

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



Ecole Nationale Supérieure Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement
(LSTÉ)

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par :

M^{me} BOUCIF ASSIA épouse ALLAM

Ingénieur d'Etat en Chimie Industrielle
de l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediène (USTHB)
Option: Génie de l'Environnement

Pour l'obtention du titre de
Magister en Génie de l'Environnement
Option : Génie de l'Environnement

**Etude de la co-adsorption de deux pesticides
(Diuron et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre**

Soutenu le 10/03/2009 devant le jury:

Président :	M. R. KERBACHI	Professeur, ENSP
Rapporteurs :	M ^{me} . D. HARIK	Professeur, ENSP
	M. R. BOUSSAHHEL	Professeur associé, ENSMAL
Examineurs :	M ^m . K. M. MOUSSAOUI	Professeur, ENSP
	M. A. NAMANE	Maître de Conférences, ENSP
	M. R. BOUARAB	Professeur, ENSP
Invité :	M. A. TOUABET	Professeur, USTHB

Année Universitaire 2008/2009
ENP, 10 Avenue Hacène Badi,, El-Harrach, Alger

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم الإمتزاز الثنائي للمتريبيوزين و الديورون على المسحوق التجاري فحم المنشط (ف 400) وكذا تأثير pH وأيضاً الحرارة على هذه التقنية. تبين تجارب الإمتزاز التي قمنا بها و التي تتبع النظام الغير المستمر أن الإمتزاز يتبع حركية شبه الدرجة الثانية في كل الحالات. قمنا بتطبيق نماذج لنقمير، فرندليش، تمكين و ردو شكفيتش على النتائج المحصل عليها من الايزوترم. تطبيق النماذج بين أن تقنية الإمتزاز للمبيدات وخليطها من نوع الإمتزاز الفزيائي بدون تشكيل الروابط. القدرات القصوى للإمتزاز لمسحوق التجاري فحم المنشط (ف 400) تجاه المتريبيوزين اقل بكثير من تلك المحصل عليها مع الديورون وتتأثر سلبياً، بحضور ثنائي المبيد وال pH الابتدائي للمحلول. هذه التقنية مفضلة حرارياً، تلقائية و ذو طبيعة مستهلكة للحرارة.

الكلمات الأساسية

متعدد الإمتزاز. متريبيوزين. ديورون. فحم المنشط (ف 400). الحركية. ازوترم الإمتزاز. الإمتزاز.

Résumé :

Notre travail a consisté à évaluer l'adsorption de deux pesticides, le diuron et la métribuzine, sur un charbon actif en poudre, le F400 (seuls et en mélange), ainsi que l'influence du pH et de la température sur ce processus.

Les essais d'adsorption, effectués en régime discontinu, ont montré que l'adsorption de ces deux pesticides suit une cinétique de pseudo-second ordre dans tous les cas, selon un procédé complexe incluant aussi bien la couche de liaison que la diffusion intra-particulaire dans les micropores. Les isothermes obtenues ont été modélisées selon les modèles de : Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Tempkin et Langmuir-Freundlich. Les résultats ont montré que le procédé d'adsorption de ces deux pesticides, seuls et en mélange, est du type physisorption sans formation de liaisons. Les capacités maximales d'adsorption du CAP F400 vis-à-vis de la métribuzine sont largement inférieures à celle du diuron et sont influencées négativement par la présence du co-adsorbat et par le pH initial de la solution. Le processus est thermiquement favorable, spontané et de nature endothermique.

Mots de clés : Co-adsorption, Métribuzine, Diuron, Charbon actif F400, Cinétique, Isothermes, Adsorption, Pesticide.

Abstract :

The aim of this work is the evaluation of two pesticides adsorption, diuron and metribuzin (alone and in mixture) on a PAC F400. The influence of pH and temperature on this process was also studied. The adsorption tests, done in batch experiments, showed that adsorption of both pesticides follows a pseudo-second order kinetic, through a complex process including connecting layer and the intraparticle diffusion in micropores. The obtained results from isotherms were modelised according to the following models: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Tempkin and Langmuir-Freundlich. They showed that the adsorption process of each pesticide and their mixture is a physisorption without formation of links. The maximum adsorption capacities of métribuzine on PAC F400 are widely lower than those of diuron and are negatively influenced by the presence of the coadsorbate and pH. The process is thermally favourable, spontaneous and endothermic.

Key words: Coadsorption, Metribuzine, Diuron, PAC, Kinetic, Isotherm, Adsorption, Pesticide.



DEDICACES



A la mémoire de mon père, pour ses sacrifices et ses encouragements.

A ma mère que j'aime tant.

A mon mari qui a su me soutenir tout au long de mon parcours.

A Ibrahim et Redouane.

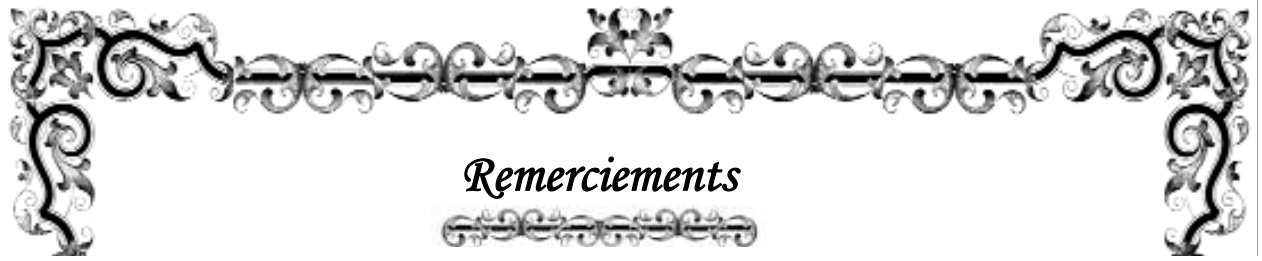
A mes beaux parents.

A mes frères et sœurs.

A mes beaux frères et belles sœurs.

A tous ceux qui me sont chers.





Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement du département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (ENSP).

Je remercie chaleureusement ma promotrice madame D. Harik, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (ENSP), pour toute l'aide qu'elle m'a apportée et pour ses encouragements.

Je remercie monsieur R. Boussahel, Professeur Associé à l'ENSMAL et chef d'Unité de Toxicologie de l'Environnement à l'Hôpital Central de l'Armée (HCA), pour avoir dirigé ce travail. Ses remarques, ses orientations et ses précieux conseils m'ont été fort utiles.

Je souhaite exprimer à monsieur R. Kerbachi, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (ENSP), toute ma gratitude pour avoir accepté de présider ce jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à madame K.M. Moussaoui, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (ENSP), monsieur R. Bouarab, Professeur et monsieur A. Namane, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie vivement monsieur A. Touabet, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene (USTHB) pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie sincèrement madame Z. Kerkouche, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene (USTHB) pour son aide, ses encouragements et ses précieux conseils.

Je remercie également, Mme Kaissa, Maître de Conférences à l'USTHB qui malgré ces occupations, m'a encouragée et aidée.

Je remercie madame S. Boutamine, Chargée de cours à l'USTHB pour ces encouragements et l'aide qu'elle m'a toujours apportée.

Je remercie mes ami(e)s : Iness, Ouarda, Zoubida, Ouardia, Hannia, Henia, Nora, Radia, Razika... pour leur sympathie, leurs encouragements et leur aide.

Sommaire



Liste des figures	i
Liste des tableaux	ii
Liste des abréviations	iii
Introduction Générale	1
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
I- LES PESTICIDES	3
I.1- Définition	3
I.2- Avantages et dangers des pesticides	3
I.3 - Toxicité des pesticides	4
I.4 - Passage des pesticides dans l'eau	4
I.5 - Méthodes d'élimination des pesticides présents dans l'eau	4
I.5 -1 L'adsorption	5
I.5 -2 La rétention membranaire	5
I.5 -3 L'oxydation	6
I.6 - Les pesticides étudiés	7
I.6-1 La métribuzine	7
I.6-2 Le diuron	7
II- L'ADSORPTION	9
II.1- Définition	9
II.2- Description du mécanisme d'adsorption	10
II.3- Facteurs influençant l'adsorption	11
II.4- Classification des isothermes d'adsorption	12
II.5- Modélisation de l'équilibre d'adsorption	13
II.5-1 Modèle de Langmuir	14
II.5-2 Modèle de Freundlich	14
II.5-3 Modèle de Dubinin-Radushkevich	15
II.5-4 Isotherme de Tempkin	15
II.5-5 Isotherme de Langmuir- Freundlich (Sips)	17
II.6- Cinétique d'adsorption	17
II.6.1- Cinétique du pseudo-premier ordre	18
II.6.2- Cinétique du pseudo-second ordre	18
II.6.3- Diffusion intra-particulaire	18
II.6.4- Modèle de Reichenberg	19
II.6.5- Equation cinétique d'Elovich	19
III- LE CHARBON ACTIF	20

CHAPITRE 2 : PRODUITS, MATERIEL ET METHODES	
I- PRODUITS ET MATERIEL	21
II- PROTOCOLE EXPERIMENTAL	22
II.1- Préparation des solutions étalons	22
II.2- Essais d'adsorption en réacteur discontinu	22
II.2.1- Cinétiques d'adsorption	23
II.2.2- Isothermes d'adsorption	23
II.2.3- Influence du pH	23
II.2.4- Influence de la température	24
III- Méthode de dosage des pesticides étudiés par HPLC	24
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION	
I-VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE DU DIURON ET LA METRIBUZINE PAR HPLC	26
I-1. Limites de détection et de quantification de la méthode	26
I-2. Limite de linéarité	28
I-3. Fidélité	29
I-4. Discussion	30
II- CINETIQUES D'ADSORPTION	32
II-1. Effet du temps d'agitation	32
II-2. Modèle de pseudo-premier ordre	33
II.3- Modèle de pseudo-second ordre	35
II.4- Diffusion intra-particulaire	36
II.5- Modèle de Reichenberg	38
II.6- Modèle d'Elovich	39
III- ISOTHERMES D'ADSORPTION	40
III.1- Détermination des types d'isothermes	40
III.2- Modélisation des isothermes	41
III.2.1- Modèle de Langmuir	41
III.2.2- Modèle de Freundlich	43
III.2.3- Modèle Dubinin-Radushkevich	44
III.2.4- Isotherme de Tempkin	46
III.2.5- Modèle de Langmuir- Freundlich	47
III.2.6- Discussion	48
III.3- Influence de pH initial de la solution	48
III.4- Influence de la température	50
Conclusion Générale	52
Références bibliographiques	55

LISTE DES FIGURES



	page
Figure 1 : Adsorption sur une particule de charbon	10
Figure 2 : Classes d'isotherme d'après Giles et Coll.	13
Figure 3 : Dispositif utilisé pour étudier l'influence de la température sur l'adsorption du mélange diuron et la métribuzine	24
Figure 4 : Domaine de linéarité obtenue pour le diuron et la métribuzine	28
Figure 5 : Chromatogramme d'une solution de 1mg.L^{-1} du diuron et de la métribuzine	30
Figure 6 : Spectres UV relatifs aux pics du diuron et de la métribuzine	31
Figure 7 : Cinétiques d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	32
Figure 8 : Courbes de pseudo - premier ordre de Lagergren pour l'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	34
Figure 9 : Courbes de cinétiques pseudo - second ordre pour l'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	35
Figure 10 : Courbes de Morris – Weber de la modélisation des cinétiques d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$.	37
Figure 11 : Courbes de Reichenberg de la modélisation des cinétiques d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	38
Figure 12 : Courbes d'Elovich de la modélisation des cinétiques d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	39
Figure 13 : Isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	40
Figure 14 : Isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Langmuir à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	42
Figure 15 : Isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Freundlich à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	43
Figure 16 : Isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Dubinin - Radushkevich à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	45
Figure 17 : Isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Tempkin à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	46
Figure 18 : Courbe d'adsorption de la métribuzine et du diuron (en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Langmuir – Freundlich et le modèle de Langmuir (non linéarisé) à $22 \pm 2^\circ\text{C}$.	48
Figure 19 : Effets du pH sur l'adsorption de la métribuzine et du diuron (en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$.	49
Figure 20 : Effets de la température sur l'adsorption de la métribuzine et du diuron (en mélange) sur le CAP F400 à $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	51

LISTE DES TABLEAUX



	page
Tableau 1 : Propriétés physicochimiques et structure de la métribuzine et du diuron	8
Tableau 2 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique	10
Tableau 3 : Quelques caractéristiques du CAP F400	22
Tableau 4 : Les limites de détection et de quantification de la méthode	28
Tableau 5 : Facteurs de linéarité, coefficients de corrélation des deux pesticides.	28
Tableau 6 : Test de fidélité de l'appareil	30
Tableau 7 : Paramètres obtenus selon le modèle de pseudo - premier ordre de Lagergren de l'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	34
Tableau 8 : Paramètres obtenus selon le modèle de pseudo - second ordre de l'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	35
Tableau 9 : Paramètres obtenus selon le modèle de Morris - Weber de l'adsorption du diuron et de la métribuzine sur charbon actif à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$.	38
Tableau 10 : Paramètres obtenus selon le modèle d'Elovich de l'adsorption de la métribuzine et du diuron sur les différents adsorbants à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	39
Tableau 11 : Paramètres des isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Langmuir à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	42
Tableau 12 : Paramètres des isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Freundlich à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	44
Tableau 13 : Paramètres des isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Dubinin - Radushkevich à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	45
Tableau 14 : Paramètres des isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Tempkin à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	47
Tableau 15 : Paramètres thermodynamiques obtenus pour l'adsorption de la métribuzine et du diuron (en mélange) sur le CAP F400 à $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.	51

LISTE DES ABREVIATIONS



A	: Constante d'isotherme de Tempkin ($L.g^{-1}$).
ε	: Potentiel de Polanyi
1/b: kd	: Constante de dissociation de l'adsorbant (constante de Langmuir)
1/n	: Affinité du soluté pour l'adsorbant
b	: Constante d'équilibre de la réaction soluté/adsorbant (l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant)
C_0	: Concentration initiale d'impuretés dans la phase liquide ($mg.L^{-1}$)
C_{ad}	: Concentration adsorbée ($mg.L^{-1}$)
CAP	: Charbon Actif en Poudre
C_e	: Concentration à l'équilibre (finale) d'impuretés ($mg.L^{-1}$)
C_r	: Concentration résiduelle de l'adsorbant ($mg.L^{-1}$)
E (Es)	: Energie moyenne de sorption ($kJ.mol^{-1}$)
h	: Vitesse initiale d'adsorption
HPLC	: Chromatographie Liquide à Haute Performance
K_1	: Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})
K_2	: Constante de vitesse du pseudo-second ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)
K_{DR}	: Constante du modèle Dubinin-Radushkevich ($mol^2.kj^{-2}$)
K_f	: Pouvoir adsorbant du support
K_P	: Constante de vitesse de diffusion interparticulaire ($mg.g^{-1}.min^{1/2}$)
m	: Masse d'adsorbant (g)
Q_e	: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre ($mg.g^{-1}$)
Q_{ecal}	: Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée ($mg.g^{-1}$)
Q_{eexp}	: Capacité d'adsorption expérimentale calculée ($mg.g^{-1}$)
q_m	: Capacité maximale de l'adsorbant ($mol.g^{-1}$), appelée aussi capacité ultime
Q_t	: La quantité de soluté adsorbée en $mg.g^{-1}$ à l'instant t
R	: Constante des gaz parfaits égale à $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$
R^2	: Coefficient de corrélation des régressions linéaires
T	: Température en Kelvin
V	: Volume de solution (L)
X	: Masse d'impuretés adsorbées (mg)

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION



Les pesticides, dont l'utilisation en agriculture est devenue incontournable, engendrent une pollution de l'environnement et plus particulièrement des eaux de surfaces et des nappes souterraines. Compte tenu des dangers qu'ils présentent, certains d'entre eux sont suspectés d'être cancérigènes et/ou mutagènes et leur présence dans les eaux potables est sévèrement réglementée. Les sociétés productrices d'eau, pour se conformer aux normes établies, sont obligées d'inclure dans leurs filières de traitement des eaux, des procédés pour les éliminer, car le traitement classique (coagulation-floculation, filtration sur sable) sont peu efficaces pour leur élimination [Montiel, 2003]. D'autres traitements comme l'oxydation, l'adsorption sur charbon [Duguet, 1991] ou certains procédés membranaires [Boussahel, 2001] donnent de meilleurs résultats. Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif est la technique la plus appropriée et la plus utilisée pour décontaminer des eaux polluées par les pesticides et d'autres produits chimiques.

Une eau peut être contaminée par plusieurs pesticides simultanément et les capacités d'adsorption du charbon actif peuvent varier selon la nature et le nombre de produits présents dans l'eau. Ainsi, l'objectif de ce travail est d'étudier, à travers leurs cinétiques et isothermes, l'adsorption de deux herbicides : la métribuzine et le diuron, largement utilisés en Algérie, seuls et en mélange sur un CAP commercial, le F400 de Chemviron. Dans une deuxième étape, l'influence de la température et celle du pH initial de la solution sur ce phénomène sont examinées.

Le manuscrit est divisé en trois parties :

- ❖ *Le premier chapitre comporte :*
 - *quelques généralités sur les pesticides et leurs dangers et notamment les deux herbicides étudiés (la métribuzine et le diuron).*
 - *La présentation de quelques techniques d'élimination des pesticides présents dans l'eau.*
 - *Des rappels sur les charbons actifs en poudre, l'adsorption et sur la modélisation des isothermes et cinétiques d'adsorption.*
- ❖ *Dans le deuxième chapitre, les produits, le matériel et le protocole expérimental utilisé sont exposés.*
- ❖ *Enfin, dans le dernier chapitre, les résultats expérimentaux obtenus sont présentés, suivis de leur discussion et interprétation :*

- *Les cinétiques et isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron, seuls et en mélange;*
- *L'influence du pH initial de la solution et de la température sur les isothermes d'adsorption du mélange.*

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I- LES PESTICIDES

I-1. DEFINITION

Les pesticides sont des produits chimiques, organiques, surtout utilisés pour combattre les espèces nuisibles, tant animales que végétales. Leur utilisation est essentiellement agricole, mais ils sont également utilisés dans le domaine de la santé, de l'hygiène et de la sylviculture [OMS, 1991].

Le Codex Alimentarius définit quant à lui un pesticide comme étant : « toute substance ou mélange de substances destinés à repousser ou à combattre toute espèce de ravageurs et utilisés en tant que régulateur de croissance végétale, défoliant ou dessiccateurs » [OMS/ FAO, 1975].

I-2. AVANTAGES ET DANGERS DES PESTICIDES

Les pesticides sont très utiles à la production agricole :

- ils protègent les cultures contre les dommages et les pertes de rendement attribuables aux organismes concurrents ;
- ils assurent une meilleure qualité des produits (fruits sans tâches, légumes sans insectes) et un meilleur rendement des céréales ;
- ils empêchent les ennemis des cultures nuisibles, dont certains sont porteurs de maladies humaines et de toxines dangereuses, de pénétrer dans la chaîne alimentaire ;
- ils améliorent les récoltes par le contrôle de la prolifération de mauvaises herbes et d'autres ennemis des cultures.

Cependant, les pesticides présentent certains risques pour les humains, le bétail, la faune et l'environnement. En effet, certains d'entre eux, s'ils ne sont pas entreposés, manipulés ou appliqués convenablement, peuvent avoir les effets néfastes suivants [Ontario, 2006]:

- l'exposition humaine à des substances toxiques, qui peut entraîner des effets à long terme sur la santé (cancer, asthme) ou la mort ;
- la contamination de l'eau, de l'air, du sol et des habitats ;
- l'exposition directe de la faune à des substances toxiques, qui peuvent nuire aux prédateurs naturels, aux pollinisateurs, aux organismes utiles du sol, aux poissons, aux oiseaux et aux autres animaux, surtout en cas de déversement, mais également en cas d'entraînement ou de lessivage des produits dans les masses d'eau ;
- la bio-accumulation de certains produits dans les tissus organiques, qui présente un risque pour la chaîne alimentaire ;

- la résistance des ennemis des cultures aux pesticides, qui se produit lorsque l'on utilise constamment les mêmes produits du même groupe chimique ;
- le dérèglement des agents de lutte naturels, de nombreux pesticides sont non sélectifs et bouleversent l'équilibre entre les prédateurs et les parasites.

I-3. TOXICITE DES PESTICIDES

La toxicité des pesticides peut être aiguë ou chronique. L'intoxication aiguë (ou à court terme) se manifeste généralement immédiatement ou peu de temps (quelques minutes, heures ou jours) après une exposition unique ou de courte durée à un pesticide. Le délai d'apparition de symptômes varie en fonction de la toxicité intrinsèque du produit utilisé, de la dose reçue, de la voie d'absorption et de la susceptibilité de la personne. L'effet chronique, quant à lui, survient normalement suite à l'absorption répétée de faibles doses de pesticides. Le délai avant l'apparition de symptômes ou d'une maladie peut être très long. Dans certains cas, il peut être de plusieurs années. Par ailleurs, il est difficile de faire le lien entre l'exposition chronique aux pesticides et les symptômes observés en raison de ce délai. Les effets chroniques des pesticides sur la santé sont typiquement le cancer. D'autres effets ont été observés chez les mammifères telle que la perturbation du développement du fœtus et de l'enfant et le dérèglement des systèmes reproducteur, endocrinien, immunitaire et/ou nerveux central.

I-4. PASSAGE DES PESTICIDES DANS LES EAUX

Les pesticides peuvent atteindre les rivières par diverses voies [Colas, 1971]:

- transportés par les eaux d'infiltration ;
- absorbés par le sol et entraînés au cours de l'érosion ;
- directement introduits dans l'eau ; lors des traitements d'herbicides le long des berges de démontification des marais, de contamination accidentelle ou par rejet de résidu de fabrication;
- déversés dans les égouts par les eaux résiduaires des usines qui les fabriquent.

I-5. METHODES D'ELIMINATION DES PESTICIDES PRESENTS DANS L'EAU

L'élimination des pesticides dans les eaux brutes est souvent un objectif de traitement parmi d'autres. En effet, sur les eaux superficielles, un traitement est de toute façon nécessaire pour éliminer la turbidité, la matière organique, éventuellement les algues et les micropolluants

minéraux. Le traitement des pesticides doit donc être mené en cohérence avec les autres objectifs de traitements [Eau et Rivières de Bretagne, 2003].

Les procédés de traitement visant à clarifier les eaux brutes n'ont qu'un faible impact sur l'élimination des pesticides. L'efficacité de la clarification (coagulation-floculation, décantation, filtration sur sable) sur l'élimination des pesticides n'excède pas 10 à 20% [Montiel, 2003]. Seule, une filtration lente peut entraîner l'élimination de 20 à 40 % de certains pesticides tel que l'atrazine [Duguet et al., 1991]. Parmi les techniques réellement efficaces pour réduire les concentrations en pesticides, il faut distinguer celles qui utilisent l'adsorption ou la rétention, qui ont pour effet de retirer les pesticides des eaux brutes (charbon actif, membranes) et les procédés qui transforment les substances initiales en les dégradant (oxydation) [Eau et Rivières de Bretagne, 2003].

I- 5.1 L'adsorption

Le procédé d'adsorption sur charbon actif permet d'éliminer les polluants organiques dissous comme certains pesticides ou hydrocarbures. Le charbon actif est utilisé soit sous forme de poudre lors de la floculation, soit en grains dans d'épais lits de filtration. Dans ce dernier cas, les molécules organiques pénètrent et se fixent dans les pores du charbon actif.

L'intérêt d'un tel procédé est qu'il permet d'extraire des micropolluants organiques sans employer de produits chimiques.

I- 5.2 La rétention membranaire

Les traitements de rétention membranaire font appel à des filtres dont la porosité est très faible. Les membranes sont des fibres creuses et poreuses à base de cellulose ou de poudre métallique [CNRS, 2007]. Il existe principalement deux procédés qui ont une action sur les pesticides: la nanofiltration et l'osmose inverse.

L'efficacité de la nanofiltration dépend non seulement de la structure des membranes, mais aussi de la matrice de l'eau. En effet, la matière organique présente dans l'eau (notamment les composés humiques) permet de former des complexes avec les pesticides à éliminer; ces macro-molécules sont alors plus facilement retenues par les membranes. Elle est surtout utilisée dans le cas d'eaux difficiles contenant des nitrates en plus des pesticides. De surcroît, elle permet l'élimination du CODB (Carbone Organique Dissous Biodégradable), ce qui limite la recroissance bactérienne dans les réseaux, ainsi que la demande en chlore [Boussahel, 2001].

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

D'autre part, des membranes de microfiltration ou d'ultrafiltration sont utilisées lors du couplage de procédés membranaires avec du CAP ; une barbotine de CAP étant injectée dans une boucle de recirculation à des concentrations allant de 5 à 20 mg.L⁻¹. Comme dans le cas de la nanofiltration, cette configuration permet d'obtenir de bons rendements en terme d'élimination des pesticides mais est totalement inefficace pour adoucir l'eau et éliminer les nitrates. De plus, l'exploitation de ce procédé est souple en terme d'adaptation des taux de traitement à mettre en œuvre par rapport aux concentrations mesurées en pesticides; il s'adapte parfaitement et rapidement aux variations des qualités de l'eau à traiter [Duguet et al., 1991].

I- 5.3 L'oxydation

Seule l'oxydation à l'ozone est efficace pour traiter les pesticides. Cet oxydant puissant est produit sur site à partir de l'air ambiant ou d'oxygène; il est véhiculé par de l'air dans les tours d'ozonation, dans lesquelles le contact avec l'eau à traiter dure en moyenne 10 minutes.

De plus, il faut prendre en compte les contraintes induites par la mise en œuvre d'une ozonation, à savoir la nécessité de mettre en place une filtration sur charbon actif en grains en aval afin de retenir d'une part, les sous produits d'oxydation nocifs, et d'autre part, les bromates (composés cancérigènes) qui peuvent se former.

Les mécanismes mis en jeu résultent de deux effets parfois complémentaires : les réactions directes avec les constituants de l'eau et la transformation de l'ozone en espèces oxydantes radicalaires très réactives et peu sélectives. Son efficacité est variable suivant la famille de pesticides considérée: très efficace sur les organophosphorés, efficace mais lente sur les triazines et peu efficace sur les organochlorés ou les acétamides [Eau et Rivières de Bretagne, 2003], [Montiel, 2003].

Le couplage avec le peroxyde d'hydrogène favorise la production de radicaux libres et facilite l'oxydation des triazines notamment. Le rendement d'élimination de l'atrazine atteint 20% avec l'ozone seul, et peut atteindre 80% dans le cas du couplage (dans un ratio H₂O₂ /O₃ de 0,4 à 0,5 g.g⁻¹). Les taux de traitement d'ozone doivent au moins être supérieurs à 2 g.m⁻³, particulièrement en présence de matière organique qui consomme de l'ozone et les radicaux libres produits. De même, la présence de carbonates et de bicarbonates limite l'oxydation des pesticides [Piart, 1978], [Baldauf, 1993].

I-6. LES PESTICIDES ETUDIÉS

I-6.1 la métribuzine

La métribuzine se présente sous forme d'une substance solide cristalline blanche, avec une odeur légèrement sulfureuse [Bayer, 1990]. C'est un herbicide de la famille des triazines (triazinone), employé en prélevé et en post levé pour lutter contre les mauvaises herbes qui parasitent diverses cultures agricoles. Le tableau 1 montre quelques propriétés physico chimiques de ce produit.

Dans une étude échelonnée sur deux années et portant sur l'effet cancérigène de cette substance chez des souris albinos, aucune hausse significative d'un type spécifique de tumeurs n'a été détectée [Hayes et al., 1981].

La métribuzine ne s'est pas avérée mutagène dans plusieurs essais bactériens ou dans des essais sur la mutation microbienne ponctuelle [U.S. EPA, 1987]. Dans une étude sur la tératologie, sur des lapines gravides, des effets toxiques, comme la baisse du poids corporel, ont été observés chez celles qui avaient reçu la dose supérieure (135 ppm). Des examens macroscopiques, des examens des tissus mous et du squelette des foetus n'ont révélé aucun effet tératogène lié aux doses administrées [Unger et al., 1981]. Aucun effet toxique ou teratogène sur les mères ou les embryons n'ont été observés [Machemer et al., 1972]. Dans une étude sur la reproduction, étalée sur trois générations de rats, aucun effet nocif n'a été noté chez les sujets qui avaient reçu des doses de métribuzine avec leurs aliments durant l'accouplement, la gestation et la lactation, comme en témoignait une évaluation de la fertilité, de la performance à la lactation et du développement des ratons [Loser et al., 1974].

I-6.2 le diuron

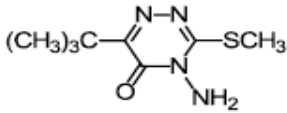
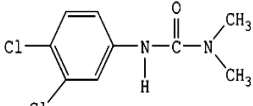
Le diuron se présente sous forme d'un solide cristallin incolore et inodore. Cet herbicide agit sur les processus de photosynthèse. Il pénètre dans les végétaux par les racines ; s'exerce sur toutes les parties vertes et plus particulièrement des dicotylédones. Son mode d'action particulier lui confère une propriété dessiccante (défanage, dessiccation, binage chimique). Le tableau 1 montre quelques propriétés physico-chimiques de ce produit.

Le diuron est un herbicide de la famille des urées substituées; c'est un composé non ionique. Son taux d'hydrolyse négligeable à un pH neutre, augmente rapidement en milieu fortement acide ou alcalin. [Spencer, 1982]. Stable à l'oxydation et à la dégradation, il persiste dans les sols pendant une saison complète ou davantage [Ashton, 1982]. Il est adsorbé dans une certaine mesure par les sols, avec un coefficient de partage sol-eau moyen de 485

[Hamaker, 1975]. Le diuron est classé parmi les produits présentant un potentiel assez élevé de contamination des eaux souterraines, c'est-à-dire les produits chimiques de priorité B [U.S. EPA, 1985], et parmi les composés présentant un fort risque de lixiviation [Agriculture Canada, 1989]. Le diuron s'adsorbe au sol par une combinaison d'interactions hydrophobes, de liaisons hydrogènes et par la formation de complexes [Field et al., 2003].

Le diuron s'est avéré toxique pour les foetus qui accusaient des poids plus faibles et des anomalies mineures des côtes et des os [Khera et al., 1979]. Les principaux effets toxiques de l'ingestion chronique de diuron sont la perte de poids et des anomalies du sang, du foie et de la rate [Hayes et al., 1982].

Tableau 1 : Propriété physicochimique et structure de la métribuzine et du diuron

	Métribuzine	Diuron
Formule moléculaire	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
Formule développée		
Nom chimique	4-amino-6-tert-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazine-5(4H)-on	3-(3,4dichlorophényl)-1,1-diméthyl-urée
Masse molaire	214,3 g.mol ⁻¹	233,0943 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	1,2 g.L ⁻¹ à 20°C	35 mg.L ⁻¹ à 20°C 42 mg.L ⁻¹ à 25°C
Pression de vapeur saturante à 20°C	inférieure à 1,3 10 ⁻³ Pa (à 20°C)	1,1. 10 ⁻³ mpa (25°C)
Température de fusion	125,5-126,5 °C	158°C
Densité	1,26 g.mL ⁻¹	1,5 g.mL ⁻¹
DJA	0,013 mg.kg ⁻¹ de poids corporel	0,007 mg.kg ⁻¹ de poids corporel

II- L'ADSORPTION

II- 1. Définitions

Quand un corps solide est plongé dans un liquide contenant des corps dissous, on constate dans certaines circonstances que la composition chimique du liquide varie au voisinage de la surface du solide, dû à la fixation de certains corps dissous sur les solides. Cette adhérence de corps adsorbés sur la surface solide doit être reliée au champ de force moléculaire se créant à la surface du solide : c'est le **phénomène d'adsorption** [Chitour, 1992].

L'adsorption offre à l'industrie toute une gamme de possibilités et de solutions éprouvées pour résoudre des problèmes spécifiques à chaque type d'industrie. En pratique, elle est utilisée dans le traitement des gaz et des eaux, la récupération des produits organiques et les constituants coûteux, mais aussi pour la séparation des mélanges ainsi que dans l'industrie des textiles et de séchage des gaz [Chitour, 1992].

L'adsorption peut être statique ou dynamique. Lors d'une adsorption statique, les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui créent un champ de forces attractif. Ce champ a une portée limitée, de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques angströms), mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situées au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface.

Lorsque l'adsorption est dynamique, la plus grande partie des opérations d'adsorption se fait en continue, soit en lit fixe, soit en lit mobile. Ces opérations consistent à faire passer le liquide dans une colonne garnie de charbon actif et de récupérer à sa sortie un liquide traité. 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, l'énergie de liaison se matérialisant par une chaleur d'adsorption propre au système considéré [Chitour, 1992].

Selon la nature des forces attractives, on distingue deux types d'adsorption :

- *Adsorption physique ou physisorption* [Chitour, 1992] :

Ce type d'adsorption est dû aux liaisons de type « **Van der Waals** », 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. 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).

Une élévation de la température ou une diminution de la pression peut désorber les molécules fixées; le phénomène est réversible.

- Adsorption chimique ou chimisorption :

L'adsorption chimique ou chimisorption est due aux liaisons chimiques établies entre le solide et la substance adsorbée. Elle se traduit par un transfert d'électrons. Le processus est généralement irréversible ; les molécules adsorbées subissent des changements dans leurs structures chimiques. La chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal.mole⁻¹ [Robert, 1997]. Le tableau suivant regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau n°2 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique
[Chitour, 1992]

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mole	Quelque dizaine de kcal/mole
Nature de	Van der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

II-2. Description du mécanisme d'adsorption :

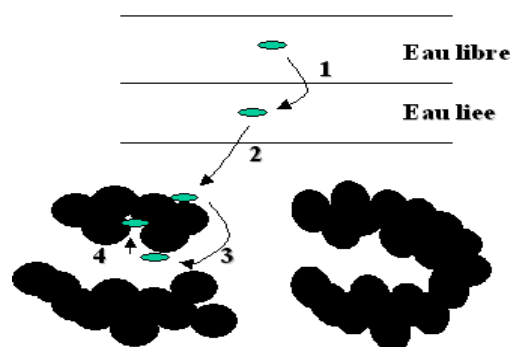


Figure n°1 : Adsorption sur une particule de charbon [Lenntech, 1991]

L'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant se déroule essentiellement en trois étapes comme le montre la figure 1:

1- Diffusion externe du soluté : les molécules de soluté traversent les couches limites situées autour des grains d'adsorbant avant d'atteindre leur surface.

2- Diffusion interne dans la structure poreuse du solide : cette deuxième étape implique la diffusion de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. C'est l'étape la plus lente et qui constitue l'étape limitante de la cinétique d'adsorption.

3- L'adsorption : cette troisième étape est très rapide pour le système d'adsorption physique; elle constitue une étape non limitante de la cinétique d'adsorption.

II- 3. Facteurs influençant l'adsorption

Comme pour la plupart des phénomènes de transfert de masse, les paramètres qui influent sur l'adsorption sont :

- La nature de l'adsorbant

En règle générale, les solides de nature polaire, telle que l'alumine et le silicagel, adsorbent préférentiellement des corps polaires. Les solides de nature non polaire tel que le charbon actif adsorbent de préférence des substances non polaires.

- Type de l'adsorbant

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption. Ces caractéristiques sont : la surface spécifique, le volume des pores et leurs distributions, les dimensions et les formes des particules de l'adsorbant.

- Nature des substances à adsorber

Comme pour l'adsorbant, la nature polaire ou non polaire, ainsi que le poids et la structure moléculaire des substances à adsorber influent sur le phénomène d'adsorption.

- Concentration des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables.

- *Caractéristiques hydrodynamiques de l'échange*

La vitesse relative dans le cas de l'adsorption sur colonne entre les deux phases ainsi que le temps de contact et le débit du fluide influent d'une manière considérable sur le phénomène d'adsorption quand elle se fait en continue.

- **Solubilité** : Les composés les moins solubles sont adsorbés plus facilement [Gendrault Derveaux, 2004].

- **Structure moléculaire** : Les chaînes à ramifications (encombrement moléculaire important) sont plus facilement adsorbées que les chaînes non ramifiées.

- **Taille moléculaire** : Les grosses molécules sont généralement mieux adsorbées que les plus petites.

- **Structure de la chaîne carbonée** : les molécules contenant des liaisons insaturées sont plus facilement adsorbées que les molécules à liaisons saturées (échanges électroniques) [Gendrault Derveaux, 2004].

II- 4. Classification des isothermes d'adsorption selon la classification de Giles

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al.

[Chitour, 1992] en quatre principales classes (figure n°2) :

- Les courbes de Types S s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Les isothermes de type L (dites de Langmuir), sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- Les courbes de type H (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- Les isothermes de type C sont sous forme de ligne droite. Ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

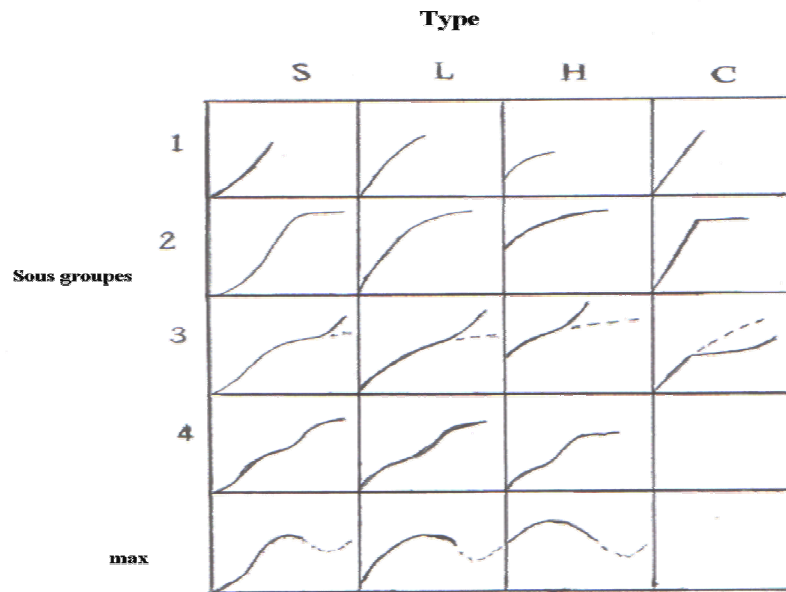


Figure n°2 : Classes d'isothermes d'après GILES et Coll [Chitour, 1992].

II- 5. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, on exprime la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (Q_e), en fonction de la concentration restante dans la solution à l'équilibre thermodynamique à une température constante.

Le bilan de matière utilisé pour représenter l'équilibre d'adsorption en milieu dispersé parfaitement agité est donné par l'équation suivante :

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

où :

V	: volume de la suspension	(L)
C_0	: concentration initiale dans la phase liquide	(mg.L^{-1})
C_e	: concentration dans la phase liquide à l'équilibre	(mg.L^{-1})
X	: masse de soluté adsorbé	(mg)

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus souvent utilisés sont :

II- 5.1. Le modèle de Langmuir [Langmuir, 1918] :

C'est un modèle d'adsorption en monocouche développé à la base pour modéliser l'adsorption chimique des gaz sur des surfaces solides homogènes. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- La molécule adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- Chaque site ne peut fixer qu'une molécule
- L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules)

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$Q_e = X/m = \frac{q_m b c_e}{(1 + b c_e)} \quad (2)$$

où :

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}).

X : masse de solutés adsorbés (mg).

q_m : capacité maximale de l'adsorbant (mg.g^{-1}), appelée aussi capacité ultime.

$1/b$: constante de dissociation de l'adsorbant (constante de Langmuir k_d).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1}).

m : masse d'adsorbant.

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne :

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

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m b$

II- 5.2. Le modèle de Freundlich [Freundlich, 1906]

La relation empirique de Freundlich a été largement utilisée pour les systèmes hétérogènes et en particulier pour décrire les phénomènes d'adsorption de composés organiques sur le charbon actif. La forme de l'équation est la suivante :

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

où :

K_f et n sont des constantes de Freundlich qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température et sont uniques pour un composé donné.

K_f caractérise le pouvoir adsorbant du support et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

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

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

$$\log(Q_e) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Cette dernière équation est celle d'une droite ayant pour ordonnée $\log(Q_e)$ et pour abscisse $\log C_e$. L'ordonnée à l'origine est donc $\log K_f$ et la pente $1/n$.

II- 5.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle du remplissage des micropores développé par Dubinin a contribué d'une façon considérable à la description de l'adsorption sur les solides microporeux. Cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi [Polanyi et al., 1920], [Polanyi, 1970]. Ce potentiel représente le changement d'énergie libre de Gibbs entre la phase liquide et l'état adsorbé.

L'isotherme de Dubinin – Radushkevich est plus générale que celle de Langmuir car sa dérivation n'est pas basée sur des hypothèses idéales telles que des sites d'adsorption équipotentiels, l'absence d'encombrement stérique entre adsorbats en plus de l'homogénéité de la surface à l'échelle microscopique [Akhtar et al., 2007].

Sous sa forme linéaire, l'équation de Dubinin - Radushkevich (DR) s'écrit :

$$\log Q_e = \log X_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (6)$$

et, le potentiel de Polanyi est :

$$\varepsilon = RT \log\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (7)$$

où :

- X_m est la capacité maximale d'adsorption théorique en mg.g^{-1} ;
- K_{D-R} est la constante du modèle Dubinin - Radushkevich en $\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$;
- ε est le potentiel de Polanyi ;
- Q_e et C_e ont la même définition que précédemment.

L'énergie moyenne de sorption, E (KJ.mol^{-1}) est calculée par l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (8)$$

II- 5.4. Isotherme de Tempkin

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que l'énergie de liaison décroît linéairement avec l'augmentation de saturation de la surface (un recouvrement de surface). L'équation s'écrit :

$$Q_e = B \log A + B \log C_e \quad (9)$$

$$B = RT/b_T \quad (10)$$

La linéarisation de l'équation (9) s'écrit :

$$Q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln A + \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln C_e \quad (11)$$

avec :

T : température (K) ; R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

b_T : constante relative à la chaleur d'adsorption (J.mol^{-1})

A : constante de l'isotherme de Tempkin (L.g^{-1}).

Tempkin et Pyzhev [Tempkin et al., 1940] ont suggéré en raison de l'existence des interactions d'adsorbant-adsorbat, que la chaleur de l'adsorption devrait diminuer linéairement à cause du taux de recouvrement. Ce résultat est corroboré par d'autres auteurs [Fierro et Torné, 2008], [Gimbert et al., 2008], [Kavitha, 2008].

En effet, l'adsorption se fait sur les sites où les champs de forces superficielles sont les plus intenses, et où l'adsorption est la plus énergétique; c'est le concept des sites actifs développé par Taylor dès 1925 [Taylor, 1925]. D'autre part, lorsque le degré de recouvrement augmente, l'adsorption devient progressivement plus difficile, à cause de la répulsion latérale croissante occasionnée par la forte polarité des liaisons chimiques entre les atomes adsorbés [Chitour, 1992]. Le modèle de Tempkin est capable d'expliquer l'agglutination multiple et

l'hétérogénéité dans l'adsorption des solutions [Hanna et Cartenet, 2007], [Fierro et al., 2008], [Gimber, 2008].

II- 5.5. Isotherme de Langmuir- Freundlich (Sips)

L'isotherme de Langmuir-Freundlich est une simple généralisation des isothermes. Elle a été formulée par Sips en 1950 [Praus et Turicová, 2007] qui considéra l'énergie d'adsorption comprise entre 0 et ∞ . Il retint pour cette isotherme :

$$Q_e = \frac{q_m (bc_e)^r}{1 + (bc_e)^r} \quad (12)$$

où les symboles sont les mêmes que dans l'isotherme de Langmuir et r est la constante de puissance. Comme cette équation a trois constantes appropriées, elle décrit mieux les interactions obligatoires entre les composés coadsorbés. Pour les sites d'adsorption indépendants et sans interactions du modèle de Langmuir, la valeur de r est égale à 1. Quand $r > 1$, une co-adsorption positive est supposée, tandis que quand $0 < r < 1$, une co-adsorption négative peut être attendue.

II- 6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant et d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [Hammache, 2006]. La vitesse d'adsorption du soluté est déterminée soit par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers la couche limite (première étape) et / ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur du grain (deuxième étape) [De Laat, 1988]. La cinétique d'adsorption, proprement dite, n'est pas encore décrite de façon satisfaisante; divers modèles cinétiques ont été proposés.

II- 6.1 Cinétique du pseudo-premier ordre [Lagergren, 1898]

L'équation de pseudo-premier ordre de Lagergren (1898) appliquée dans sa forme linéaire est la plus ancienne [Sarvinder Singhet al., 2004], [Akhtar et al., 2007]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (13)$$

La forme linéaire de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial et l'instant t :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (14)$$

où :

Q_e et Q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg.g^{-1} à l'équilibre et à l'instant t , k_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

L'équation permet la détermination de la constante de vitesse d'adsorption des solutés.

L'équation de Lagergren décrit des cinétiques typiques dépendantes de la diffusion, ainsi que des cinétiques d'adsorption énergétique sur des surfaces hétérogènes [Maczewski, 2007].

II-6.2 Cinétique de pseudo-second ordre

L'équation de pseudo second ordre est suggérée par certains auteurs comme plus appropriée pour décrire certaines cinétiques d'adsorption. L'équation différentielle qui régit la cinétique est de la forme suivante [Quek et al., 1998] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (15)$$

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t \quad (16)$$

Elle est surtout utilisée sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (17)$$

La vitesse initiale d'adsorption h est donnée dans ce cas par l'équation :

$$h = K_2 Q_e^2 \quad (18)$$

K_2 est la constante de vitesse du second ordre ($\text{g.mg}^{-1} . \text{min}^{-1}$).

II- 6.3 Diffusion intra-particulaire

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra-particulaire, décrit par la fonction [Sarvinder Singh et al., 2004], [Akhtar et al., 2007]:

$$Q_t = K_p t^{1/2} \quad (19)$$

où :

Q_t : quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t (mg.g^{-1})

K_p : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{1/2}$)

II- 6.4 Modèle de Reichenberg

L'équation de Reichenberg est appliquée pour distinguer le procédé de diffusion de l'adsorption à travers le film dans le mécanisme de diffusion particulaire [Reichenberg, 1953] ; cette dernière est exprimée de la manière suivante :

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} = \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \right) e^{-Bt} \quad (20)$$

$$B_t = -0.4977 - \ln(1-F) \quad (21)$$

Si la courbe B_t en fonction du temps est linéaire et passe par l'origine, alors la vitesse d'adsorption est régie par la diffusion dans la particule. Autrement dit, elle est régie par la diffusion à travers le film.

II- 6.5 Equation cinétique d'Elovich

Le modèle d'Elovich est de nature cinétique; sa relation diffère de celle de Langmuir par une évolution du phénomène d'adsorption qui peut s'effectuer dans ce cas en couches multiples par voie de chimisorption. La vitesse de la chimisorption ou d'adsorption activée obéit en général à la relation empirique d'Elovich, notamment lorsque la chimisorption est lente [Popiel, 1967].

La répartition des molécules de soluté entre la surface de l'adsorbant se traduit à l'équilibre par l'équation d'Elovich qui décrit l'adsorption activée. Elle a été établie par Zeldowitsch qui a étudié l'adsorption de l'oxyde de carbone sur le dioxyde de manganèse [Zeldowitsch, 1934]. L'équation a également été employée avec succès ces dernières années pour la description de l'adsorption de polluants présents dans les solutions [Ho et al., 1998], [Tseng et al., 2003], [Fierro et al., 2008]; l'équation peut être exprimée comme suit :

$$Q_t = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln t \quad (22)$$

où :

α : Taux initial d'adsorption en $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$

$1/\beta$: est lié au nombre d'emplacements disponibles pour l'adsorption en mg.g^{-1} .

III- LE CHARBON ACTIF

Les charbons actifs ont été les premiers des matériaux adsorbants à être utilisés à l'échelle industrielle notamment pour la décoloration de sirop et de sucre en Angleterre, dès 1794. Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XX^{ème} siècle, les charbons actifs ont fait l'objet de nombreuses recherches leur permettant de devenir un produit industriel conventionnel, mais aussi de haute technologie [Chaney et al., 1923]. Ils sont actuellement utilisés dans un grand nombre de procédés de traitement de l'eau. La production mondiale en 1992, produite principalement en Europe et en Amérique du Nord, se situait à 500.000 tonnes environ [Jankowska et al., 1991].

Les charbons actifs sont obtenus à partir du charbon, de bois ou d'autres matériaux végétaux avec une forte teneur en carbone, ainsi que de polymères. Les étapes suivantes sont nécessaires lors de leur fabrication [Bansal et al., 1988] :

- **La carbonisation (ou pyrolyse)** : qui s'effectue entre 400°C et 600°C sous atmosphère inerte. Cette étape permet l'élimination d'une partie des hétéro éléments (oxygène, hydrogène, azote) sous forme de gaz, ainsi que la formation préliminaire d'une structure poreuse.

- **L'activation physique**: qui permet grâce à l'action d'un oxydant (eau, oxygène, CO₂...) à haute température (850-1100°C), de développer la structure microporeuse en éliminant les résidus de la carbonisation contenus dans les micropores. Cette réaction consomme de nouveaux plans de carbone et augmente la microporosité.

- **L'activation chimique** : qui est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. Elle consiste à imprégner le matériau de départ à partir d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, ...). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C, lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape.

La structure des charbons actifs se présente comme une association aléatoire de plans de carbone formant une structure poreuse pouvant contenir encore quelques hétéro éléments (hydrogène, oxygène, soufre ...). Selon la largeur des pores, la porosité est divisée en trois domaines : la microporosité lorsqu'elle est inférieure à 2 nm, la mésoporosité lorsqu'elle est comprise entre 2 et 50 nm et la macroporosité lorsqu'elle dépasse 50 nm.

CHAPITRE II

*PRODUITS, MATÉRIEL
ET MÉTHODES*

I. PRODUITS ET MATERIEL

I.1. Produits

- Charbon actif en poudre F400 (Chemviron);
- Méthanol, grade HPLC (Sigma - Aldrich) ;
- Eau distillée produite au laboratoire sur appareil Firlobo (Helena) ;
- Standard pur METRIBUZINE à 99,3% de pureté (Sigma - Aldrich) ;
- Standard pur DIURON 99,5% de pureté (Sigma - Aldrich) ;
- Sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) (Merck) ;
- Hydroxyde de sodium (NaOH) en pastille à 99% de pureté (Sigma - Aldrich)
- Acide chlorhydrique (HCl)(Fluka)

I.2. Matériel

- Agitateurs magnétiques (Fisherbrand);
- Verrerie courante de laboratoire;
- Papier filtre grade qualitatif (Sartorius) ;
- pH mètre (Metrohm) ;
- Thermomètre (Max 250°C);
- Thermomix 1441 max 150°C (B.BRAUN)
- Cuve PMMA 15L
- Agitateur 6 postes marque Tele System String Drive MAG
- Barreaux magnétiques
- Micro seringue en verre (Hamilton) ;
- HPLC (WATERS 600 controller, détecteur PAD WATERS 2996)
 - Une colonne NUCLEOSIL 5 C₁₈, L=250 mm, di=4,6 mm (OSI).

II PROTOCOLE EXPERIMENTAL

II-1 Préparation des solutions étalons :

Pour le besoin de nos différentes études, nous avons préparé des solutions mères des deux pesticides sélectionnés; la métribuzine et le diuron et de leur mélange à une concentration de 2 g.L^{-1} , obtenue par dilution directe d'une masse de 50 mg de pesticide dans 25 mL de méthanol. A partir de ces solutions, nous avons préparé des solutions filles à la concentration de 8 mg.L^{-1} . Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau distillée ($\text{pH}=6,6 \pm 0,2$), à la concentration de 8 mg.L^{-1} .

Le charbon actif utilisé (le F400) se présente sous forme d'une poudre de granulométrie inférieure ou égale à $50 \mu\text{m}$. Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont rassemblées dans le tableau 3 [Ayele et al., 1998]. Avant chaque utilisation, le charbon subit une déshydratation dans l'étuve à 105°C pendant 12 heures.

Tableau 3 : Quelques caractéristiques du CAP F400 [Ayele et al., 1998]

Origine	huile bitumeuse
Activation	haute température sous O_2
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1050 – 1200
Indice d'iode ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	1050
Fonction de surface acide ($\text{mEq} \cdot \text{g}^{-1}$)	0,23
Structure poreuse	micro

II-2 Essais d'adsorption en réacteur discontinu

Les expériences ont été réalisées en réacteur discontinu, à la température ambiante ($22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$), dans des erlenmeyers fermés avec du parafilm et contenant 250 mL de solutions à des concentrations de 8 mg.L^{-1} (C_0) du pesticide dans l'eau distillée et des masses connues de CAP.

II – 2.1 Cinétiques d'adsorption

Après une durée d'agitation variable, les solutions sont filtrées par gravitation sur du papier filtre et les filtrats sont récupérés et dosés par HPLC.

Parallèlement à ces tests d'adsorption, des essais témoins sans charbon actif ont permis de s'assurer qu'il n'y avait aucune perte de composé organique pendant l'agitation et la filtration sur papier filtre.

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats, chaque expérience a été répétée au moins deux fois.

II – 2.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes sont obtenues, en réacteur discontinu, en mettant en contact pendant le temps d'équilibre, à la température de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ dans des erlens, des volumes de 250 mL continuellement agités en présence de quantités variables de CAP F400 (m) et de pesticides à une concentration initiale de 8 mg.L^{-1} .

Lorsque le temps de contact (déterminé par les essais cinétiques) est écoulé, les suspensions de CAP sont filtrées sur papier filtre, les filtrats sont récupérés et dosés par HPLC, afin de déterminer la concentration résiduelle des pesticides C_r ; la concentration adsorbée est $C_{ad} = C_0 - C_r$

Aucune variation de pH n'a été observée lors de la mise en suspension des faibles quantités de CAP utilisées, ainsi qu'au terme des essais d'adsorption. Tous les résultats présentés sont obtenus après au moins deux d'essais.

II-2.3 Influence du pH

Afin de mettre en évidence l'influence du pH sur l'adsorption de la métribuzine, du diuron et sur leur co-adsorption, nous avons effectué des essais en ajustant la solution synthétique (diuron, métribuzine et mélange) avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl 1N) pour les solutions acides, et avec une solution de soude (NaOH 1N) pour les solutions alcalines, le pH intermédiaire est obtenu sans ajout de soude ou d'acide, il correspond au pH de la solution. Nous maintenons constantes, la température ($22 \pm 2^\circ\text{C}$), la concentration initiale des pesticides (8 mg.L^{-1}) et la vitesse d'agitation.

II-2.4 Influence de la température

L'étude de l'adsorption est réalisée dans des erlenmeyers contenant 250 mL de solution de concentration de 8 mg.L^{-1} en pesticide et 40 mg.L^{-1} de CAP F400.

Ces erlenmeyers sont mis dans une cuve PMMA 15L, dans laquelle est trempé un thermomix à température variable afin de régler et de contrôler la température de manipulation. Les températures utilisées dans notre étude sont : 290K, 295K, 303K, 308K et 313K. Lorsque le temps d'équilibre est atteint, les solutions sont filtrées et les filtrats sont dosés par HPLC.

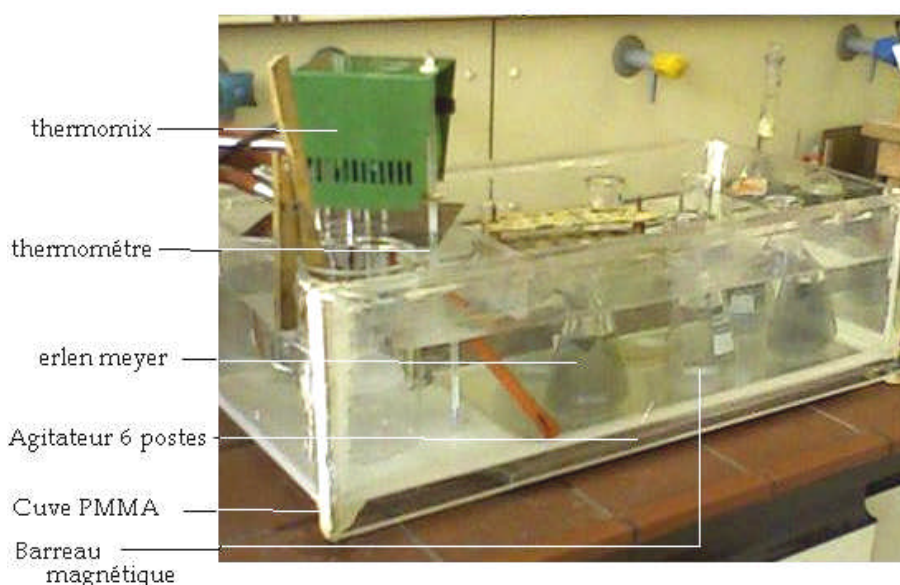


Figure 3 : Dispositif utilisé pour étudier l'influence de la température sur l'adsorption du mélange diuron et métribuzine

Parallèlement à ces tests d'adsorption, des essais témoins, sans charbon actif, ont permis de s'assurer qu'il n'y avait aucune perte ou dégradation des composés pendant l'augmentation de température, l'agitation et la filtration.

III METHODE DE DOSAGE DES PESTICIDES ETUDIÉS PAR HPLC

Pour évaluer la concentration résiduelle du diuron et de la métribuzine (C_r), nous avons mis au point et validé une méthode de dosage de ces deux molécules par chromatographie liquide de haute performance (HPLC). Un volume de $20\mu\text{L}$ du filtrat injecté par boucle d'injection est entraîné par la phase mobile composée d'un mélange

méthanol-eau (90:10, V:V). Le débit de la phase mobile est fixé à $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La détection s'opère dans le domaine de l'UV, la quantification et la qualification des molécules ont été réalisées aux longueurs d'onde correspondant au maximum d'absorption dans ce domaine, soit 294,7 nm pour la métribuzine et 249,8 nm pour le diuron.

Les temps de rétention caractéristiques des molécules permettent leur identification. La méthode des injections comparées (étalonnage externe) et la détermination de la surface du pic chromatographique sont utilisées pour la quantification des résidus des molécules étudiées.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

I – VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE DU DIURON ET DE LA MÉTRIBUZINE PAR HPLC

Le dosage des molécules de diuron et de la métribuzine dans la présente étude a été réalisé par HPLC. Cette méthode n'étant pas normalisée, une phase de validation est nécessaire avant son utilisation pour évaluer correctement les résultats obtenus lors des essais d'adsorption. Le protocole suivi pour la validation a été inspiré de celui utilisé pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie du Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec [CEAEQ, 2002]. Il consiste en la détermination des paramètres suivants : la limite de détection de la méthode (LDM), la limite de quantification de la méthode (LQM), la limite de linéarité (LL), la fidélité (réplicabilité, répétabilité, reproductibilité et justesse).

I-1. Limites de détection et de quantification de la méthode

*La limite de détection est la plus petite quantité d'un analyte à examiner dans un échantillon, pouvant être détectée et considérée comme différente du blanc (avec une probabilité donnée), mais non nécessairement quantifiée comme valeur exacte. Ce paramètre a été déterminé en quantifiant la concentration correspondant à la limite instrumentale de détection (LID). Cette dernière est la plus basse concentration d'un composé analysé dans un solvant approprié sans la présence de matrice qu'un instrument analytique puisse détecter avec une fiabilité définie statistiquement différente du bruit de fond obtenu par l'instrument. La LDM a été calculée sur une courte période à partir des résultats obtenus par l'injection de 10 replica d'une concentration de $0,01\text{mg.L}^{-1}$. Ces résultats nous ont permis de calculer la moyenne arithmétique des replica, leur écart type et la LDM selon les formules suivantes :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (23)$$

$$S_{(n)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (24)$$

$$LDM = 3 \cdot s \quad (25)$$

où :

\bar{x} : moyenne arithmétique d'une série de mesures ;

x_i : mesures individuelles ;

n : nombre de mesures ;

s : écart type d'une série de mesures

L'établissement d'une limite de détection est validé par le calcul du ratio de conformité (R_c). D'après le présent protocole de validation, il faut que R_c soit situé entre 4 et 10. Dans le cas contraire, il faut recommencer la procédure d'établissement de la LDM avec un échantillon qui a une concentration plus haute ou plus basse, selon les besoins. La formule de calcul de R_c est la suivante :

$$R_c = \frac{\bar{x}}{LDM_{calculée}} = \frac{\bar{x}}{3s} \quad (26)$$

*La limite de quantification est la plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être quantitativement déterminée avec une fiabilité définie. C'est la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la LDM. Les résultats d'analyses d'échantillons inférieurs à la LQM doivent être interprétés en considérant que l'incertitude associée à la mesure est plus grande:

$$LQM = 10 \cdot s \quad (27)$$

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 4 et montrent que le choix de la LID était judicieux et que la LQM de cette méthode répond bien aux normes admises dans les eaux potables par les instances internationales.

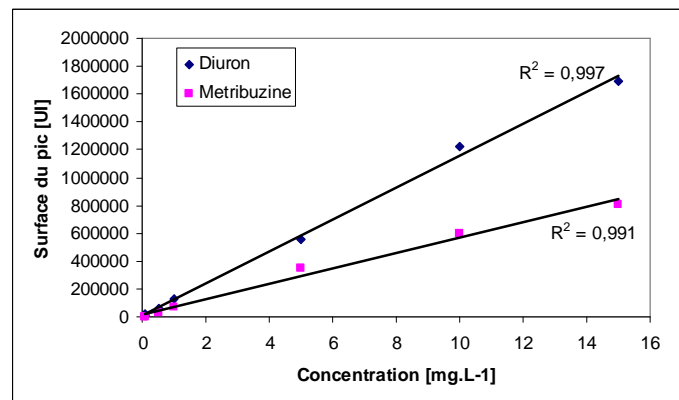
Tableau 4 : Les limites de détection et de quantification de la méthode

Composés	\bar{x} (mg.L ⁻¹)	S	LDM (mg.L ⁻¹)	R _c	LQM (mg.L ⁻¹)
Diuron	0,014	0,001	0,003	4,7	0,01
Métribuzine	0,049	0,004	0,012	4,1	0,04

I-2. Limite de linéarité

Le domaine de linéarité est l'étendue de concentration des étalons entre la LQM et la limite de linéarité (LL) qui n'est autre que le plus haut niveau fiable de mesure et utilisable pour la quantification. Pour respecter le critère de la limite de linéarité, le coefficient de corrélation (R^2) doit être supérieur à 0,990.

Dans la présente étude, nous avons préparé dix solutions étalons de concentrations comprises entre la LQM et 15 mg.L⁻¹. Nous avons évité des concentrations supérieures à cette dernière valeur afin de ne pas saturer la colonne. Pour chaque point, l'injection a été répétée trois fois. Les résultats obtenus (figure 4) ont été traités par le logiciel Excel de Microsoft et consignés dans le tableau 5. Ils montrent que le domaine de travail choisi répond bien au critère fixé par la méthode de validation.

**Figure 4** : Domaines de linéarité obtenus pour le diuron et la métribuzine**Tableau 5** : Facteurs de linéarité, coefficients de corrélation des deux pesticides.

Composés	Equation de la droite	(R ²)
Diuron	$y = 114891x + 8560$	0,997
Métribuzine	$y = 55209x + 16668$	0,991

I-3. Fidélité

La fidélité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises dans des conditions déterminées. Nous avons choisi une valeur à l'intérieur du domaine de linéarité (1 mg.L⁻¹) que nous avons analysé 10 fois en respectant les conditions spécifiées à l'égard de la réplicabilité (même analyste, même appareil, même jour) et la répétabilité (au moins l'un des éléments est différent, dans notre cas l'analyste). Les valeurs respectives de ces deux paramètres sont calculées grâce aux formules suivantes :

$$\text{Réplicabilité} = \frac{t_{(0,975;n-1)} \cdot S_1}{\sqrt{n}} \quad (28)$$

$$\text{Répétabilité} = \frac{t_{(0,975;n-1)} \cdot S_2}{\sqrt{n}} \quad (29)$$

où :

S_1 : écart type d'une série de mesures se référant à la réplicabilité

S_2 : écart type d'une série de mesures se référant à la répétabilité

$t_{(0,975 ; n-1)}$: valeur tabulée de la loi t de Student à (n -1) degrés de liberté et à un niveau de signification α de 0,05 (test bilatéral) et qui est égale à 2,262 pour n-1=9.

L'intervalle de confiance (IC) bilatéral de la moyenne arithmétique d'une série de mesures à un niveau de confiance de 95% est défini ainsi :

$$IC = \bar{x} \pm \frac{t_{(0,975;n-1)} \cdot S_1}{\sqrt{n}} \quad (30)$$

Le coefficient de variation (CV) est donné par la formule suivante:

$$CV = 100 \cdot \frac{S_1}{\bar{x}} \quad (31)$$

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 6. Les coefficients de variation (CV) obtenus sont inférieurs à 15% et dénotent une bonne précision de la méthode d'analyse.

Tableau 6 : Test de fidélité de l'appareil

Composés	Réplicabilité	Répétabilité	IC mg.L ⁻¹	CV (%)
Diuron	0,067	0,079	1,053 – 1,187	9,92
Métribuzine	0,089	0,097	0,851 – 1,029	13,29

Les deux autres paramètres à savoir la reproductibilité (jour différent, appareil différent) et la justesse (accord entre une valeur certifiée par un organisme reconnu) n'ont pu être déterminés et ce faute de moyens.

I-4. Discussion

La validation de cette méthode analytique a été longue et fastidieuse mais nécessaire pour évaluer correctement la suite du travail, à savoir la détermination de la concentration résiduelle des deux pesticides lors des essais de cinétique et isotherme d'adsorption. La séparation des pics des deux molécules est bonne, avec des temps de rétention très raisonnables (3,9 et 5,0 minutes respectivement pour la métribuzine et le diuron), ce qui permet l'analyse d'un grand nombre d'échantillons par jour. Des chromatogrammes d'une solution contenant 1 mg.L⁻¹ de chaque produit sont présentés sur la figure 5. Les spectres UV relatifs à chaque pic sont présentés sur la figure 6.

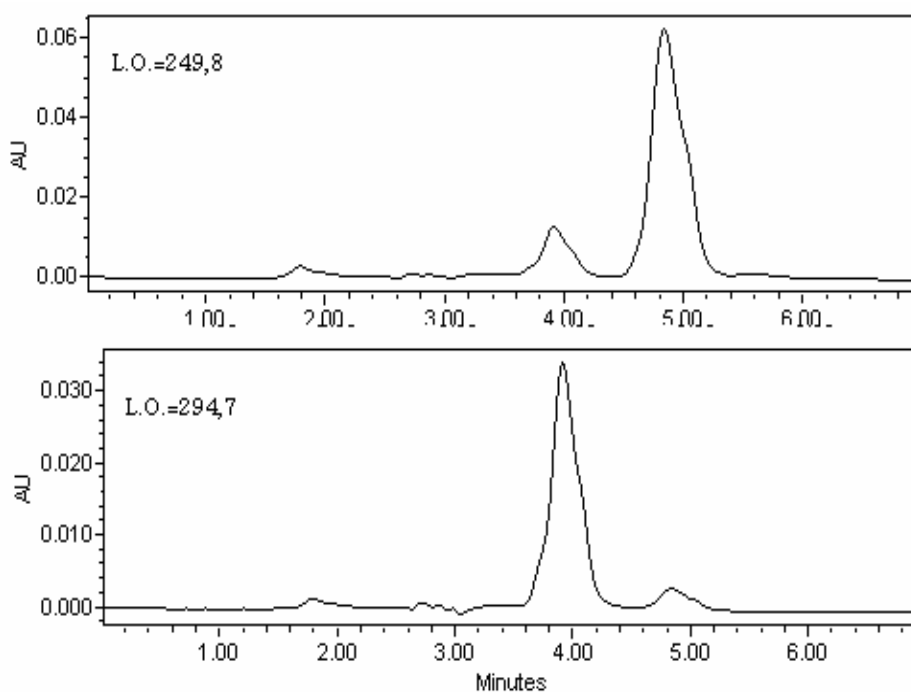


Figure 5 : chromatogramme d'une solution de 1 mg.L⁻¹ du diuron et de la métribuzine dans le mélange.

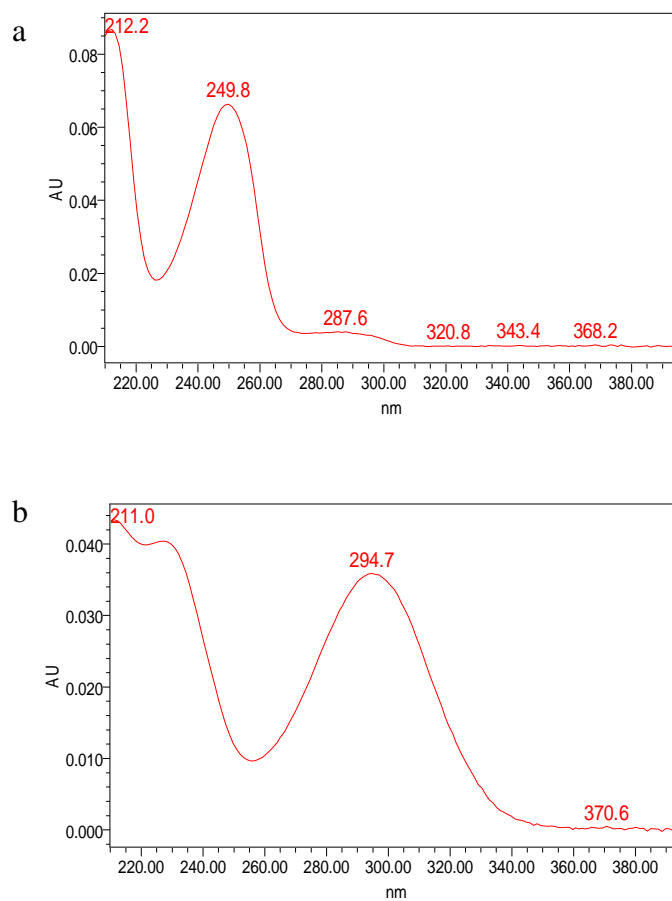


Figure 6 : spectres UV relatifs aux pics du diuron (a) et de la métribuzine (b)

II- CINÉTIQUES D'ADSORPTION

II-1. Effets du temps d'agitation

L'étude des équilibres d'adsorption permet d'apprécier les capacités du matériau à adsorber diverses molécules. L'équilibre thermodynamique est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'influence du temps d'agitation sur l'élimination par adsorption du diuron et de la métribuzine (seuls ou en mélange) sur le CAP F400 est présentée sur la figure 7.

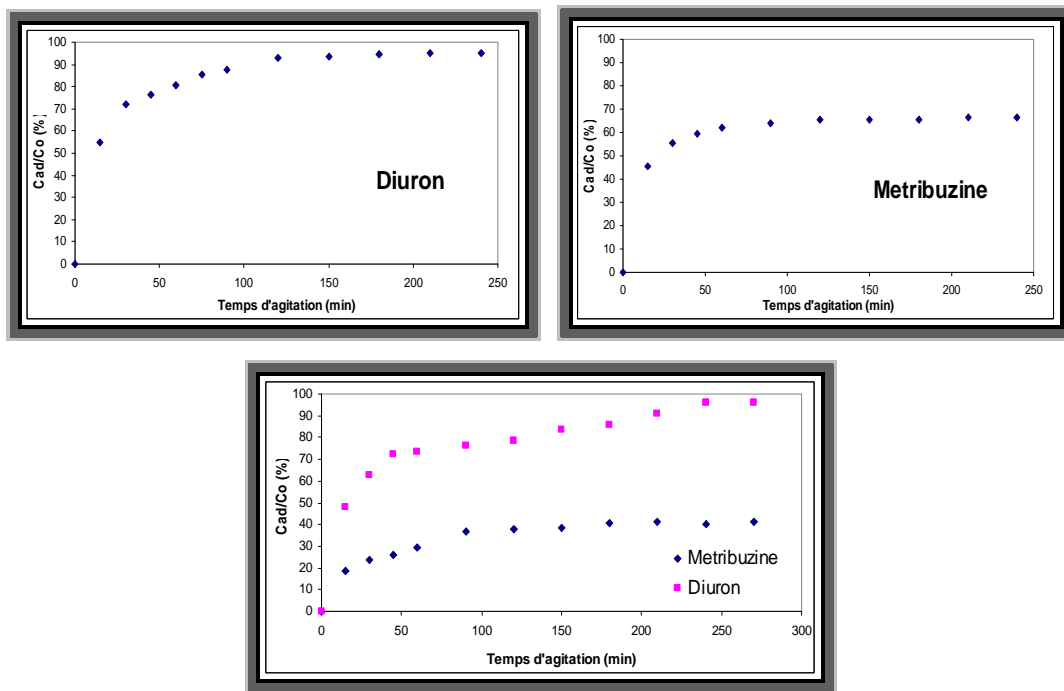


Figure 7 : Cinétiques d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$

Dans la présente étude, le processus d'adsorption du diuron seul est très rapide. Après 15 minutes, un taux de 55% de diuron est adsorbé. Ce taux atteint 90% de la quantité présente initialement et la pente devient très faible à l'approche de l'équilibre, après 120 minutes de contact. Dans le cas de la métribuzine seule, un taux de 45% du pesticide est adsorbé après 15 minutes de contact. Un pseudo-équilibre est atteint après une durée de 90 minutes avec un taux d'adsorption de 60%.

Dans le cas du mélange, après 10 minutes, seul 20% de métribuzine est adsorbé et un pseudo-équilibre est atteint après 120 minutes pour un taux d'élimination de 35%. Par contre, 50% est adsorbé après 10 minutes pour le diuron. La vitesse d'adsorption diminue et un premier palier se forme durant un intervalle de temps de 150 minutes; la pente de la courbe augmente à ce moment là jusqu'à un pseudo-équilibre d'adsorption après 200 minutes de temps d'agitation pour un pourcentage de plus de 90%. La cinétique du mélange est différente de celle des pesticides seuls. La cinétique d'adsorption est supposée concurrentielle sur les sites communs aux deux solutés. Des résultats similaires ont été obtenus par Weber et al. (cité par Zhou [Zhou, 1992]) qui ont étudié l'influence de la taille des solutés et de leur configuration moléculaire sur la vitesse d'adsorption sur CAP. Ils ont trouvé une relation entre la vitesse d'adsorption et la masse molaire moléculaire. Les composés les moins solubles sont adsorbés plus facilement. La structure de la chaîne carbonée joue aussi un important rôle dans le cas de co-adsorption. Les molécules contenant des liaisons insaturées sont plus facilement adsorbées que les molécules à liaisons saturées (échanges électroniques) [Gendrault Derveaux, 2004].

Dans les essais d'isotherme de co-adsorption qui suivent, nous avons opté pour un temps d'agitation de 210 minutes (3h 30min) comme temps nécessaire pour atteindre un pseudo-équilibre du mélange de pesticides.

II-2. Modèle de pseudo – premier ordre

Les droites données par les tracés des $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps, relatifs aux cinétiques de pseudo-premier ordre de Lagergren sont présentées sur la figure 8. Les pentes de ces droites représentent les constantes de vitesse k_1 . Les valeurs de k_1 , les coefficients de corrélation des régressions linéaires (R^2) respectifs obtenus et les capacités d'adsorption à l'équilibre (expérimentales et calculées), sont exposés dans le tableau 7.

Seules, les valeurs expérimentales obtenues avec le diuron sont ajustées avec un R^2 supérieur à 0,980; ces facteurs de corrélation sont inférieurs à 0,900 pour les autres cas.

Les capacités d'adsorption à l'équilibre calculée, des composés en mélange, sont proches des valeurs expérimentales trouvées ; l'écart est plus grand pour les

pesticides seuls. Les valeurs de k_1 trouvées montrent que les vitesses d'adsorption des composés seuls sont légèrement supérieures à celles des pesticides en mélange.

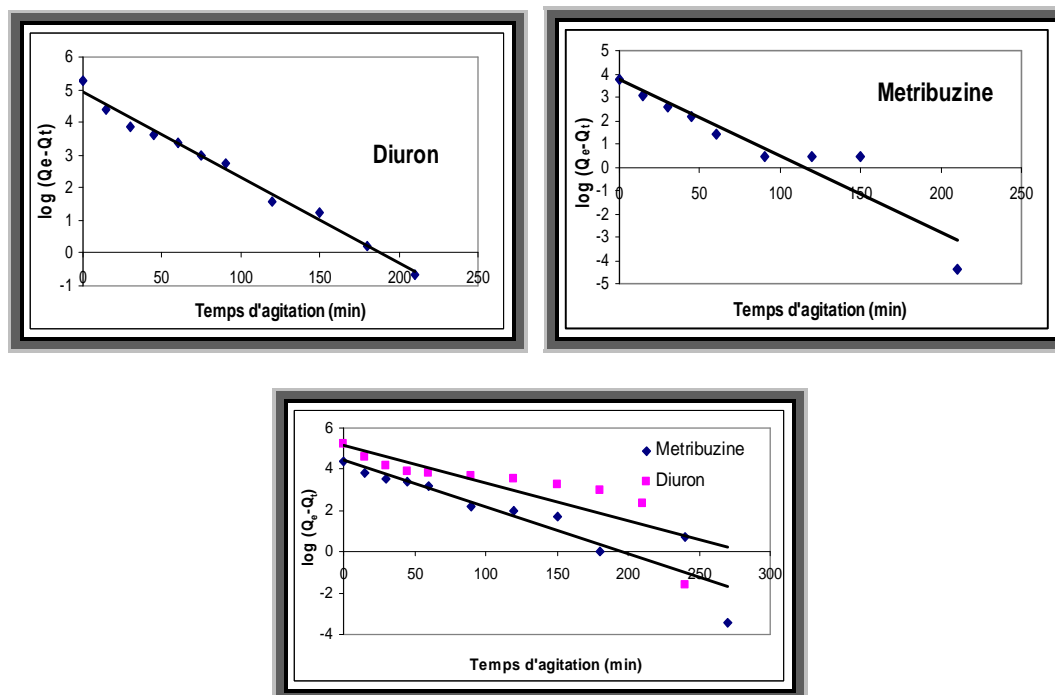


Figure 8 : Courbes de pseudo - premier ordre de Lagergren pour l'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

Tableau 7 : Paramètres obtenus selon le modèle de pseudo - premier ordre de Lagergren de l'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

	k_1 [min^{-1}]	R^2	Q_{exp} [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]	Q_{calc} [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]
Diuron	0,011	0,989	190,6	135,6
Métribuzine	0,014	0,891	132,6	42,1
Diuron en mélange	0,008	0,701	192,1	172,4
Métribuzine en mélange	0,010	0,862	82,5	84,7

II-3. Modèle de pseudo – second ordre

Les droites données par les tracés des « t/Q_t » en fonction du temps, relatives aux modèles de pseudo-second ordre, sont présentées sur la Figure 9. Les coefficients de corrélation des régressions linéaires respectifs obtenus (R^2), les capacités d'adsorption à l'équilibre (expérimentales et calculées), les vitesses initiales d'adsorption (h), sont présentés dans le tableau 8.

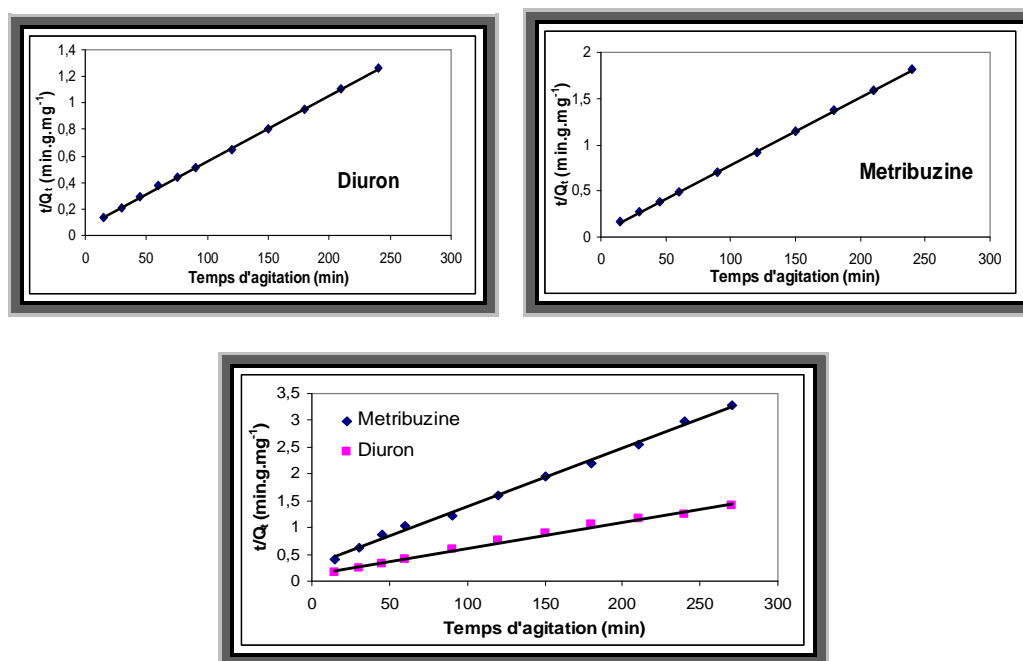


Figure 9 : Courbes de cinétiques pseudo - second ordre pour l'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

Tableau 8 : Paramètres obtenus selon le modèle de pseudo - second ordre de l'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2	Q_{exp} [mg.g ⁻¹]	Q_{calc} [mg.g ⁻¹]
<i>Diuron</i>	15,3	0,999	190,6	204,1
<i>Métribuzine</i>	20,7	0,999	132,6	137,0
<i>Diuron en mélange</i>	6,0	0,993	192,1	204,1
<i>Métribuzine en mélange</i>	3,3	0,997	82,5	91,7

L'ajustement linéaire des valeurs expérimentales obtenues lors des essais de cinétiques d'adsorption pour le modèle de pseudo-second ordre a permis d'obtenir des coefficients de corrélation très proches de l'unité. Ces résultats montrent que ce

modèle est en parfait accord avec les valeurs expérimentales obtenues des résultats similaires ont été obtenus par Mall et al., 2007.

Les valeurs calculées de la vitesse initiale h montrent nettement la différence entre les phénomènes de l'adsorption et de la co-adsorption. Quand la métribuzine est seule en solution, elle s'adsorbe plus rapidement que le diuron (20,7 contre 15,3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Par contre, en mélange, bien que les deux vitesses initiales diminuent largement, c'est le diuron qui s'adsorbe plus vite que la métribuzine (6,0 contre 3,3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Dans le premier cas, le phénomène est dû à la différence de masse moléculaire (214,3 $\text{g}\cdot\text{mole}^{-1}$ pour la métribuzine contre 233,1 $\text{g}\cdot\text{mole}^{-1}$ pour le diuron). Ce constat a déjà été mis en évidence par Weber et al. (cité par Zhou) qui trouvé une relation linéaire entre la vitesse d'adsorption et la masse molaire [Zhou, 1992].

Dans le deuxième cas (produits en mélange), la réduction des vitesses d'adsorption est dûe au phénomène de compétition qui influe négativement sur l'adsorption [Gendrault Derveaux, 2004]. La vitesse initiale d'adsorption, plus élevée, du diuron, s'explique par sa solubilité plus faible. Il est connu que les CAP ont plus d'affinité pour les produits les plus hydrophobes.

II-4. Diffusion intra - particulaire

Les tracés de Q_t en fonction de $t^{1/2}$ sont présentés sur la figure 10. Nous notons que ces courbes comportent trois portions linéaires :

- Une partie initiale, dûe au transfert de masse externe, c'est la diffusion de la molécule de l'adsorbat de la solution vers la surface externe du CAP;
- Une partie linéaire intermédiaire, dûe à la diffusion intra-particulaire, c'est l'étape qui décrit l'adsorption graduelle ;
- Une troisième partie, étape finale d'équilibre, où la diffusion intra-particulaire diminue à cause de la faible concentration du soluté dans la solution [Daifullah et al., 2007], [Hamadaoui et al., 2007].

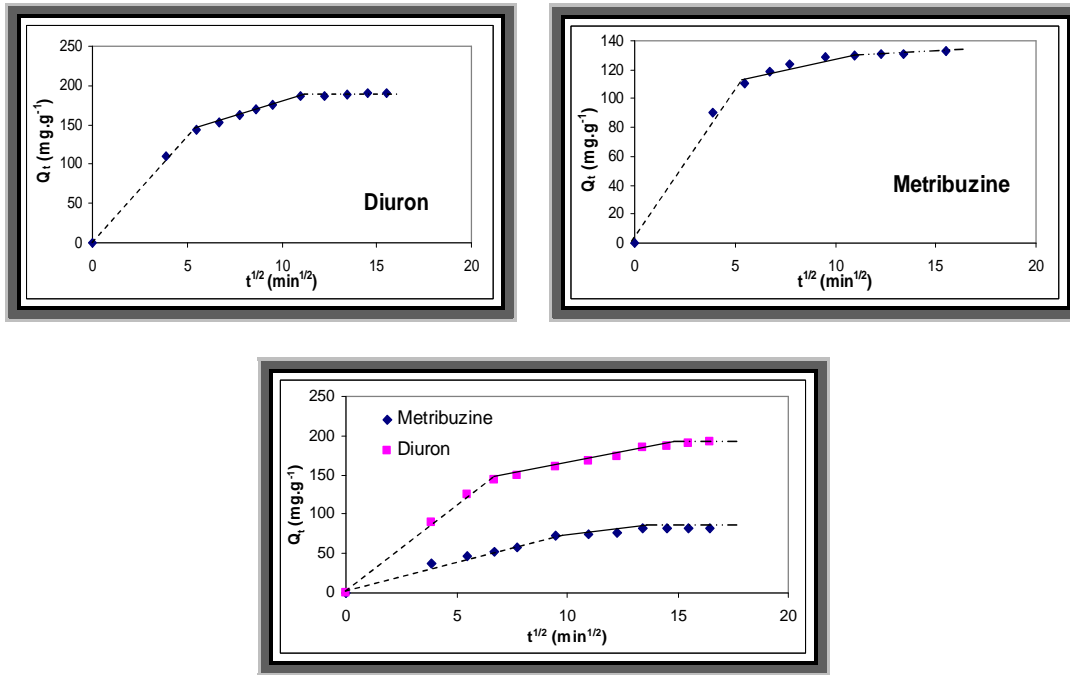


Figure 10 : Courbes de Morris – Weber de la modélisation des cinétiques d’adsorption de la métrébuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$.

Les constantes de vitesse intra-particulaires ainsi que les coefficients de corrélation relatifs à ces trois parties, dans chaque cas, sont présentés dans le tableau 9.

Une seule partie est considérée comme facteur limitant de la vitesse dans un domaine particulier du temps [Cheung et al., 2007]. Cette multilinéarité est décrite dans la littérature pour de nombreux couples adsorbant-adsorbé : di-éthyl phtalate-charbon actif [Venkada et al., 2007], malachite vert-charbon actif [Mall et al., 2007], [Onal et al., 2007].

Les valeurs des coefficients de corrélation, obtenues, sont toutes supérieures à 0,985, montrant que le modèle de diffusion intraparticulaire ajuste bien les valeurs expérimentales obtenues.

Les valeurs des K_{pi} exposées dans le tableau 9 montrent bien que la première étape, due au transfert de masse externe, est la plus rapide, suivie par l’étape de diffusion intra-particulaire. Nous notons aussi une diminution de ces valeurs pour les deux pesticides en mélange par rapport aux produits seuls. Cette diminution est beaucoup plus importante pour la métrébuzine que pour le diuron. Ce phénomène peut s’expliquer par la différence de solubilité, le produit le moins soluble s’adsorbe plus vite et gêne l’adsorption de l’autre produit.

Tableau 9 : Paramètres obtenus selon le modèle de Morris - Weber de l’adsorption

Du diuron et métribuzine sur CAP à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$.

	K_{p1} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	R^2	K_{p2} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	R^2	K_{p3} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	R^2
<i>Diuron</i>	26,7	0,996	7,8	0,996	1,1	0,985
<i>Métribuzine</i>	20,8	0,986	4,4	0,987	0,5	0,985
<i>Diuron en mélange</i>	21,9	0,991	4,7	0,986	1,0	0,999
<i>Métribuzine en mélange</i>	7,6	0,985	1,9	0,986	0,1	0,986

II-5. Modèle de Reichenberg

Les courbes de B_t en fonction du temps sont présentées sur la figure 11.

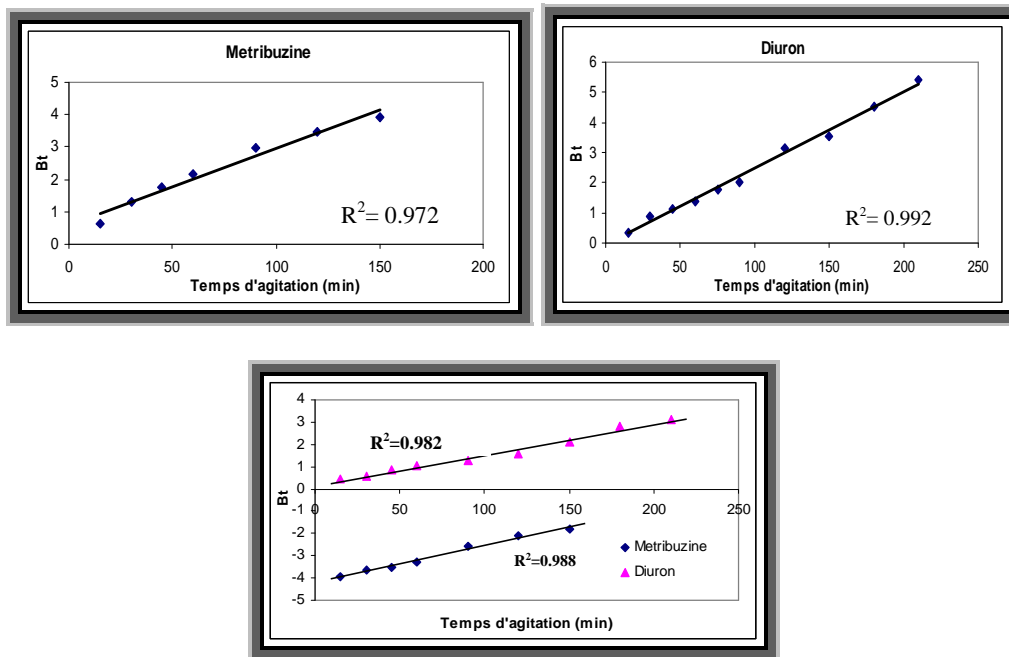


Figure 11 : Courbes de Reichenberg de la modélisation des cinétiques d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

Les coefficients de corrélation R^2 obtenus sont tous supérieurs à 0,972 ; ils dénotent que le modèle de Reichenberg ajuste bien les résultats expérimentaux obtenus. Les courbes B_t en fonction du temps sont linéaires mais seules celles relatives au diuron (seul ou en mélange) passent par l'origine. Par conséquent, la vitesse d'adsorption du diuron est limitée par l'étape de la diffusion dans les

particules de l'adsorbant, tandis que celle de la métribuzine est limitée par l'étape de diffusion à travers un film [Mohan et Pittman, 2006], [Jenthilkumaar et al., 2006], [Zuhra Memon et al., 2007].

II-6. Equation cinétique d'Elovich

Les courbes de Q_t en fonction de $\log t$ sont exposées sur la figure 12. Les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), de α et de β sont présentées dans le tableau 10.

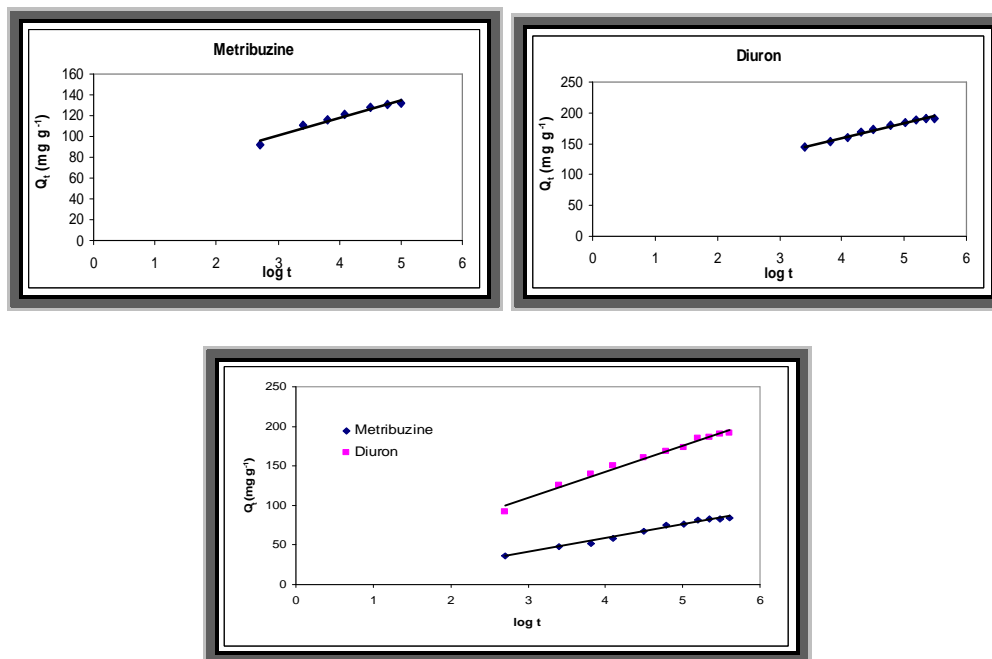


Figure 12 : Courbes d'Elovich de la modélisation des cinétiques d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

Tableau 10 : Paramètres obtenus selon le modèle d'Elovich de l'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange)

à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$

	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	β (g mg^{-1})	R^2
<i>Diuron</i>	347,3	0,042	0,998
<i>Métribuzine</i>	286,0	0,058	0,984
<i>Diuron en mélange</i>	43,8	0,030	0,986
<i>Métribuzine en mélange</i>	9,0	0,057	0,985

Les valeurs des coefficients de corrélation R^2 , toutes supérieures à 0,984, indiquent que les résultats expérimentaux obtenus sont bien ajustés par l'équation cinétique d'Elovitch.

Les valeurs obtenues de α montrent bien que la présence d'un pesticide concurrent réduit le taux initial d'adsorption; en d'autres termes, l'adsorption est plus lente dans le cas de la coadsorption. Cette réduction est plus importante dans le cas du produit le moins hydrophobe (la métribuzine).

III- ISOTHERMES D'ADSORPTION

III-1. Détermination des types d'isothermes

En se référant à la classification de Giles et al (1960), on remarque que les isothermes d'adsorption des pesticides sur le CAP F400, obtenues sont de type L (Figure 13).

Dans ce type d'isothermes, celles de Langmuir sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente; ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat [Chitour, 2004].

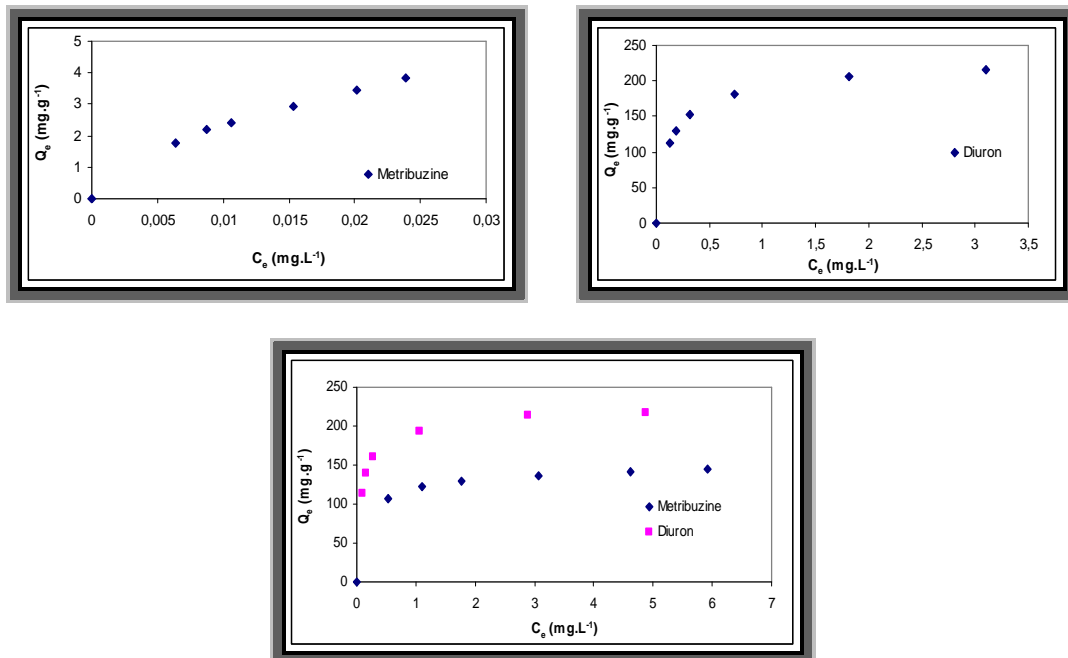


Figure 13 : Isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

L'allure de ces isothermes indique que les deux molécules seules ou en mélange sont adsorbées sous forme d'une couche monomoléculaire et que la compétition entre ces molécules et celles de l'eau occupant les sites d'adsorption est faible.

Ce type d'isotherme est donné par les adsorbants microporeux de diamètre inférieur à 25Å environ, le solide étant saturé lors du remplissage de la monocouche [Chitour, 2004]. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface de ce charbon, car le nombre de couches ne peut croître librement [Avom et al., 2001].

Dans ce type d'isotherme d'adsorption, la partie initiale informe sur la disponibilité des sites actifs pour l'adsorbat et le plateau signifie la formation d'une monocouche. La courbure initiale indique qu'une grande quantité du pesticide est adsorbée à des concentrations faibles au moment où les sites actifs sont disponibles; quand la concentration augmente, il devient de plus en plus difficile au pesticide de trouver des sites vacants et la formation de monocouche intervient alors [Ceyhan et Baybas, 2001].

III-2. Modélisation des isothermes

III-2.1 Modèle de Langmuir

Les tracés des courbes de C_e/Q_e en fonction de C_e sont présentés dans la figure 14. Le tableau 11 renferme les valeurs q_m en mg.g^{-1} et b (en L.mg^{-1}). Il contient aussi les valeurs du facteur de séparation ou paramètre d'équilibre (a), ce dernier est une constante qui varie entre 0 et 1 et est une des caractéristiques essentielles de l'équation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, déterminant la nature de l'isotherme [Venkata Mohan et al, 2007]. Il est donné par la relation suivante :

$$a = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (32)$$

avec :

b : constante d'équilibre de la réaction soluté/adsorbant de Langmuir (en L.mg^{-1}) ;

C_0 : concentration initiale (en mg.L^{-1}).

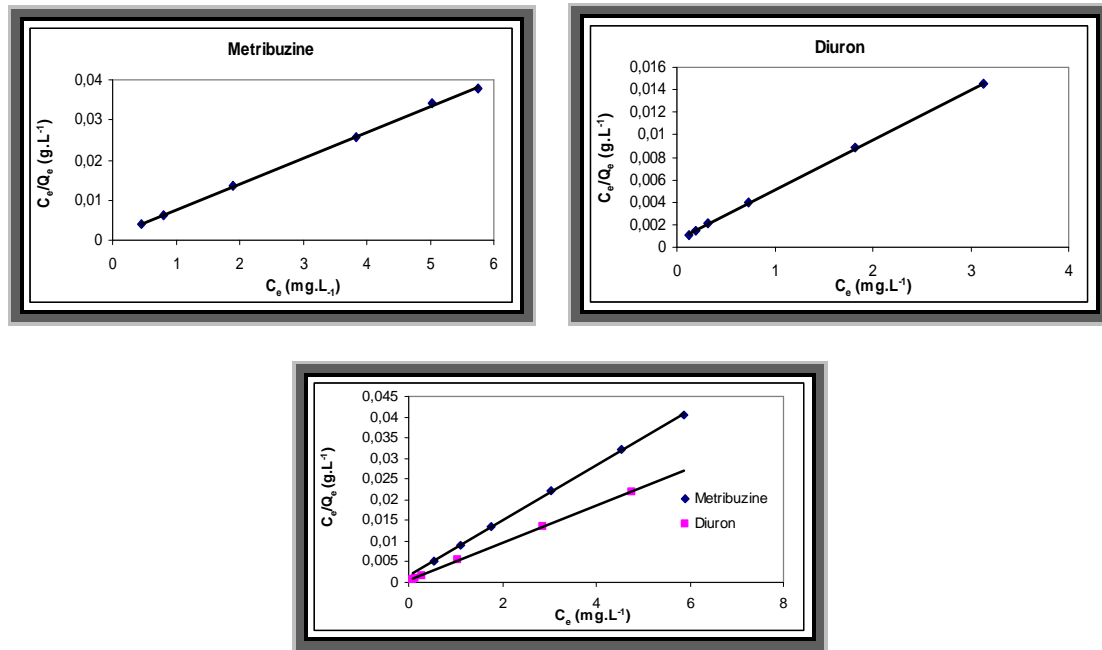


Figure 14 : Isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Langmuir à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

Les valeurs des coefficients de corrélation trouvées sont toutes supérieures ou égales à 0,999, indiquant que le modèle de Langmuir ajuste très bien les résultats expérimentaux obtenus. Les valeurs du paramètre a sont toutes largement inférieures à 1, indiquant par là une adsorption favorable des deux molécules dans tous les cas.

Les valeurs obtenues pour le facteur q_m montrent que le CAP F400 présente de meilleures capacités d'adsorption vis à vis du diuron, et que celle de la métribuzine diminue légèrement en présence du coadsorbant.

Tableau 11 : Paramètres des isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Langmuir à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

	R^2	q_m [mg.g ⁻¹]	b [L. mg ⁻¹]	a
<i>Métribuzine</i>	0,9995	156,3	5,33	0,023
<i>Diuron</i>	0,9998	222,2	7,50	0,016
<i>Métribuzine en mélange</i>	0,9997	149,3	3,90	0,031
<i>Diuron en mélange</i>	0,9998	222,2	9,10	0,014

III-2.2 Modèle de Freundlich

Le tracé des courbes $\log Q_e$ en fonction de $\log C_e$ est représenté sur la figure 15 pour le diuron et la métribuzine (seuls ou en mélange); les constantes d'isothermes d'adsorption K_f qui caractérisent le pouvoir adsorbant du support et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant sont exposés dans le tableau 12.

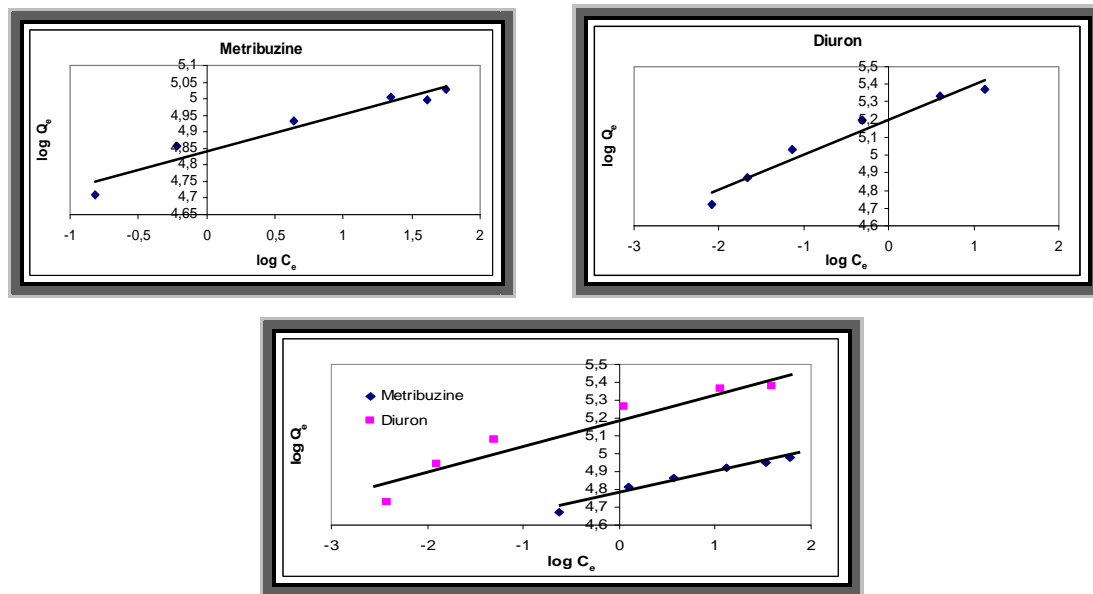


Figure 15: Isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Freundlich à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

Les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) sont toutes supérieures ou égales à 0,920 indiquant que les valeurs expérimentales obtenues sont bien ajustées par le modèle de Freundlich.

Les constantes d'isothermes d'adsorption (K_f), calculées, du diuron sont largement supérieures à celles de la métribuzine qu'il soit seul ou en mélange. Ce facteur, pratiquement inchangé pour le diuron, diminue pour la métribuzine en mélange. Les valeurs du facteur d'hétérogénéité ($1/n$) trouvées sont toutes inférieures à l'unité, les pesticides sont donc favorablement adsorbés par le CAP F400 qu'ils soient seuls ou en mélange.

Tableau 12 : Paramètres des isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Freundlich à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

	R^2	1/n	$K_f [\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}]$
<i>Métribuzine</i>	0,940	0,12	126,6
<i>Diuron</i>	0,956	0,20	181,8
<i>Métribuzine en mélange</i>	0,964	0,12	118,5
<i>Diuron en mélange</i>	0,926	0,15	181,3

III-2.3 Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le tracé des courbes ($\log Q_e = f(\varepsilon^2)$) est présenté sur la figure 16 et les paramètres calculés des isothermes sont exposés dans le tableau 13.

Les coefficients de corrélation (R^2) obtenus sont supérieurs à 0,95, indiquant que le modèle de Dubinin-Radushkevich ajuste bien les résultats expérimentaux obtenus.

Les affinités d'adsorption (X_m) sont les quantités maximales d'adsorbat qui peuvent être adsorbées dans les micropores du matériau adsorbant [Bembnowska et al., 2003]. Les valeurs de X_m obtenues pour le diuron sont supérieures à celles de la métribuzine qu'il soit seul ou en mélange. Ce facteur diminue dans le cas où la métribuzine est en mélange.

Les facteurs de porosité K_{DR} sont inférieurs à l'unité indiquant une adsorption significative des pesticides sur le CAP F400 [Horsfall Jnr et al., 2005].

L'énergie apparente libre d'adsorption (E_s) du modèle de Dubinin – Radushkevich est par définition l'énergie libre échangée lors du transfert d'une mole de l'adsorbat dans la solution à la surface du solide [Daifullah et al., 2007]. Les valeurs calculées de ce paramètre dans le présent cas sont toutes inférieures à $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ indiquant que le procédé d'adsorption du diuron et de la métribuzine sur le CAP F400 est du type physisorption, sans formation de liaisons [Horsfall Jnr et al., 2005], [Zuhra Memon, 2008]. La physisorption résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines. Pour ce modèle, l'adsorption physique se produit à travers un mécanisme de remplissage des volumes de pores, l'énergie d'adsorption est inversement proportionnelle aux taux d'occupation des volumes de pores [Sotelo et al., 2002].

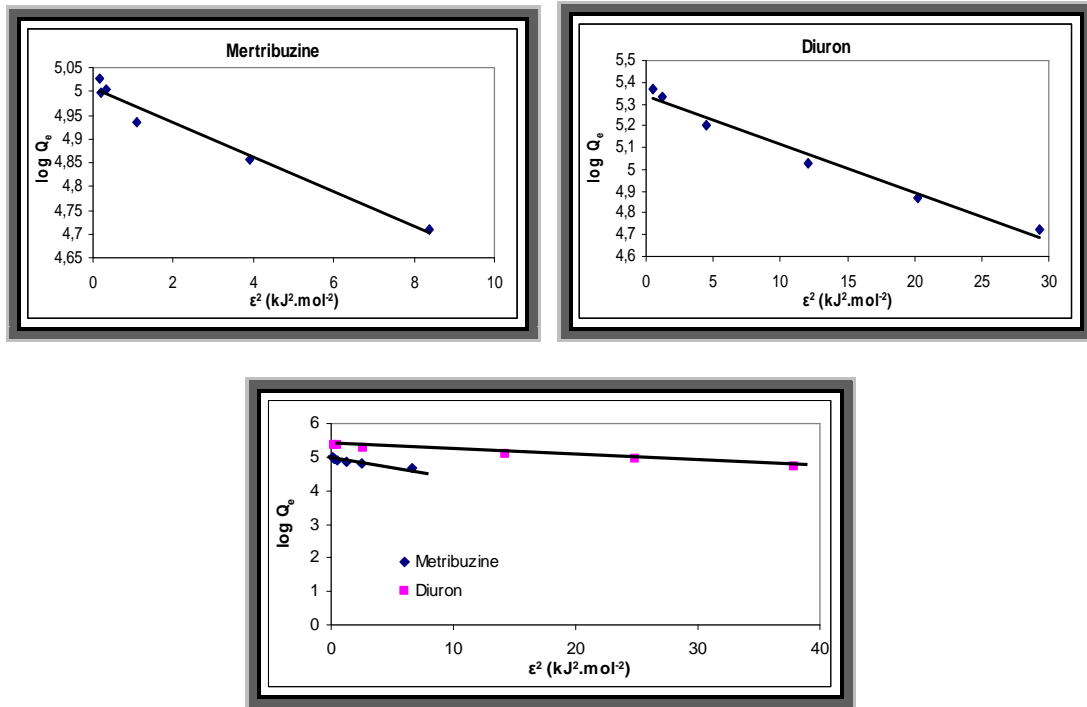


Figure 16: Isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Dubinin – Radushkevich à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$

Tableau 13: Paramètres des isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Dubinin - Radushkevich à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

	R^2	X_m [mg.g ⁻¹]	K_{DR} [mol ² .kJ ⁻²]	E_s [kJ.mol ⁻¹]
Métribuzine	0,972	149,4	0,0363	3,7
Diuron	0,980	207,9	0,0222	4,8
Métribuzine en mélange	0,951	140,7	0,0437	3,4
Diuron en mélange	0,986	210,4	0,0167	5,5

III.2.4 Isotherme de Tempkin

Les courbes de l'isotherme de Tempkin Q_e en fonction de $\ln C_e$ sont présentées sur la figure 17 et les paramètres déterminés des isothermes sont rassemblés dans le tableau 14.

Les coefficients de corrélation obtenus sont supérieurs à 0,950 indiquant que les valeurs expérimentales sont bien ajustées par le modèle de Tempkin. Les faibles valeurs obtenues pour b_T indiquent une adsorption physique dans tous les cas [Abdelwaheb, 2007], [Hamdaoui et al., 2007]. Les valeurs du potentiel d'adsorption de Temkin (A) varient entre 1,56 et 5,56. Elles sont plus importantes pour la métribuzine dans les deux cas.

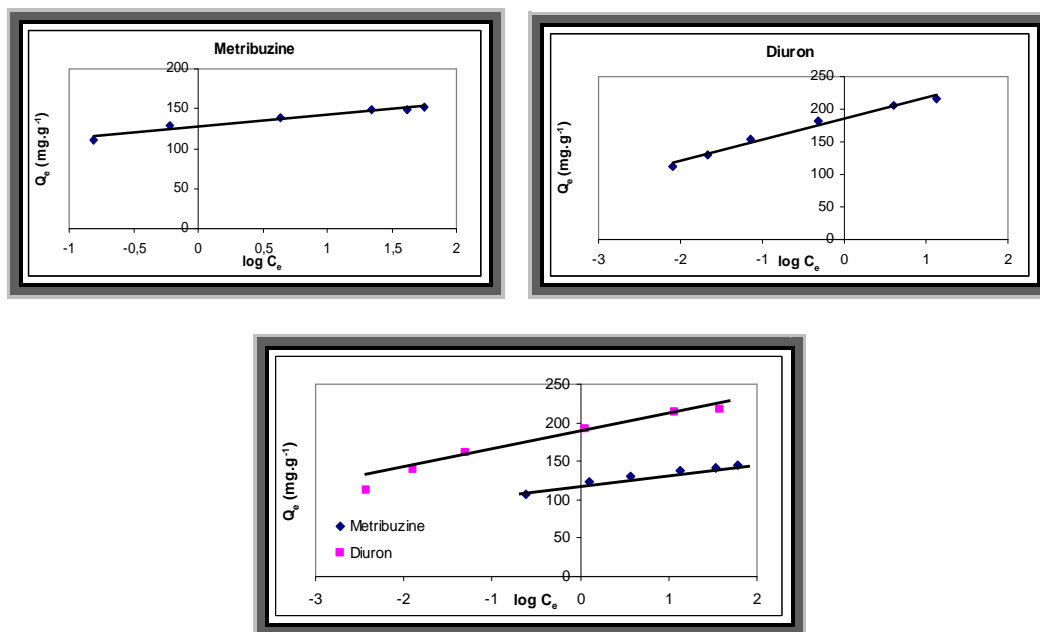


Figure 17 : Isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Tempkin à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

Tableau 14: Paramètres des isothermes d'adsorption de la métribuzine et du diuron (seuls et en mélange) sur le CAP F400 selon le modèle de Tempkin à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

	R^2	$b_T [\text{kJ.mol}^{-1}]$	$A [\text{L.g}^{-1}]$
<i>Métribuzine</i>	0,956	0,17	5,58
<i>Diuron</i>	0,983	0,08	0,32
<i>Métribuzine en mélange</i>	0,977	0,16	2,50
<i>Diuron en mélange</i>	0,965	0,10	1,56

III- 2.5 Modèle de Langmuir – Freundlich (Sips)

La figure 18 renferme la courbe donnant la variation de la quantité adsorbée Q_e de chaque pesticide en mélange, en fonction de C_e sa concentration résiduelle à l'équilibre selon le modèle de Langmuir – Freundlich et celui de Langmuir (non linéarisé). Une meilleure description de l'adsorption de ces deux pesticides est obtenue par le premier modèle. Le meilleur ajustement a été obtenu pour une valeur de $r = 0,72$ pour la métribuzine et $0,95$ pour le diuron. Ces dernières valeurs ont été obtenues par itération en minimisant la racine carrée de l'erreur résiduelle moyenne (RMSE) et le test du khi – deux non linéaire (χ^2) qui peuvent être définis comme suit [Ho et al., 2005], [Vijayaraghavan et al., 2006]:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (Q_{e,\text{exp}} - Q_{e,\text{calc}})^2} \quad (33)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Q_{e,\text{exp}} - Q_{e,\text{calc}})^2}{Q_{e,\text{exp}}} \quad (34)$$

où :

$Q_{e,\text{exp}}$ est la capacité d'adsorption expérimentale et $Q_{e,\text{calc}}$, celle calculée avec le modèle.

La valeur de r obtenue dans le cas de la métribuzine (<1) suppose un certain type d'interactions entre les molécules adsorbées. De telles interactions peuvent être attribuées aux molécules du diuron déjà adsorbées. Tandis que la valeur de r obtenue dans le cas du diuron très proche de l'unité, nous indiquent qu'il s'agit d'une

adsorption sur des sites indépendants, sans interactions, correspondant au modèle de Langmuir [Praus et Turicová, 2007].

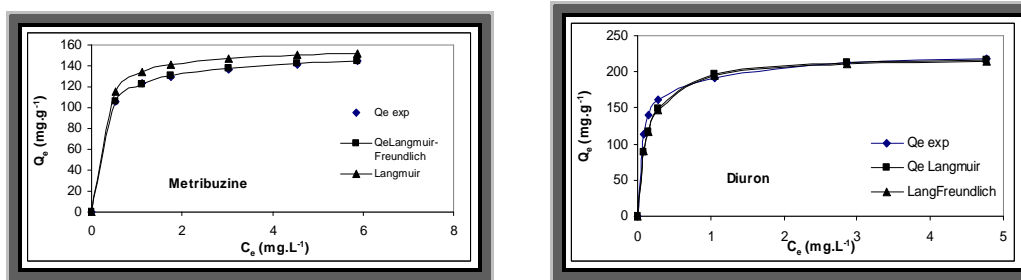


Figure 18 : Courbe d'adsorption de la métribuzine et du diuron (en mélange) sur le CAP F400, selon le modèle de Langmuir – Freundlich et le modèle de Langmuir (non linéarisé). à $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

III-2.6. Discussion

La modélisation des résultats expérimentaux obtenus lors des essais d'isotherme d'adsorption par les trois premiers modèles (Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich) montre que le diuron s'adsorbe mieux que la métribuzine et que les capacités d'adsorption du CAP F400 vis à vis de cette dernière diminue légèrement dans le cas du mélange. Cette diminution ($<10\%$), déduite des valeurs calculées par les modèles, ne reflète pas entièrement celle constatée lors de l'étude de l'influence du temps d'agitation ($\approx 30\%$). Ceci, nous a amené à utiliser le modèle de Langmuir-Freundlich pour montrer l'effet négatif de la présence du co-adsorbant (le diuron) sur l'adsorption de la molécule la plus soluble (la métribuzine).

III-3. Influence du pH initial de la solution

Les résultats d'adsorption sur charbon actif en poudre pour les différentes valeurs de pH étudiées (4,5- 6,6- 9,5), sont présentés sur la figure 19 à travers le pourcentage du pesticide éliminé (diuron et métribuzine) en mélange.

De la figure 19, il ressort que l'adsorption du diuron n'est pas influencée par le changement du pH, contrairement à celle de la métribuzine. Cette dernière est maximale ($>70\%$) à $\text{pH}=6,6$. Elle est inférieure à 40% à $\text{pH}=4,5$ et inférieure à 30% à $\text{pH}=9,5$.

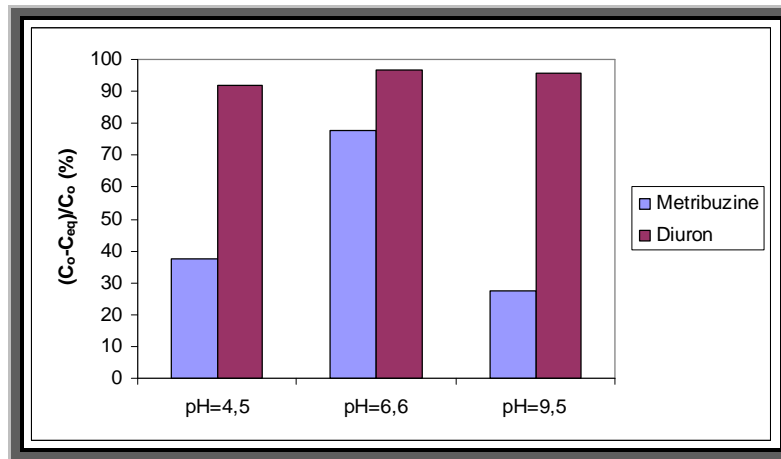


Figure 19 : Effets du pH sur l'adsorption de la métrébuzine et du diuron (en mélange) sur le CAP F400 à $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Certains produits phytosanitaires sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre), les éléments de la matrice intervenant dans le mécanisme d'adsorption n'étant pas les mêmes.

Parmi les groupes de substances récemment mises sur le marché, la forme et par conséquent l'adsorption des herbicides sulfonylurés est influencée par le pH [Walker, 2003]. Ces molécules ne sont pas ionisées à un faible pH, et sont donc fortement adsorbées dans ces conditions (Koc 200-500). En revanche, pour des valeurs de pH supérieures à 5-6, elles sont dissociées et deviennent anioniques. L'adsorption devient alors nettement plus faible.

La majorité des études montrent que l'adsorption est maximale lorsque le pH est égal au pKa ([Pussemier, 1978], [Chiou et al., 1979], [Karichhoff et al., 1981], [Gao et al., 1997]). Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la quantité de groupements carboxyliques et phénoliques [Sensi, 1992]. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu car il ne peut pas être facilement modifié.

III- 4. Influence de la température

L'influence de la température sur l'adsorption est assez complexe. En général, une variation de la température provoque, sur les différentes étapes du processus, des variations de sens identiques, mais qui peuvent être d'amplitudes différentes [Chitour, 1992]. L'élévation de la température affecte la solubilité et le potentiel chimique des adsorbats, ce dernier est un facteur contrôlant de l'adsorption. Dans la présente étude, il a été évalué dans la gamme de température allant de 17 à 48°C.

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption tels que la chaleur ou l'enthalpie d'adsorption (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'énergie libre d'activation de Gibbs (ΔG), jouent un rôle très important dans la prédiction du fonctionnement de l'adsorption car cette dernière est fortement dépendante de la température [Akhtar et al., 2007]. L'énergie libre d'activation de Gibbs (ΔG) est calculée à partir de la formule suivante [Akhtar et al., 2007], [Onal et al., 2007] :

$$\Delta G^0 = -RT \log K_c \quad (35)$$

où :

R : Constante des gaz parfait (8,314 J.mol⁻¹K⁻¹).

K_c : la constante d'équilibre.

La valeur de K_c est calculée à partir de la formule suivante :

$$K_c = C_A/C_S \quad (36)$$

où :

C_A et C_S sont les concentrations des pesticides adsorbés (mg.L⁻¹) et dans la solution (mg.L⁻¹) respectivement.

L'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) d'adsorption peuvent être estimées à partir l'équation de Van't Hoff, suivante [Onal et al, 2007] :

$$\log K_c = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (37)$$

Les courbes de log K_C en fonction de 1/T sont linéaires dans toute la gamme de température étudiée (figure 20).

Les variations de L'enthalpie (ΔH) du diuron sont supérieures à celles de la métribuzine. Les valeurs positives de ΔH indiquent que l'adsorption est endothermique pour les deux pesticides [Onal et al., 2007].

La variation d'entropie (ΔS) du diuron est supérieure à celle de la métribuzine. Les valeurs positives de ΔS pour les deux pesticides confirment une préférence élevée des molécules des deux pesticides pour la surface du CAP F400 et suggère la possibilité de quelques changements structuraux ou des réajustements dans le complexe pesticide-CAP.

Bien que l'adsorption des deux pesticides sur le CAP F400 soit de nature endothermique, elle est plutôt spontanée comme le montrent les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs. Les valeurs de ΔG augmentent en fonction de l'élévation de la température, ceci indique que l'adsorption des deux pesticides sur CAP F400 est plus favorable aux hautes températures. [Zuhra Memon et al., 2008], [Zuhra Memon et al., 2007], [Syed Shabudeen et al, 2006].

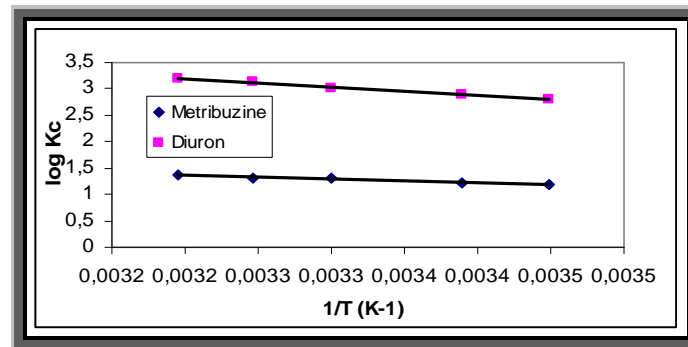


Figure 20 : Effets de la température sur l'adsorption de la métribuzine et du diuron (en mélange) sur le CAP F400 à $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

Tableau 15 : Paramètres thermodynamiques obtenus pour l'adsorption de la métribuzine et du diuron (en mélange) sur le CAP F400 à $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$.

	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)	$-\Delta G$ (kJ.mol ⁻¹)				
			290 K	295 K	303 K	308 K	313 K
Métribuzine	5,98	30,43	13,21	14,02	15,24	15,81	16,48
Diuron	12,97	68,01	29,03	30,56	32,52	34,44	35,75

*CONCLUSION
GENERALE*

Conclusion



La contamination des eaux naturelles par les micropolluants organiques tels que les pesticides, nécessite le recours à des procédés très performants, comme l'adsorption sur charbon actif, en vue de leur potabilisation.

Nous avons, dans ce travail, essayé d'étudier la co-adsorption des deux pesticides diuron et métribuzine par le CAP F400 ainsi que l'influence du pH initial et de la température de la solution. Les essais d'adsorption, en réacteur discontinu, des deux pesticides (seuls ou en mélange) ont montré que ce CAP présente une bonne affinité pour les deux molécules étudiées.

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

- Le processus d'adsorption est beaucoup plus rapide dans le cas du diuron et la co-adsorption influe sur la cinétique du mélange. Un état d'équilibre est atteint au bout de 210 min.
- L'équation de pseudo-second ordre ajuste le mieux, les cinétiques de la métribuzine et du diuron dans les deux cas.
- La vitesse initiale d'adsorption de la métribuzine seule est plus élevée que celle du diuron. En mélange, ce paramètre diminue pour les deux modèles et l'ordre de grandeur est inversé.
- Le processus d'adsorption du diuron, de la métribuzine et de leur mélange sur CAP est un procédé complexe incluant aussi bien la couche de liaison que la diffusion intra-particulaire dans les micropores.
- Les mécanismes limitant la vitesse d'adsorption des deux molécules sont respectivement l'étape de diffusion dans les particules de l'adsorbant pour le diuron et celle de diffusion à travers un film pour la métribuzine

- Le modèle d'Elovitch a mis en évidence l'influence négative de la présence d'un co-adsorbat sur le taux initial d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption, réalisées dans la seconde partie du travail, ont conduit aux résultats suivants :

- Les isothermes d'adsorption du diuron, de la métribuzine, seuls et en mélange, sur le CAP F400 sont de type L selon la classification de Giles et al.
- Les valeurs expérimentales obtenues sont mieux ajustées par le modèle de Langmuir. Les capacités maximales d'adsorption sont respectivement de 222,2 mg.g⁻¹ et 156,3 mg.g⁻¹ pour le diuron et la métribuzine. Pour cette dernière molécule, ce facteur baisse dans le cas où il est en mélange.
- Les affinités d'adsorption indiquent que le diuron est le pesticide le mieux adsorbé.
- Les énergies apparentes libres E d'adsorption, du modèle Dubinin-Radushkevich obtenues, indiquent que le procédé d'adsorption du diuron et de la métribuzine sur le CAP F400 est du type physisorption, sans formation de liaisons chimique, ce constat est confirmé par les résultats obtenus en utilisant le modèle de Tempkin.
- La modélisation des résultats, par l'équation de Langmuir-Freundlich, a montré que l'adsorption du pesticide le plus hydrophobe (le diuron) inhibe à un certain degré celle du pesticide le plus soluble (la métribuzine).

La variation du pH n'influe pratiquement pas sur l'adsorption du diuron, contrairement à celle de la métribuzine qui subit une influence négative aux pH acides et basiques.

Les paramètres thermodynamiques ΔS , ΔG et ΔH indiquent que le processus est spontané et de nature endothermique pour l'adsorption des deux molécules.

Les résultats obtenus lors de cette étude montrent qu'une diminution de l'efficacité du charbon actif est possible lors de la présence de co-adsorbats. Par conséquent, on doit tenir compte de ces phénomènes de compétition pour le choix du produit adsorbant.

L'étude de l'influence de la composition de l'eau à traiter en matières minérales et organiques sur la co-adsorption de ces deux pesticides est souhaitable.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- **Abdel Wahab, O., 2007**, Kinetic and isotherm studies of copper (II) removal from wastewater using various adsorbents, *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 33:125-143.
- **ACTA, 1999**, Index Phytosanitaire.
- **Agence de l'eau Loire-Bretagne, 1996**, Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable. Guide technique, pp 198.
- **Agriculture Canada, 1989**, Pesticide priority scheme for water monitoring program. Rapport non publié, Direction des pesticides. (Publié comme Article de documentation n° 89-01, de la Division des questions d'actualité, de la planification et des priorités.
- **Akhtar, M., Moosa Hasany, S., Bhangar, M.I., Iqbal, S., 2007**, Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions, *Chemosphere*, 66: 1829–1838.
- **Al – Degs, Y. S., El – Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Kharaisheh M., A., Walker, G.M., 2006**, Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies, *Water Research*, 40: 2645-2658.
- **Ashton, F. M., 1982**, Persistence and biodegradation of herbicides. Dans: *Biodegradation of pesticides*. F. Matsumura et C.R. Krishna Murti (éditeurs). Plenum Press, New York, NY. p. 117.
- **Avom., Jketcha Mbadeam, M.R.L., Matip, p.Germain . 2001**, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African JOURNAL OF SCIENCE AND Technology (AJST) Science and Engineering series*, 2(2):1-7.
- **Ayele, J., Leclerc, V., Coullault, Ph., 1998**, Efficiency of three powdered activated carbon for the adsorption of atrazine and diuron-use of some models, *Journal of Water SRT Aqua*. 47, 1: 41-45.
- **Ayele, J., Levavasseur, P., Mazet, M., 1996**, Adsorption de triazines sur charbon actif en poudre. *J. Water SRT-Aqua*, 45, 1:28-34.
- **Ayele. J., Mahi A., Mazet M., 1995**, Etude de l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre en présence de tensionactifs, *Revue Des Sciences De l'Eau*, 8,355-350.
- **Baldauf, G., 1993**, Removal of pesticides in drinking water treatment. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 21(4):203-208.
- **Bansal, R.C., Donnet, J.-B., Stoeckli., 1988**, *Active Carbon*, Marcel Dekker, Newyork, chapIII.
- **Bayer© AG., 1990**. Documentation technique interne, division phytosanitaire.
- **Bembnowska, A., Pelech, R., Milchert, E., 2003**, Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons, *Colloid and Interface Science*, 265: 276-282.
- **Bleeke, M.S., Smith, M.T., Casida, J.E., 1985**, Metabolism and toxicity of metribuzin in mouse liver. *Pestic. Biochem. Physiol.*, 23: 123.
- **Boussahel,R., 2001**, recherche et dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination, Thèse de doctorat. Université De Limoges. France.
- **Brunet, R., Gourmand M.j., Picot F., Rech R., 1996**, Elimination de micropolluants organiques dans

- les eaux souterraines par filtration sur charbon actif. Comparaison de l'efficacité de différents charbons. 12^{ème} Journée Information Eaux (JIE96). Conférence n°11.
- **Cardot, C., 1999**, Les traitements de l'eau – Procédés physico-chimiques et biologiques. Edition Ellipses. Technosup, Paris.
 - **CEAEQ, 2002**, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, *Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse environnementale*, disponible sur : <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/acreditation/dr12vmc.pdf>
 - **Ceyhan, O., Baybas, D., 2001**, Adsorption of some textile dyes by hexadecyltrimethylammonium bentonite, *Turkish Journal of Chemistry*, 25:193-200.
 - **Cheung, W.H., Szeto Y.S., McKay, G , 2007**, Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresource Technology*, 98 : 2897-2904.
 - **Chiou, C.T., Peters, L.J., Freed, V.H., 1979**, Partition coefficients and bioaccumulation of selected organic chemicals. *Environnement Science and Technology*, 11:475-478.
 - **Chitour, C.E., 1992**. Physico-chimie des surfaces, vol 2, édition OPU.
 - **CNRS., 2007**, Eau potable - Les procédés classiques de traitement des eaux. Dossier eau, disponible sur : <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/potable/traitEau.html>
 - **Colas, A., 1971**, Chimie Et Industrie –Genie Chimique- vol.104-N°14- Septembre.
 - **Conseil Régional de Bretagne., 1993**, Evaluation des pesticides et des filières de potabilisation en Bretagne, Rapport Labo. Chimie des Nuisances et Génie de l'ENV.
 - **Critoph, R.E. J ., 1989**, Carbon; Activated carbon adsorption cycles for refrigeration and heat pumping, 27(1):63–70.
 - **Daiffullah, A. A. M., Yakout, S.M., Elreefy, S. A., 2007**, Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO⁴ modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, *Journal of Hazardous Materials*, 147: 633-643
 - **De Laat, J., 1988**, Contributions à l'étude de mode d'évaluation de molécules organiques, modèles sur charbon actif en grains, Interaction entre le processus d'adsorption et de biodégradation, thèse de Doctorat, Université de Poitiers.
 - **Dubinin M.M., Astakhov V.A., 1970**, *Adv ChemSer*; 102:69.
 - **Dubinin M.M., Zavorina E.D., Radushkevich L.V., 1947**, Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. *Zh Fiz Khim*; 6(21):1351.
 - **Duguet, J.P., Anselme, C., Bernazeau, F., Baudin, L., Mallevalle, J., 1992**, L'élimination des pesticides par de nouvelles techniques de traitement. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 153 : 41-44.
 - **Duguet, J.P., Richard, Y., Hubele, C., 1991**, Pesticides et eau potable. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 144 :44-46.
 - **Dusart O., 1986**, Modélisation des résultats de l'adsorption ultime de tensioactifs et de naphthol-2 sur charbon activé. *Revue des Sciences De l'Eau*, 5, 185-196.

- **Eau et Rivières de Bretagne., 2003**, Pesticides dans les eaux: les difficultés pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. S. Detoc, colloque Eau Pesticides Santé, disponible sur : <http://www.ifen.fr/pestic/2003/conclusions.htm>
- **Environnement Canada/Agriculture Canada., 1987**, Sondage auprès des fabricants de pesticides enregistrés, rapport de 1987. Direction des produits chimiques commerciaux, Conservation et Protection, Environnement Canada, Ottawa .
- **F.A.O/O.M.S., 1975**, Codex Alimentarius, Edition O.M.S./F.A.O: 55.58.
- **Fabre, B., Ayele, J., Mazet, M., Lafrance, P., 1990**, Removal of pentachlorophenol by adsorption onto various materials: The effect of organic co-adsorbates (humic substances and lindane). *Revue des Sciences De l'Eau*, 3,277-292
- **Field J.A., Reed R.L., Sawyer T.E., Griffith S.M., Wigington P.J., 2003**, Diuron Occurrence and Distribution in Soil and Surface and Ground Water Associated with Grass Seed Production, *Journal of Environmental Quality*, 32: 171-179.
- **Field J.A., Reed R.L., Sawyer T.E., Martinez M., 1997**, Diuron and its Metabolites in Surface Water and Ground Water by Solid Phase Extraction and In-Vial Elution, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 3897-3902.
- **Fierro, V., Torné-Fernandez, V., D. Montané., A. Celzard., 2008**, Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties, 111: 276-584.
- **Freundlich, H.M.F., 1906**. über die adsorption in lösungen, *zeitschrift für physikalische Chemie*, 57:385-470.
- **Gao P.P.J., Spitzauer P., 1997**, Sorption of pesticides in the sediment of Teufelsweiher pond (South Germany). *Water Research*, 31(11):2811-2819.
- **Gao P.P.J., Spitzauer P., 1998**, Sorption of pesticides in the sediment of Teufelsweiher pond (South Germany).I: Equilibrium assessments. Effect of organic carbon content and pH. *Water Research*, 32(5):1662-1672.
- **Garon-Boucher Margoum, C., 2003**, Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fosses : Caractérisation physico-chimique et hydrodynamique, Thèse de doctorat Université Joseph Fourier –Grenoble I (EDISCE).
- **Gendrault Derveaux, S., 2004**, Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de doctorat: Ecole Doctorale Chimie Procédés et Environnement de Lyon, France.
- **Giles, C.H., Mceman, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., 1960**, Studies in adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherm, and its uses in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface area of solids. *Journal of Chemical Society*, 3972-3993.
- **Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F., Badot, P.M., Crini, G., 2008**, Adsorption isotherm

- models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis ; *Journal of Hazardous Materials*, 157, 34-46.
- **Gupta, V.K., Ali, I., Saini, V.K., Van Gerven, T., Van der Bruggen, B., Vandecasteele, C., 2005**, Removal of dyes from wastewater using brotton ash, Depatement of Chemistry, Indian Institute of Technology Roorkee, Roorkee 247 667, India, *Ind.Eng.Chem.Res.*44, 3655-3664.
 - **Hamadaoui, O., Chiha, M., 2007**, Removal of methylene blue from aqueous solutions by wheat bran. *Acta Chimica Slovenica*, 54: 407-418.
 - **Hamaker, J.W., 1975**, The interpretation of soil leaching experiments. Dans: *Environmental dynamics of pesticides*. R. Haque et V.H. Freed (éditeurs). Plenum Press, New York, NY, p. 115,
 - **Hammache, F., 2006**, Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe. Mémoire de magister, Université A. Mira - Bejaia.
 - **Hanna, K., Cartenet, C., 2007**, Sorption of 1-hydroxy-2-naphthoic acid to goethite, lepidocrocite and ferrihydrite: Batch experiments and infrared study, *Chemosphere*, 70:178-186.
 - **Hayes, R.H., Lamb, D.W., Mallicout, D.R. et coll., 1981**, (US Environemental Protection Agency. Health advisory-metribuzin. Office of Drinking Water).
 - **Ho, Y.S., Chiu, W.T., Wang, C.C., 2005**, Regression analysis for sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology*, 96: 1285-1291.
 - **Horsfall, Jnr. M., Spiff, A.I., 2005**, Equilibrium sorption study of AL³⁺, Co²⁺ and Ag⁺ in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK f) waste biomass, *Acta Chimica Slovenica*, 52: 174-181.
 - **Karichhoff S.W., 1981**, Semi empirical estimation of sediments and soils sorption of hydrophobic pollutants on naturel sedients water research, *Chemosphere*, 10(8):833-846.
 - **Kavitha, D., Namasivayam, C., 2008**, Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, *Chemical Engineering Journal*, 139: 453-461.
 - **Kennedy, J.L., Vijaya, J.J., Kayalvizhi, K., Sekaran, G., 2007**, Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, *Chemical Engineering Journal*, 132: 279-287.
 - **Khera, K.S., Whalen, C., Trivett, G., Ongers, G., 1979**, Teratogenicity studies on pesticide formulations of dimethoate, diuron, and lindane in rats. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 22: 522.
 - **Kim, S.H., Ngo, H.H., Shon, H.K., Vigneswaran, S., 2008**, Adsorption and photocatalysis kinetics of herbicide onto titanium oxide and powdered activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 58: 335-342.
 - **Lagergren, S., 1898**, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe kungliga svenska vetenskapsakademiens, *Handlingar*, 24 :1-39.
 - **Langmuir, I., 1916**, The constitution and Fundamental properties of solids and liquids, *Journal*

- O.American. Chemical Society, 38:2221-2295.
- **Leclec, V., 1995**, Etude de la co-adsorption des molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs, thèse de doctorat, Université de Limoges, France.
 - Lenntech, 1991, Wastewater Engineering; Metcalf & Eddy; third edition; page 317.
 - **Loser, E., Siegmund, F., 1974**, Multigeneration study on rats: Report Nos. 4889 and 41818. (US Environmental Protection Agency. Health advisory-metribuzin. Office of Drinking Water 1987).
 - **Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N., 2007**, Adsorption removal of Auramine-O: Kinetic and equilibrium study. Journal of Hazardous materials 143,386-395
 - **Marczewski, A., 2007**, Kinetics and equilibrium of adsorption of organic solutes on mesoporous carbons, Applied Surface Science, 253:5818-5826.
 - **Martell, A.E., Smith R.M., 1977**, Critical Stability Constants: Inorganic Chemistry, vol. IV, Plenum, New York.
 - **Montiel, A., 2003**, Elimination des pesticides, disponible sur: <http://www.senat.fr/rap/102-215-1/102-215-146.html>
 - **O.M.S., 1991**, L'utilisation des pesticides en agriculture et ses conséquences pour la santé publique, Genève.
 - **Onal, Y., Akmil-Basar, C., Sarici-Ozdemir, C., 2007**, Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, Journal of Hazardous Materials, 146: 194-203.
 - **Ontario, 2006**, disponible sur : <http://WWW.search.gov.on.ca:8002/compass?view-template=simple1>
 - **Peck D. E., Corwin D. L., Farmer W. J., 1980**, Adsorption-Desorption of Diuron by Fresh- Water Sediments, Journal of Environmental Quality, 9: 101-106.
 - **Piart, J., 1978**, Etude expérimentale des phénomènes de dégradation de certains insecticides organiques de synthèse. Cahiers ORSTOM, série Biologie Entomologie Agricole, 13(1):101-109.
 - **Plagellat, C., 2004**, Origines et flux de biocides et de filtres UV Dans les stations d'épuration des eaux usées thèse N°3053.
 - **Polany M., 1970**, In: Smisek M, Cerney S, editors. Active carbon manufacture, properties and application. London: Elsevier Publishers.
 - **Polanyi, M., verth, Deut., 1920**, ' Cité dans la thèse de magistère de Belkacem Zoubir (2006-2007), Modélisation et étude de la faisabilité d'un réfrigérateur solaire a adsorption, Université de Batna.
 - **Popiel W.J., 1967**. Cours de chimie des surfaces, Ecole Nationale Polytechnique.Alger.
 - **Praus, P., Turicová M., 2007**, A physico-chemical study of the cationic surfactants adsorption on montmorillonite, Journal Brazilian of Chemical Society, 2: 378-383.
 - **Pussemier L., 1978**, Interactions des pesticides avec la matière organique du sol. Revue de l'Agriculture, 31(3) :405-411.
 - **Quek, S.Y., Wase, D.A.J., Forster, C.F., 1998**, The use of sago waste for the sorption of lead and copper. Water SA, 24, (3):251-256.

- **Reichenberg, D., 1953**, Properties of ion exchange resins in relation to their structure III .kinetics of exchange. J. Am. Chem. Soc. 75 589.
- **Sarvinder Singh.,T. Pan., K.K. 2004**, Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. Separation and Purification Technology, 36(2):139-147.
- **Senesi N., 1992**, Binding mechanisms of pesticides to soils humic substances. The science of the total environment,(123-124):63-76.
- **Sotelo, J.L., Ovejero, G., Delgado, J.A., Martinez, I., 2002**, Comparison of adsorption equilibrium and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC, Water Research, 36: 599-608.
- **Souabi S., Yaacoubi A., Mazet M., 1994**, Influence de l'ordre d'introduction des solutés (Naphtol-1 et calcium) sur l'adsorption des tensionactifs sur charbon actif F400. Revue Science de l'Eau, 7,73-54.
- **Spencer, E.Y., 1982**, Guide to chemicals used in crop protection. 7^e édition. Direction générale de la recherche, Agriculture Canada, Ottawa.
- **Syed Shabudeen, P.S., Venckatesh, R., Pattabhi, S., 2006**, Preparation and Utilization of Kapok Carbon for the removal of Rhodamine-B from Aqueous Solution. E-Journal of Chemistry, 3(11)83-96.
- **Tempkin, M J., Pyzhev, V., 1940**, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts, Acta physicachim. URSS 12, 217-256.
- **Tseng, R.L., 2003**. F.C. Wu, R.S. Juang, Carbon 41, 487.
- **U.S. Environmental Protection Agency., 1985**, EPA draft final list of recommendations for chemicals in the National Survey for Pesticides in Groundwater. Chem. Regul. Rep., 9(34): 988.
- **U.S. Environmental Protection Agency., 1987**, Diuron health advisory. Office of Drinking Water.
- **Venkata Mohan, S., Shailaja, S., Rama, K., Sarma, P. N., 2007**, Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study, Journal of Hazardous Materials, 146: 278-282.
- **Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K., Velan, M., 2006**, Biosorption of nickel (II) ions onto sargassum wightii: application of two parameter and three – parameter isotherm model, *Journal of Hazardous Materials*, 133: 304-308.
- **Walker A., 2003**, Adsorption and degradation: from the laboratory to the real world. In XII Symposium Pesticide Chemistry, Piacenza Italie,4-6 juin 2003: 1-6.
- **Yaacoubi A., Mazet M., Dusart O., 1991**, Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif, 25(8),929-937.
- **Yaacoubi, A., Ayele, J., 1999**, Sorption de l'atrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en presence de tensio actifs, ions calcium et bichromate essai de modélisation, Revue des Sciences de l'Eau ; 12(2): 389-406.
- **Zhou, ML., 1992**, Modélisation de l'adsorption sur charbon actif .thèse de Doctorat N°724 Université de Rennes, France .
- **Zuhra Memon, G., Bhangar, M.I., Akhtar, M., 2007**, The removal efficiency of chestnut shells for

- selected pesticides from aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science. 315:33–40
- **Zuhra Memon, G., Bhangar, M.I., Akhtar, M., Talpur, F.N., Memon, J.R., 2008**, Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent, Chemical Engineering Journal,138: 616–621.
 - **Wikipédia**, 2009. Diuron
 - **Wikipédia**, 2008. Metribuzin