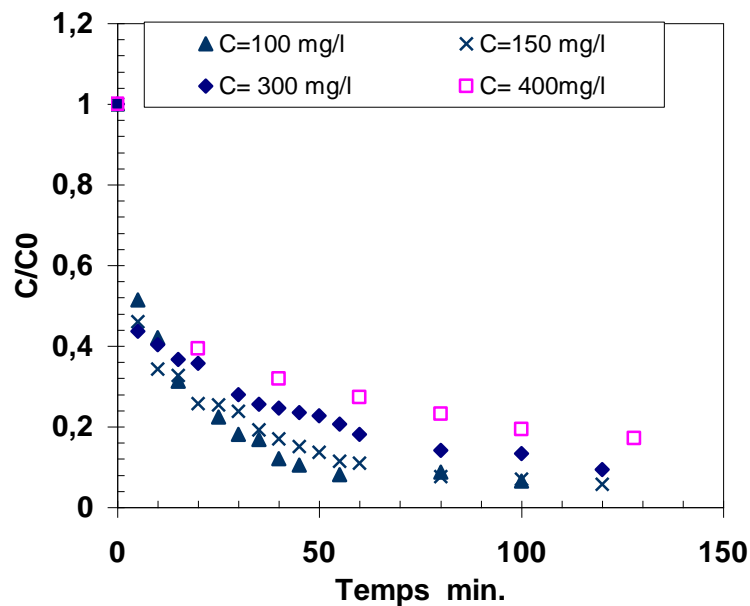


Figure VI.8.b : Evolution du rapport C/C_0 en fonction du temps

Condition d'électroactivation (E= -200 mV/Ecs, TA: 30 min, masse en CAG : 3g, pH: 8

Condition d'adsorption: volume réactionnel 500 ml

Sur les figures VI.9 .a à VI.9.d, nous avons porté pour chaque teneur étudiée, les cinétiques d'adsorption de Métribuzine sur charbon CAG ayant subi une électroactivation ou non au préalable.

Nous remarquons dans l'ensemble, que quelque soit la charge du polluant, les cinétiques d'adsorption sont meilleures dans le cas où le charbon a subi une électroactivation. Ceci démontre d'une manière irréfutable l'effet certain apporté par l'électroactivation.

Il est à noter que l'effet d'électroactivation est plus prononcé dans le cas où le rapport Met /CAG est de 100 mg/6 g, ou pour une même efficacité, le temps de traitement n'est que de 40 min au lieu de 100 min dans le cas d'un CAG non électroactivé.

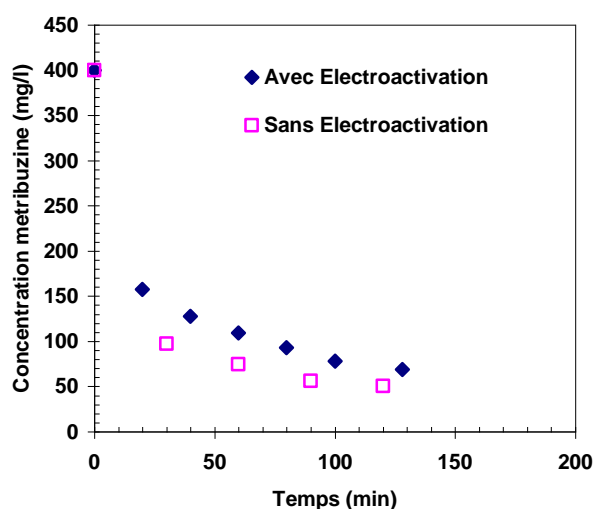


Figure VI.9.a : Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la Met à une teneur de Met 400mg/l.

Condition d'électroactivation (E= -200 mV/Ecs, TA: 30 min, masse en CAG : 3g, pH: 8

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, Met : 400 mg/l

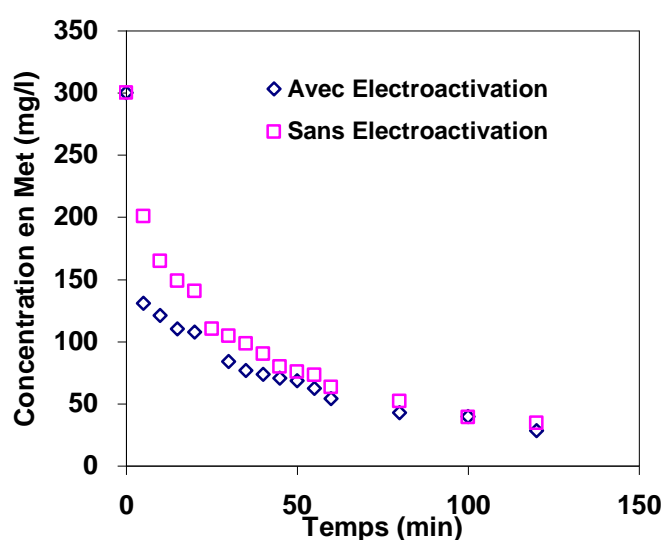


Figure VI.9.b: Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la Met à une teneur de Met 300mg/l.

(*Condition d'électroactivation* (E= -200 mV/Ecs, TA: 30 min, masse en CAG : 3g, pH: 8

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, Met : 300 mg/l

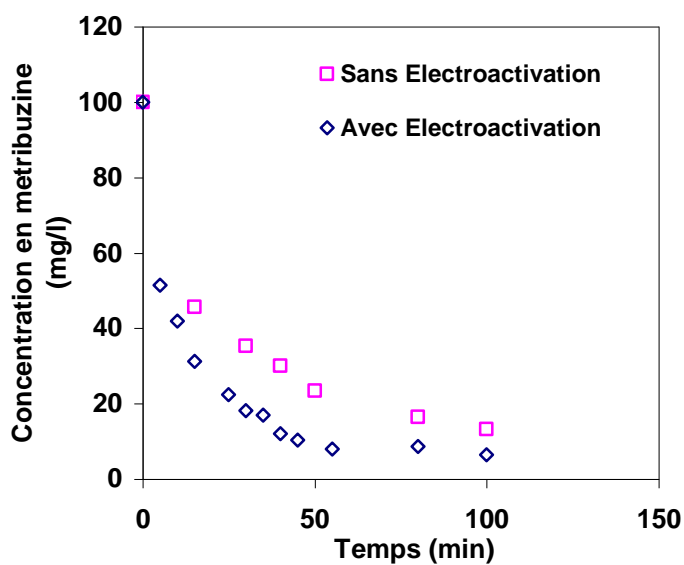


Figure VI.9.d : Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la Met à une teneur de Met 100mg/l

Condition d'électroactivation ($E = -200$ mV/Ecs, TA: 30 min, masse en CAG : 3g, pH: 8)

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, Met 100 mg/l

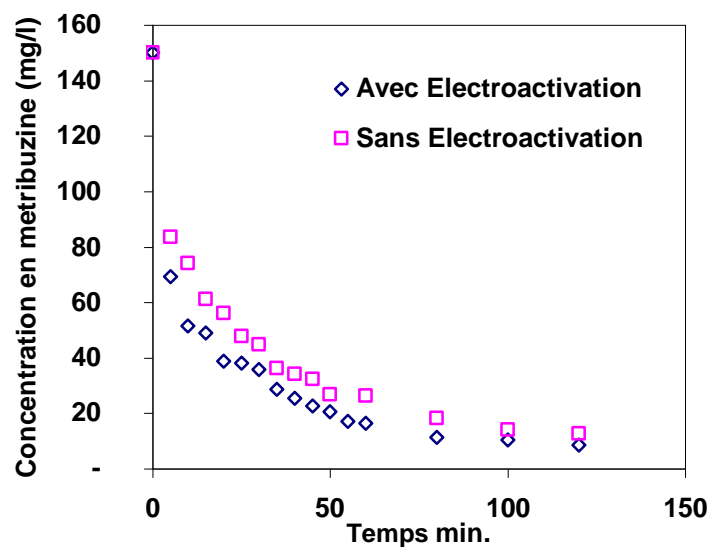


Figure VI.9.c : Influence de l'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la Met à une teneur de Met 150mg/l.

Condition d'électroactivation ($E = -200$ mV/Ecs, TA: 30 min, masse en CAG : 3g, pH: 8)

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, Met : 150 mg/l

VI.5 Etude de l'influence de la salinité sur le phénomène d'électroactivation :

Et jusqu'à maintenant, tous les essais de l'électroactivation du charbon ont été réalisés dans de l'eau non déminéralisée, les électrolytes jouent un rôle fondamental en électrochimie. Ces solutions sont conductrices et non électroactives, ils favorisent le contrôle diffusionnel des réactions électrochimiques (**Mimandre et al, 2005**). Nous avons posé la question suivante, qu'elle est l'influence du milieu liquide d'activation. Pour cela nous avons choisi trois électrolytes différents à savoir Le chlorure de potassium KCl, le sulfate de sodium Na_2SO_4 , et le chlorure de sodium NaCl.

VI.5.1 Influence de Sulfate de Sodium :

Pour étudier l'influence de la présence du sel Na_2SO_4 sur le phénomène d'électroactivation, nous avons subi les échantillons dans la cellule d'activation avec un potentiel électrique appliqué de -200 mV/Ecs, et ce pendant 30 min, en présence d'une solution de Na_2SO_4 à des différentes concentrations allant du 0 à 1 g en sel.

Une fois l'opération de l'électroactivation terminée, nous avons procédé à des essais d'adsorption de la métribuzine sur les charbons, nous avons gardé les meilleures conditions opératoires trouvées au préalable à savoir, potentiel d'activation = -200 mV/Ecs, durée d'électroactivation TA= 30 min, teneur initiale en métribuzine = 100 mg/l, Quantité de charbon actif utilisée = 3 g/ 500 ml.

Les résultats obtenus ont été reportés sur la figure (Fig.VI.10.a), où nous constatons que pratiquement, les profils d'abattement sont presque identiques et il se superposent même, et quelque soit la teneur en sel Na_2SO_4 .

Ceci, évidemment, nous amène à dire que le sel Na_2SO_4 , dans les conditions opératoires citées et dans l'intervalle de travail testé, a très peu d'influence sur la cinétique d'abattement, ce qui en soit reste un résultat assez appréciable de sorte que la teneur en Na_2SO_4 n'influe pas sur l'efficacité de notre système.

Mais toute fois, pour avoir une idée plus globale et généralisée de l'affirmation précédente, nous avons testé deux autres sels le KCl et le NaCl.

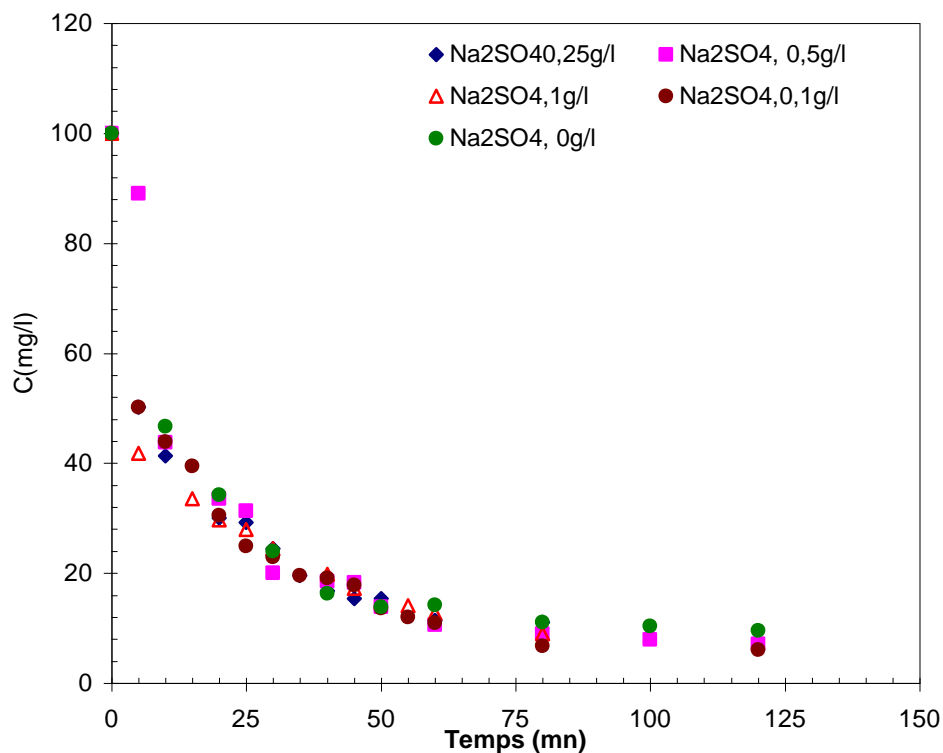


Figure VI.10.a : Influence de la teneur en Na_2SO_4 sur la cinétique d'adsorption de la metribuzine 100mg/l.

Condition d'électroactivation: $E = -200$ mV/Ecs, TA: 30 min, masse en CAG : 3g, pH:8

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, Met: 100 mg/l)

VI.5. 2. Influence du Chlorure de Potassium :

Nous avons reconduit les mêmes conditions opératoires et les mêmes étapes de travail que dans le cas précédent, et les résultats obtenus sont reportés sur la figure V.10.b.

En observant, les profils obtenus sur la figure VI.10.b, nous constatons que pour des concentrations en KCl inférieures à 0,5 g/l, des cinétiques légèrement meilleures sont obtenues, mais par contre une nette diminution d'efficacité est constatée pour une teneur du milieu d'électroactivation de 1 g/l de sel

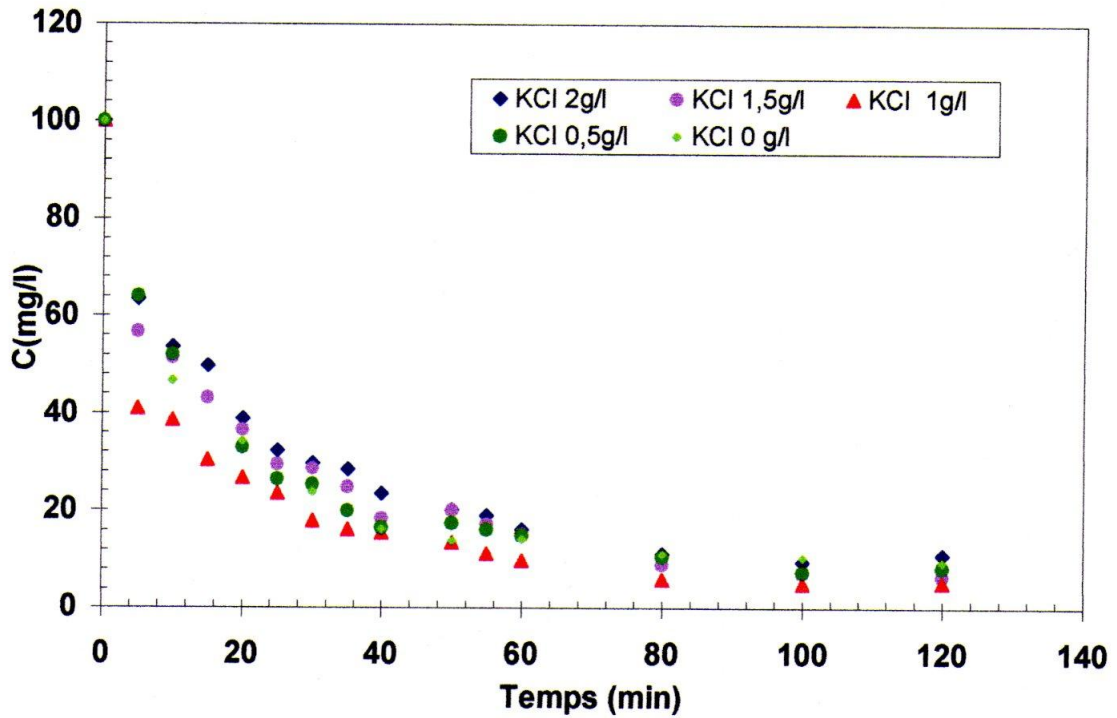


Figure VI.10.b.1 : Influence de la teneur en KCl sur la cinétique d'adsorption de la Met.

Condition d'électroactivation: $E = -200$ mV/Ecs, masse en CAG : 3g TA: 30 min, pH:8

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, Met: 100 mg/l)

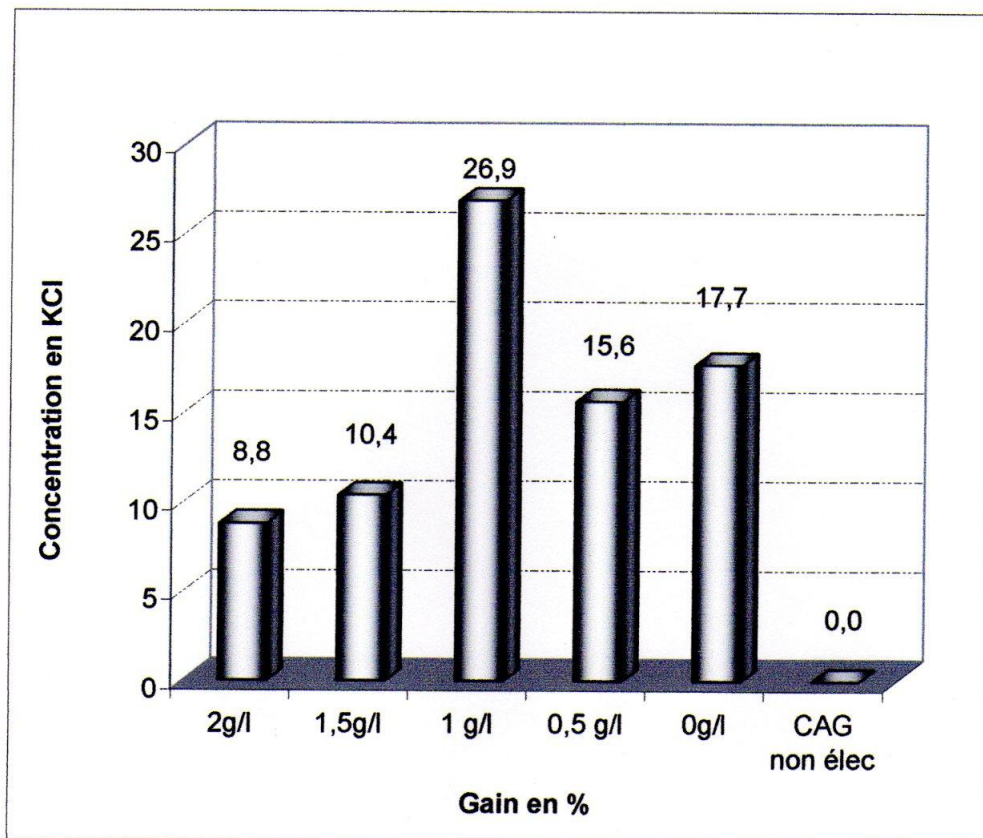


Figure VI.10.b.2 : Amélioration de capacité d'adsorption en fonction des teneurs en KCl

Ceci nous amène à dire que le type de sel utilisé peut influencer d'une manière positive ou négative sur la qualité du charbon électroactivé, ou comme il ne peut y avoir aucune influence. De ces faits, nous avons été emmenés à utiliser un troisième électrolyte comme milieu d'électroactivation à savoir la solution de NaCl.

VI.5.3 Influence du chlorure de sodium :

Nous avons de même adopté le même protocole utilisé précédemment et ce dans les mêmes conditions opératoires.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure VI.10.c. Nous remarquons que pour le cas de NaCl, et ce pour toutes les teneurs expérimentées, les profils de cinétique d'adsorption de la Met sur CAG sont bien meilleures que celle obtenues avec un charbon électro-activé sans présence de sel.

Le gain de cinétique est assez appréciable, en effet, par exemple une teneur résiduelle en métribuzine de 35 mg/l est atteinte au bout de 45 minutes de traitement d'adsorption dans le cas d'un CAG électroactivé en absence de sel, mais n'est que de 20 minutes dans le cas d'un CAG mais en présence de sel (0.5 mg /l), Soit une réduction du temps de plus de la moitié ce qui constitue un gain en « cinétique » assez appréciable.

Cependant, des concentrations supérieures à 0,5 g/l en NaCl n'apportent pas des améliorations d'un point de vue cinétique .Donc, nous nous pouvons que recommander l'utilisation de la solution de NaCl à de teneurs de 0,5 g/l comme milieu d'électroactivation.

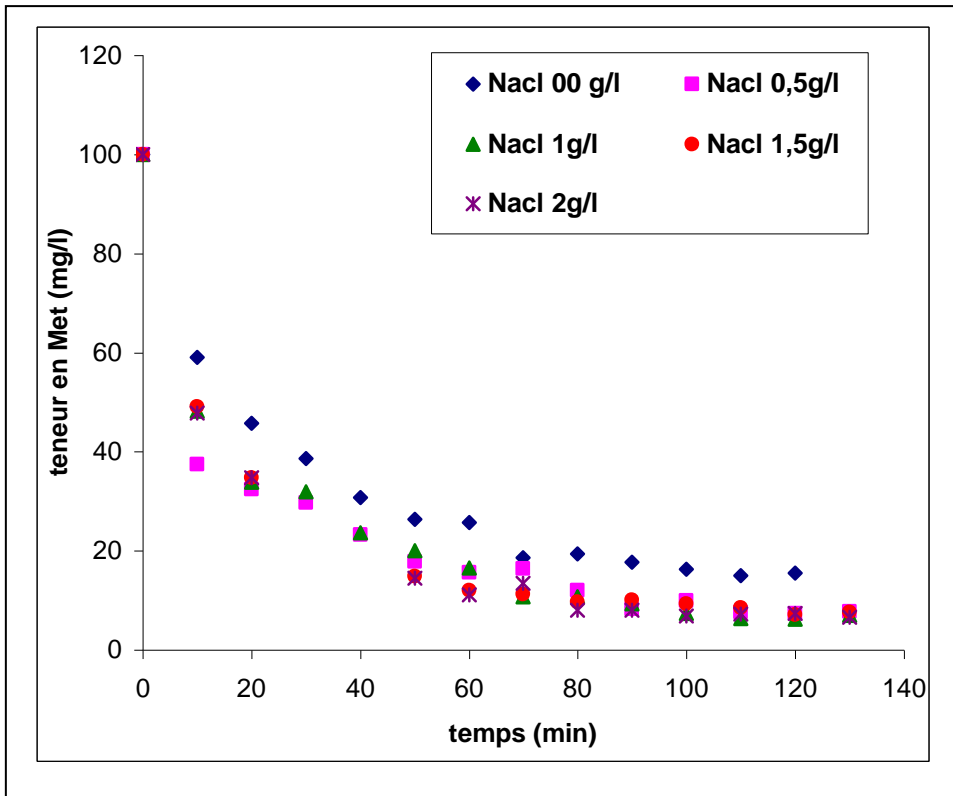


Figure VI.10.c.1 : Influence de la teneur en NaCl sur la cinétique d'adsorption de la Met.

Condition d'électroactivation: $E = -200$ mV/Ecs, masse en CAG : 3g, TA: 30 min, pH:8

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, Met: 100 mg/l)

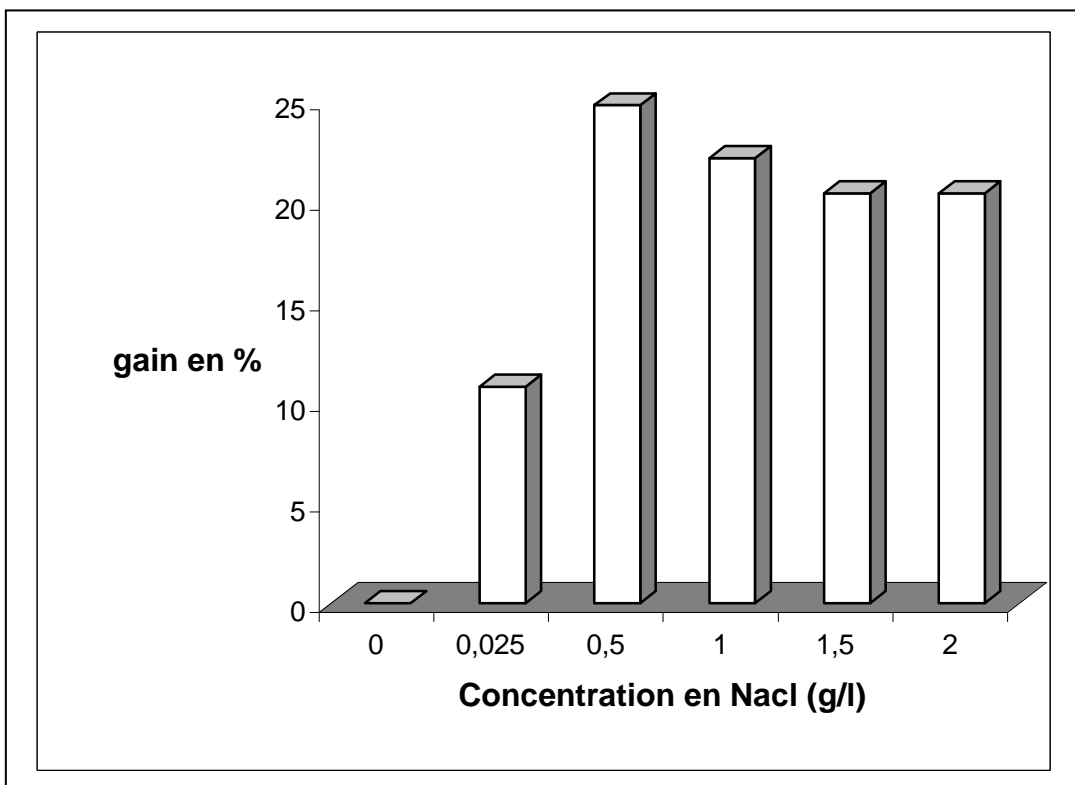


Figure VI.10.c.2 Amélioration de la capacité d'adsorption de la Met. Pour un temps de traitement 20 min

5.4 Étude de l'influence de la teneur en bicarbonates de calcium.

L'alcalinité d'une eau, représente les quantités d'ions CO_3^{2-} et bicarbonates HCO_3^- présents dans l'eau. Etant donné les eaux algériennes sont chargées en matières de calcaire, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de ce paramètre sur les performances de notre procédé.

Pour étudier l'influence de la teneur en bicarbonates de calcium CaCO_3 sur la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur un charbon électroactivé, nous avons gardé les mêmes conditions opératoires précédentes.

Les résultats obtenus ont été reportés sur la figure VI.11, où nous remarquons que pratiquement et ce quelque soit la teneur en CaCO_3 , les profils d'abattement en métribuzine sont identiques et se conforme même.

Ceci nous mène à dire que le carbonate de calcium n'influe guère sur notre procédé dans les conditions opératoires étudiées. En effet les ions résultants de la dissociation du CaCO_3 dans l'eau, ne contribuent pas à l'amélioration de l'adsorption sur le charbon électroactivé et de ce fait, les sites actifs du CAG seront disponibles uniquement pour la molécule de métribuzine.

D'après **Lounici et al (2004)**, qui ont étudié l'effet du CaCO_3 sur le phénomène d'électroactivation, ils ont constaté la capacité d'adsorption des ions fluorures diminue avec l'augmentation de la dureté du milieu d'électroactivation. Ceci est expliqué par une compétition entre les ions fluorures et les CO_3^{2-} et /ou HCO_3^- vers les sites actifs de l'alumine électroactivée.

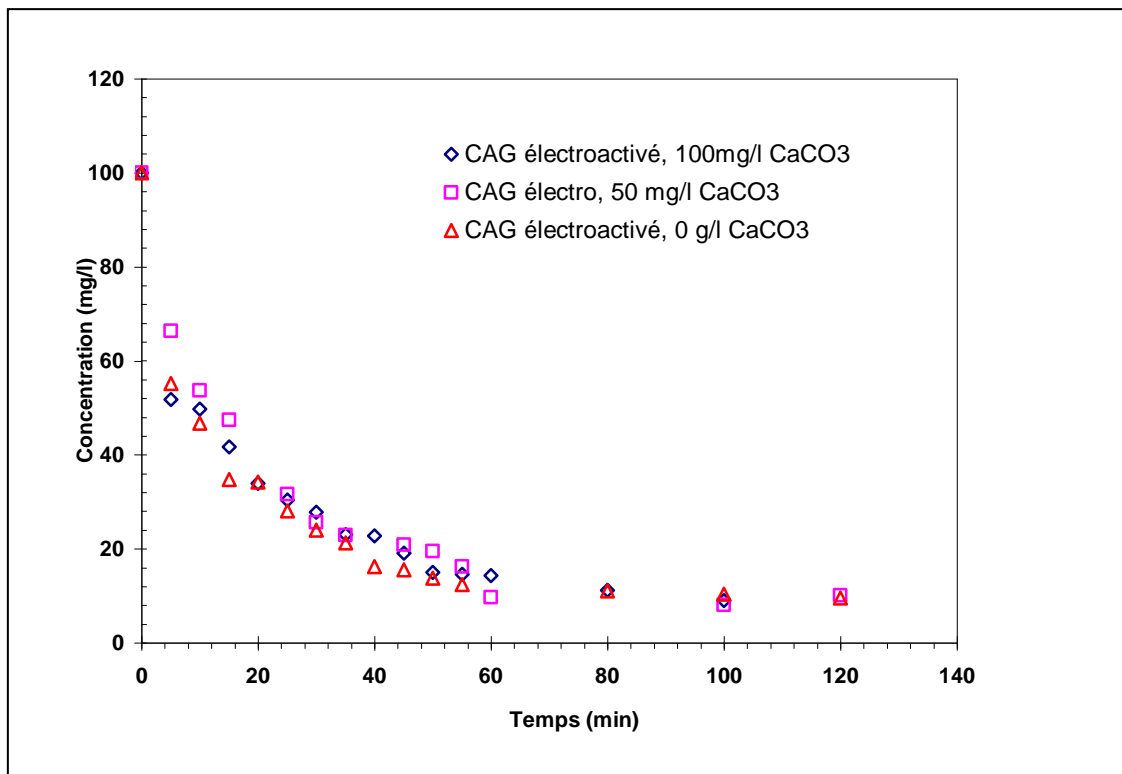


Figure VI.11 : Influence de la teneur en CaCO_3 sur l'adsorption de la Met sur le CAG.

Condition d'électroactivation: $E = -200$ mV/Ecs, masse en CAG : 3g, TA: 30 min, pH:8

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, Met: 100 mg/l)

VI.6. Étude de l'influence du pH du milieu d'activation

L'importance du pH sur les performances des procédés électrochimiques a été mise en évidence par l'équipe de **(Daneshvar et al, 2002)**, d'autant plus que c'est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption des pesticides. En effet, il existe une plage de pH optimale pour chaque couple adsorbant –adsorbat le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre) **(Walker, 2003)**, mais l'impact du pH du milieu d'activation n'a pas été mis en évidence par la littérature, ceci nous a emmené à s'intéresser à l'étude de l'influence de ce paramètre.

Pour ce faire, nous avons fait subir à nos échantillons une électroactivation avec un potentiel de -200 mV/Ecs et ce pendant une durée de 30 min, et nous avons ajusté graduellement le milieu d'électroactivation par l'ajout de l'acide sulfurique H₂SO₄ 1 N et, pour des pH basiques, l'ajustement est effectué par l'ajout de la soude NaOH 1 N.

Les valeurs du pH ont été choisies dans un intervalle allant du 3 au 11. Il est signalé qu'un pH libre de valeur de 8 du milieu d'électroactivation correspond à un milieu d'électroactivation non ajusté qui sera notre référence.

D'après la figure VI.12 qui montre l'influence du pH du milieu d'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de la Met, nous remarquons bien qu'il y a une nette diminution de la concentration résiduelle de la Met pour toutes les valeurs du pH appliqués, résultants de l'adsorption sur CAG électroactivé.

Aussi, nous remarquons que les courbes de cinétique sont distinctes l'une des autres et surtout différentes de celle correspondantes à un CAG électroactivé à pH 8, ce qui nous permet de déduire que la variation du pH du milieu d'électroactivation a une influence sur la cinétique d'adsorption.

De même, une valeur de pH intéressante est à relever, à savoir pH=5 (milieu d'électroactivation moyennement acide) où nous obtenons un gain (en cinétique) assez appréciable ; le taux d'élimination de la métribuzine atteint 82 % au bout de 30 min de traitement à un pH = 5, tandis que pour le cas d'un CAG électroactivé à un pH 8, le même taux d'élimination 82 % n'y est atteint qu'au bout de 50 minutes de traitement.

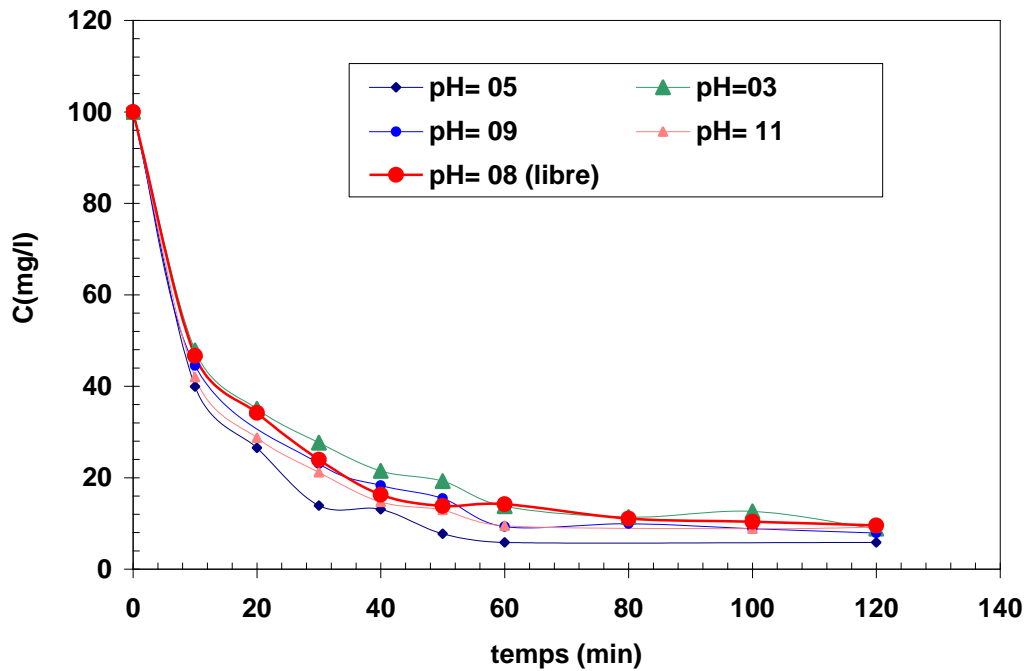


Figure VI.12: Influence du pH du milieu d'électroactivation du CAG sur la cinétique d'adsorption de Met sur un charbon électroactivé.

Condition d'électroactivation: $E = -200$ mV/Ecs, masse en CAG : 3g, TA: 30 min, pH:8

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, Met: 100 mg/l)

A partir de la figure VI.13 qui illustre l'influence du pH du milieu d'électroactivation du CAG sur la capacité d'adsorption de Met sur un charbon électroactivé pour un temps d'adsorption de 30 min, nous constatons que la meilleure capacité d'adsorption est obtenue pour un pH 5

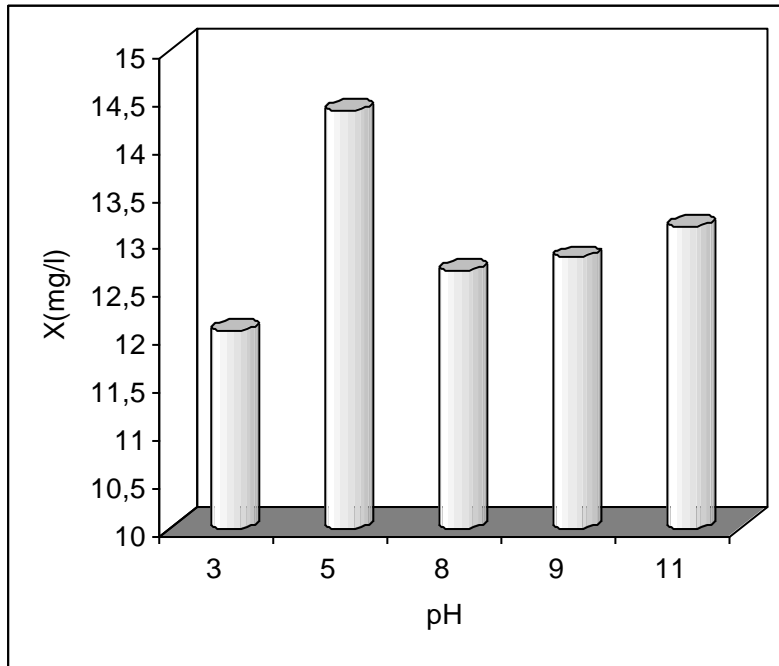


Figure VI.13: Influence du pH du milieu d'électroactivation du CAG sur la capacité d'adsorption de Met sur un charbon électroactivé pour un temps d'adsorption de 30 min.

Condition d'électroactivation: $E = -200$ mV/Ecs, masse en CAG : 3g, TA: 30 min, pH:8

Condition d'adsorption: volume réactionnel: 500 ml, Met: 100 mg/l.

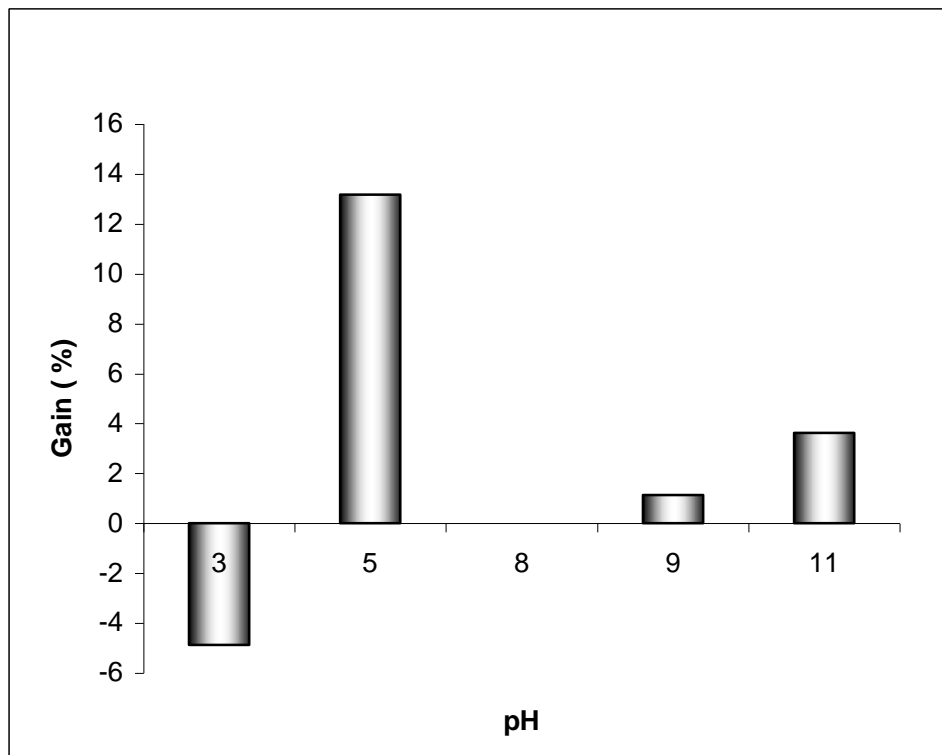


Figure VI.14: Influence du pH du milieu d'électroactivation sur la capacité d'adsorption du charbon électroactivé pour un temps d'adsorption de 30 min.

Condition d'électroactivation: $E = -200$ mV/Ecs, masse en CAG : 3g, TA: 30 min, pH:8

Condition d'adsorption: Volume réactionnel: 500 ml, Met: 100 mg/l.

Nous avons apporté les gains calculés pour chaque valeur de pH sur la figure VI.14, qui nous montre qu'un gain d'environ 13,5 % est obtenu pour une valeur de pH 5 comparativement à la capacité d'adsorption de référence obtenue à pH 8.

En 2006, **Han et al**, ont étudié l'adsorption et électrosorption de l'aniline (amine aromatique) par un procédé électrochimique sur des fibres de charbon actif. Les résultats auxquels ils sont parvenus montrent que la capacité d'adsorption augmente avec l'accroissement du pH, ils attribuent ce phénomène à l'interaction électrostatique.

Le pH est responsable de l'ionisation de l'adsorbat et également (**Ania et Buguin, 2007**) de la charge de la surface du carbone, à cet effet, nous supposons que dans un milieu moyennement acide (pH 5), les ions présents dans le milieu d'électroactivation accentuent la charge du CAG, ce qui a fait augmenter la force d'interaction entre le CAG et la molécule de Métribuzine.

VI.7 Étude de l'influence du temps de stockage du charbon électroactif:

Tout le long de notre travail, nous avons fait conditionner les échantillons de CAG dans la cellule d'électroactivation pendant 30 min et sous un potentiel électrochimique de -200 mV/ECS, une fois l'opération d'électroactivation terminée nous procédons directement à des essais d'adsorption de la Met sur les charbons électroactivés. De ce fait, nous nous sommes intéressé à étudier la durée de persistance de l'électroactivation du CAG, ou d'une autre manière l'influence du temps de stockage du CAG électroactivé sur la cinétique et la capacité d'adsorption. C'est pour cette raison que nous avons jugé utile d'étudier ce paramètre.

Pour cela, nous avons procédé à l'électroactivation des échantillons de CAG et nous les avons conservés durant une période comprise entre 0 et 60 jours au préalable.

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

L'évolution de la concentration résiduelle de la métribuzine en fonction du temps pour chaque temps de stockage imposé aux échantillons de CAG électroactivé est représenté sur la figure VI.15

D'après cette figure, nous observons que les courbes représentant la cinétique d'adsorption de la métribuzine sur les CAG électroactivé stocké 3, 6, 12, 18, 60 jours se superposent avec celles obtenues sur un CAG électroactivé non stocké. Ce qui nous amène à dire que le charbon électroactivé conserve ses propriétés adsorptives et ce devant une période testée.

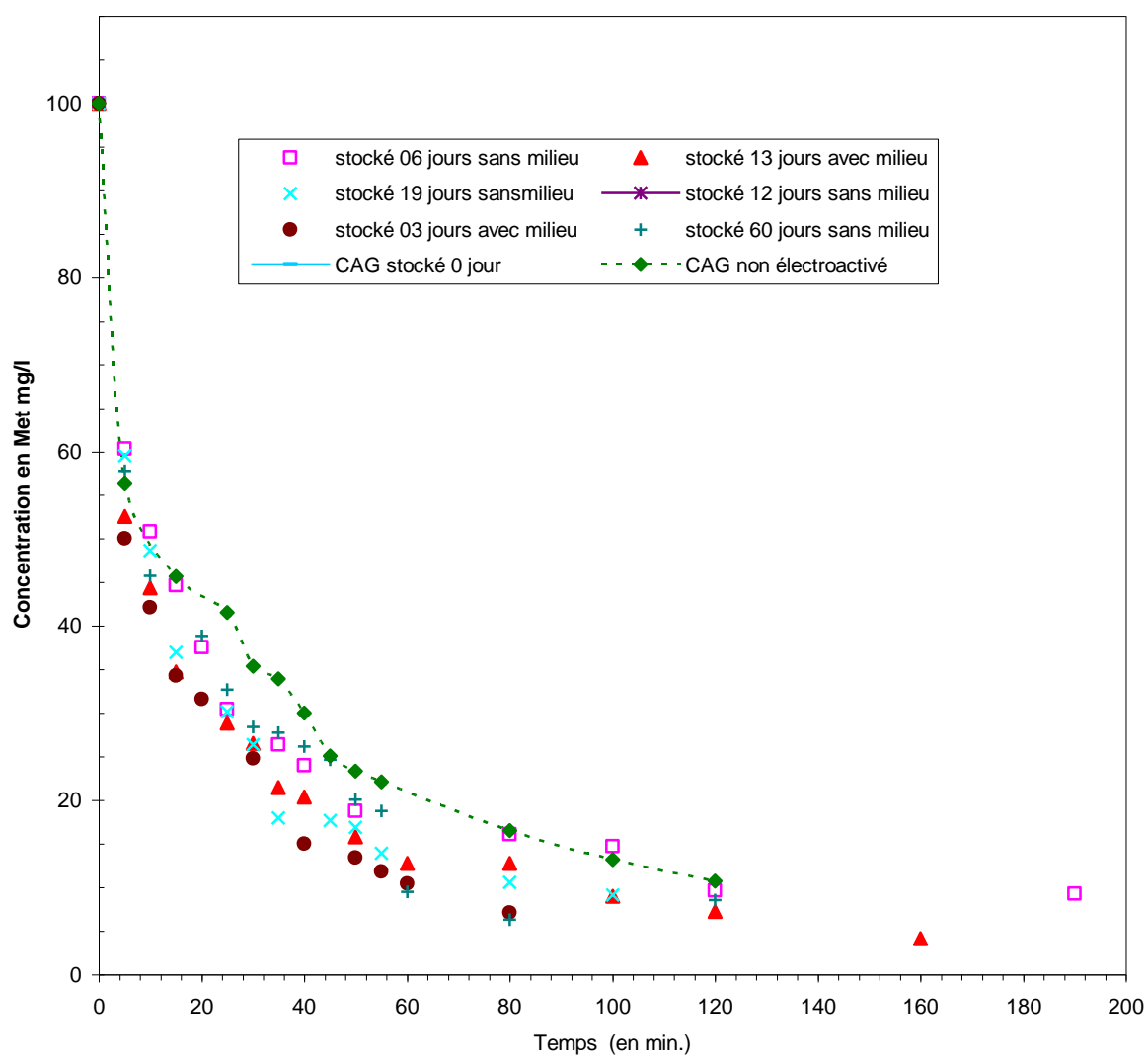


Figure VI. 15 : Influence de la durée de stockage du CAG électroactivé sur la cinétique d'élimination de la métribuzine

CONCLUSION

Conclusion

Le but de cette étude consiste en la mise au point d'une nouvelle technique d'amélioration des performances de la cinétique et de l'efficacité d'adsorption d'un charbon actif en grains, pour éliminer des pesticides présents dans des eaux synthétiques ; ce qu'on appelle l'électroactivation. Cette dernière est basée sur deux procédés : l'application d'un potentiel électrochimique sur un CAG, et l'adsorption de la métribuzine, sur le charbon électro-activé.

Lors de nos essais, nous avons utilisé des valeurs de potentiels de -600 mV/Ecs à +600 mV/Ecs. Les résultats d'essais réalisés au laboratoire, démontrent l'efficacité de notre système d'électroactivation où nous avons réussi à améliorer la capacité d'adsorption du charbon actif. L'utilisation d'un potentiel électrochimique sur un CAG a un effet réel et certain sur sa capacité d'adsorption ainsi que sur sa cinétique de l'adsorption de la métribuzine.

Les essais d'adsorption sur le charbon ainsi électro-activé ont été réalisés avec une molécule témoin qui est la métribuzine. En effet, le taux d'amélioration de la capacité d'adsorption est de 26 % lors de l'application d'un potentiel électrochimique optimisé de - 200 mV/Ecs comparativement à une adsorption classique. , i-e, menée sur un charbon non électro-activé.

Le deuxième paramètre auquel nous nous sommes intéressés est la durée d'électroactivation de ce charbon, nous avons mené une série d'essais d'adsorption avec des charbons qui ont subi une électroactivation durant des durées différentes de façon à déterminer le temps optimal d'électroactivation. Nous avons jugé que le temps de 30 min est suffisant pour avoir des conditions optimales d'adsorption.

Pour bien étayer l'effet certain d'électroactivation du charbon sur la cinétique de l'élimination de la métribuzine et la capacité d'adsorption, nous nous sommes intéressés à étudier le comportement du charbon en grains électroactivé dans différentes conditions opératoires. Nous avons fait varier la charge du polluant, la quantité du CAG mises en jeu, le milieu d'électroactivation.

Les séries d'essais ont été réalisées sur des charbons électroactivés et sur des charbons de référence, CAG n'ayant subi aucune électroactivation.

L'étude de l'influence de ces paramètres ont permis de déterminer l'effet du potentiel électrochimique sur la cinétique et la capacité d'adsorption, que ce soit cette influence positive, neutre ou rarement négatif.

En effet, on observe :

- ▶ La présence de Na_2SO_4 dans un milieu liquide d'activation ; n'a peu d'influence sur la cinétique et la capacité d'adsorption, en comparant avec une électroactivation en absence de Na_2SO_4 , en appliquant toujours un potentiel électrique -200mV/Ecs .
- ▶ La présence de KCl , apporte un gain léger au niveau de la capacité d'adsorption du charbon
- ▶ Par contre, l'utilisation d'un électrolyte salin de NaCl comme milieu d'électroactivation apporte un gain assez appréciable en cinétique.
- ▶ L'ajout du CaCO_3 dans le milieu d'électroactivation n'influe guère sur notre procédé dans les conditions opératoires étudiées.
- ▶ L'effet d'électroactivation est significatif et ce quelque soit la charge ou la teneur de notre solution en métribuzine et ce quelque soit la concentration da CAG utilisé.
- ▶ Le rapport de $100\text{ mg}/6\text{ g}$ représentant respectivement la teneur en métribuzine et la concentration en charbon actif est le rapport optimal dans le cas d'une adsorption en batch.
- ▶ Un CAG électroactivé peut être stocké durant une période de 60 jours, afin de passé à la phase d'adsorption.
- ▶ Un pH moyennement acide du milieu d'électroactivation équivalent à 5, apporte une amélioration supplémentaire et appréciable en cinétique d'adsorption.

Nous signalons finalement que la capacité d'adsorption de la métribuzine sur un charbon électroactivé diminue de $11,3\%$ pour un potentiel électrochimique de $+100\text{ mV/ECS}$. Nous pouvons exploiter ce résultat dans le domaine de régénération du charbon actif en grains en utilisant un potentiel électrochimique optimal de $+100\text{ mV/Ecs}$, ce qu'on appel électroregénération.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adour L.** (1996). *Amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur l'alumine activée par application du potentiel électrique*, Thèse de magister, ENP.
- Ania C. O., Beguin F.** (2007). *Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions*. Water Research (41): 3372-3380.
- Association Française pour l'Etude des Eaux (AFEE).** (1980). *Les micropolluants organiques dans les eaux continentales*. Rapport n°1 : les pesticides organophosphorés.
- Ayranci E., Conway B. E.** (2001). Appl. Electrochem. (31): 257-266.
- Ayranci E., Hoda N.** (2004). *Studies on removal of metribuzine, bromacil, 2,4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth*. Journal of Hazardous Materials., (B112):163-168.
- Ayranci E., Hoda N.** (2005). *Adsorption kinetics and isotherms pesticides onto activated carbon cloth* . Chemosphere., (60): 1600-1607.
- Bayer© AG.** (2001). *Documentation technique interne*. Division phytosanitaire.
- Bleeke, M.S., Smith, M.T. et Casida, J.E.** (1985). *Metabolism and toxicity of metribuzin in mouse liver*. Pestic. Biochem. Physiol., 23: 123.
- Bourgine F., Chapman J. et Martin S.** (1997). *Traitement des pesticides par photolyse U.V. TSM l'eau*, (7-8) : 23-27.
- Boussahel R.** (2001). *Recherche et Dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination*. Thèse de doctorat. L'université de Limoges.
- Brun A., Picarel J. et Plouzane M.** (2003). *Les sous-produits de dégradation des produits phytosanitaires*. Office International de l'Eau.
- Butler J.** (1992). *A molecular theory of the charge dependence of competitive adsorption*” Proc. Royal. Soc. London, (122): 299-416.
- Cardot C.** (1999). *Les traitements de l'eau*. Édition ellipses.
- Cheikh A.** (2003). *Electrosorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain*. Mémoire de magister, ENP.
- Chitour C. E.** (2004). *Physico-chimie des surfaces*. Édition OPU,.
- Daneshvar N. et al** (2006). *Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system*. Journal of Hazardous Materials. (144):47–51
- Derache R.** (1989). *Toxicité et sécurité des aliments*. Édition Lavoisier Paris.
- Desjardins E.** (1997). *Le traitement des eaux*. Édition de L'école Polytechnique de Montréal., 2^{ème}Ed
- Detoc S.** (1998). *Élimination des pesticides par le charbon actif dans les eaux destinées à la consommation humaine*. Agence de l'Eau Loire-Bretagne.
- Direction des opérations.** (2005). *Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail*. Etude et recherche, 8^{ème} édition, Montréal:IRSST.

- Djerroud h.** (2003) *Etude et modélisation de la dégradation du phénol par procédé avancé UV/H₂O₂*. Mémoire de magister, ENP.
- Eckenfelder W. W.** (1982). *Gestion des eaux usées urbaines et industrielles*. Édition techniques et documentation Lavoisier.
- Edeline F.** (1996). *L'épuration physico-chimique des eaux*. Édition Lavoisier, 3^{ème}Ed.
- Frank C. Lu.,** (1992). *Toxicologie*, Données générales, procédures d'évaluation, organes ciblés, Ed Masson, Paris,
- Frumkin A.** (1962). *Z. physik* : 788-792. Cité par **Lounici** et al.
- Gicquest L.** (1996). *Elimination par adsorption sur charbon actif de l'atrazine contenue dans les eaux à potabiliser : étude de la compétition avec les matières organiques et minérales dissoutes et modélisation*. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.
- Giry G., Ayele J. et Mazet M.** (1998). *Essai d'amélioration de la qualité des eaux rejetées par les usines de conditionnement des pommes : adsorption de fongicides sur différents matériaux*. Communication orale, 2d Colloque International de Recherche sur les sous-produits de traitement et d'épuration des fluides. Nuisances agricole : constant et solution.
- Gomella C.** (2004). *Traitement des eaux publiques industrielles et privées*. Édition Eyrolles Paris, 2^{ème}Ed
- Grévilot G.** (2004). *Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux*. CulturesSciences-Chimie. Mars.
- Guo .Lci et al.** (1999). *Dependence of pesticide degradation on sorption: nonequilibrium model and application to soil reactors*. *Journal of Contaminant Hydrology* (43): 45-62.
- Han Y., Quan X., Chen S., Zhao H., Cui C., Zhao Y.** (2006). *Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers*. *Separation and Purification Technology*, (50): 365-372.
- Haugen J., Wania F., Ritter N., Schalbach M.**(1998). *Hexachlorocyclohexan in Air souther Norway, source allocation and temperature dependance*, *Environmental Science and Technology*, 32, (2): 217-224.
- Hayes, R.H., Lamb, D.W., Mallicout, D.R. ET coll.** (1989) *Metribuzin (R) (Sencor) oncogenicity study in mice*: 80050. Étude non publiée, MRID 00087795, citée au renvoi 11.
- Hazourli et al.** (1993). *Influence de divers traitement sur les groupements oxygènes superficiels et le potentiel d'un charbon actif en grains*. *Carbon* (32).n°3: 523-535.
- Hazourli S., Bonnacaze G. et Astruc M.** (1996). *Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grain*. Partie I. Influence du potentiel imposé et du nombre de cycles. *Environmental technology*, (17) : 1275-1285.
- Henriksena T et al.** (2002). *Analysis of Metribuzin and transformation products in soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatographic-tandem mass spectrometry*. *Journal of Chromatography A*, (957): 79-87.
- Institut National de Protection des Végétaux (INPV).** (1997). *Conditions d'emploi des pesticides en Algérie*.
- Jacquin N. et Bittner K.** (1998). *Mesure et traitement des pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine*. *Environnement et Technique*, (177), 45-52.
- Le Cloirec P.** (2003). *Adsorption en traitement de l'air*. G1770.1-G1771.13. Technique d'ingénieur.

- Lewandowski R.** (1977). *L'elcoflot ou électro-coagulo-flottation*. Cebedeau, 407 : 351-186.
- Lins H.** (1985). *Electrochemical methode to remove fluoride from drinking water*. Water supply, (3):177- 186.
- Lounici H ., Aiouche .F, Belhocine D., Derouiche .M, Pauss .A et Mameri N.,** (2002). *Mecanism of phenol adsorption anto electroactivated of phenol adsorption anto electroactivated*. Water Research.
- Lounici H.** (2002). *Nouveau procédé de défluoration des eaux potables : l'électrocoagulation et l'électrosorption, Application aux eaux de Sabara Septentrional Algérien*. Thèse de doctorat, ENP.
- Lounici H., Adour L., Belhocine D., Grib H., Derouiche M., Pauss A. et Mameri N.** (2004). *Fluoride removal with electroactivated alumina*. Desalination., (116) : 287-293.
- Ludvik J., Juman P.** (1999). *Adsorption of 1.2.4-triazine pesticides metamitron and metribuzine on lignin*. Microchemical Journal., (64):15-20.
- Majumdar K., Singh N.** (2006). *Effet of soil amendements on sorption and mobility of metribuzine in soils*. Chemosphere., (66): 630-637.
- Marinas A.** (2001). *Photocatalytic degradation of pesticide-acaricide formetanate in aqueous suspension of TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental., (34): 241-252.
- Martin-Gullon I., Font R.** (2001). *Dynamique pesticideremoval with activated carbon fiber*, Water Res. (35): 516-520.
- Mc Kay G.** (1991). *Two solutions to adsorption equation for pure diffusion water, air and soil pollution:*
- Meink F.** (1997). *Les eaux résiduaires industrielles*. Édition Masson. Paris.
- Ministère de la Santé nationale et du Bien-être social.** (1975). *Évaluation non publiée préparée par la Direction des aliments*.
- Miomandre Fabien , Sadki Said, Audebert Pierre, Méallet Rachel;** (2005) *Electrochimie des concepts aux applications*. Edition Dunod D, Paris
- OMS.** (1994). *Prévention des risques pour la santé lors de la préparation et de l'emballage*. Genève.
- Organisation Mondiale de la Santé (OMS).** (1991). *L'utilisation des pesticides et ses conséquences pour la santé publique*. Genève.
- Pakula M..** (2006). *the influence of nonpolar organics adsorption on the electrochemical behaviour of powdered activatedcarbon electrodes in aqueous electrolytes*. Applied Surface Science., article en presse.
- Pavie R.** (1987). *De nouveaux développements dans l'utilisation de charbon actif en poudre pour le traitement de l'eau potable*. L'eau, L'industrie, Les nuisances, (108).
- Perrin R. et Schar J. P.** (1995). *Chimie industrielle*. Édition Masson., Paris-Milan-Barcelone, tome 2 : 872-897.
- Pinker B. et Henderson W. D.** (1998). *L'influence de la matière première sur les performances de CAG utilisé pour le traitement de l'eau potable*. Chemviron carbon.
- Poissant L. et Kopivnjak J.** (1996). *Fate and atmospheric concentrations of α - and γ -hexachlorocyclohexane in Québec*. Environmental Science and Technolog, 30, (3) : 845-851.
- Pritchard P H.** (1998). *Fate of pollutants*. J. Water Pollut Control Fed., (58): 636-

- Raschke U. et al.** (1997). *Photolysis of metribuzine in oxygenated aqueous solutions*. Pergamon., PII:10069-8:1745-1758.
- Robert L.** (1997). *Généralités sur l'adsorption*, J 2780-2040.
- Rodier J.** (1996). *Analyse de l'eau*. 7^{ème} Ed Dunod, Paris.
- San Miguel G., Fowler D. G., Dall'Orso M. et Sollars J. C.** (2001). *Porosity and Surface characteristics of activated carbons produced from tyre rubber*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, (77): 1-8.
- Schilling R. et al.** (2000). *Degradation of the herbicide metribuzine (SENCOR) by pure cultures of Cunninghamella Echinulata thaxter ATCC38447*. Chemosphere., (14): 267-270.
- Serdar C.M., D.C. Murdoc, F.M. Raushel.** (1989). *Parathion hydrolase gene from Pseudomonas diminuta MG, subcloning complete nucleotide sequence, and expression of the mature portion of the enzyme in Escherichia Coli* » Biotechnology, n°7, , pp. 1151-1155.
- Sharom, M.S. et Stephenson, G.R.** (1976). *Behaviour and fate of metribuzin in eight Ontario soils*. Weed Sci., 24: 153
- The Royal Society of Chemistry.** (1988). *The agrochemicals handbook*. 2^e édition (première mise à jour, avril 1988). Nottingham.
- U.S. Environmental Protection Agency.** *Health advisory--metribuzin*. (2007). Office of Drinking Water.
- Van der Bruggen B., et al.** (1998). *Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground water*. Desalination., (117): 139-147.
- Van Derverf H. M. G.** (1997). *Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement*. Courrier de l'INRA., (31), 81-96.
- Weed Science Society of America.** (1997). *Herbicide handbook*. 6^e édition. Champaign, IL
- Woodard F., Mackins E. et Jansson R.E.W.** (1986). *Electrosorption of organics on three dimensional carbon fiber electrodes*. J. Electroanal Chem. (214):303-330.
- Wuithier P.** (1972). *Raffinage et Génie chimique*. Édition technip, tome 1.
- Zarrouki M., Thomas G.** (1990). *Analysis*. 18,261.

ANNEXE

Tableau I.2: Persistance de certains pesticides des eaux de rivières. (AFEE, 1980).

Les chiffres donnés expriment le pourcentage de composé initial trouvé

COMPOSE	SEMAINE				
	1	2	3	4	5
ORGANOCHLORANES					
Lindane	100	100	100	100	100
Heptachlore	100	25	0	0	0
Aldrine	100	100	80	40	20
Endosulfane	100	30	5	0	0
Dialdrine	100	100	100	100	100
DDE	100	100	100	100	100
DDT	100	100	100	100	100
DDD	100	100	100	100	100
Chlordane	100	86	86	86	86
ORGANOPHOSPHORES					
Parathion	100	50	30	5	0
Methyl parathion	100	25	10	0	0
Malathion	90	25	10	0	0
Diethion	100	90	75	50	50
Trithion	100	0	0	0	0
Fenthion	0	50	10	0	0
Dimethoate	100	100	85	75	50
Merphos	80	0	0	0	0
CARBAMATES					
Sevin	90	0	0	0	0
Fenion	80	20	0	0	0
Metacyl	100	10	0	0	0
Monuron	80	20	0	0	0