

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

M0021/03B



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

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

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par

M^{lle} CHEIKH ASSIRA

THEME

ÉLECTROSORPTION DE LA
MÉTRIBUZINE SUR UN LIT DE
CHARBON ACTIF EN GRAIN.

Proposé par :

Pr N. MAMERI
Dr H. LOUNICI

Etudié par :

CHEIKH Assira

Soutenu devant le Jury composé de :

Mme	D. HARIK	Maître de Conférence, ENP	Présidente de jury
Mr.	N. MAMERI	Professeur, ENP	Directeur de thèse
Mr.	H. LOUNICI	Maître de Conférence, UMMTO/ENP	Co-Directeur de thèse
Mr.	S. TAZKRIT	Maître de Conférence, UMMTO	Examinateur
Mme	N. ABDI	Chargé de Cours, ENP	Examinatrice
Mr.	AEK. NAMANE	Chargé de Cours, ENP	Examinateur

2002/2003

Résumé :

Le présent travail a pour objectif l'étude de la mise en œuvre d'une nouvelle technique d'élimination des pesticides présents dans les eaux de surface: l'Electrosorption. Cette dernière est basée sur la combinaison de deux procédés: l'adsorption de la métribuzine sur colonne de charbon actif en grain CAG et l'application d'un potentiel électrochimique.

En premier lieu nous allons décrire tous les produits et matériels utilisés pour l'étude de ce phénomène.

L'influence de certains paramètres a été étudiée à savoir l'intensité du potentiel électrochimique appliqué, le débit de percolation ainsi que la concentration initiale en pesticide.

Les résultats obtenus sur des eaux synthétiques sont plus que prometteurs, l'amélioration des performances de la capacité d'adsorption est de l'ordre de 160% par rapport au procédé classique et ce pour un potentiel électrochimique de -50 mV/Ecs.

Mots clés : Electrosorption, adsorption classique, potentiel électrochimique, pesticide, métribuzine.

Abstract :

The main purpose of this work is to establish a novel technique of elimination of pesticide present in the superficial waters. This technique is based on the combination of two processes: the adsorption of métribuzine on activated granular carbon column GAC and the application of the electrical potential.

At first time we describe the product and material used to this study.

At the second time we study the influence of different parameters: electrochemical potential, percolation flow and initial concentration of métribuzine.

The results obtained on synthetic water show that this process is more efficient than the classical one. Indeed, the adsorption capacity of GAC was increased by more than 160% when an electrical potential was applied (-50 mV/Ecs).

Key word: Electrosorption, sorption, electrochemical potential, pesticide, metribuzin

المخلص:

الهدف من و الدراسة هو التخلص من مبيد المتركبوزين الموجود في المياه السطحية بواسطة تقنية الالكتروامتزاز التي تعتمد على المزج بين طريقتين الامتزاز عتي عمود الفحم المنشط و تطبيق الطاقة الكهروكيميائية .

تطرقنا في هذا العمل أولا الى وصف المواد و الاجهزة المستعملة لدراسة هذه الظاهرة.

ثانيا درسنا العوامل المؤثرة وهي شدة التيار الكهروكيميائي المستعمل، التدفق والتركيز الاولي للمبيد.

تمكنت هذه الطريقة بتحسين مدى الامتزاز الى 60% إذا ما قرنت بالطريقة الكلاسيكية مع شدة التيار تساوي -50 mV/Ecs

كلمات مفاتيح: الكهروامتزاز، الامتزاز، التيار الكهروكيميائي، المبيدات.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette étude a été réalisé au Laboratoire des Biotechnologies du Département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je tiens particulièrement à remercier :

Monsieur le Professeur N. MAMERI, Directeur du Laboratoire des Biotechnologies à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, et de m'avoir permis de mener à bien mes recherches. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur H. LOUNICI, Maître de Conférences et Chercheur au Laboratoire des Biotechnologies, dont la disponibilité à mon égard ne s'est jamais démentie et pour l'aide inestimable qu'il m'a apportée à toutes les étapes de la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et gratitude.

Je remercie vivement Mme N. ABDI, Chargée de Cours à l'Ecole Nationale Polytechnique pour m'avoir fait bénéficier de son expérience et de son soutien scientifique tout au long de ce travail.

Ma gratitude s'adresse également à Mr AEK.NAMANE, Chargé de Cours à l'Ecole Nationale Polytechnique pour ses conseils et encouragements durant mon travail.

Je remercie également Mr S. TAZKRITT, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à Mme D. HARIK, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Je suis très honorée de compter parmi les membres du jury Mme N. ABDI, Mr AK.NAMANE, et Mr S. TAZKRITT.

Mes remerciements s'adressent également à Mahfoud et Hamida, ainsi qu'à tous mes camarades de laboratoires des Biotechnologies et Environnement qui sont très nombreux et qui avec beaucoup de gentillesse, ont su m'apporter ces dernières années, le témoignage de leur amitié.

LISTE DES TABLEAUX

n° tableaux	Titres des tableaux
I.1	- Classement des pesticides selon la cible visée; page : 5.
I.2	- Classification des pesticides selon les dangers qu'ils présentent pour la santé; page : 8.
I.3	- Utilisation des pesticides et rendement des principales cultures dans certains pays et régions; page : 10.
I.4	- Commercialisation des pesticides en Algérie; page : 10.
I.5	- Teneur de quatre pesticides dans les eaux de surfaces avant et après leur application; page : 12.
I.6	- Persistance de certains pesticides dans le sol; page : 13.
I.7	- Persistance de certains pesticides dans les eaux de rivière; page : 14.
I.8	- Différentes DL ₅₀ pour les rongeurs; page : 16.
II.1	- Les micro-organismes dégradant les différentes classes de pesticides; page : 21.
III.1	- Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique; page : 25.
III.2	- Relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lit fixe; page : 28.
III.3	- Caractéristiques de quelques charbons; page : 37.
III.4	- Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif; page : 38.
IV.1	- Principales caractéristiques physico-chimiques de la métribuzine; page : 45.
IV.2	- Solubilité de la métribuzine dans quelques solvants; page : 45.
IV.3	- Caractéristiques physico-chimiques du CAG utilisé; page : 49.
IV.4	- Matériels utilisés; page : 53.

LISTE DES FIGURES

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

n° figures	Titres des figures
II.1	- Schéma d'un réacteur UV ; page : 20.
III.1	- Progression du front de la ZTM à travers un lit d'adsorbant ; page : 27.
III.2	- Schéma d'adsorption sur une particule de charbon actif ; page : 29.
III.3	- Les isothermes d'adsorption de I à V ; page : 32.
III.4	- Représentation schématique de la forme des pores du charbon F300 et d'un charbon à base de noix de coco ; page : 33.
IV.1	- Description de l'appareillage utilisé pour l'adsorption classique et l'électrosorption du pesticide sur charbon actif en grains ; page : 51.
IV.2	- Courbe d'étalonnage lors du dosage de la métribuzine par spectrophotomètre ; page : 55.
IV.3	- Cinétiques d'adsorption de la métribuzine sur le charbon actif en grain ; page : 56.
IV.4	- Evolution de la quantité de pesticide adsorbée par unité de CAG en fonction du temps ; page : 57.
IV.5	- Isotherme d'adsorption de la métribuzine ; page : 57.
IV.6	- Transformée linéaire de Langmuir pour l'adsorption de la métribuzine sur charbon actif en grain ; page : 58.
V.1	- Evolution de la concentration de sortie du pesticide en fonction du potentiel électrochimique appliqué ; page : 61.
V.2	- Evolution du volume traité en temps de percée en fonction du potentiel appliqué ; page : 63.
V.3	- Evolution du volume traité en temps de saturation en fonction du potentiel appliqué ; page : 64.
V.4	- Evolution de la capacité fractionnaire du lit en fonction du potentiel appliqué ; page : 65.
V.5	- Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction du potentiel appliqué ; page : 66.
V.6	- Evolution de la capacité d'adsorption X_p et X_s en fonction du potentiel appliqué ; page : 67.
V.7	- Evolution du gain d'amélioration en fonction du potentiel appliqué ; page : 69.
V.8	- Evolution de la concentration de sortie de la métribuzine en fonction du débit dans le cas de la sorption ; page : 71.
V.9	- Evolution de la concentration de sortie du pesticide en fonction du débit dans le cas de l'électrosorption ; page : 72.
V.10	- Evolution du volume de percée en fonction du débit ; page : 73.
V.11	- Evolution du volume de saturation en fonction du débit ; page : 74.
V.12	- Evolution de la capacité fractionnaire du lit en fonction du débit ; page : 75.
V.13	- Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction du débit ; page : 76.
V.14	- Evolution de la capacité d'adsorption X_p en fonction du débit ; page : 77.
V.15	- Evolution de la capacité d'adsorption X_s en fonction du débit ; page : 78.
V.16	- Evolution du gain d'amélioration en fonction du débit ; page : 79.
V.17	- Evolution de la concentration de sortie du pesticide en fonction de la teneur initiale en pesticide dans le cas de la sorption ; page : 81.
V.18	- Evolution de la concentration de sortie du pesticide en fonction de la teneur initiale en pesticide dans le cas de l'électrosorption ; page : 82.
V.19	- Evolution du volume de percée en fonction de la teneur initiale en pesticide ; page : 83.
V.20	- Evolution du volume de saturation en fonction de la teneur initiale en pesticide ; page : 84.

Suite des titres des figures

n° figures	Titres des figures
V.21	- Evolution de la capacité fractionnaire du lit en fonction de la teneur initiale en pesticide ; page : 85.
V.22	- Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction de la teneur initiale en pesticide ; page : 86.
V.23	- Evolution de la capacité d'adsorption X_p en fonction de la teneur initiale en pesticide; page : 87.
V.24	- Evolution de la capacité d'adsorption X_s en fonction de la teneur initiale en pesticide; page : 88.
V.25	- Evolution du gain d'amélioration en fonction de la teneur initiale en pesticide; page : 89.

LISTE DES ABREVIATIONS

الجامعة الوطنية المتعددة التخصصات
 المكتبة — BIBLIOTHEQUE
 Ecole Nationale Polytechnique

- A° : Angström.
- ABS : Absorbance
- B, B' : Groupements basiques.
- B.E.T : Brunauer, Emmet & Teller.
- C : Celsius
- c_e : Concentration à l'équilibre.
- C_p : Concentration au temps de percée.
- C_s : Concentration au temps de saturation.
- CAG : Charbon actif en grain
- Cal : Calorie
- CEE: Communauté économique européenne
- CMA : Concentration maximale acceptable
- COT: Carbone organique total
- d : Densité
- d_{app} : Densité apparente du solide adsorbant.
- d_r : Densité réelle de la phase constitutive de l'adsorbant.
- DDT : Dichlorodiphenyltrichloroethane
- DDE : Dichlorodiphenyldichloroethylene
- DDD : Dichlorodiphenyldichloroethane
- DL₅₀ : Dose Létale 50.
- DJA: Dose Journalière Admissible
- DES : Dose Sans Effet
- E.Coli : Escherichia Coli
- EZM : Exchange Zone Method.
- F : Capacité fractionnaire d'un lit.
- FAO: Food and Agriculture Organization
- H : Humidité
- ha: Hectare
- HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance.
- INPV : Institut National de la Protection des Végétaux.
- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
- K_D : Constante de Langmuire
- Kg : Kilogramme
- l : Litre

- LMR : Limite Maximale de Résidus
- mg : Milligramme
- mV/Ecs : Millivolt par rapport à l'Electrode de Calomel Saturée.
- OMS: Organisation mondiale de la santé
- OPH : Organophosphate hydrolase
- Pa : Pascal
- PCP : Pentachlorophénol
- q : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

- q_m : Capacité d'adsorption ultime.
- TAC: Titre alcalimétrique complet
- t_p : Temps de percée.
- t_s : Temps de saturation.
- T_f : Température de fusion
- U.V: Rayons ultraviolets.
- U_z : Vitesse de déplacement de la zone de transfert
- X : Groupement acide
- X_p : Capacité d'élimination au temps de percée.
- X_s : Capacité d'élimination au temps de saturation.
- ZTM : Zone de transfert de matière
- ε : Porosité
- μm : Micromètre.

SOMMAIRE

INTRODUCTION..... 1

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : Revue bibliographique sur les pesticides

I.1. Définition	3
I.2. Historique	3
I.3. Classification des pesticides.....	4
I.3.1. Classification des pesticides selon la cible visée	5
I.3.1.1. Insecticides.....	5
I.3.1.2. Herbicides	6
I.3.1.3. Fongicides	7
I.3.2. Classification des pesticides selon les dangers qu'ils présentent pour la santé	7
I.4. Modes d'action des pesticides	8
I.5. Nécessité à l'emploi des pesticides.....	9
I.6. Situation en Algérie	9
I.7. Toxicité des pesticides	10
I.8. Pollution des eaux par les pesticides.....	11
I.8.1. Pollution ponctuelle	11
I.8.2. Pollution chronique	11
I.9. Persistance des pesticides	13
I.10. Disposition réglementaire algérienne	15
I.11. Normes	15
I.12. Métribuzine	16

Chapitre II : Traitement des eaux chargées en pesticides

II.1. Ozonation.....	18
II.2. Nanofiltration.....	19
II.3. Photolyse U.V.....	19
II.4. Dégradation microbienne.....	20
II.5. Adsorption sur charbon actif.....	22

Chapitre III : Généralités sur l'adsorption

III.1. Définitions.....	24
III.2. Adsorption statique.....	24
III.2.1. Type d'adsorption.....	24
a. Adsorption physique ou physisorption.....	24
b. Adsorption chimique ou chimisorption.....	25
III.3. Adsorption dynamique.....	26
III.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	29
III.5. Equilibres d'adsorption.....	30
III.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	30
III.6. Facteurs influençant l'adsorption.....	33
III.7. Utilisation industrielle de l'adsorption.....	34
III.8. Adsorbants.....	34
III.8.1. Principaux types d'adsorbants.....	34
III.9. Propriétés physico-chimiques du charbon actif et utilisation.....	35
III.9.1. Définition du charbon actif.....	36
III.9.2. Propriétés physiques du charbon actif.....	36
III.9.3. Différents types de charbon actif.....	37
III.9.4. Utilisation des charbons actifs.....	38

III.10. Electrosorption	39
III.10.1. Variation de la capacité d'adsorption avec le potentiel électrique :	40
III.10.2. Différentes applications de la technique d'électrosorption	41

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV : Description des produits et matériels utilisés

IV-1. Caractéristiques des produits utilisés	44
IV.2. Dispositif expérimental	50
IV.3. Matériels	53
IV.4. Méthodologie de travail	53
IV.5. Méthode d'analyse de la métribuzine	54
IV.6. Essai d'adsorption du pesticide sur le charbon actif en grain :	56

Chapitre V : Optimisation des paramètres de l'adsorption et de l'électrosorption du pesticide sur un lit de charbon actif en grain

V.1. Influence du potentiel électrique sur l'adsorption du pesticide sur Charbon actif en grain :	60
V.2. Influence du débit volumique sur l'adsorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain en présence d'un potentiel électrique :	70
V.3. Influence de la concentration initiale en pesticide de l'eau d'alimentation sur l'adsorption de la métribuzine sur le charbon actif en grain en présence d'un potentiel électrique:	80
CONCLUSION	90
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	93

INTRODUCTION

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

Depuis quelques années, la pollution des eaux, surtout celle causée par les pesticides, est à l'ordre du jour. Celle-ci a pour origine une utilisation massive des engrais et additifs de salaison et des usines de fabrication de pesticides causant ainsi diverses maladies souvent cancérigènes [3].

Différents procédés ont été utilisés pour rendre la concentration en pesticides conforme aux normes de l'O.M.S (Organisation Mondiale de la Santé), tels que l'oxydation, la photolyse par les rayons ultraviolets, l'adsorption sur divers adsorbants ainsi que la dégradation microbienne.

Par ailleurs, le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation qu'elle apporte, ont amené les industriels et les chercheurs, à préconiser dans beaucoup de cas, l'utilisation des procédés électrolytiques pour le traitement des eaux. En effet, l'utilisation d'une énergie électrique dans ces procédés permet de traiter une eau sans être obligé de l'enrichir en d'autres éléments chimiques indésirables [71].

Le présent travail consiste en l'étude de la mise en œuvre d'une nouvelle technique qui a pour objectif l'élimination des pesticides présents dans l'eau à savoir l'électrosorption.

Nous consacrons le premier chapitre de notre étude à un rappel détaillé sur les pesticides: leurs origines, la nécessité de leur emploi ainsi que les conséquences de leur utilisation excessive sur l'homme et l'environnement.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes techniques élaborées pour l'élimination des pesticides présents dans les eaux de surfaces en mettant l'accent sur le procédé d'adsorption et d'électrosorption.

Actuellement, les résultats obtenus par les techniques d'oxydation et de photolyse indiquent qu'il y a risque de formation de sous produits plus toxiques que le pesticide lui-même. Donc le plus important est d'éliminer les pesticides présents dans l'eau tout en empêchant la formation d'autres produits. Ceci est possible avec le procédé d'adsorption. Son efficacité a été prouvée, toutefois le prix de revient demeure très élevé. Ainsi l'objectif de notre travail est justement de réduire les coûts de l'adsorption en améliorant ses performances par l'adjonction d'un potentiel électrique au niveau d'une colonne remplie de charbon actif en grain d'où le procédé d'électrosorption.

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

En seconde partie, nous étudierons, sur une eau artificiellement chargée en pesticide, l'influence du potentiel électrique sur l'efficacité de l'adsorption.

Enfin nous étudierons en présence du potentiel électrique choisi précédemment l'influence de certains paramètres hydrodynamiques caractéristiques d'une colonne d'adsorption tels que le débit d'alimentation et la concentration initiale en pesticide.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR
LES PESTICIDES

1.1. DEFINITION

Le terme « pesticide » est un dérivé du mot anglais « Pest » qui désigne tout animal ou plante (virus, bactérie, champignon, mollusque, insecte et rongeur), susceptible d'être nuisible à l'homme et à son environnement [1].

Plus simplement, il s'agit d'un produit agropharmaceutique dont les appellations varient selon les spécialistes qui gravitent autour de son utilisation. C'est ainsi que les agronomes parlent de produit phytosanitaire tandis que les juristes et les toxicologues le désignent comme un produit antiparasitaire [2].

La signification de ce terme tel qu'on la retrouve dans la réglementation en matière de l'eau, recouvre un grand nombre de produits chimiques différents. Les pesticides sont des produits chimiques, organiques pour la plupart d'entre eux, qui sont 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 [3].

D'une manière plus générale, par pesticide, on définit toute substance chimique naturelle ou de synthèse à l'exclusion des produits pharmaceutiques et vétérinaires, capable d'éliminer des êtres vivants, animaux ou végétaux, qui sont nuisibles à l'homme de manière directe ou indirecte [4,5].

1.2. HISTORIQUE :

L'histoire des pesticides remonte à l'ère gréco-romaine et ce par l'utilisation du soufre et de l'arsenic comme produits désinfectants, ainsi que de la soude et de l'huile d'olive pour le traitement des légumineuses.

Dès le XVI^{ème} siècle, les chinois ont de leur côté porté un intérêt quant à l'usage des pesticides en utilisant des petites quantités d'arsenicaux comme insecticide et de la nicotine sous forme d'extrait de tabac [2].

Au XIX^{ème} siècle, on relève l'utilisation du pyrèthre et du savon pour combattre les insectes, ainsi qu'une association du tabac, du soufre et de lait de chaux pour détruire les insectes et les champignons.

Au milieu de ce siècle, on a vu l'apparition des premières études scientifiques et systématiques sur l'utilisation des produits chimiques en agriculture et ce lorsque les agriculteurs américains eurent à affronter l'invasion catastrophique du doryphore et utilisèrent de l'arsenic comme agent de traitement. Ce dernier constituait avec

quelques substances végétales telles la nicotine, le pyrèthre et la roténone les seuls insecticides dont on disposait [3].

En 1896, on constata que l'utilisation de la bouillie bordelaise (sulfate de cuivre et hydroxyde de calcium) était très efficace pour la protection du vignoble et que la pulvérisation du sulfate de fer sur les champs de céréales détruisait les mauvaises herbes sans endommager les plantes cultivées [2].

Une autre date importante correspond à l'introduction en Allemagne, en 1913, des premières semences enrobées d'un organomercuriel. Entre 1918 et 1939, le marché des produits phytosanitaires s'est déclenché par l'utilisation d'huile de goudron et le dinitro-orthocrésol pour détruire les œufs de pucerons et les mauvaises herbes [2, 3].

Durant la seconde guerre mondiale, en Suisse, P. Muller a découvert un puissant insecticide, le DDT. A peu près à la même époque, des recherches étaient menées au Royaume-Uni qui devaient aboutir à la production commerciale d'herbicides à base d'acide phénoxyalcanoïque. En 1945, toujours au Royaume-Uni, on découvrit les premiers carbamates utilisables comme herbicides par traitement du sol tandis qu'on introduisait le chlordane, un insecticide organochloré, au États-Unis d'Amérique. Peu après, des insecticides de la classe des carbamates ont été développés en Suisse [2, 3].

La période 1950-1960 a été marquée par la mise au point d'herbicide dérivé de l'urée, ainsi que l'apparition du malathion et des triazines. Vers la fin des années soixantes, le glyphosate, un herbicide actif au niveau des feuilles fut commercialisé [2,3].

Au cours des deux décennies suivantes, un certain nombre de nouveaux pesticides ont fait leur apparition. Fondés sur une meilleure compréhension des mécanismes biologiques et biochimiques, ils étaient souvent plus efficaces et utilisables à plus faible dose que les pesticides anciens. Comme meilleur exemple de cette nouvelle génération de pesticides, les herbicides tels les sulfonilurées et les nouveaux fongicides endothérapiques. Les pyrèthrinoïdes synthétiques stables à la lumière constituent un nouveau groupe important d'insecticides [3].

I.3. CLASSIFICATION DES PESTICIDES

Il existe de nombreuses classifications des pesticides. Ils peuvent être classés selon leurs domaines d'utilisation, ou bien selon la nature et la gravité des risques qu'ils présentent pour la santé humaine. Ils sont classés, aussi, selon leur structure chimique ainsi qu'en fonction de l'organisme visé. Cependant, nous rapporterons les

deux classifications les plus citées par la littérature et qui d'ailleurs caractérisent le mieux les pesticides.

I.3.1. Classification des pesticides selon la cible visée :

Le tableau n°1.1 nous permet de classer les pesticides en fonction des l'organisme visé.

Tableau n°1.1 : Classement des pesticides selon la cible visée [3].

Classe	Cible visée
Insecticides	Insectes nuisibles.
Herbicides	Mauvaises herbes.
Fongicides	Champignons pathogènes.
Acaricides	Acariens.
Rodenticides	Rongeurs.
Nématicides	Nématodes (vers parasites).
Molluscicides	Mollusques (limaçons, escargots).
Avicides	Oiseaux nuisibles.

I.3.1.1. Les insecticides :

C'est le plus grand groupe de pesticides, il est destiné à tuer les insectes nuisibles et se divise en plusieurs familles :

a. Les insecticides organochlorés :

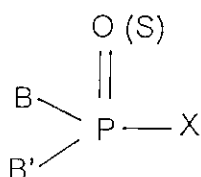
Les substances de ce groupe ont des structures très variées mais possèdent toutes un ou plusieurs atomes de chlore. Le plus connu d'entre eux est le DDT. Ce dernier avait permis de mettre fin à une épidémie de typhus en Europe, cependant son utilisation a été interdite ces deux dernières décennies [6].

Parmi les insecticides organochlorés les plus toxiques, on retrouve aussi le lindane, le cyclodiène et l'heptachlore [7,8].

b. Les insecticides organophosphorés :

Ce sont des esters de l'acide phosphorique ou de l'acide thiophosphorique. Ils agissent sur les insectes en inhibant l'enzyme acétylcholinestérase. Parmi les plus toxiques de cette famille : on cite le parathion et le dichlovos [7,8].

Leur formule générale est la suivante [6] :



Où :

B et B' : groupements basiques.

X : groupement acide

Les insecticides organochlorés sont plus rémanents que les organophosphorés et certains de leurs métabolites peuvent persister très longtemps dans le sol [5].

c. Les carbamates :

Ce sont des esters de l'acide N-méthylcarbamique et des inhibiteurs aussi de l'enzyme acétylcholinestérase. Leur apparition remonte aux années soixante avec les organophosphorés, parmi eux le Propoxur (Baygon)© et le Méthomyl (Lanate)© [6,7].

d. Pyrèthre et pyrèthrinoïdes :

Le pyrèthre ou plus communément poudre de chrysanthème séché est un insecticide naturel. Son action sur les mammifères est faible car il est rapidement métabolisé dans l'organisme. Cependant son efficacité vis-à-vis des insectes est nettement plus importante [5,6].

Les pyrèthrinoïdes sont des composés de synthèse, ce sont des esters composés d'un radical acide à un ou deux carbones asymétriques et d'un radical alcool avec ou sans carbone asymétrique [9].

Les produits les plus importants de cette famille sont : Deltaméthrine (Decis) qui représentait 20 % du chiffre d'affaire mondial des pesticides, en 1990, et la Lambda Cyhalothrine (Karate) [5].

1.3.1.2. Les herbicides :

Les herbicides agissent sur les mauvaises herbes en détruisant les parties de la plante sur laquelle ils sont déposés. Il existe des herbicides totaux détruisant toute végétation herbacée et des herbicides sélectifs épargnant la plante cultivée. La sélectivité peut être due à la morphologie de la plante, qui défavorise la pénétration, et à la physiologie particulière de l'espèce, peu sensible à l'action des herbicides ou capable de les dégrader [10].

Les herbicides sont classés selon leur type d'action :

- a. Les triazines : Ce groupe de pesticides agit essentiellement en bloquant la photosynthèse.
- b. Les amides : qui inhibent le développement de la cellule ou mitose.
- c. Les uréthanes : qui agissent en perturbant la division cellulaire [5,11].

1.3.1.3. Les fongicides :

Les fongicides s'opposent aux maladies cryptogamiques des plantes en empêchant la germination des spores contaminatrices ou le développement du mycélium des champignons phytopathogènes [10].

Parmi les plus toxiques, on retrouve la carboxine et les triazoles.

1.3.2. Classification des pesticides selon les dangers qu'ils présentent pour la santé [12] :

Cette classification est établie à partir de la toxicité aiguë par voie orale et dermique pour le rat, puisque ces déterminations constituent des épreuves classiques de toxicologie. Le tableau n°1.2 nous la résume.

Tableau n°1.2 : Classification des pesticides selon les dangers qu'ils présentent pour la santé [12].

Classe	DL ₅₀ (rat) mg/kg de poids corporel.			
	Par voie orale		Par voie dermique	
	Solides	Liquides	Solides	Liquides
Extrêmement dangereux	5 ou moins	20 ou moins	10 ou moins	40 ou moins
Très dangereux	5 – 50	20 - 200	10 – 100	40 – 400
Modérément dangereux	50 – 500	200 - 2000	100 – 1000	400 – 4000
Peu dangereux	Plus de 500	Plus de 2000	Plus de 1000	Plus de 4000

DL₅₀ : Dose Létale 50: Dose d'une substance provoquant la mort de 50% des animaux d'un lot expérimental.

I.4. MODES D'ACTION DES PESTICIDES :

Le mode d'action des pesticides varie selon la nature des organismes à détruire :

I.4.1. Mode d'action des insecticides :

On distingue plusieurs voies d'intoxication possibles pour les insectes:

a. L'ingestion : L'action de ce pesticide s'exerce sur les insectes brouteurs par pénétration au niveau du tube digestif.

b. Le contact : L'insecticide agit sur les insectes directement touchés par le toxique, ainsi que sur ceux qui viennent ultérieurement au contact des plantes traitées (pucerons, doryphores), des murs des étables ou des habitations (mouches domestiques, moustiques).

c. L'inhalation : Où les insecticides, appliqués sous forme de gaz ou de vapeurs, pénètrent dans l'organisme par le système respiratoire; ils sont introduits dans des entrepôts de denrées stockées, dans des chambres de fumigation, ou encore dans des espaces à diffusion lente tels les sols.

d. La systémie : Les produits systémiques pénètrent dans les plantes à travers les tissus des feuilles ou par les racines où ils sont absorbés par les insectes piqueurs ou les acariens.

Tous les insecticides utilisés en France par exemple entre 1947 et 1975 sont, sans exception, actifs sur le système nerveux des insectes. Ils interagissent avec diverses protéines indispensables aux fonctions nerveuses. Ce n'est qu'à partir de 1975 que sont apparues des molécules agissant sur d'autres cibles ayant un rôle spécifique dans la physiologie de l'insecte: ce sont les régulateurs de croissance d'insecte (R.C.I.), qui agissent sur la mise en place de la chitine dans le tégument ou en perturbant les mues et les métamorphoses [10].

I.4.2. Mode d'action des fongicides [10,13] :

Les fongicides de contact agissent sur les mécanismes enzymatiques de production d'énergie dans les spores des champignons au début de leur germination.

Les fongicides systémiques agissent sur la biosynthèse en empêchant la division cellulaire ou en intervenant dans le code de l'information génétique.

1.4.3. Mode d'action des herbicides [13] :

L'effet des herbicides sur les plantes se manifeste par :

- Un blocage de la reproduction cellulaire et de la photosynthèse (triazines, urées et l'ammonium quaternaire).
- Des perturbations dans la respiration cellulaire.
- Des inhibitions de la synthèse protéique du végétal.

1.5. NECESSITE A L'EMPLOI DES PESTICIDES :

Le développement de l'agriculture n'a été possible qu'avec l'avènement de la technologie d'une part et l'utilisation des pesticides à des fins préventives et curatives d'autre part [3].

Le tableau n°1.3 résume l'amélioration des rendements agricoles dans certains pays après l'utilisation des pesticides.

En plus de leur apport à l'amélioration quantitative et qualitative de l'agriculture à travers la planète, il est important de signaler que l'utilisation des pesticides a contribué, parallèlement, à la concrétisation de certains programmes de santé publique. En effet, certaines maladies répandues dans les zones intertropicales sont transmises par des vecteurs ou des hôtes intermédiaires, par exemple des insectes ou des mollusques qu'il est possible d'éliminer au moyen d'insecticides ou de molluscicides [3].

Tableau n°1.3 : Utilisation des pesticides et rendement des principales cultures dans certains pays et régions [3].

Pays ou régions	Dose d'emploi (Kg/ha)	Rendement (tonne/ha)
Japon	10,8	5,5
Europe	1,9	3,4
Etats-Unis d'Amérique	1,5	2,6
Amérique latine	0,22	2
Océanie	0,2	1,6
Afrique	0,13	1,2

1.6. SITUATION EN ALGERIE

Avec une consommation annuelle moyenne de 2000 tonnes de pesticides, l'Algérie est loin d'être un grand consommateur. Le tableau n°1.4 nous présente la commercialisation des pesticides en Algérie de 1975 à 1997[14].

Tableau n°1.4 : Commercialisation des pesticides en Algérie [14].

Années	75-79	80-84	85-89	90-93	94-97
Valeurs moyennes (tonnes)	28270.2	22188.6	18064.6	8635.5	8328.48

1.7. TOXICITE DES PESTICIDES :

Lorsqu'on évalue la toxicité des pesticides, on fait référence généralement aux risques de toxicité aiguë et 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 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 [15].

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. Parmi ces pesticides, on cite le dicofol, l'endrine, le lindane, le 2,4,5 T, le dichlorvos, le carbaryl,... [3,15].

D'autres effets ont été observés chez les mammifères telle la perturbation du développement du fœtus et de l'enfant et le dérèglement des systèmes reproducteur, endocrinien, immunitaire et/ou nerveux central. Les pesticides qui sont responsables sont : carbaryl, captane, folpet, les organomercurels, pentachloronitrobenzène, manèbe et bénomyl.

Les paramètres essentiels dont on doit tenir compte, concernant la toxicité d'un pesticide sont [16] :

- **Dose Létale 50 (DL₅₀)** : Dose d'une substance provoquant la mort de 50% des animaux d'un lot expérimental. Elle s'exprime en milligramme ou en gramme par kilogramme (mg/kg ou g/kg) de poids vif de l'animal, et s'utilise pour exprimer la toxicité aiguë d'un produit.
- **Limite Maximale de Résidus (LMR)** : Elle représente la concentration en résidus la plus élevée légalement acceptable pour que les denrées restent commercialisables.

Il existe pour chaque produit des LMR nationales et des LMR internationales (CEE, OMS, FAO) qui sont utilisées lors des échanges internationaux des

denrées. Les LMR sont fixées en tenant compte de la DJA, du panier de la ménagère, et des résidus retrouvés dans les conditions de la bonne pratique agricole.

- **Dose Journalière Admissible (DJA) :** Quantité de produit pouvant être quotidiennement absorbé au cours d'une vie d'homme sans manifestation d'effets secondaires, elle est exprimée en mg/kg de poids corporel.
- **Dose Sans Effet (DES) :** C'est la dose la plus élevée qui ne provoque aucun effet décelable chez les animaux à expérimentation. Elle s'exprime en mg/kg.

I.8. POLLUTION DES EAUX PAR LES PESTICIDES :

L'utilisation de moyens analytiques plus puissants associés à des contrôles renforcés a permis de mettre en évidence la présence parfois importante de produits phytosanitaires dans la plupart des ressources en eaux, superficielles ou profondes. Ces produits peuvent s'y trouver de deux manières différentes : ponctuelle ou chronique.

I.8.1. Pollution ponctuelle :

La pollution ponctuelle est due généralement :

- Aux erreurs de manipulation tel le déversement du concentré de pesticide lors des préparations des produits pour le traitement des sols ou le refoulement du liquide ou trop-plein de la cuve de pulvérisateur.
- Aux négligences liées à une méconnaissance des risques tels le lavage et rinçage des équipements de pulvérisation près des sources d'eau.

I.8.2. Pollution chronique :

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

Pour la pollution par voie aérienne : il a été montré que certains pesticides ont une volatilité relativement élevée, leur évaporation plus ou moins rapide cause leur dispersion dans l'atmosphère jusqu'à des régions éloignées de leur lieux d'application, de plus ils sont aussi entraînés sous l'effet du vent. Par conséquent, lors des précipitations, ces pesticides sont transportés vers les eaux superficielles. [17]

Il apparaît qu'il y a une corrélation entre l'activité agricole au sol et les teneurs de pesticides volatils dans l'atmosphère. Pour le lindane par exemple, on remarqua que les pics de pollution atmosphérique correspondent aux périodes de traitement

par celui-ci. Il a été mis en évidence que la température joue aussi un rôle important dans la volatilisation du lindane par les phénomènes de désorption. [17-19]

La même constatation a été faite par Donald *et al* [20] pour les organochlorés suivants : DDT, HCH, le dieldrine et le chlordane.

La pollution par ruissellement : Constitue un mode de pollution directe des eaux de surface. Les pesticides sont entraînés soit par dissolution ou bien sous forme d'émulsion ou alors ils sont adsorbés sur des particules du sol qui constituent dans l'eau des matières en suspension.

Le pourcentage de pesticides entraînés par les eaux de ruissellement dépend d'un certain nombre de facteurs :

- Propriétés physico-chimiques des pesticides telles leurs solubilités dans l'eau.
- La texture du sol.
- Le microrelief (pente de la région traitée).

Le tableau n°1.5 donne un exemple de relation entre les pics de pollutions des eaux de surfaces et les périodes d'application de pesticide.

Tableau n°1.5 : Teneur de quatre pesticides dans les eaux de surfaces avant et après leur application [21].

Composé	Nombre d'échantillon	Détection (%) (a)	Limite de détection (µg/l)	Concentration médiane (µg/l)	Concentration maximale (µg/l)
Eaux de surface avant application (mars-avril)					
Acetochlor	53	0,0	0,05	<0,05	
Alachlor	53	18,9	0,05	<0,05	0,24
AlachlorESA	53	100,0	0,10	0,80	5,20
Metolachlor	53	47,2	0,05	<0,05	0,83
Eaux de surface après application (mai-juin)					
Acetochlor	51	35,3	0,05	<0,05	1,2
Alachlor	51	78,4	0,05	0,84	10,1
AlachlorESA	51	100,0	0,10	5,2	27,8
Metolachlor	51	94,1	0,05	1,8	10,6

(a) : pourcentage d'échantillons contenant des résidus.

Pour la pollution par infiltration : Le mécanisme élémentaire mis en jeu au cours de la diffusion par infiltration est celui de la pénétration, dans le sol et le sous-sol, de substances entraînés par l'eau. En profondeur, les phénomènes de dégradation (biologique notamment) deviennent souvent faibles et le délai de transfert au travers de la zone non saturée est alors un facteur principal de retard de contamination de

l'eau souterraine. L'absence de certains produits dans des nappes relativement profondes ne signifie pas forcément l'absence de contamination du sous-sol mais peut être due au fait que les produits infiltrés ne les ont pas encore atteints [22].

I.9. PERSISTANCE DES PESTICIDES :

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

Les tableaux n°1.6 et 1.7 donnent les durées de persistance de certains pesticides dans le sol et dans l'eau.

Tableau n°1.6 : Persistance de certains pesticides dans le sol [23].

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

Tableau n°1.7 : Persistance de certains pesticides dans les eaux de rivière [23].

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

Les chiffres donnés expriment le pourcentage de composé initial trouvé.

I.10. DISPOSITION REGLEMENTAIRE ALGERIENNE :

Vu le danger que présente la présence d'excès de pesticides dans l'eau, l'Algérie s'est pourvu d'un dispositif juridique, législatif et réglementaire codifié par la loi n°87-17 du premier août 1987 relative à la protection phytosanitaire. Cette réglementation couvre tous les aspects relatifs à l'importation, la fabrication, l'homologation, la commercialisation, l'étiquetage, l'emballage et l'utilisation des pesticides. Aucun produit à usage agricole ne peut être commercialisé ou utilisé s'il n'a pas été autorisé par le processus d'homologation. En Algérie, ce processus se fait au niveau de l'Institut National de la Protection des Végétaux INPV [24].

Lors de l'utilisation des pesticides, il est recommandé de [25 -26] :

- Stocker correctement les produits.
- Rechercher la meilleure efficacité du traitement.
- Respecter les règles générales d'hygiène.
- Eliminer les reliquats et les emballages vides.
- Connaître les gestes d'urgence.

I.11. LES NORMES :

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

Les DJA sont fixées par des normes OMS, FAO. Elles sont régulièrement révisées selon l'évolution des connaissances relatives à la toxicité des différents pesticides.

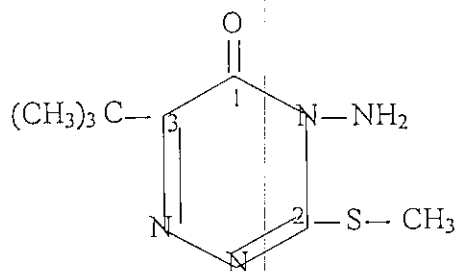
Depuis 1986, les pesticides qui ont été interdits d'utilisation en Algérie sont :

Lindane, Captane, Méthyl-parathion, DDT et l'Arsenic. Et plus récemment la plupart des organochlorés [27].

Pour les pesticides restants, les normes européennes prescrivent une LMR de 0,1µg/l pour chaque pesticide à l'exception de l'Aldrine, de la dieldrine, de l'heptachlore et de l'époxyde d'heptachlore qui est de 0,03µg/l. Ainsi qu'une LMR de 0,5µg/l pour le total des pesticides mesurés [28].

I.12. LA METRIBUZINE :

La métribuzine ($C_8H_{14}N_4OS$) appartient au groupe des triazines de la famille des herbicides. Elle est employée pour lutter contre les mauvaises herbes telles les monocotylédones et dicotylédones qui parasitent diverses cultures agricoles. Cette substance est la matière active de l'herbicide SENCOR®, elle représente 70% du poids total du produit commercial et se présente sous forme d'un solide cristallin blanc avec une légère odeur de soufre. Son nom chimique selon l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) est *Amino-4-tert-butyl-6-méthylthio-3-triazine 1.2.4-one-5*, sa formule est [29] :



La métribuzine est absorbée par les racines et circule à travers la plante dans le courant de sève. Toutefois une absorption limitée peut se produire par les feuilles et les tiges des plantes soumises à une pulvérisation directe. C'est un herbicide polyvalent qui détruit les mauvaises herbes annuelles. Son spectre d'activité est très large sur les graminées et les dicotylédones et aussi certaines vivaces.

Elle est classée dans la catégorie des herbicides, lesquels, par inhalation ou pénétration cutanée, peuvent entraîner des risques de gravité limitée, elle est nocive en cas d'ingestion. Ses premiers effets sur l'être humain après son inhalation sont la somnolence, l'affaiblissement et des maux de tête [30].

Le tableau n°1.8 nous donne la DL_{50} pour des rongeurs soumis à différentes expositions à la métribuzine:

Tableau n°1.8 : Différentes DL_{50} pour les rongeurs [30] :

Type d'exposition	DL_{50}
Aiguë orale / Rat	2000 mg/kg
Aiguë dermique / Lapin	>20000 mg/kg
Aiguë inhalation / Rat	>648 mg/m ³

Il a été constaté que lors des incendies, la métribuzine se décompose en produisant des fumées et des gaz toxiques (oxydes d'azote et soufre). Les particules finement dispersées forment des mélanges explosifs dans l'air [30].

La concentration maximale acceptable CMA de la métribuzine est de 0,08 mg/l (80 µg/l), et sa DJA est de 0,02 mg/kg/jour [29].

CHAPITRE II :
Traitement des eaux chargées en
pesticides

Le choix de l'utilisation d'une technique plutôt qu'une autre dépend de plusieurs paramètres :

- ❖ La concentration en pesticides de l'eau à traiter.
- ❖ La qualité de l'eau à traiter (COT, TAC,...etc).
- ❖ La durée de la pollution (accidentelle ou chronique).
- ❖ Les effets du traitement sur les autres paramètres de la qualité de l'eau, le coût d'investissement et d'exploitation.

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 laissant dans l'eau traitée des sous-produits de traitement.

Les traitements les plus courants sont les suivants :

- ❖ L'oxydation à l'ozone couplée éventuellement au peroxyde d'hydrogène (oxydation avancée).
- ❖ La rétention physique par des membranes.
- ❖ La photolyse par les rayons U.V.
- ❖ La dégradation microbienne.
- ❖ L'adsorption sur charbon actif.

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) n'excède pas 10 à 20%. Seule, une filtration lente (vitesse de filtration de l'ordre du mètre/heure) peut entraîner l'élimination de 20 à 40 % de certains pesticides [31].

II.1. L'ozonation :

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 [32].

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.

L'efficacité du traitement varie en fonction :

- ❖ de la famille du pesticide considérée: technique très efficace sur les organophosphorés, efficace mais lente sur les triazines et peu efficace sur les organochlorés ou les acétamides [31, 33,34].
- ❖ du taux d'ozone appliqué.
- ❖ du temps de contact dans le réacteur.
- ❖ des caractéristiques physico-chimiques de l'eau brute (teneur en matières organique, pH, température, alcalinité,...etc)

Le couplage avec le peroxyde d'hydrogène favorise la production de radicaux libres et facilite l'oxydation des triazines notamment. Ainsi les rendements s'améliorent : 20% d'atrazine sont éliminés avec l'ozone seul, mais ce rendement peut atteindre 80% si l'ozone est couplé avec le peroxyde d'hydrogène (dans un ratio H_2O_2 / O_3 de 0.4 à 0.5 g/g). Les taux de traitement d'ozone doivent au moins être supérieurs à 2 g/m³, particulièrement en présence de matière organique.

En effet, un des facteurs qui influence l'efficacité des réactions d'oxydation est la présence de matière organique qui consomme de l'ozone et des radicaux libres. De même, la présence de carbonates et de bicarbonates limite l'oxydation des pesticides [33,35].

Les réactions d'ozonation entraînent la formation de sous-produits d'oxydation qui sont plus toxiques que le produit même. Pour l'atrazine, les métabolites sont la déséthylatrazine et la déisopropylatrazine [33, 35].

En 1997, Young Ku [36] étudia la décomposition de diazinon dans une solution aqueuse par ozonation, il constata que la vitesse d'hydrolyse de diazinon augmente pour des valeurs petites de pH des solutions, et il arriva à abattre la concentration de diazinon à 95% de sa concentration initiale à pH=9.

Le principal inconvénient du traitement par l'ozone est sa décomposition rapide en oxygène. Il est donc indispensable de le produire juste avant son utilisation chose qui demeure très coûteuse [37].

II.2. La nanofiltration :

Rappelons que le principe de cette technique est de concentrer des solutions macromoléculaires en ne laissant passer au travers de la membrane que le solvant et les solutés de faibles masses moléculaires. Le diamètre de ces membranes est de l'ordre des nanomètres.

Elle est considérée à la fois comme une barrière physique pour les matières particulaires et chimiques pour les molécules de masse molaire supérieure à 200g/moles.

Le résultat du traitement par nanofiltration est une eau exempte de germes et appauvrie en éléments bioassimilables ce qui lui confère une excellente stabilité organoleptique et microbiologique sur le réseau de distribution [38].

Cependant, la mise en œuvre de nanofiltration nécessite des prétraitements physiques et chimiques parfaitement adaptés pour assurer la pérennité des membranes et réduire les risques de colmatages.

K. Agbecodo, et al [39] ont étudié la dégradation des pesticides à l'échelle semi-pilote. Ils ont travaillé sur l'élimination de l'atrazine et la simazine par nanofiltration et leurs résultats ont montré que le rendement d'élimination de ces deux pesticides atteint 90% quand la teneur en matière organique dans l'eau est comprise entre 0.4 et 3.6 mg/l [40].

R. Boussahel, et al [41] ont étudié l'élimination des pesticides organochlorés, triazines et phénylurées par nanofiltration. Leurs résultats ont montré que les pesticides organochlorés étaient presque totalement éliminés par adsorption sur les membranes. Ceci est dû au caractère hydrophobe des molécules ainsi que leur poids moléculaire élevé.

II.3. La photolyse U.V :

C'est une technique trop sélective, elle s'effectue dans une chambre de contact cylindrique équipée d'une lampe U.V. telle que nous montre la figure n°II.1

Elle ne s'applique que pour la dégradation de certains pesticides et des eaux peu turbides très faiblement contaminées et qui ont subi des traitements préliminaires, car pour avoir des rendements d'élimination importants, elle demande

une forte consommation d'énergie. De plus il y a risque de formation de sous produits plus toxiques que le pesticide lui-même [42].

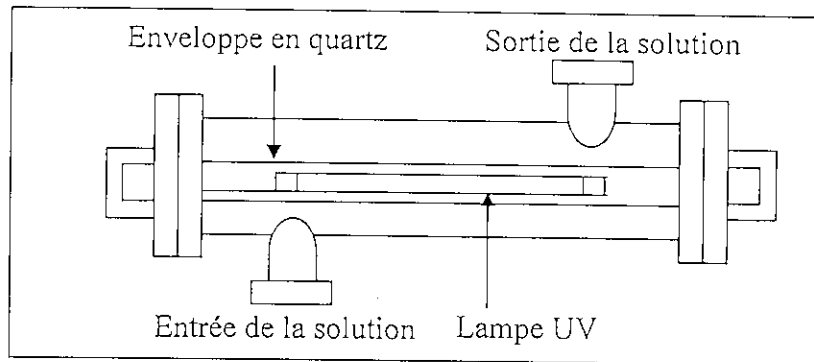


Figure n°II.1 : schéma d'un réacteur UV. [42]

II.4. La dégradation microbienne :

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

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

Cette dégradation se fait selon différentes manières : [7]

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

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

Il faut noter que la vitesse de dégradation varie avec la position des halogènes sur la molécule [7].

De nombreux chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des souches responsables de la dégradation des pesticides dans le sol tel : JANSSON et

FHREUS [43] qui ont obtenu des souches bactériennes en utilisant l'aldrine comme seule source de carbone.

CHACKO et al [43] ont isolé quelques *Actinomycètes* provoquant l'altération du DDT en dérivé dichloré (DDD).

Concernent la métribuzine du sol, sa dégradation a été étudiée par des chercheurs et ils ont constaté qu'elle serait rapidement détoxifiée par désamination par le champignon du sol *Cunninghamella echinata* [17]. Elle est également adsorbée modérément sur les sols à fortes teneurs en argile ou en matières organiques. Sa demi-vie dans les sols varie de 2.5 à 4 mois, et dans les eaux stagnantes, elle est d'environ 7 jours [17].

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

Tableau n°II.1 : Les micro-organismes dégradant les différentes classes de pesticides [44] :

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

Cependant les rendements d'élimination par voies biologiques sont souvent faibles de fait de la croissance trop lente de ces micro-organismes en culture et des voies de dégradation peu efficaces [45].

Les récents progrès du génie génétique ont ouvert de nouvelles voies, il est maintenant possible de créer des souches épuratrices dotées de capacités cataboliques inédites, par exemple en rassemblant dans un même organisme hôte des enzymes provenant de diverses espèces [45].

D'autres chercheurs tels SERDAR et MULBRY [46, 47] ont utilisé pour la première fois les souches *Pseudomonas diminuta* et *Flavobacterium ATCC 2755138* génétiquement modifiés pour dégrader des pesticides organophosphorés, ces souches possèdent un plasmide porteur du gène de l'organophosphate hydrolase (OPH) qui catalyse l'hydrolyse de ces pesticides.

II.5. L'adsorption sur charbon actif :

Parmi les différents procédés de traitement par adsorption, l'adsorption sur colonne s'avère le procédé le plus efficace et aussi le plus économique, à cause de son double rôle qui se résume d'une part dans l'adsorption des particules qui présentent une affinité à l'adsorbant et d'autre part, à un filtre, empêchant le passage des matières organiques et de nombreux composés résistants aux procédés conventionnels de traitement, cette technique fera l'objet du prochain chapitre.

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

L'efficacité du mécanisme d'adsorption dépend donc du type de charbon utilisé et de la nature des pesticides à traiter.

En laboratoire, la capacité d'adsorption de l'atrazine dans l'eau pure est de l'ordre de 10 à 30 g/m³, pour une concentration à l'équilibre de 0.1 µg/l [48].

Selon M.S Bleeke et al [49] des essais qui ont été faits, leur ont montré que deux colonnes différentes d'adsorption sur granules de charbon actif ont permis d'extraire efficacement la métribuzine de l'eau (96 et 100 pour cent d'une concentration initiale de 140 mg/L). (NB : temps de séjour non mentionné).

L'adsorption de 17 pesticides a été étudiée, dans 3 types d'eaux différents, en utilisant le charbon actif Filtrasorb 400. [50]

Ces substances ont été sélectionnées en tenant compte de trois critères :

- ❖ molécules appartenant à la liste des 34 pesticides jugés prioritaires au niveau européen.
- ❖ molécules les plus souvent détectées dans les ressources.
- ❖ molécules pour lesquelles les méthodes analytiques actuelles permettent de descendre à une limite de détection compatible avec les essais réalisés.

Le résultat a montré que :

- ❖ Les urées substituées (diuron, isoproturon, linuron) sont les mieux éliminées.
- ❖ Le taux de traitement à appliquer pour éliminer l'atrazine dans l'eau de surface clarifiée est peu différent de celui nécessaire pour l'éliminer dans l'eau souterraine : la différence de concentration en matière organique (MO) rencontré entre les deux types d'eaux a donc peu d'influence sur l'adsorbabilité de l'atrazine.
- ❖ L'atrazine reste un bon indicateur de pollution par les phytosanitaires car c'est le pesticide le plus fréquemment rencontré, aux concentrations les plus élevées. Il peut donc servir de base au dimensionnement des installations.

**Chapitre III : Généralités sur
l'adsorption et l'électrosorption**

III.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 [51].

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 textile et séchage des gaz [51].

III.2. 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 et ce phénomène est appelé : Adsorption.

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase gazeuse ou liquide vers la surface du matériau adsorbant à laquelle l'adsorbât a tendance à se lier, l'énergie de liaison se matérialisant par une chaleur d'adsorption propre au système considéré [51].

III.2.1. Type d'adsorption :

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

a. Adsorption physique ou physisorption : [51]

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 k cal/mole (2 à 6 kcal/mole).

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

b. Adsorption chimique ou chimisorption : [52]

La chimisorption implique un réarrangement (à la limite un transfert) d'électrons entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant, et on obtient par conséquent la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique.

Elle a les mêmes caractéristiques qu'une réaction chimique, de plus elle se limite à la formation d'une seule couche moléculaire et contrairement à l'adsorption physique, elle est très spécifique, sa chaleur d'adsorption est de l'ordre de 20 à 50 kcal/mole.

Le tableau III.1 résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau n°III.1 : Critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique [51] :

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque kcal/mole	Quelque dizaine de kcal/mole
Nature de liaison	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

III.3. Adsorption dynamique :

L'adsorption est un processus thermique qui peut être soit exothermique tel que le processus lui-même, soit endothermique et c'est le cas de la désorption [51].

Le lit fixe est le procédé de contact solide-fluide le plus utilisé en adsorption. L'adsorbant est disposé en vrac dans des colonnes, et ses particules ont une granulométrie étroite mais leur taille moyenne peut se trouver entre 60 μ m et 5mm.

Dans les études classiques, on caractérise le phénomène de transfert de matière en adsorption dynamique par une courbe de perçage ou de rupture. L'adsorption sur lit d'adsorbant peut être interprétée par la méthode de zone de transfert de matière (*EZM pour Exchange Zone Method*). C'est une méthode simple et efficace qui permet de trouver rapidement les corrélations pour les systèmes d'adsorption dynamique. Elle a été élaborée par Michael [53] pour des lits de résines échangeuses d'ions puis appliquée aux lits d'adsorbants par Lukchis [54].

Cette méthode est basée sur différentes relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lit fixe obtenues à partir des courbes en S communément appelées courbes de percée. Elle ne peut être appliquée que si les hypothèses suivantes sont vérifiées [53]:

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

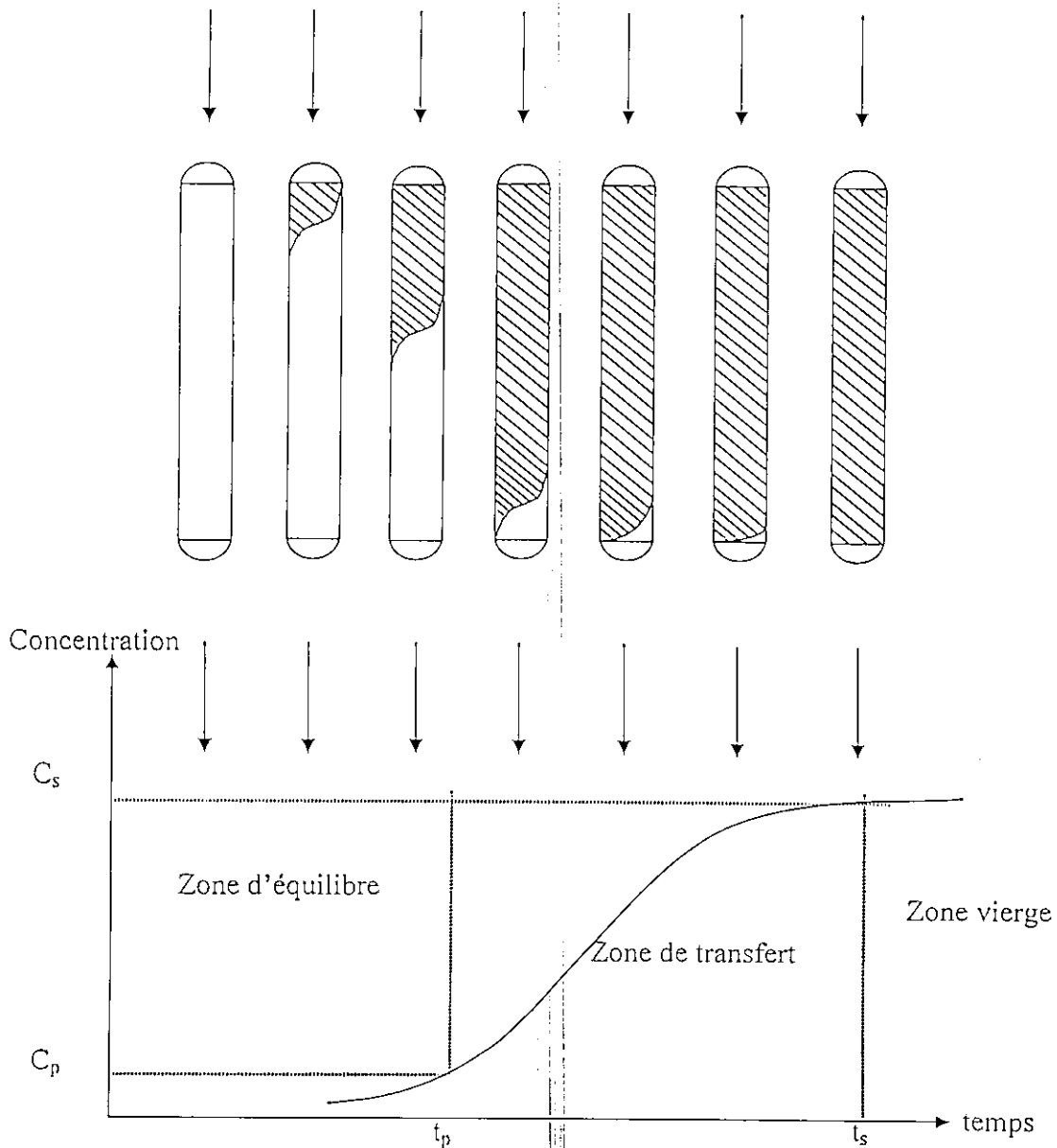
L'étude des phénomènes de transfert a permis de distinguer trois zones dans le lit adsorbant [51, 53] :

- Une zone d'adsorbant saturée en équilibre avec la phase mobile.
- Une zone de transfert de matière où a lieu le phénomène d'adsorption.
- Une zone d'adsorption « vierge » non encore utilisée. La ZTM avance progressivement jusqu'à saturation complète de l'adsorbant comme l'indique la figure n°III.1.

❖ **Courbe de percée** : Elle représente l'évolution de la teneur en micropolluants en fonction du temps en aval des filtres de charbon actif en grains. Elle permet aussi de visualiser un dépassement de normes (fuite de pesticide)

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

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



t_p : Temps de percée.

t_s : Temps de saturation.

C_p : Concentration au temps de percée.

C_s : Concentration au temps de saturation.

Figure n°III.1 : Progression du front de la ZTM à travers un lit d'adsorbant

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

Ces relations sont rassemblées dans le tableau n°III.2 :

Tableau n°III.2 : Relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lit fixe [55].

Relations	Notations	Définitions	Calculs mathématiques
La capacité fractionnaire d'un lit.	F	Mesure de l'efficacité d'élimination de l'adsorbant.	$F = \frac{\int_0^{v_p} (c_0 - c) dv}{c_0 (V_s - V_p)}$
La vitesse de déplacement de la zone de transfert.	U_z	Mesure la vitesse de saturation du lit.	$U_z = \frac{H}{V_p + [F(V_s - V_p)]}$
Volume au temps de percée.	V_p	Mesure la quantité d'eau traitée jusqu'au temps de percée.	$V_p = D \times T_p$
Volume au temps de saturation.	V_s	Mesure la quantité d'eau traitée jusqu'au temps de saturation.	$V_s = D \times T_s$
Capacité d'élimination au temps de percée.	X_p	Mesure la quantité du soluté adsorbé jusqu'au temps de percée en mg par unité de masse d'adsorbant.	$X_p = \frac{\int_0^{v_p} (c_0 - c) dv}{m}$
Capacité d'élimination au temps de saturation.	X_s	Mesure la quantité du soluté adsorbé jusqu'au temps de saturation en mg par unité de masse d'adsorbât	$X_s = \frac{\int_0^{v_s} (c_0 - c) dv}{m}$

III.4. Description du mécanisme d'adsorption [56]:

L'adsorption d'un soluté sur le charbon actif se déroule comme suit :

- Diffusion des molécules à travers le film liquide entourant les particules de charbon actif.
- Diffusion le long des parois des macropores et des mésopores.
- Diffusion dans les micropores : cette étape est la plus lente et la plus déterminante.
- Au niveau de la surface du charbon actif, les centres actifs du charbon rivalisent avec le solvant pour s'associer à la substance dissoute, dans le but de briser l'association substance dissoute – solvant et d'établir une association substance dissoute – substrat solide.

La figure n°III.2 nous illustre bien ce mécanisme

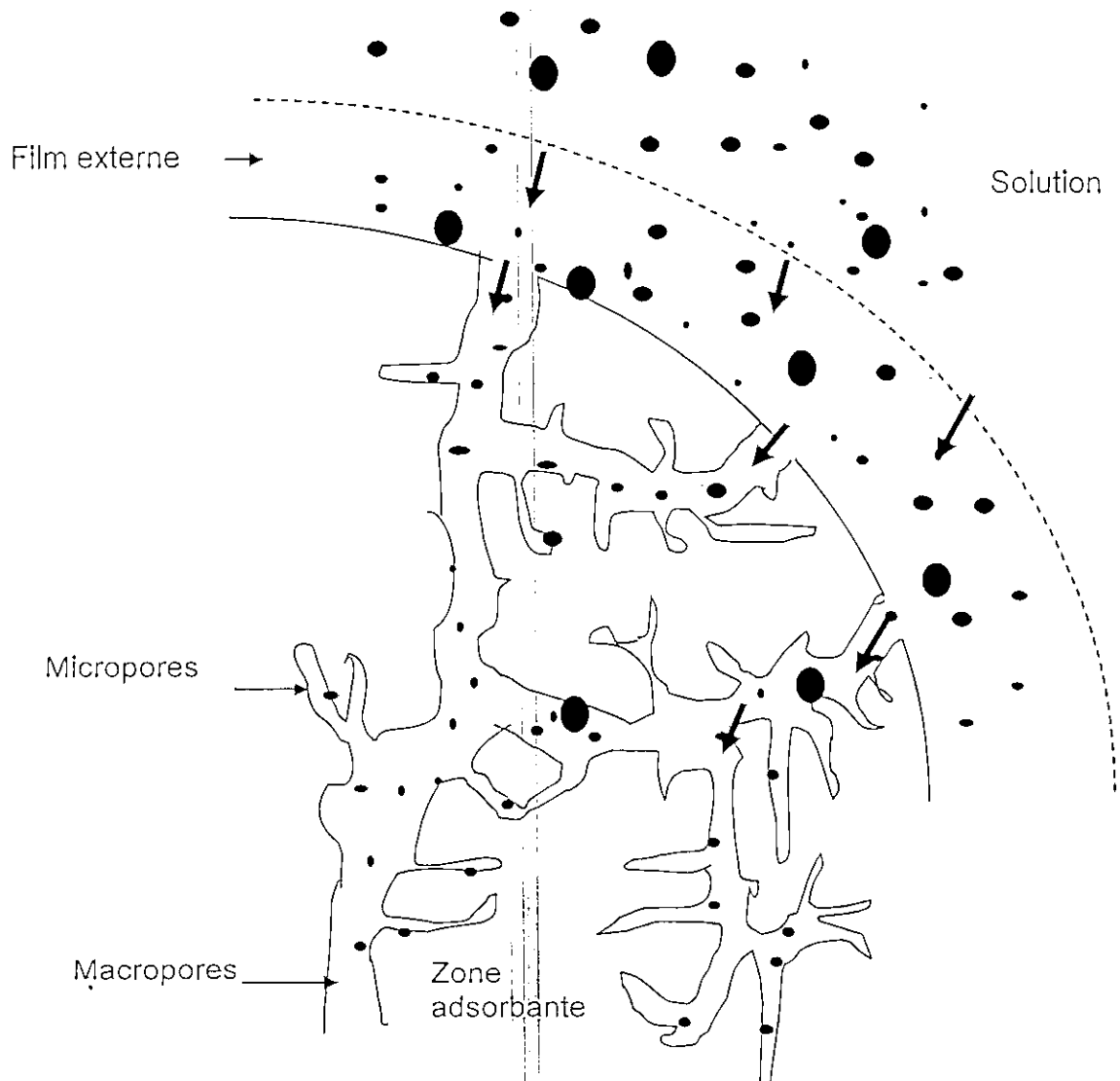


Figure n°III.2 : Schéma d'adsorption sur une particule de charbon actif [52].

III.5. Les équilibres d'adsorption :

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Ce dernier est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration adsorbée et la concentration en soluté dans la phase fluide [57].

Il existe trois grandes familles de représentation de l'équilibre :

Les isothermes : où l'on porte la masse de soluté (m) -ou le volume de soluté (V) ramené aux conditions standards- adsorbée par l'unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante.

Les isobares : qui traduisent les variations de (m) ou (V) en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbât dans la phase gazeuse.

Les isostères : qui donnent la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse en fonction de la température à masse ou volume adsorbé constant.

III.5.1. Classification des isothermes d'adsorption :

Plusieurs études ont été réalisées pour bien représenter le phénomène d'adsorption et le résultat a montré que les isothermes ont été le plus souvent utilisées. Ces mêmes études ont permis, en 1940, à Brunauer, Emmet & Teller de proposer cinq types d'isothermes qui sont représentées sur la figure n°III.3 :[51, 53]

Isotherme de type I :

On rencontre ce type d'isotherme dans le cas d'adsorption de gaz sur des surfaces de mica ou de tungstène. Elle représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètre inférieur à 25 Å.

Pour de faible pression, l'adsorption est déjà importante et tend vers une limite lorsque la pression augmente.

Isotherme de type II :

C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée. Elle s'obtient sur des solides non poreux ou à macropores supérieurs à 500 Å. Les polycouches apparaissent une fois que la surface est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire.

Isotherme de type III :

Elle est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbât est inférieure à la chaleur de liquéfaction, donc il y a formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption, de plus, la surface du solide n'est pas homogène et il existe des sites énergiques préférentiels sur lesquels les forces d'attraction sont plus intenses et seront donc les premiers à attirer les molécules de gaz ou de liquide.

Généralement, les isothermes I, II et III sont réversibles, la courbe de désorption suit le même chemin que celle d'adsorption.

Isotherme de type IV :

Elle se produit sur des solides ayant des pores des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches polymoléculaire à l'intérieur des pores et donc remplissage préférentiel de ces derniers. Il arrive un moment où à l'intérieur des pores, les épaisseurs de la couche se rejoignent pour former un « ménisque ».

Isotherme de type V :

Cette isotherme est similaire à l'isotherme de type III. Elle s'obtient pour des pores de diamètre compris entre 150 et 1000 Å, et donc une fois que les pores sont complètement remplis, l'adsorption se localise à la surface des grains et ne varie plus que faiblement d'où l'apparition d'un palier.

Lors de la désorption, il y a évaporation du liquide contenu dans les pores à travers le ménisque. Les quantités désorbées pour une même valeur de la pression sont supérieures à celles adsorbées, ainsi, la courbe de désorption ne coïncide pas avec celle obtenue lors de l'adsorption, c'est le phénomène d'hystérésis observé aux pressions élevées.

Les isothermes sont usuellement interprétées comme des adsorptions en monocouches ou en multicouches [58].

L'adsorption en monocouche peut être représentée par l'équation de Langmuir [59] :

$$q = q_m \frac{bc_e}{1 + bc_e} \quad (1)$$

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

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

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

b : fonction de la température et de l'enthalpie d'adsorption d'une molécule de soluté. Les sites étant considérés comme isoénergétiques et les molécules adsorbées parfaitement sont indépendantes les unes des autres, cette enthalpie d'adsorption est donc constante.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (q_m) et la constante de Langmuir $K_D = \frac{1}{b}$

$$\frac{c_e}{q} = \frac{K_D}{q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (2)$$

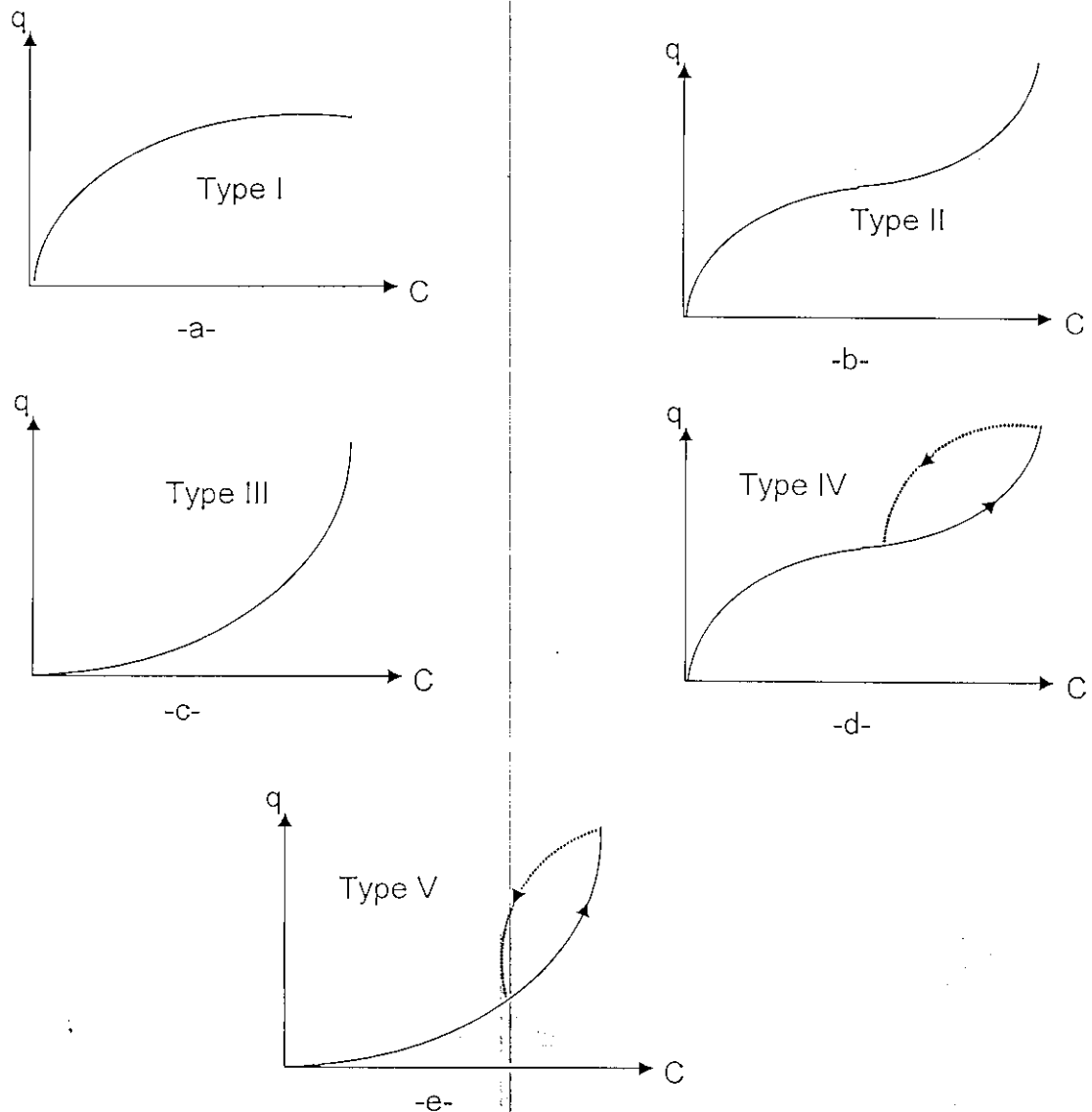


Figure n°III.3 : Les isothermes d'adsorption de I à V [52]

III.6. Facteurs influençant l'adsorption :

L'adsorption des liquides par des solides est influencée par plusieurs facteurs, parmi lesquels sont cités comme suit :

Nature et caractéristique de l'adsorbant :

En règle générale les solides polaires, tels que l'alumine et le silica-gel adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Ce sont des adsorbants énergiques avec l'eau et les alcools.

Les solides non polaires, tels que le charbon actif, adsorbe de préférence des substances non polaires [60].

Forme des pores :

La surface active exprimée en mètre carré par gramme (m^2/g) d'un charbon bien qu'élevée, n'est pas le seul paramètre favorable à l'adsorption.

Le mauvais comportement de certains charbons particulièrement à base de noix de coco, autorise quelques hypothèses sur la forme des pores.

Le charbon à base de noix de coco offre une structure tubulaire qui ne favorise pas la pénétration des grosses molécules [51], tel que l'on voit sur la figure n°III.4.

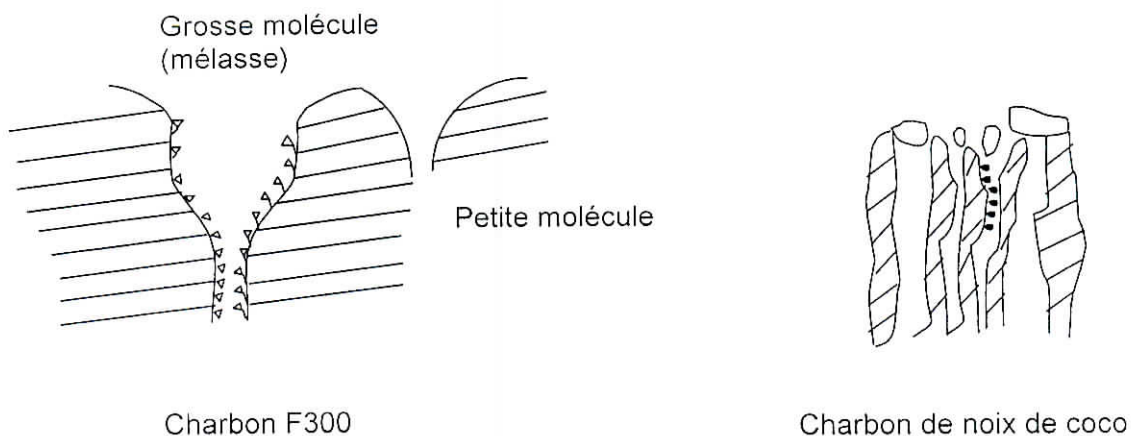


Figure n°III.4 : Représentation schématique de la forme des pores du charbon F300 et d'un charbon à base de noix de coco [51]

Nature et caractéristique de l'adsorbât :

La concentration de l'adsorbât joue un rôle important sur l'adsorption. En effet, pour une concentration initiale donnée de soluté, il s'établit au bout d'un certain temps, un équilibre entre la concentration du soluté en solution et la masse du soluté adsorbée par unité de surface d'adsorbant [52].

Nature du solvant :

Des études ont montré que l'adsorption de soluté présent en phase liquide était plus importante en solution aqueuse qu'en solution organique [51, 52].

Facteurs physiques :

Tels que la température et le pH qui ont une influence considérable sur le phénomène d'adsorption [51, 52].

Caractéristiques hydrodynamiques de l'échange :

La vitesse relative entre la phase solide et la phase liquide, ainsi que le temps de contact et le débit du fluide influent considérablement sur l'adsorption.

III.7. Utilisation industrielle de l'adsorption [61] :

❖ **Séparation gazeuse :** telle :

- La déshumidification de l'air ou d'autre gaz.
- L'élimination des odeurs ou d'empreinte sur des gaz.
- La récupération de solvants ainsi que le fractionnement de mélanges d'hydrocarbures.

❖ **Séparation liquide :** elle est appliquée dans :

- L'élimination des impuretés organiques et les traces d'humidité dans les essences.
- La décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Le fractionnement d'hydrocarbures.

III.8. Les adsorbants :

Tous les solides dans lesquels se produit une adsorption sont des corps poreux qui présentent une très grande surface par rapport à leur masse. Cette surface détermine la capacité d'adsorption, qui à son tour, permet d'évaluer la qualité d'un adsorbant [51].

Un adsorbant présente une surface spécifique qui peut atteindre 4000 m²/g. cette surface provient de la fragmentation intérieure de la structure capillaire du solide.

III.8.1. Principaux types d'adsorbants :

En génie des procédés industriels, on utilise plusieurs types d'adsorbants. Ils se présentent soit sous forme de granulés, de poudre ou de solides filés, les plus importants sont les suivants :

a. **Charbon actif** : C'est un adsorbant à base de carbone, préparé à haute température. Il est utilisé dans l'élimination des polluants organiques dissous, dans la purification du CO₂ et des gaz industriels ainsi que dans l'élimination des goûts et des odeurs [62].

b. **Alumine activée** : c'est le résultat d'une déshydratation partielle par voie thermique de certaines alumines. Elle se caractérise comme suit [64]:

- Stable jusqu'à 500°C.
- Sa régénération se fait par voie thermique entre 200 et 250°C ou par voie ionique.
- Elle est utilisée surtout pour le séchage dynamique des gaz.
- La chaleur d'adsorption de l'eau est d'environ 1240 cal/mole.

c. **Silica-gel** : Il est obtenu en neutralisant une solution de silicate de soude par un acide minéral dilué. Il se forme un gel qui est ensuite lavé pour le débarrasser des sels minéraux formés au cours de la neutralisation, puis desséché et grillé. Le produit contient 92% de silice, 6% d'eau et 2% de sels minéraux résiduels et se présente généralement sous forme de grains translucides. Le silica-gel est stable jusqu'à 400°C. Sa régénération se fait entre 100 et 120°C [57].

d. **Tamis moléculaire** : Ce sont des cristaux poreux de silico-aluminates alcalins ou alcalino-terreux. Leur système cristallin est tel qu'après élimination de leur eau de cristallisation, à température élevée, ils conservent une structure constituée par un réseau de cavités de même diamètre reliées entre elles par des pores de tailles uniformes : Le diamètre effectif des pores varie suivant le type de tamis [57].

Les principales caractéristiques d'un adsorbant sont : les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques, le volume total des pores, la distribution de la grandeur des pores et la surface spécifique.

III.9. Propriétés physico-chimiques du charbon actif et utilisation :

Le mot « charbon » est un terme générique qui désigne un mélange riche en carbone. C'est une substance compacte ou poreuse dont la couleur peut aller du brun au noir, constituée en général de carbone (83-98%), d'oxygène (0,2-10%) et en quantités moins significatives d'hydrogène, d'azote et de soufre. Il peut se former soit par la décomposition de résidus végétaux (charbon naturel), soit par l'action de la chaleur sur des substances organiques (charbon artificiel) [65].

III.9.1. Définition du charbon actif :

L'expression « charbon actif » désigne tout matériau carboné d'origine animale ou végétale ayant subi des traitements spéciaux (carbonisation, activation) dans le but de lui faire acquérir la propriété d'adsorber des gaz, des vapeurs, des liquides ou des solutés. C'est l'extrême finesse de ses pores et le grand développement de sa surface interne, pouvant atteindre 2000-4000 m²/g qui lui confèrent cette propriété [65, 66].

Le charbon actif a tout d'abord été utilisé pour améliorer les qualités organoleptiques d'une eau en éliminant les matières organiques responsables des mauvais goûts et odeurs, ainsi que les couleurs. Avec l'accroissement de la pollution son emploi s'est étendu à l'élimination de nombreux polluants tel que les phénols, les hydrocarbures, les pesticides, les détergents et même certains métaux lourds [52].

III.9.2. Propriétés physiques du charbon actif :

Différentes études structurales montrent que l'unité de base de charbon actif se rapproche de celle du graphite [67]. Chaque microcristal comprend un empilement de quelques feuillets cristallins ayant la structure du graphite pur.

Aussi le charbon actif se définit par son caractère spongieux ce qui lui confère une porosité importante, elle est développée par oxydation ménagée. Les pores résultants sont classés selon les recommandations l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en trois catégories sur la base de leurs rayons :

- **Les macro-pores** : Ils constituent les pores les plus nombreux du charbon actif, leur diamètre est supérieur à 50 nm, ce qui fait qu'ils n'ont pas un rôle important dans l'adsorption. En effet, ils jouent un rôle de couloirs au passage des molécules vers les méso-pores et les micro-pores.
- **Les méso-pores** : Dont le diamètre est situé entre 2 et 50 nm, leur surface spécifique varie de (20 à 70 m²/g), ils jouent un rôle négligeable dans l'adsorption, mais non dans la cinétique, car se sont les pores d'accès de micro-pores.
- **Les micro-pores** : leur diamètre est inférieur à 2nm, ils constituent généralement 95% de l'air massique, leur surface spécifique peut atteindre (600 à 1500 m²/g), ce qui implique que l'adsorption se fait principalement à leur niveau.

Cette porosité est intéressante lorsque les produits à éliminer sont de petites tailles, telles que les détergents, les chlorophénols, les hydrocarbures halogénés [68].

III.9.3. Les différents types de charbon actif :

Les charbons actifs sont fabriqués à partir de divers matériaux tels que : le coke, la houille, la tourbe, la lignite, le bois ou encore les noix de coco, les grignons d'olives, les coquilles d'amandes et les noyaux de divers fruits tels que les cerises, les pêches, les prunes, les abricots et les dattes [65, 69].

Ils présentent des propriétés spécifiques selon la nature de la matière première utilisée et selon le mode d'activation.

Le tableau n°III.3 nous résume les principales caractéristiques de quelques charbons actifs les plus usités [68].

Tableau n°III.3 : Caractéristiques de quelques charbons [68] :

	ICI Idrodarco (3000) lignite	Calgon Bitumineux Retrosorb 300 (8 × 30)	Westvaco Bitumineux Nuchar WVL8 × (30)	WITCO (517) (12 × 30) Bitumineux
Surface spécifique (m ² /g) BET	600-650	950-1050	1000	1050
Densité apparente	0,43	0,48	0,48	0,48
Densité réelle	2	2,1	2,1	2,1
Dimension des grains (mm)	0,8-0,9	0,8-0,9	0,85-1,05	0,89
Indice d'iode	650	900	950	1000
Cendres %	**	8	7,5	0,5
Humidité	**	2	2	1
Coefficient d'uniformité	1,7	< 1,9	< 1,8	1,44
Volume des pores	0,95	0,85	0,85	0,60

Parmi ces charbons actifs, on distingue deux types qui sont les plus utilisés : Charbon actif en grain et Charbon actif en poudre. Le tableau n°III.4 résume les avantages et inconvénients de ces deux variétés.

Tableau n°III.4 : Avantages et inconvénients des deux types de charbon actif [38, 51, 52, 68]:

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

III.9.4. Utilisation des charbons actifs :

a. Traitement des effluents industriels [70]:

Le charbon actif est utilisé comme un traitement tertiaire dans l'épuration des eaux résiduaires industrielles avant leurs évacuations dans le milieu naturel. Les industries concernées sont surtout celle du textile, des détergents et tensioactifs et des pesticides.

Il est utilisé aussi dans le traitement d'effluents gazeux tels que le SO_2 , H_2S et CS_2 .

b. Traitement de l'eau :

Aux Etats-Unis et en Europe, où les normes appliquées à l'eau potable sont sévères, une filtration-adsorption sur lit de charbon actif sous sa forme granulaire est souvent utilisée afin d'éliminer les traces de pesticides charriées par les cours d'eau.

c. Récupération des solvants organiques [70]:

Les installations d'adsorption présentent deux avantages majeurs à savoir la purification de gaz d'émission chargés de solvants et la récupération du solvant souvent très onéreux.

III.10. L'électrosorption :

La notion d'électrosorption est employée pour décrire les phénomènes électriques et d'adsorption intervenant à une interface liquide solide électrisée. Deux applications de même phénomène sont illustrées ; le stockage d'énergie électrique et la séparation moléculaire [71].

Le stockage d'énergie est amélioré en opérant en milieu organique, permettant d'atteindre des potentiels de plusieurs volts. Pour l'aspect séparation moléculaire, il a été montré que la modulation du potentiel électrique d'un lit de charbon permet de modifier la concentration d'une molécule percolant à travers le lit [71].

L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisé par une adsorption en solutions dans lesquelles, la quantité de produits adsorbés dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant ou alors c'est une adsorption en présence d'un voltage.

Les études d'électrosorption permettent de contrôler le potentiel à l'interface adsorbant/adsorbat, ainsi que d'élucider les phénomènes d'adsorption classique [72]. Même en adsorption classique, un gradient de potentiel souvent existe à travers l'interface adsorbant/adsorbat; cependant ce potentiel est généralement inconnu et est souvent contrôlé assez au hasard par des constituants variés d'un système (exemple par des espèces activées faradiquement en solution ou par l'action des groupes fonctionnels à la surface de l'adsorbant) [72].

Différents auteurs [62, 64, 71, 72] ont démontré que l'utilisation d'un potentiel électrique peut se traduire par une croissance des capacités d'adsorption d'un adsorbant. Cette technique est communément appelée l'électrosorption. En effet, cette dernière consiste à appliquer, pendant l'adsorption, un potentiel électrique sur un adsorbant approprié, en général c'est le charbon actif connu pour être un bon conducteur de courant afin de modifier sa capacité d'adsorption d'une part et sa régénération par la même occasion d'autre part.

L'adsorption en fonction du potentiel électrique a été étudiée pour des adsorbants organiques en écoulement à travers des électrodes en fibres de charbon. Les adsorbats testés comprennent les composés aromatiques à faibles poids moléculaires, les acides aminés, les peptides et les protéines.

Selon Woodard *et al* [72], l'électrosorption est promise surtout pour des applications pratiques telles que :

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

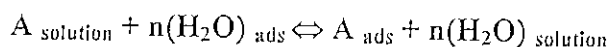
Selon ce même chercheur, les facteurs qui influent sur l'électrosorption comprennent : la distribution des pores, la fonctionnalisation de la surface de l'adsorbant, l'aire de la surface de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de l'adsorbant, les dimensions moléculaires, la concentration, la solubilité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

III.10.1. Variation de la capacité d'adsorption avec le potentiel électrique :

Des explications ont été proposées pour comprendre la relation entre le potentiel électrique et l'adsorption des espèces neutres par Frumkin, Butler et Bockris & coll [73-75].

La variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrique existe aussi bien pour des molécules chargées que pour des molécules non chargées [72]. Les variations induites du potentiel d'adsorption des composés organiques non polaires et non chargés tels que les aliphatiques sont causés par la compétition entre les molécules d'eau et les molécules organiques sur les sites d'adsorption selon la théorie de Bockris *et al* [75]. Pour ces composés, les courbes de capacité d'adsorption en fonction du potentiel sont des courbes évasées avec des pics proches du potentiel zéro.

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



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

En ce qui concerne les voltages positifs et négatifs à partir du potentiel de charge zéro, les capacités d'adsorption diminuent en fonction du potentiel. Aux voltages positifs du potentiel de charge zéro, la molécule d'eau est attirée vers l'électrode avec l'orientation de l'atome d'oxygène vers la surface, tandis qu'à des voltages

négatifs du potentiel de charge zéro, les molécules forment une chiquenaude et les atomes d'hydrogène sont dirigés vers la surface [72].

III.10.2. Les différentes applications de la technique d'électrosorption :

De nombreux travaux ont été effectués sur la technique d'électrosorption, nous citerons entre autre Strohl et al [76] qui ont étudié l'adsorption de quinones sur électrode en graphite, ils ont trouvé que la capacité d'adsorption d'un mélange de quinones sur un lit de particule de graphites en solution de KCl à 0,01M et dans un mélange de rapport d'acétonitril et d'eau pouvait être fortement augmenté par application d'un voltage autour de 1,0 V/Ag/AgCl/Cl⁻, et toutes les quinones sont adsorbées.

Ensigner et Alkire [77] ont eux aussi travaillé sur l'influence du potentiel électrique sur l'adsorption du β -naphthol sur graphite. Ils conclurent que les capacités d'adsorption en fonction du potentiel électrique pour l'adsorption du β -naphthol en solution aqueuse de sulfate de potassium (K₂SO₄) tamponnée à pH6,6 sur un lit rempli de graphite en poudre ont été déterminées dans une cellule d'électrosorption [71, 77]. La capacité maximale ne se situe pas au potentiel de charge zéro comme c'est le cas des autres alcools, mais l'adsorption du β -naphthol diminue à des potentiels très négatifs. Ainsi, ils suggèrent que l'influence du potentiel observée est due à une attraction électrostatique entre le V de densité de charge négative et le graphite de densité de charge positive.

L'équipe de Khabalov [78] a étudié l'électrosorption du n-hexanol et du nitrobenzène dans des solutions aqueuses de sulfate de potassium (K₂SO₄) sur le graphite. Il a été observé que pour chaque adsorbat, l'adsorption maximale est obtenue au potentiel proche du potentiel de charge zéro. Pour des valeurs de potentiels inférieures ou supérieures à ce dernier, ils proposent que les molécules organiques adsorbées étaient déplacées suite à une adsorption préférentielle d'autres espèces polaires présentes dans la solution.

Nous citerons aussi le travail de Hazourli *et al* [62] sur l'électrosorption du chloroforme, leur résultats montrent que l'application d'un potentiel négatif au CAG augmente l'adsorption du chloroforme ; un potentiel positif annule partiellement ou totalement l'effet précédent. Ils conclurent aussi que l'adsorption du chloroforme décroît avec l'augmentation de la température, et que l'électrosorption de ce dernier augmente classiquement avec la concentration [63].

Sans oublier l'électrosorption des ions fluorures sur alumine activée de Lounici *et al* [64], ils ont constaté lors de l'application d'un potentiel électrique une

amélioration des performances de la capacité d'adsorption de l'ordre de 60% par rapport au procédé classique.

En 2001, ces mêmes chercheurs, ont utilisé l'électrosorption pour régénérer la colonne d'alumine activée saturée en ions fluorures. Leurs résultats montrent qu'un potentiel de -1200 mV/Ecs pouvait régénérer le lit avec un taux de régénération de 96%, et une diminution de la quantité de l'agent de lavage de l'ordre de 90% par rapport à la technique de régénération classique [79].

Donc, l'électrosorption s'avère un traitement particulièrement applicable pour l'adsorption des composés organiques.

Alfarra *et al* [80] ont travaillé sur l'électrosorption du lithium dans une solution aqueuse sur charbon actif. Leur résultats indiquent que l'adsorption du lithium sur ce dernier est améliorée par une polarisation cathodique et que l'application d'un potentiel inversé assurera la désorption complète du lithium.

Des études diverses de l'électrosorption des molécules biologiques sur des électrodes en charbon ont été reportées. Lee & Kirwan [81] ont découvert l'électrosorption des protéines sur un lit de carbone poreux. Dans l'intervalle de $-0,15$ à $+0,3$ V/potentiel de l'électrode Calomel saturée, l'adsorption de la bovine pancréatique ribonucléase était totalement irréversible.

L'élimination des bactéries en solution aqueuse est aussi l'une des applications de l'électrosorption. En 1983, Oren *et al* [82], ont trouvé qu'une réduction significative de la quantité de saline dans le E.Coli et dans les solutions tamponnées de phosphates peut être obtenues par filtration de la solution à travers une électrode en carbone poreuse chargée positivement. La désorption de la bactérie vivante est produite en inversant le potentiel de l'électrode.

A l'échelle industrielle, l'application d'un tel procédé présenterait un avantage économique certain puisqu'il augmente la durée d'utilisation de cet adsorbant. Dans toutes les expériences d'électrosorption, les potentiels appliqués pour provoquer l'adsorption ou la désorption sont choisis de manière à limiter et à éviter les réactions électrochimiques telles que : l'oxydation et la réduction de l'adsorbat.

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

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

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

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

PARTIE
EXPERIMENTALE

Chapitre IV : Description des produits et matériels utilisés

L'électricité en tant que source d'énergie ou mode direct de traitement, se prête à des associations avec d'autres techniques nouvelles et a donné de bons résultats en laboratoire en particulier les techniques à membranes et échanges d'ions.

Notre travail consistera donc, en la conception d'une nouvelle technique de couplage adsorption-potentiel électrochimique qui a pour but l'élimination des pesticides présents dans l'eau. Cette technique appelée communément **électrosorption** combine deux procédés à la fois ; l'électrolyse d'une part et l'adsorption classique sur un lit de charbon actif d'autre part.

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

En second lieu, nous étudierons l'électrosorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain et pour ce, nous avons mis au point une cellule d'électrosorption du système pesticide-CAG.

Cependant, afin de mettre en évidence l'effet de l'apport du potentiel électrochimique sur l'adsorption de la métribuzine sur un lit de CAG, nous avons réalisé un deuxième montage en système ouvert : une cellule d'adsorption de référence pour l'adsorption classique de ce pesticide (figure n°IV.1(a)).

Enfin, les paramètres que nous avons choisi d'étudier et qui sont susceptibles d'influencer d'une manière systématique le phénomène d'adsorption et vu la bibliographie consultée [64, 65, 71, 73] sont : l'intensité du potentiel électrochimique appliqué, la teneur de la charge polluante et le débit de percolation sur le lit de charbon actif.

IV-1- CARACTERISTIQUES DES PRODUITS UTILISES :

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption des pesticides sur un lit de charbon actif en grain, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques physico-chimiques du couple adsorbat-adsorbant.

IV-1-1- Propriétés physico-chimiques de l'adsorbat : le pesticide :

Le pesticide utilisé pour notre étude est la **métribuzine**, il est d'origine allemande et provient de la firme Bayer®. Notre choix s'est porté sur cet herbicide du fait de son utilisation intensive dans le domaine de l'agriculture, il est utilisé particulièrement pour la protection des cultures de la pomme de terre et de la tomate, qui sont très largement répandues en Algérie, mais aussi à cause de la pollution qu'il engendre. Le tableau n°IV.1 nous résume les principales caractéristiques physico-chimiques de cet herbicide.

Tableau n°IV.1: Principales caractéristiques physico-chimiques de la métribuzine [11].

Nom chimique	Amino-4-tert-butyl-6-méthylthio-3-triazine-1.2.4one-5 (selon l'International Union of Pure and Applied Chemistry I.U.P.A.C.)
Nom commercial	Sencor®.
Pression de vapeur	Sa pression de vapeur à 20°C, est inférieure à $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa.
Coefficient de partage	Son coefficient de partage octanol-eau est de 1,7, cependant il est probable que cette substance produise une bioaccumulation importante
Température de fusion	$T_f = 125,5 - 126,5^\circ\text{C}$.
Densité	$d^{25} = 1,28$

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

Tableau n°IV.2 : Solubilité de la métribuzine dans quelques solvants [18] :

solvant	Solubilité en g/l de matière active
Eau	1200 g à 20°C
n-hexane	0,1 – 1,1 g
Dichlorométhane	à partir de 200g
Propanol-2	50 – 100 g
Toluène	50-100 g

IV-1-2- Propriétés physico-chimiques de l'adsorbant : le charbon actif en grain :

Le charbon actif en grain utilisé pour nos études sur l'élimination des pesticides présents dans les eaux souterraines provient de la firme OTV© de référence : NFEN12915 avec une surface spécifique de l'ordre $\approx 1183 \text{ m}^2/\text{g}$. Cependant avant chaque essai d'adsorption classique ou d'électrosorption, ce charbon subi une préparation afin de désorber ses pores. Cette dernière se déroule de la manière suivante :

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

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

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

❖ Principales caractéristiques du charbon actif en grain :

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

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

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

Avec :

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

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

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

Le taux de cendres est défini par :

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

Tel que :

m_0 : 1g de charbon actif.

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

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

Mode opératoire :

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

On ajoute du méthanol jusqu'à un volume de 4 ml, soit alors la masse M_2 .

La porosité est calculée par la relation suivante :

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

Avec :

$V_1 = 4$ ml.

$V_2 = (4-2)$ ml.

d : Densité du méthanol = 0,792.

- **Indice d'iode** :

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

Mode opératoire :

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

L'indice d'iode est donné par la relation suivante :

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

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

La préparation des solutions d'iode (0,2N) et de thiosulfate de potassium (0,1N) est détaillée en annexe.

- **La densité réelle :**

Elle permet d'étudier la répartition du volume poreux.

Mode opératoire :

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

$$d_r = \frac{M_0 \times \rho}{P_2 - P_1}$$

Tel que :

M_0 : Masse du produit à analyser (g).

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

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

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

- **La densité apparente :**

La densité apparente est donnée par la relation suivante :

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

Tel que

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

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

M_1 : Masse de l'éprouvette vide (g).

V : Volume de l'éprouvette = 10 ml.

- *Le volume poreux total VPT :*

Il est déterminé à partir de la relation suivante :

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

d_{app} : Densité apparente du solide adsorbant.

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

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

L'ensemble des résultats obtenus à partir des relations citées ci-dessus est rassemblé dans le tableau n°IV.3 :

Tableau n°IV.3 : Caractéristiques physico-chimiques du CAG utilisé :

Propriétés	Résultats	Ecart
Humidité (%)	4,21	±0,07
Cendre (%)	5,25	±0,15
Porosité (%)	27,0	±0,3
Indice d'iode (mg/g)	1441	±25
Densité réelle (g/cm ³)	1,59	±0,03
Densité apparente (g/cm ³)	0,50	±0,02
VPT (cm ³ /g)	1,38	±0,01
Surface spécifique (m ² /g)	1183	±30

Les charbons actifs qui ont la plus grande surface absorbante (1400 m²/g), sont ceux dont la porosité est la plus petite. Ceux-ci sont les plus efficaces pour absorber les petites molécules organiques et les halogènes, c'est-à-dire les molécules d'un poids moléculaire de 60 à 300 daltons. Mais ils absorbent également des molécules organiques plus grosses.

La capacité totale d'adsorption est le résultat du produit du pouvoir d'adsorption par la surface d'adsorption.

Le pouvoir d'adsorption peut être quantifié par la mesure de l'adsorption de l'iode à une concentration spécifique. Le résultat est exprimé par l'indice d'iode. Les charbons actifs utilisés ont un indice d'iode minimum de 900.

IV.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

Nos études ont été effectuées en laboratoire sur des eaux synthétiques chargées en pesticide. L'appareillage utilisé lors de nos manipulations est représenté sur les figures n°IV.1 (a) et IV.1 (b) pour l'adsorption classique et l'électrosorption du pesticide sur un lit de charbon actif en grain, respectivement.

La description des différentes parties composant la cellule d'électrosorption en mode dynamique (figure n°IV.1 (b)) est citée ci-dessous :

- Colonne en inox inoxydable de 1.5 cm de diamètre intérieur et de 25 cm de hauteur remplie d'un lit de charbon actif et jouant le rôle d'électrode auxiliaire
- La deuxième électrode est une tige en inox placée au centre de la colonne jouant le rôle d'électrode de travail.
- La troisième électrode est l'électrode de référence, électrode au calomel trempée dans une solution de KCl (3M).
- Un pont salin d'Agar-Agar est utilisé afin d'assurer l'intensité du courant.

Le potentiostat de marque Tacussel PRT 20-2X utilisé pour cette étude a trois entrées :

- E_r pour l'électrode de référence.
- E_t pour l'électrode de travail.
- E_c pour la contre électrode

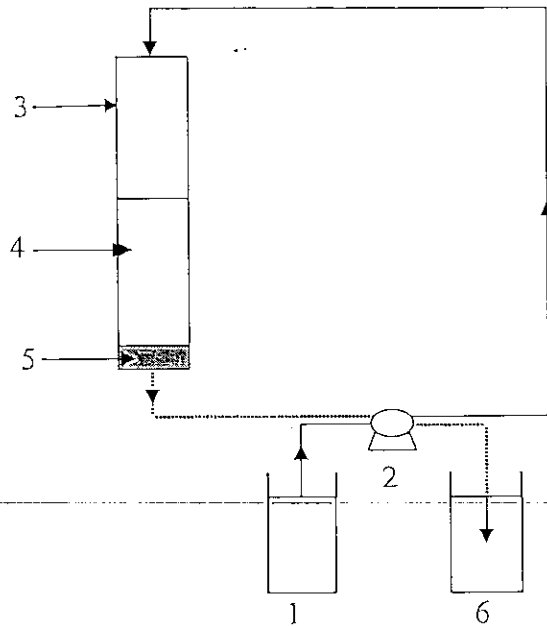
Le potentiel de l'électrode de travail est régulé à l'aide du potentiostat. Ce potentiel est lu sur un millivoltmètre de marque Phywe®. Le potentiel électrochimique et la différence de potentiel U_p entre les deux électrodes (colonne et tige) sont lus directement sur le potentiostat.

Le circuit $E_t - E_r$ permet de calculer le potentiel électrochimique appliqué par rapport à l'électrode de calomel saturé.

Le circuit $E_t - E_c$ permet de calculer l'intensité de courant. Le potentiostat permet l'alimentation du système par un potentiel contrôlé.

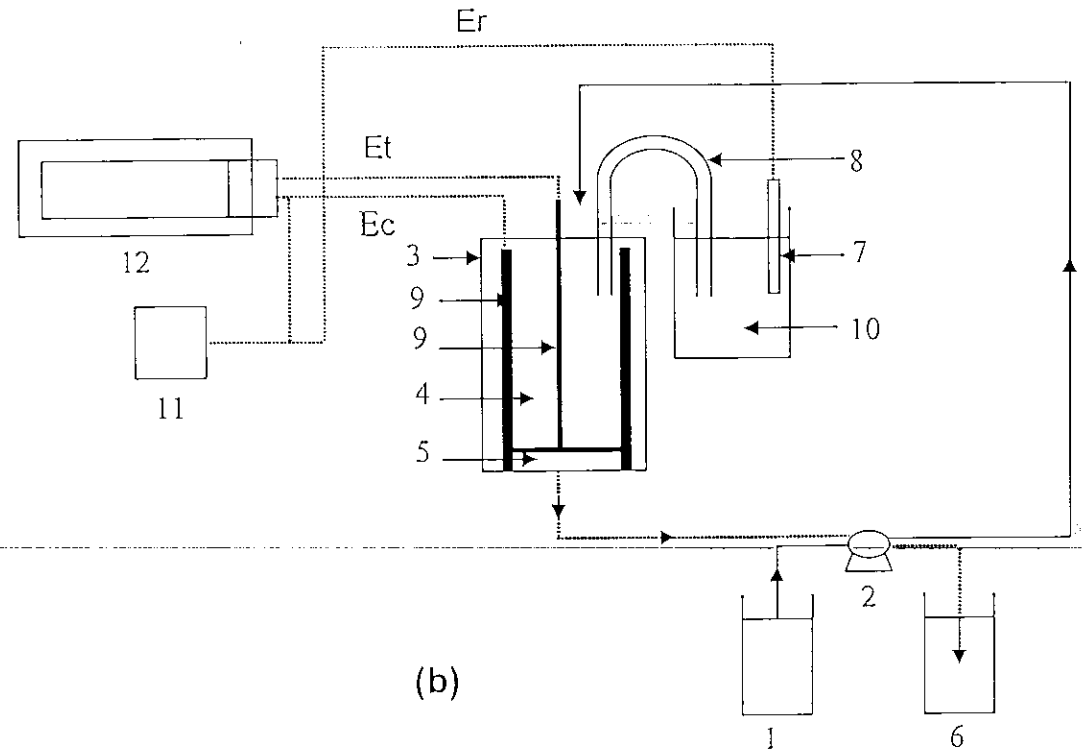
Lors de nos expériences d'électrosorption en système ouvert, la cellule est alimentée de haut en bas par une solution de concentration constante non recyclée, avec application d'un potentiel constant et d'un débit maintenu lui aussi constant à l'aide d'une pompe péristaltique de marque Watson Marlow, comme c'est indiqué sur la figure n°IV.1(b).

La figure n°IV.1 (a) représente la cellule d'adsorption de référence que nous avons réalisé. Cette cellule est une colonne en tuyau Néoprene, de diamètre intérieur de 1.5cm et est remplie d'un lit de charbon actif, elle est utilisée comme colonne de référence.



(a)

- 1- Bac d'alimentation en eau chargée
- 2- Pompe péristaltique
- 3- Colonne
- 4- Charbon actif en grains
- 5- Laine de verre
- 6- Bac de récupération d'eau traitée



(b)

- 1- Bac d'alimentation en eau chargée
- 2- Pompe péristaltique
- 3- Colonne (électrode auxiliaire)
- 4- Charbon actif en grains
- 5- Laine de verre
- 6- Bac de récupération d'eau traitée
- 7- Electrode de référence
- 8- Pont salin
- 9- Electrode en inox inoxydable (de travail)
- 10- Solution de KCL (3M)
- 11- Millivoltmètre
- 12- Potentiostat

Figure n°IV.1 : Description de l'appareillage utilisé pour l'adsorption classique et l'électrosorption du pesticide sur charbon actif en grains.

IV.3. MATERIELS :

Le tableau n°IV.4 résume les différents matériels utilisés pour l'élaboration de cette étude.

Tableau n°IV.4 : matériels utilisés

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

IV.4. METHODOLOGIE DE TRAVAIL :

L'eau traitée au cours de nos expériences est une eau déminéralisée chargée en pesticide.

Les étapes suivies dans l'ordre chronologique pour chaque manipulation sont les suivantes :

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

L'obtention des valeurs désirées des débits utilisés se fait par simple calibrage du couple pompe Watson et du diamètre des tuyaux utilisés.

Au cours de nos manipulations, nous avons prélevé à des intervalles réguliers des échantillons à la sortie de la colonne d'adsorption et chaque échantillon est ensuite analysé. Ainsi, nous pouvons suivre d'une manière instantanée la cinétique d'adsorption du pesticide.

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

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

Chauffer doucement le mélange et agiter jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse. Remplir un tube en U de cette solution.

IV.5. METHODE D'ANALYSE DE LA METRIBUZINE :

Les quantités de pesticide utilisées lors des traitements des cultures sont généralement très faibles et, par conséquent, les résidus de pesticides qui se retrouvent dans leur matrice le sont encore davantage ; les valeurs des LMR (limites maxima de résidus) sont elles mêmes de l'ordre du ppm.

Les méthodes d'analyses qui permettent de les détecter et de les quantifier doivent donc être très sensibles. Celles qui sont le plus largement utilisées à l'heure actuelle pour les eaux, les aliments et les sols sont des méthodes chromatographiques.

Cependant, une étape préliminaire et primordiale avant l'analyse est l'extraction des résidus de leur matrice. Une purification des extraits s'avère également souvent nécessaire.

La métribuzine dans l'eau peut être dosée par extraction avec du chloroforme, puis séparation par chromatographie gaz-liquide et dosage quantitatif avec détecteur à conductivité électrolytique, mode azote (limite de détection de 0.02µg/L). [18]

La méthode analytique proposée par l'Environmental Protection Agency des Etats-Unis comprend une extraction au dichlorométhane, un séchage, une redissolution et une concentration de l'extrait dans l'acétone, une séparation par chromatographie en phase gazeuse et un dosage quantitatif avec détecteur thermoionique à perle (limite de détection de 0.46 µg/L) [18].

Selon la littérature, la métribuzine peut être analysée aussi par chromatographie en phase liquide HPLC à une longueur d'onde de 254nm.

Cependant, afin d'étudier l'efficacité de notre procédé d'électrosorption aux traitements des eaux fortement chargées en pesticides issues des ateliers de fabrication de ces derniers, nos recherches ont été élargies à un domaine de concentrations élevées jusqu'à 400 mg/l qui peuvent être analysées par spectrophotométrie en ultraviolet (UV) à une longueur d'onde de 293 nm. Cette longueur d'onde a été déterminée au niveau du laboratoire des biotechnologies sur le spectrophotomètre UV type SCHIMADZU, UV-VIS mini 1240CE. Le spectre obtenu sur un balayage de toute la gamme de longueur d'onde de 190 à 800 nm donne une courbe dont on remarque deux pics caractéristiques l'un à 254 nm et l'autre à 293 nm, seulement l'absorbance est maximale à 293nm. Ce qui justifie notre choix.

❖ Détermination de la courbe d'étalonnage :

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

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

L'allure de la courbe obtenue $ABS = f(c)$ est une droite représentée par la figure n°IV.2. Par le biais de cette courbe d'étalonnage, on arrive à déterminer les concentrations inconnues.

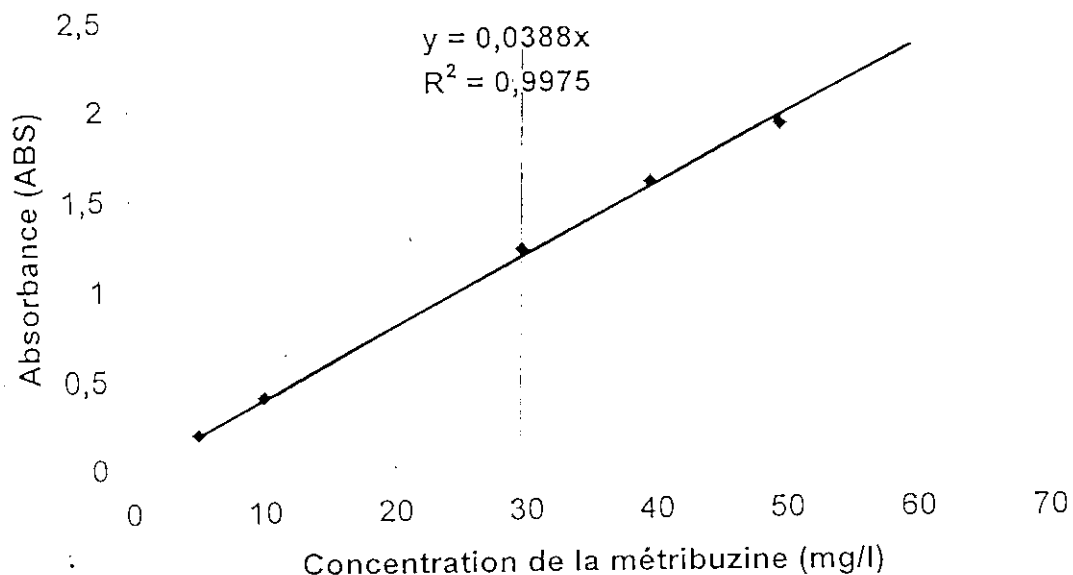


Figure n°IV.2 : Courbe d'étalonnage lors du dosage de la métribuzine par spectrophotomètre.

IV.6 Essai d'adsorption du pesticide sur le charbon actif en grain :

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de l'adsorption du pesticide sur le charbon actif en grain. Pour cela, une série d'expériences a été élaborée en batch à température ambiante. Elle a consisté à une mise en contact d'un volume de 500ml d'une solution de métribuzine à différentes concentrations allant de 50 à 450 mg/l avec 1g de charbon actif en grain. Le pH de la solution est de 7.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure n°IV.3 indiquant les cinétiques d'adsorption.

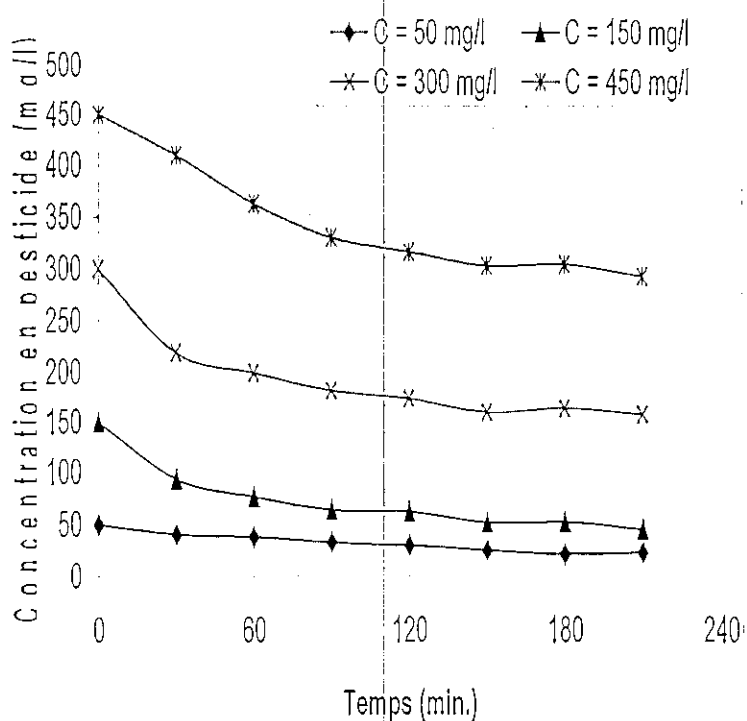


Figure n°IV.3 : Cinétiques d'adsorption de la métribuzine sur le charbon actif en grain.

D'après la figure n°IV.3, nous constatons une diminution rapide de la concentration en pesticides. Celle-ci est attribuée à une adsorption du pesticide sur le charbon jusqu'à l'obtention d'un palier indiquant l'état d'équilibre.

A partir des résultats obtenus, nous avons calculé la quantité de pesticide adsorbée par unité de masse de charbon (q). Les résultats obtenus sont reportés sur la figure n°IV.4.

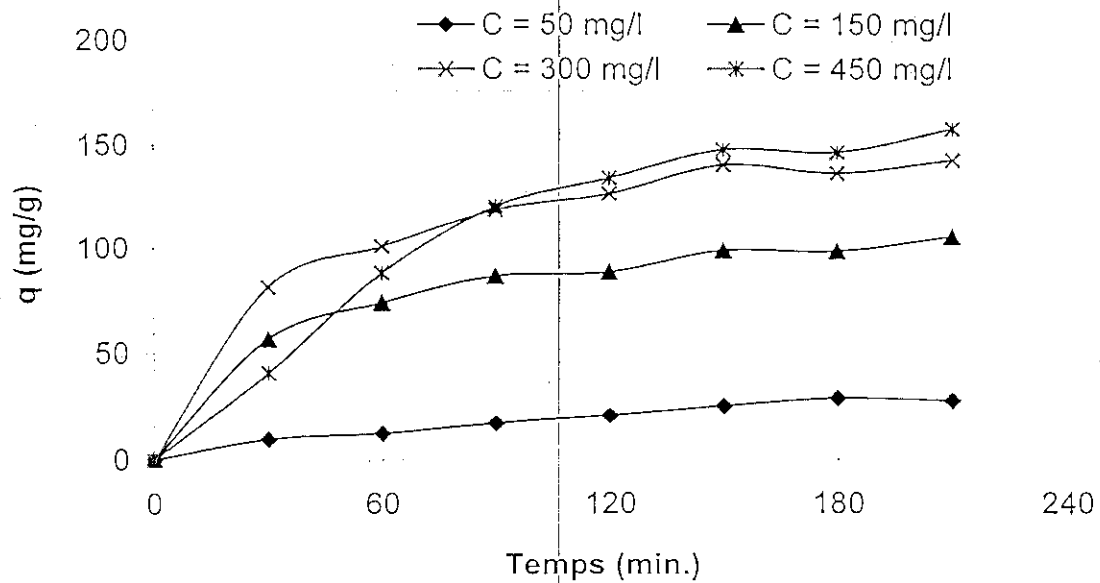


Figure n°IV.4 : Evolution de la quantité de pesticide adsorbée par unité de CAG en fonction du temps, [masse du CAG=1g]

En tenant compte de la concentration d'équilibre, nous avons tracé l'isotherme d'adsorption, celle-ci est représentée sur la figure n°IV.5

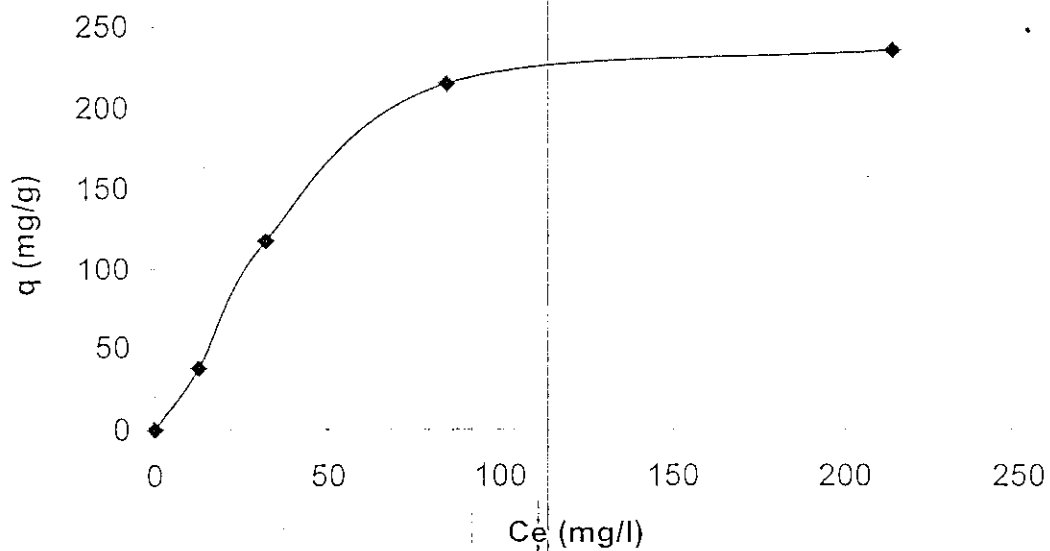


Figure n°IV.5 : isotherme d'adsorption de la métribuzine [masse du CAG=1g, $C_0=50, 150, 300$ et 450 mg/l]

D'après cette figure, nous constatons que l'isotherme obtenue est de type I, décrivant ainsi l'isotherme d'adsorption de Langmuir caractérisant l'adsorption de la métribuzine sur le charbon actif en grain par formation d'une couche monomoléculaire.

L'adsorption en monocouche peut être représentée par l'équation de Langmuir :

$$q = q_m \frac{bc_e}{1 + bc_e} \quad (1)$$

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

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

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

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

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (q_m) et la constante de Langmuir $K_D = \frac{1}{b}$

$$\frac{c_e}{q} = \frac{K_D}{q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad (2)$$

La figure n°IV.6 représente cette linéarisation.

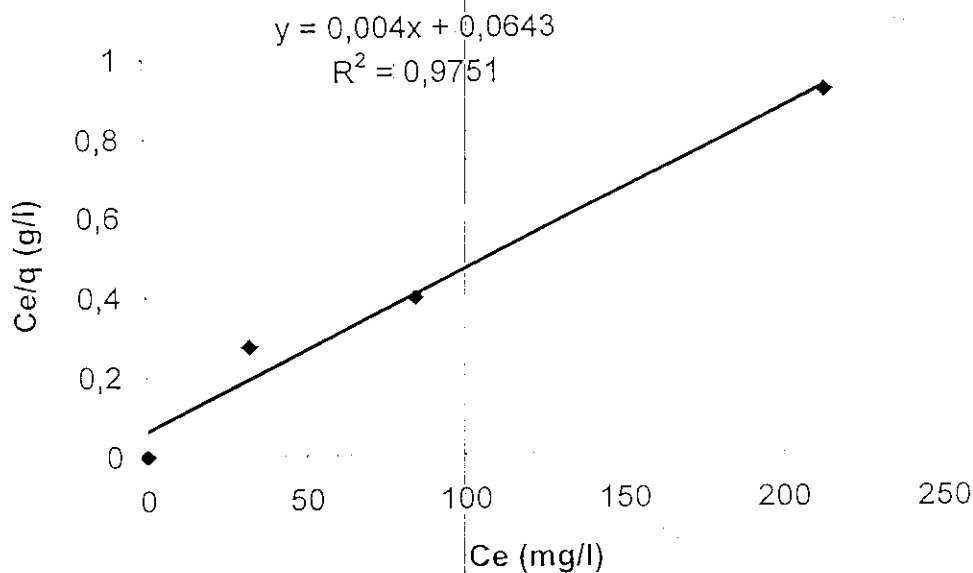


Figure n°IV.6 : Transformée linéaire de Langmuir pour l'adsorption de la métribuzine sur charbon actif en grain.

A partir de cette courbe nous pouvons déterminer la capacité d'adsorption ultime de la métribuzine ainsi que la constante de Langmuir. Donc l'isotherme d'adsorption de la métribuzine sur charbon actif en grain s'écrit de la forme :

$$q = \frac{15.55x c_e}{1 + 0.062x c_e}$$

Avec une capacité d'adsorption de l'ordre de 250 mg/ g de charbon actif et une constante d'une valeur de 0,062.

**Chapitre V : Optimisation des
paramètres de l'adsorption et de
l'électrosorption du pesticide sur un lit
de charbon actif en grain**

V. Optimisation des paramètres de l'adsorption et de l'électrosorption du pesticide sur CAG :

V.I Influence du potentiel électrochimique sur l'adsorption de la métribuzine sur CAG:

Afin de pouvoir étudier l'influence du potentiel électrochimique sur la capacité d'adsorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain, nous avons adopté les conditions opératoires suivantes :

- Débit d'alimentation : 10ml/min
- Concentration initiale en pesticide : 200 mg/l
- Hauteur du lit : 5 cm
- Masse du charbon actif : 5g
- Potentiel électrochimique : variable de -400 à 400 mV/Ecs.

L'étude a été réalisée en maintenant constants tous les paramètres (le débit d'alimentation, la teneur initiale de la charge polluante, la hauteur du lit ainsi que la masse du charbon actif utilisé). Pour chaque expérience d'électrosorption, on applique la valeur du potentiel électrochimique à l'aide d'un potentiostat (figure n°IV.1 (b)).

Le domaine de variation du potentiel électrochimique est de -400 à $+400$ mV/Ecs. Ces valeurs ont été choisies de manière à ne pas conduire à l'électrolyse de l'eau car aux potentiels anodiques et cathodiques élevés, l'oxydation et la réduction de l'eau peut avoir lieu [62, 64].

Afin de démontrer l'influence du potentiel électrochimique sur l'adsorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain, nous avons procédé aussi à des essais d'adsorption sur colonne neutre –ie- sans présence d'électrodes. Pour chaque expérience, nous avons suivi l'évolution de la concentration instantanée du pesticide à la sortie de la colonne toutes les 30 min, et cela pour chaque valeur de potentiel appliqué. L'échantillon recueilli est de suite analysé au spectrophotomètre UV.

Les résultats obtenus nous ont permis de tracer l'évolution de la concentration de sortie du pesticide en fonction du temps. Les courbes sont représentées sur la figure n°V.1:

En analysant cette figure, on retrouve les courbes en S caractéristiques de l'adsorption sur colonne. En réalité, nous obtenons des courbes en S tronquées, le palier de gauche se trouvant supprimé. Cela est dû simplement au fait que nous travaillons à forte charge. Nous rappelons que dans notre travail on s'est intéressé préférentiellement aux eaux fortement chargées en pesticides issues des rejets des ateliers.

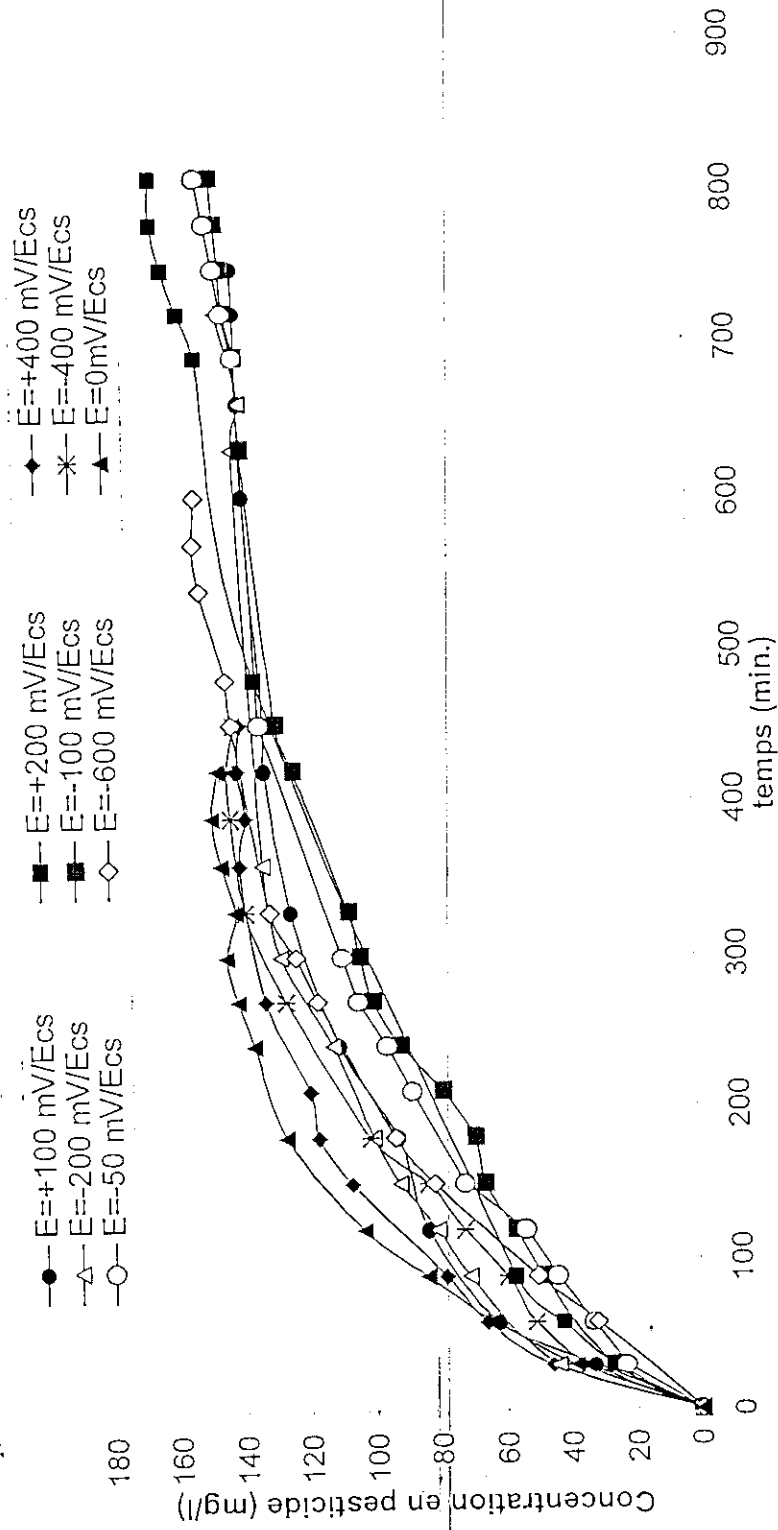


Figure n°V.1 : Evolution de la concentration de sortie du pesticide en fonction du potentiel électrochimique appliqué
 $C_0 = 200 \text{ mg/l}$, $m = 5 \text{ g}$, $H = 5 \text{ cm}$, $D = 10 \text{ ml/min}$.

La courbe de percée décrit trois zones lors de l'adsorption de la métribuzine sur un lit de CAG :

- La première zone, c'est la zone où le charbon actif est en équilibre avec la solution de pesticide de concentration C_0 maintenue constante durant toute l'expérimentation. La concentration de sortie est faible et inférieure à 40mg/l. Cette zone n'est pas très apparente sur la figure car le phénomène d'adsorption est très rapide
- La deuxième zone, c'est la zone de transfert de matière (ZTM) dans laquelle se déroule le processus de fixation de la molécule de la métribuzine. La concentration de sortie augmente à partir de la concentration de percée C_p jusqu'à atteindre la concentration de saturation C_s .
- La troisième zone c'est la zone où l'adsorption n'a pas eu lieu à cause de la saturation du charbon actif en grain.

De ces premiers résultats, nous constatons l'effet du potentiel électrochimique et son aptitude à augmenter efficacement l'adsorption de la métribuzine sur le CAG pour une plage de valeurs bien définie.

Donc, afin de pouvoir choisir le meilleur potentiel, on doit calculer les gains apportés par ce potentiel par rapport à la même référence. De plus, afin de déterminer l'influence du potentiel électrochimique sur la dynamique d'adsorption, nous devons déterminer certaines caractéristiques du lit qui sont : la capacité fractionnaire du lit, les temps de percée et de saturation, les volumes traités au temps de percée et de saturation, la vitesse de déplacement de la ZTM et la capacité d'adsorption au temps de percée et de saturation. Afin de pouvoir choisir le domaine de travail souhaitable, les gains d'amélioration ont été calculés.

Dans ce qui suit, nous allons tout d'abord définir les temps de percée et de saturation, ensuite nous calculerons les volumes correspondants à ces derniers. Les temps de percée et de saturation sont définis comme étant les temps au bout desquels la concentration de sortie du pesticide atteint 40 et 150 mg/l respectivement.

Le calcul du volume de percée et de saturation correspondant aux temps cités précédemment se fait à partir de la formule suivante :

$$V_p = Q t_p$$

$$V_s = Q t_s \quad \text{Avec } Q : \text{Débit (ml/min.)}$$

Sur les graphes n°V.2 et V.3, nous avons représenté l'évolution des volumes de percée et de saturation en fonction du potentiel électrochimique appliqué.

On remarque la nette variation des volumes de percée et de saturation pour chacun des potentiels étudiés. Ceci est dû à l'adsorption du pesticide sur le charbon actif. Si nous prenons comme référence le potentiel $E = 0$ mV/Ecs (adsorption classique), nous remarquons bien des variations de courbes à gauche et à droite de cette référence. Pour une concentration de sortie de 40 mg/l, par exemple, les temps de percée diffèrent d'un potentiel à un autre.

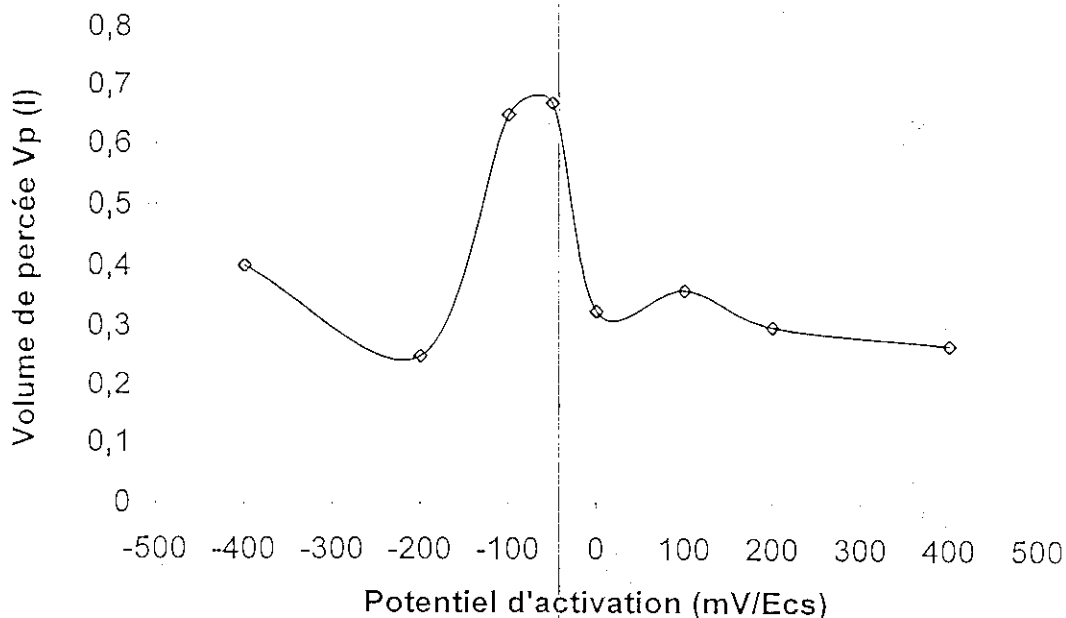


Figure n°V.2 : Evolution du volume traité en temps de percée en fonction du potentiel appliqué

D'après cette figure, nous remarquons que le volume de percée est du même ordre de grandeur par rapport à une colonne classique pour des potentiels électrochimiques allant de - 400 à - 200 mV/Ecs et de +100 à +400 mV/Ecs.

Au vu de ces résultats, nous constatons la présence d'un domaine de potentiel électrochimique optimal pour lequel la quantité de métribuzine adsorbée est maximale. Pour une plage de valeurs de potentiels électrochimiques appliqués allant de - 100 à +50 mV/Ecs, nous obtenons un accroissement des performances de la capacité d'adsorption.

Pour des potentiels anodiques et cathodiques extrêmement élevés, nous remarquons un phénomène d'électrolyse qui limite notre champ d'action.

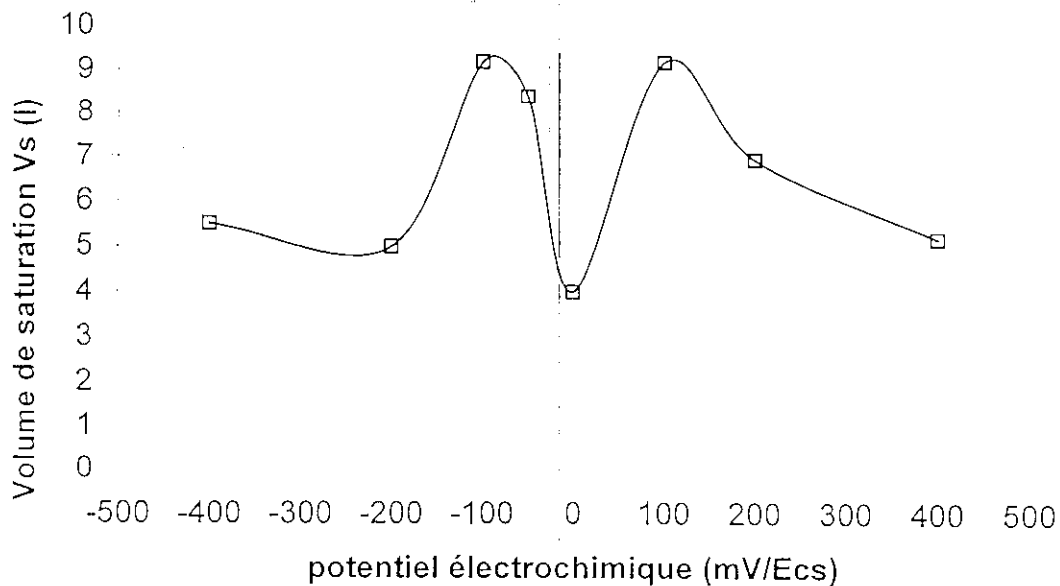


Figure n°V.3 : Evolution du volume traité en temps de saturation en fonction du potentiel appliqué

Nous constatons que le volume de saturation augmente pour des potentiels électrochimiques se trouvant dans le domaine -100 à +100 mV/Ecs. De même, il est constaté que pour les valeurs se trouvant hors de ce domaine de potentiel (aussi bien positives que négatives) que le volume de saturation est du même ordre de grandeur ou légèrement supérieur à celui obtenu pour une adsorption classique. Ce résultat confirme que le champ électrique accroît la capacité d'adsorption du CAG. En effet l'application du champ électrique permet le déplacement des particules de pesticide, ces dernières pénètrent dans les macro et micro-pores du charbon et par conséquent, elles entraînent une augmentation de la capacité d'adsorption, ce qui conduit à une augmentation du volume de saturation.

Cependant, ce paramètre n'a pas d'intérêt pratique en industrie car pour des raisons économiques évidentes, on n'arrive jamais au volume V_s , mais dans notre cas sa détermination est nécessaire pour caractériser notre lit d'adsorption.

1. La capacité fractionnaire du lit :

Elle mesure l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Elle est définie comme étant la quantité d'adsorbât éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination de l'adsorbant à l'intérieure de la zone de transfert de matière. En utilisant l'équation du tableau n°III.2, nous pouvons déterminer la capacité fractionnaire de notre lit. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante n°V.4.

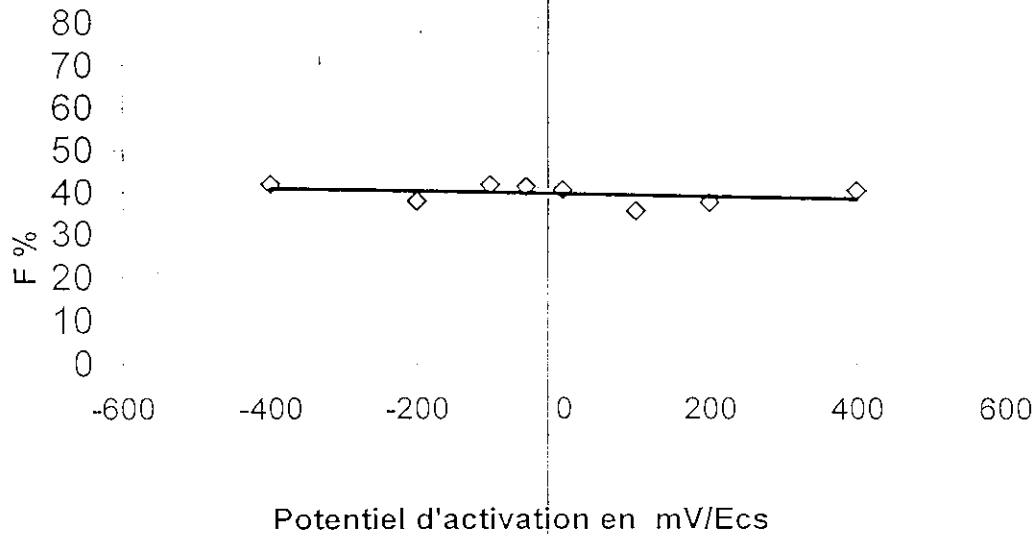


Figure n°V.4 : Evolution de la capacité fractionnaire du lit en fonction du potentiel appliqué.

D'après la figure n°V.4, nous constatons que la variation du champ électrique n'influe guère sur l'amélioration de la capacité fractionnaire qui est de l'ordre de 40%.

2. La vitesse de déplacement de la ZTM (U_z) :

La vitesse de déplacement de la ZTM est une caractéristique des plus importantes en matière d'adsorption car elle détermine le temps de fonctionnement du lit. A partir du tableau n°III.2, nous pouvons déduire sa valeur, et les résultats obtenus sont représentés sur la figure n°V.5 :

Nous remarquons que quelque soit la valeur du potentiel électrochimique appliqué, la vitesse U_z est plus faible comparée à celle obtenue par adsorption classique. Ce qui indique une utilisation plus longue de la colonne. Les plus faibles vitesses sont obtenues pour des valeurs de potentiels électrochimiques de -100 à 50 mV/Ecs. Nous confirmons aussi que l'optimum de fonctionnement de l'électrosorption est situé dans cette région de potentiel électrochimique.

Ces faibles valeurs augmentent le temps de fonctionnement du lit car plus la vitesse est faible mieux sera l'adsorption. Le minimum que peut atteindre U_z est pour $E = -50$ mV/Ecs.

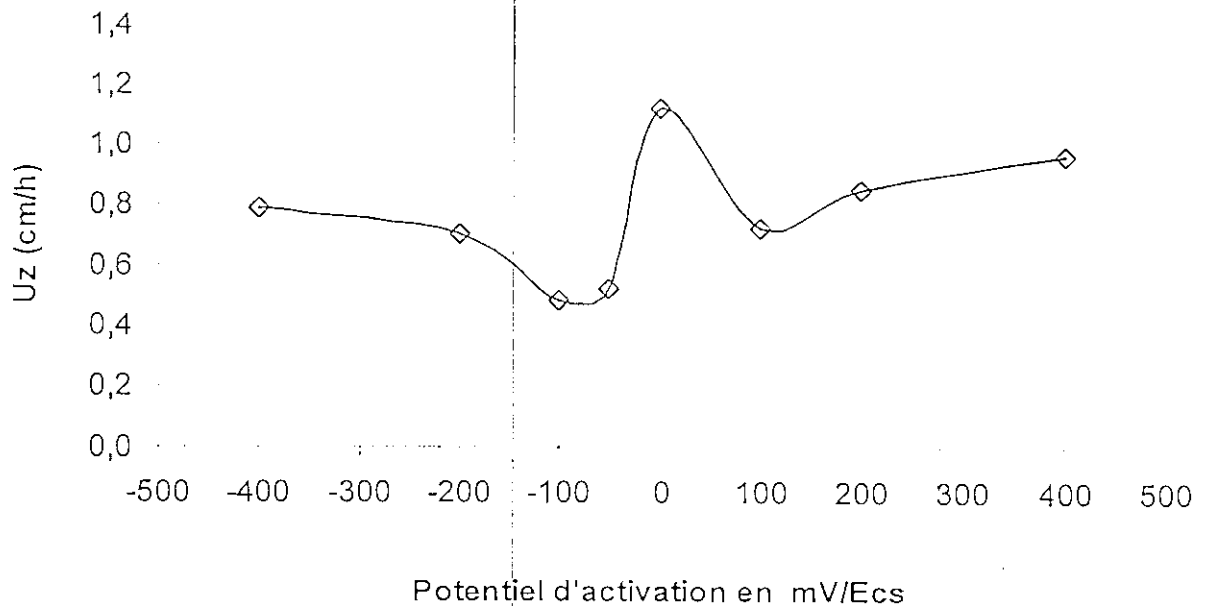


Figure n°V.5 : Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction du potentiel appliqué

3. La capacité d'adsorption au temps de percée X_p :

Elle représente la quantité de pesticide éliminée au point de percée par gramme de charbon actif, nous la déterminons à partir de la relation suivante :

$$X_p = \frac{\int_0^{t_p} (C_0 - C_t) dv}{m} = \frac{QC_0 t_p - Q \int_0^{t_p} C_t dt}{m} \quad (\text{mg de pesticides/g de CAG})$$

avec :

Q : Débit volumique, dans notre cas $Q = 10 \text{ ml/min}$.

C_0 : Concentration initiale en pesticide qui est de 200 mg/l .

C_t : Concentration instantanée en pesticide (mg/l).

m : masse du charbon actif qui est de 5 g correspondant à une hauteur de lit de 5 cm .

t_p : temps de percée correspondant à 40 mg/l .

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure n°V.6

4. La capacité d'adsorption au temps de saturation X_s :

C'est la quantité de pesticide éliminée par gramme de charbon actif. Nous la déterminons graphiquement à partir de la relation suivante :

$$X_s = \frac{\int_0^{V_s} (C_0 - C_t) dV}{m} = \frac{QC_0 t_s - Q \int_0^{t_s} C_t dt}{m} \quad (\text{mg de pesticides/g de CAG})$$

avec :

Q : Débit volumique = 10 ml/min.

C₀ : Concentration initiale en pesticide qui est de 200mg/l.

C_t : Concentration instantanée en pesticide (mg/l).

m : masse du charbon actif qui est de 5 g correspondant à une hauteur de lit de 5cm.

t_p : temps de percée correspondant à 150mg/l.

La figure n°V.6 regroupe les résultats obtenus.

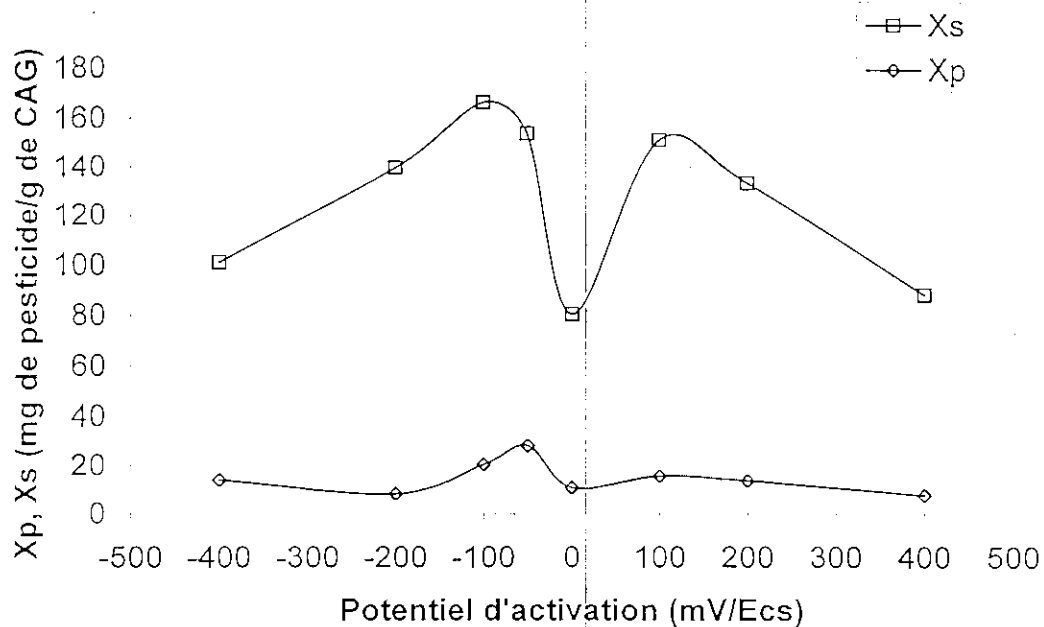


Figure n°V.6 : Evolution de la capacité d'adsorption X_p et X_s en fonction du potentiel appliqué

La figure n°V.6 nous révèle que les capacités d'adsorption X_p et X_s ont les mêmes allures que V_p et V_s respectivement. Ces courbes ont une forme parabolique présentant un maximum dans la gamme de potentiel électrochimique de -100 à -50 mV/Ecs.

Il est intéressant de noter que pour aussi bien X_p que X_s, que le potentiel électrochimique ne permet pas d'avoir des zones d'électrodésorption intéressants obtenus pour d'autres couples adsorbant-adsorbant par la technique d'électrosorption.

Il ressort de ces résultats que c'est la zone comprise entre -100 et -50 mV/Ecs qui est efficace à l'électrosorption de la métribuzine sur charbon actif en grain et le potentiel où l'adsorption du pesticide en présence d'un champ électrique est

maximale à une valeur de -50mV/Ecs avec une capacité d'adsorption correspondant $X_p=27\text{mg}$ de pesticide/g de CAG.

En ce qui concerne la variation de la capacité d'adsorption au temps de saturation en fonction du potentiel électrochimique, elle est identique à celle obtenue pour la capacité au temps de percée. Le maximum que peut atteindre cette capacité est de l'ordre de 153,6 mg de pesticide/g de charbon actif et ce pour un potentiel égale à -50mV/Ecs, hors de cette zone, X_s diminue.

Des résultats indiquants une augmentation des capacités des adsorbants par électrosorption ont été déjà mentionnés dans la littérature.

Hazourli *et al* [62] ont étudié l'adsorption et l'électrosorption du chloroforme sur CAG, ils ont constaté que l'application d'un potentiel électrochimique négatif augmenterait l'adsorption du chloroforme tandis qu'un potentiel positif annulerait partiellement ou totalement cet effet.

Lounici *et al* [64] ont indiqué quant à eux, lors de l'étude de l'adsorption et de l'électrosorption des ions fluorures sur l'alumine activée, que pour avoir un gain de rendement d'élimination de l'ordre de 60%, il suffit de travailler en présence d'un potentiel électrochimique voisin de +100 mV/Ecs.

Afin de confirmer l'amélioration des performances du lit d'adsorbant qui augmente de 10,8 mg de pesticide/g de CAG pour l'adsorption classique à 27mg de pesticide/g de CAG à $E=-50\text{mV/Ecs}$, il nous a paru intéressant de calculer les gains apportés par ces potentiels par rapport à la référence et de pouvoir ainsi choisir le meilleur potentiel appliqué pour l'élimination de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain.

5. Le gain d'amélioration :

Cette caractéristique nous permet de déduire le meilleur potentiel électrochimique correspondant à une meilleure adsorption. Il est calculé à partir de la relation suivante et le résultat obtenu est porté sur la figure n°V.7 :

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

X_{P1} : capacité d'adsorption d'un potentiel électrochimique X

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

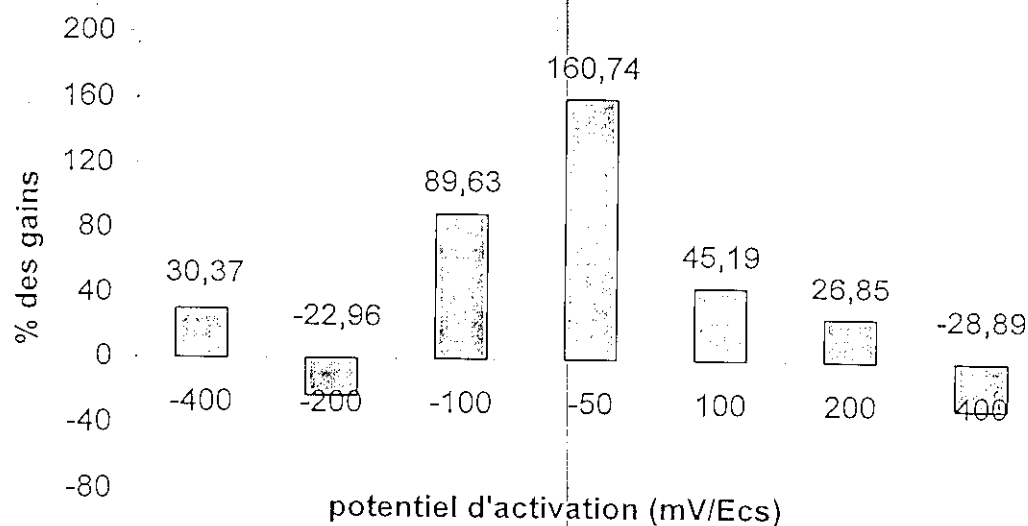


Figure n°V.7 : Evolution du gain d'amélioration en fonction du potentiel appliqué.

Il ressort de nos résultats, présentés sur la figure n°V.7, qu'un gain intéressant est obtenu dans la zone -100 à -50mV/Ecs et plus particulièrement pour ce dernier potentiel avec un gain de 160%. Ce résultat confirme nos différentes hypothèses et nous permet de retenir le potentiel électrochimique $E=-50\text{mV/Ecs}$ comme potentiel optimal lors de l'électrosorption. Ceci nous permet d'adopter cette valeur et d'entreprendre l'étude de l'influence des paramètres du débit d'alimentation et de la concentration initiale en pesticide pour la suite de nos manipulations d'adsorption et d'électrosorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain.

V.2 Influence du débit volumique sur l'adsorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain en présence du potentiel électrochimique :

Selon la littérature, les domaines des débits volumiques, ont été trouvés variables d'un auteur à un autre [63, 64], c'est pour cette raison que nous avons jugé utile d'étudier ce paramètre sur ce procédé novateur.

L'étude de l'adsorption de la métribuzine sur un lit de CAG en présence d'un potentiel électrochimique de -50 mV/Ecs , a été réalisée à différentes valeurs de débits allant de 10 à 30 ml/min. Les autres paramètres relatifs à la hauteur du lit et à la concentration initiale de la métribuzine, ainsi que la masse du charbon actif ont été maintenus constants.

Les manipulations concernant l'adsorption du pesticide sur un lit de CAG sans application du champ électrique, se font dans les mêmes conditions citées ci-dessus au niveau de la cellule d'adsorption de référence. Les résultats obtenus sont portés sur la figure V.8.

De même, nous avons porté les valeurs de la concentration de sortie en métribuzine lors de l'étude de l'influence du débit d'alimentation sur les performances de la colonne d'électrosorption sont présentés sur la figure n°V.9.

En renouvelant les essais pour couvrir tout le domaine du débit, nous obtenons des courbes en S tronquées, mais comme nous l'avons précisé précédemment, notre but est d'étudier le comportement de l'électrosorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain.

Pour exploiter ces résultats expérimentaux, nous avons déterminé pour chacun des débits d'alimentation les différents paramètres caractéristiques d'une colonne d'adsorption et d'électrosorption tels V_p , V_s , etc...

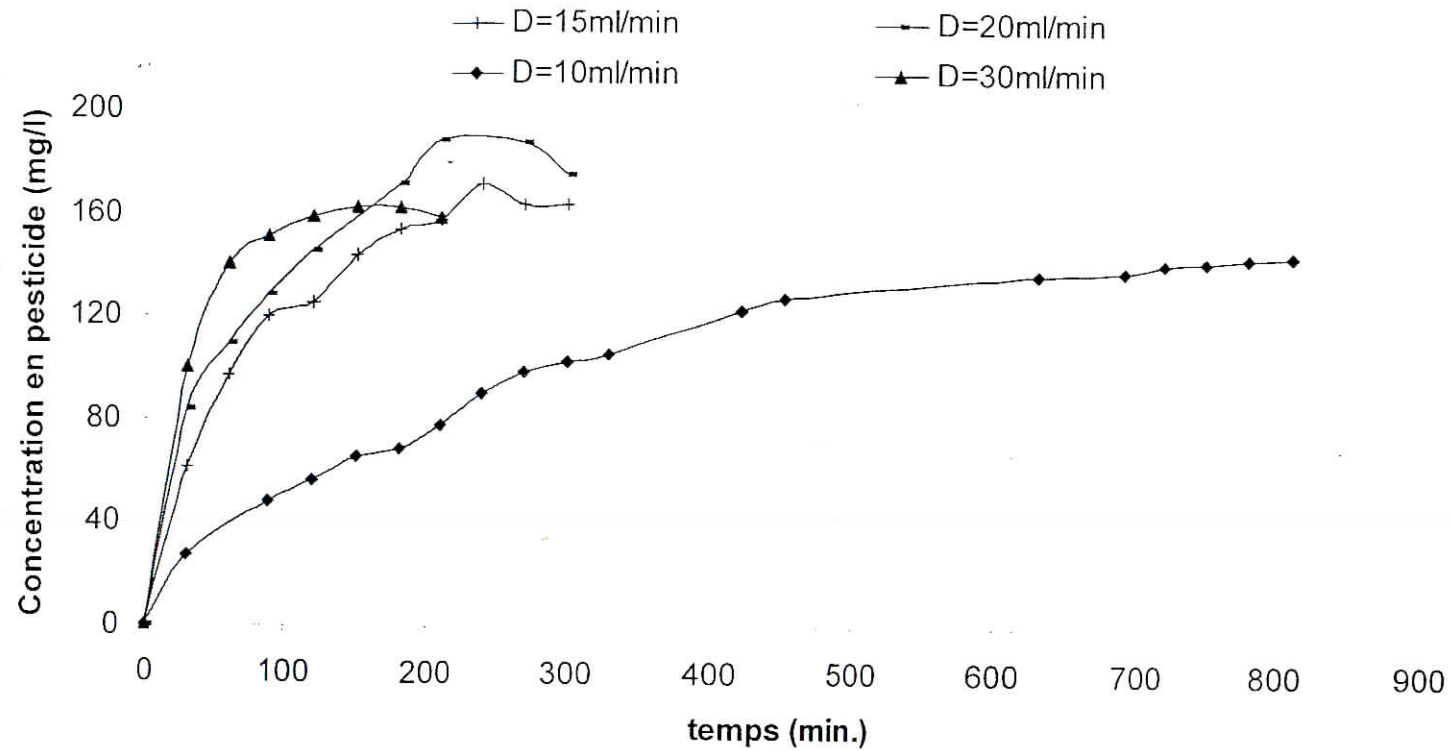


Figure n°V.8 : Evolution de la concentration de sortie de la métribuzine en fonction du débit dans le cas de la sorption $C_0 = 200$ mg/l, $m = 5$ g, $H = 5$ cm.

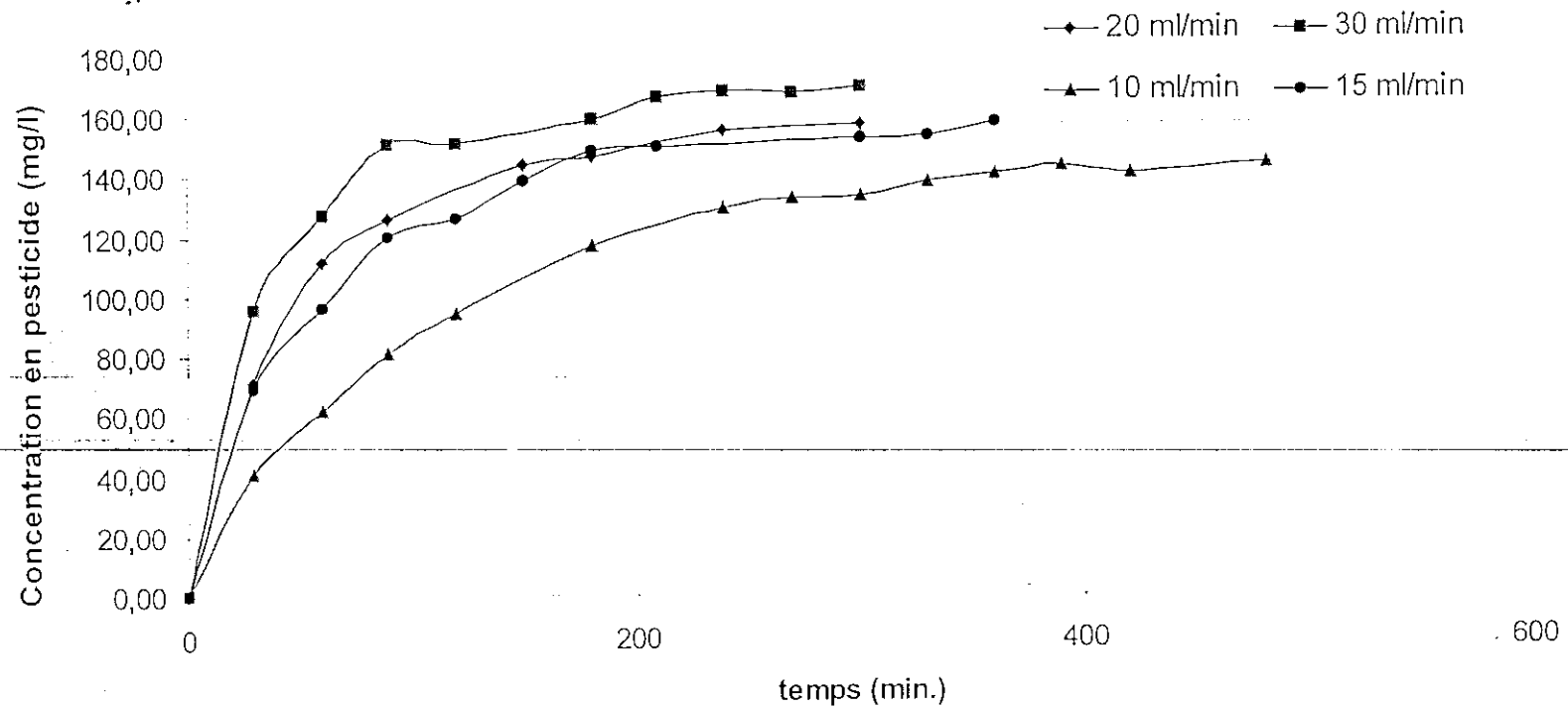


Figure n°V.9 : Evolution de la concentration de sortie du pesticide en fonction du débit dans le cas de l'électrosorption $C_0 = 200 \text{ mg/l}$, $m = 5 \text{ g}$, $H = 5 \text{ cm}$, $E = -50 \text{ mV/Ecs}$.

1. Les volumes traités aux temps de percée :

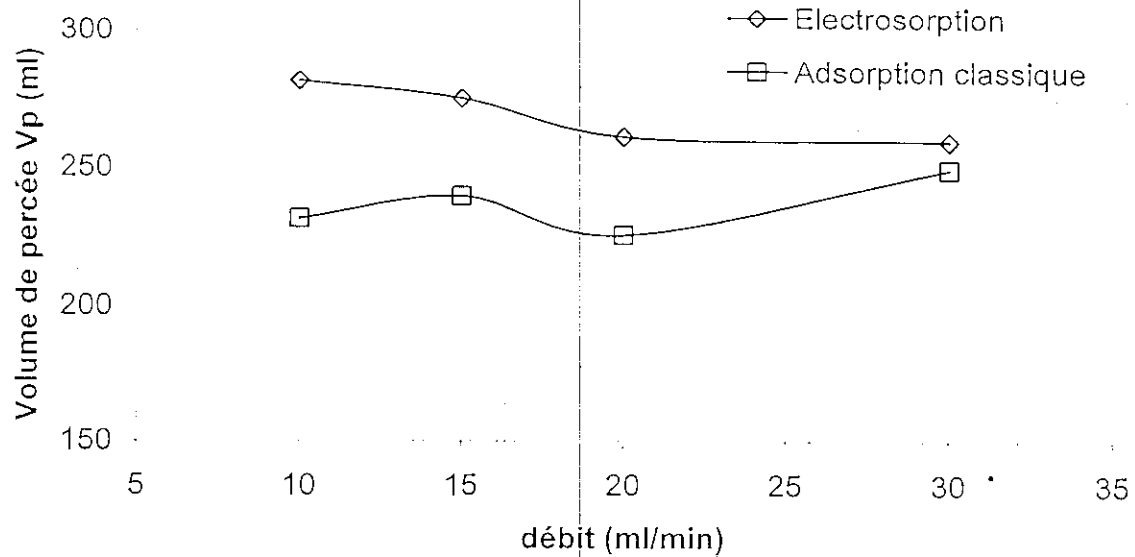


Figure n°V.10 : Evolution du volume de percée en fonction du débit.

En appliquant un potentiel électrochimique de -50 mV/Ecs à la cellule d'adsorption de la métribuzine sur charbon actif en grain, nous remarquons d'après la figure n°V.10 que les valeurs de volume de percée V_p obtenues lors de l'électrosorption de la métribuzine sur CAG sont toujours supérieures à celles des valeurs V_p pour l'adsorption classique et ce quelque soit le débit.

Pour des débits supérieurs à 10 ml/min, nous constatons que le volume de percée est pratiquement indépendant du débit. Ce résultat signifie que la cinétique d'adsorption est lente et nécessite un temps de séjour du pesticide assez long, ce qui explique les résultats intéressants aux faibles débits.

2. Les volumes de saturation :

De prime abord, pour saturer un lit de charbon actif par la métribuzine, nous constatons que la cellule d'électrosorption utilise une quantité importante d'eau d'effluent.

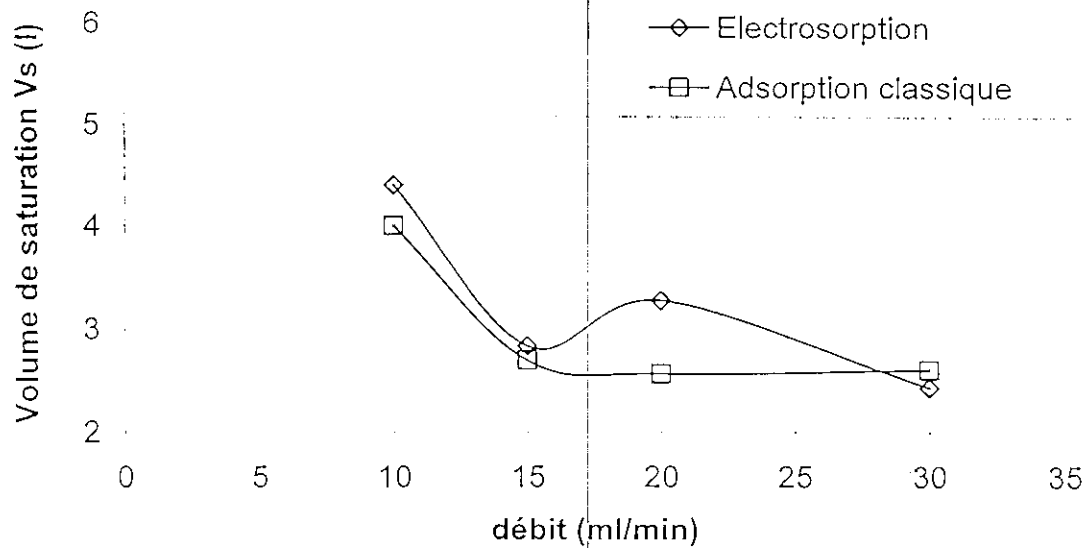


Figure n°V.11 : Evolution du volume de saturation en fonction du débit.

Sur la figure n°V.11 représentant l'influence du débit volumique de l'effluent sur le volume de saturation, nous remarquons bien que ce dernier diminue de 4.89 litres obtenus pour les faibles débits à 2.84 litres pour des débits supérieurs à $D=15$ ml/min et cela aussi bien en électrosorption qu'en opérant en adsorption classique. Aux débits plus importants, le volume de saturation est pratiquement indépendant du débit et cela pour les deux méthodes utilisées. (Électrosorption et adsorption classique).

Aussi la cellule d'électrosorption utilise environ la même quantité d'eau d'effluent que celle qui utilise la colonne d'adsorption classique,

3. La capacité fractionnaire du lit :

La capacité fractionnaire telle que nous la montre la figure n°V.12 diminue légèrement avec le débit, cela s'explique par le fait que d'augmenter le débit, induit une réduction du temps de séjour d'où une probabilité plus faible d'un contact entre la molécule de pesticide et celle du CAG.

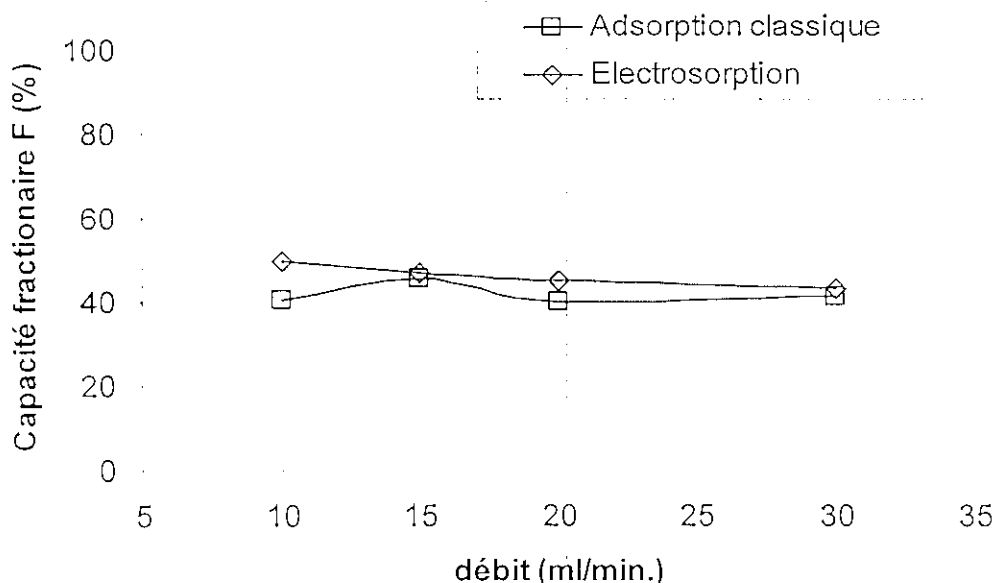


Figure n°V.12 : Evolution de la capacité fractionnaire du lit en fonction du débit.

Cette même figure représentant l'influence du débit volumique de l'effluent sur la capacité d'adsorption, nous révèle qu'aux faibles débits la capacité fractionnaire du lit est relevée et est de l'ordre de 50%. Alors qu'aux grands débits, elle diminue jusqu'à 43%.

Sur la colonne de référence, l'adsorption de la métribuzine sur CAG à différents débits, présente comme nous l'indique la figure n°V.12 une capacité fractionnaire de l'ordre de 42%. L'utilisation de la cellule d'électrosorption pour une meilleure capacité fractionnaire est envisagée à faibles débits, car à des débits importants, la capacité fractionnaire pour les deux cas est pratiquement du même ordre de grandeur.

4. La vitesse de déplacement de la ZTM (U_z) :

Nous remarquons sur la figure n°V.13 représentant l'influence du débit volumique sur la vitesse de déplacement de la ZTM (U_z) que cette dernière, dans le cas de l'électrosorption, augmente de 0,75 à 1,51 cm/h avec l'augmentation du débit de 10 à 30ml/min et ce à cause de l'augmentation de la quantité de pesticides adsorbés à l'intérieur de la ZTM. Ceci est

En adsorption classique, cette vitesse est supérieure à celle obtenue en électrosorption et augmente de 1 à 1,56 cm/h pour la même gamme de débit. Aux débits élevés, les deux modes de fonctionnement donnent pratiquement des U_z de même ordre de grandeur.

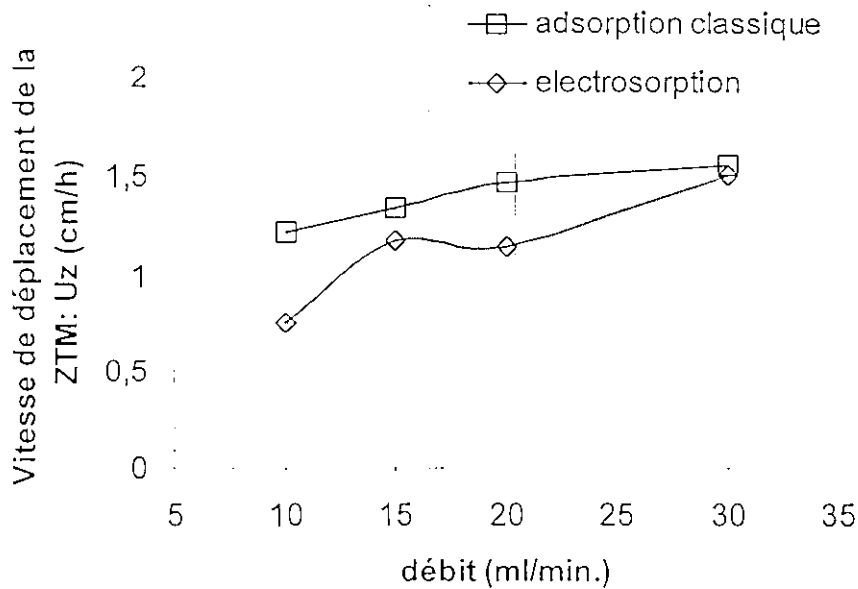


Figure n°V.13 : Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction du débit.

5. La capacité d'adsorption au temps de percée X_p :

En appliquant à la cellule d'adsorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain un potentiel électrochimique de -50mV/Ecs , on observe d'après la figure n°V.14 représentant l'influence du débit volumique de l'effluent sur la capacité d'adsorption au temps de percée X_p que cette dernière diminue au fur et à mesure que le débit augmente. Cependant elle est plus importante aux faibles débits qu'aux grands débits.

Alors qu'en adsorption classique comme le montre la figure n°V.14, la capacité d'adsorption au temps de percée est constante et est de l'ordre de $11\text{ mg de pesticide /g de CAG}$.

Nous constatons qu'à débit $D=10\text{ml/min}$, et pour une concentration de sortie égale à 150 mg/l de pesticides la capacité d'adsorption au temps de percée X_p est égale à $20,5\text{ mg de pesticide par gramme de CAG}$, ceci est dans le cas de l'électrosorption. En adsorption classique par contre, nous avons pour les mêmes valeurs de débit et de concentration de sortie, X_p est égale à $10,8\text{ mg de pesticide adsorbé par gramme de CAG}$. Nous constatons ainsi que la capacité d'adsorption dépend du débit volumique et est intéressante pour les faibles valeurs.

L'augmentation de la capacité d'adsorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain est observée en présence d'un potentiel électrochimique et surtout elle est optimale dans la zone de faibles débits.

Ce même résultat a été constaté par Lounici *et al* [64] en étudiant l'adsorption et de l'électrosorption des ions fluorures sur l'alumine activée. Ils ont constaté que l'augmentation de la capacité d'adsorption en présence d'un potentiel électrique est observée surtout à de faibles débits volumiques car dans ces conditions, ils supposent qu'il se produit une distribution uniforme du potentiel électrique sur la surface de l'adsorbant.

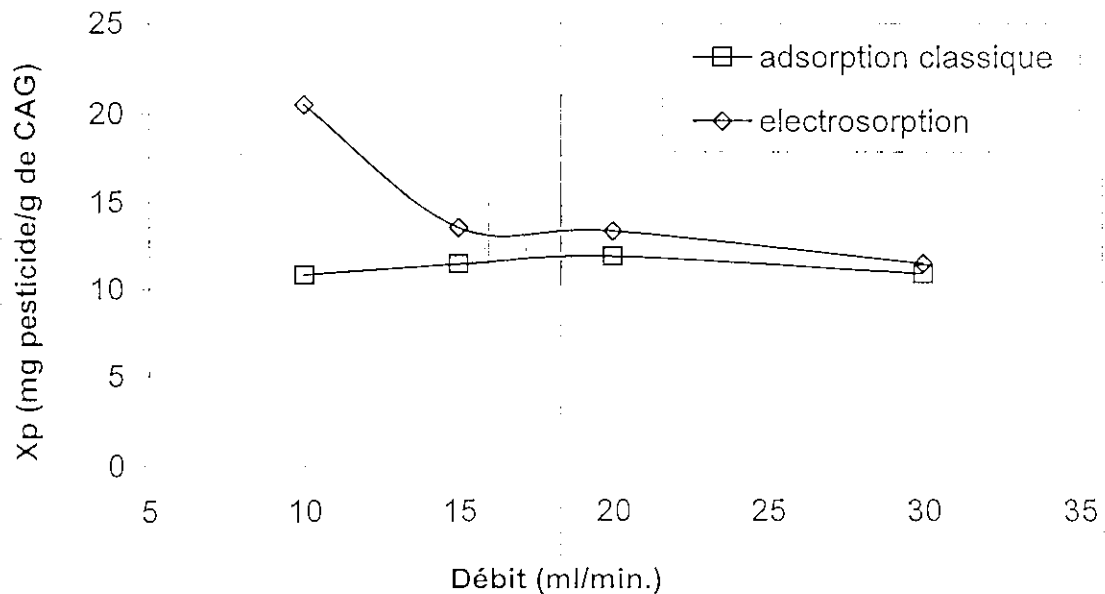


Figure n°V.14 : Evolution de la capacité d'adsorption X_p en fonction du débit

6. La capacité d'adsorption au temps de saturation X_s :

Nous constatons d'après la figure n°V.15 représentant l'influence du débit volumique de l'effluent sur la capacité d'adsorption au temps de saturation que l'application du potentiel électrochimique a un effet certain sur l'adsorption de la métribuzine sur un lit de CAG, ceci se traduit par l'augmentation de la capacité d'adsorption au temps de saturation aux faibles débits de percolation jusqu'à une valeur de 166 mg de pesticide /g de CAG, pour diminuer aux grands débits et se stabiliser par la suite. Nous supposons que ceci est dû probablement aux faibles temps de séjour du pesticide à l'intérieur de la colonne.

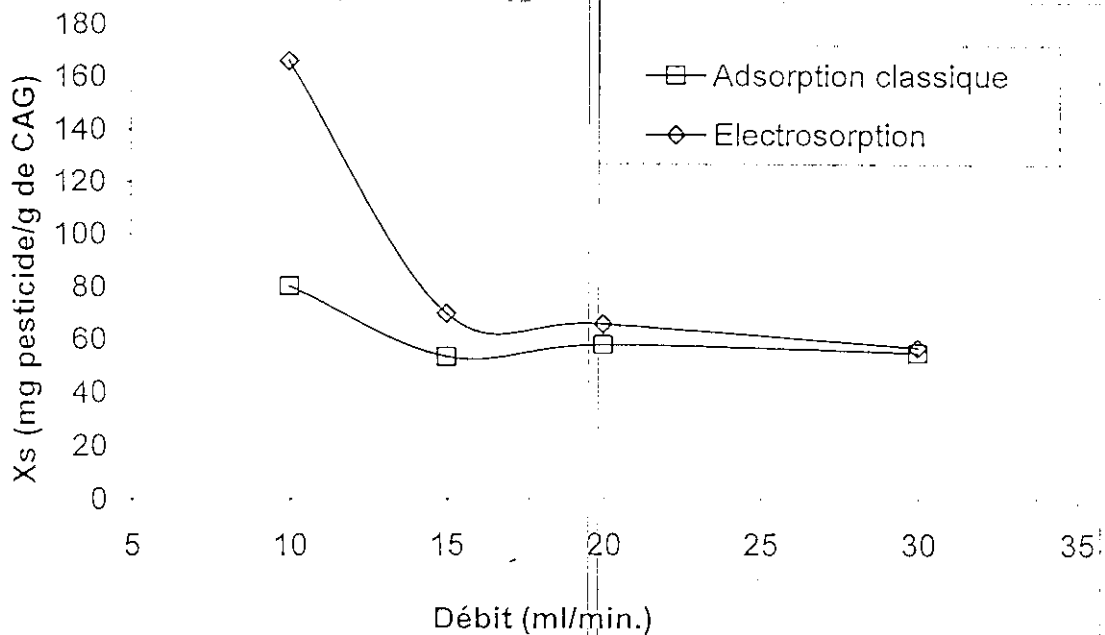


Figure n°V.15: Evolution de la capacité d'adsorption X_s en fonction du débit

Sur la cellule référence, la capacité diminue de 80 à 53 mg de pesticide/g de CAG pour une gamme de débit compris entre 10 et 15 ml/min. Au delà de cette valeur, la capacité d'adsorption au temps de saturation se stabilise. Toutefois, il est intéressant de noter que les valeurs de X_s obtenues en électrosorption sont toujours supérieures à celles de l'adsorption classique et cela pour les faibles valeurs de débits. Cela indique que le phénomène d'électrosorption accroît le nombre de sites actifs permettant ainsi des performances d'adsorption plus intéressantes.

7. Le gain d'amélioration :

Il est calculé afin d'appuyer nos hypothèse concernant le fait qu'il est préférable de travailler aux faibles débits pour obtenir les meilleurs rendement d'adsorption de la métribuzine sur charbon actif en présence d'un potentiel électrochimique et de ce fait choisir le meilleur débit correspondant à la meilleure adsorption.

On le détermine à partir de la relation suivante donnant le gain d'amélioration:

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

X_{P1} : capacité d'adsorption au temps de percée d'un débit X à -50 mV/Ecs.

X_{P0} : capacité d'adsorption au temps de percée d'un débit X à 0 mV/Ecs.

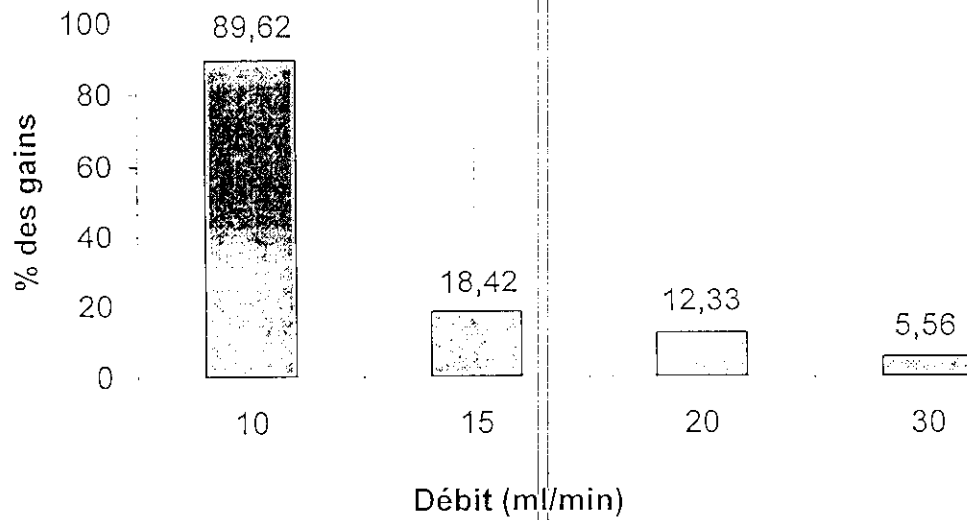


Figure n°V.16 : Evolution du gain d'amélioration en fonction du débit.

Comme nous le remarquons, nous obtenons un bon rendement d'élimination de l'ordre de 90% pour un débit $D=10\text{ml/min}$.

Pour la suite de notre étude, on choisira le débit de 10ml/min comme débit optimal.

V.3- Influence de la concentration initiale en pesticide de l'eau d'alimentation sur l'adsorption de la métribuzine sur CAG en présence d'un potentiel électrochimique :

Dans les eaux potables, la concentration en pesticide rencontrée est de l'ordre du microgramme, cependant il a été relevé des concentrations assez élevées de l'ordre de centaines de milligrammes dans les rejets des eaux usées issues des usines des pesticides. C'est pour cette raison que nos recherches ont été élargies à un domaine de concentrations élevées jusqu'à 400 mg/l en vue d'étudier l'efficacité de notre procédé d'électrosorption aux traitements des eaux plus concentrées et ainsi traiter la pollution en aval.

Des essais ont été réalisés dans ce domaine de concentration, en adsorption classique et en électrosorption afin de mettre en évidence l'effet du potentiel électrochimique.

Comme nous l'avons souligné ultérieurement, pour déterminer l'influence de la concentration initiale en métribuzine sur la sorption et l'électrosorption de cette dernière sur un lit de CAG, nous avons travaillé avec un débit de $D=10\text{ml/min}$, une hauteur de lit de 5cm correspondant à une masse de CAG de 5g et un potentiel électrochimique de $E=-50\text{mV/Ecs}$ pour l'électrosorption. Concernant la teneur initiale en pesticide, nous la faisons varier de 100 à 400 mg/l.

Les résultats obtenus sont représentés sur les graphes des figures n°V.17 et V.18 pour l'adsorption classique et l'électrosorption de la métribuzine sur CAG respectivement.

D'après les résultats présentés, nous remarquons que la teneur du pesticide influe réellement sur l'évolution de la concentration de sortie du pesticide, de plus le temps de percée diminue avec l'augmentation de la concentration.

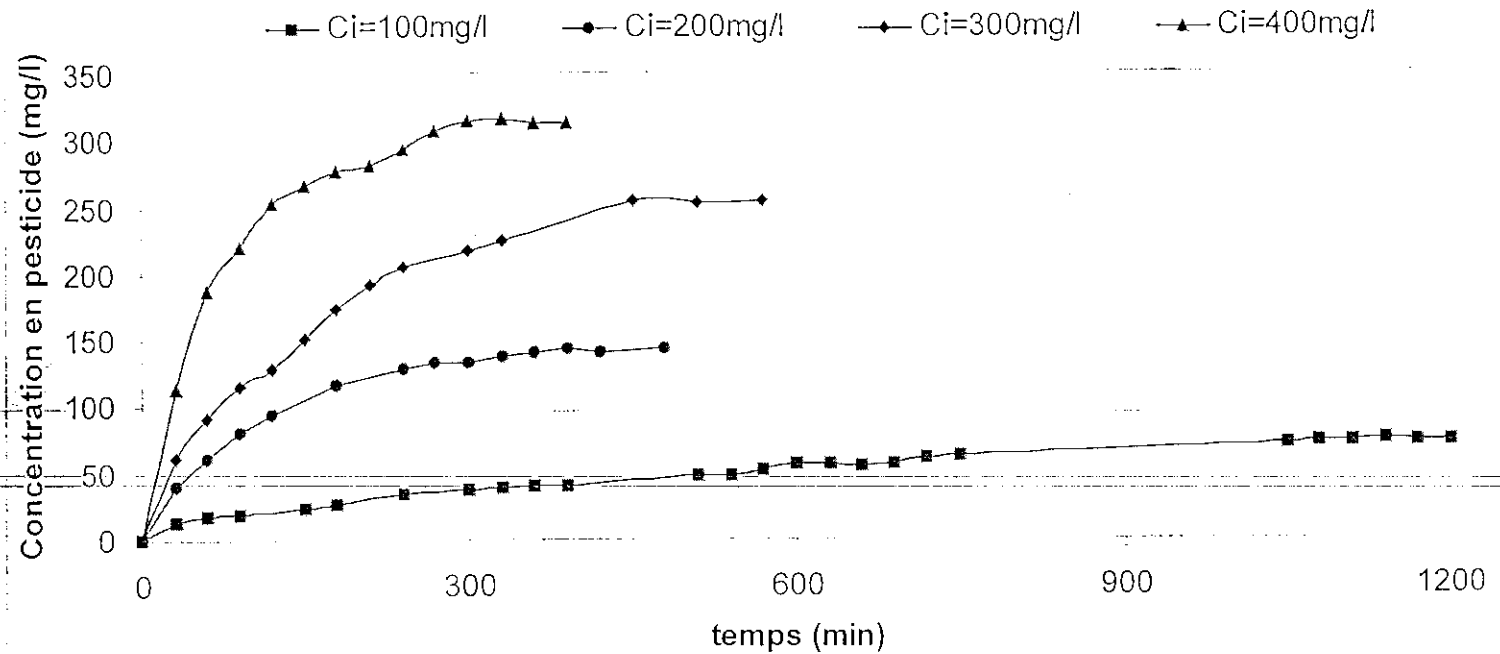


Figure n°V.17 : Evolution de la concentration de sortie du pesticide en fonction de la teneur initiale en pesticide dans le cas de la sorption, $D = 10 \text{ ml/min}$, $m = 5 \text{ g}$, $H = 5 \text{ cm}$.

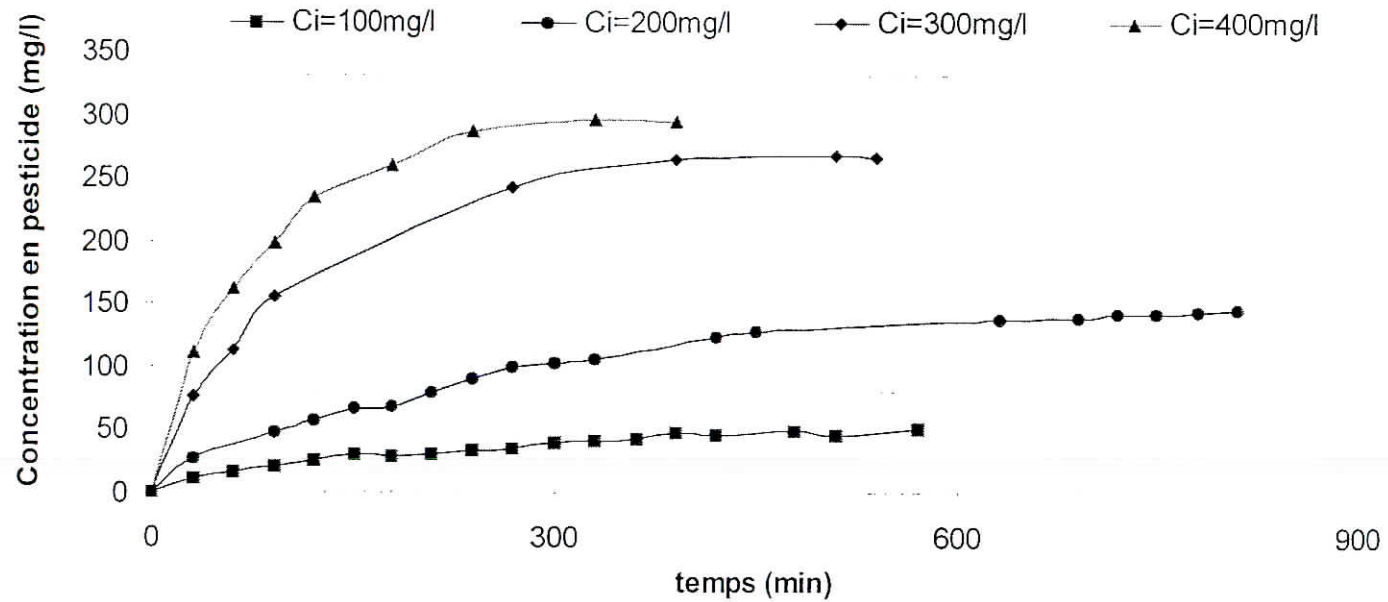


Figure n°V.18 : Evolution de la concentration de sortie du pesticide en fonction de la teneur initiale en pesticide dans le cas de l'électrosorption. $D = 10 \text{ ml/min}$, $m = 5 \text{ g}$, $H = 5 \text{ cm}$, $E = -50 \text{ mV/Ecs}$.

En analysant ces courbes, nous remarquons bien que la teneur initiale en pesticide influe réellement sur l'évolution de la concentration de sortie de ce dernier et ceci se voit en particulier pour les temps de percée, car ils se diffèrent d'une concentration à une autre.

En effet, vu les résultats obtenus, les temps de percée diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en métribuzine, par exemple pour une concentration de sortie de 50 mg/l, nous avons un temps de percée égal à 40 minutes pour une teneur initiale en pesticide de 200 mg/l. Pour une autre teneur initiale de 300 mg/l, et avec la même concentration de sortie, il serait égale à 25 minutes et ainsi de suite pour les autres concentrations étudiées.

De plus, non seulement le temps de percée diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en pesticide mais il diminue encore plus dans le cas où $E = -50\text{mV/Ecs}$. Nous avons constaté qu'en présence d'un potentiel électrochimique, pour une concentration de sortie de 50 mg/l, et une teneur initiale de 200 mg/l, le temps de percée est de 90 minutes alors que pour les mêmes conditions mais $E = 0\text{mV/Ecs}$, t_p serait égale à 40 minutes.

Il est clair, qu'il serait préférable de travailler en électrosorption plutôt qu'en adsorption classique.

Essayons maintenant de voir si ces remarques sont plausibles et ce en déterminant les caractéristiques dynamiques de l'adsorption par le calcul de V_p , V_s , F , U_z , X_p , X_s ainsi que le gain apporté par chaque concentration initiale.

1. Les volumes traités aux temps de percée :

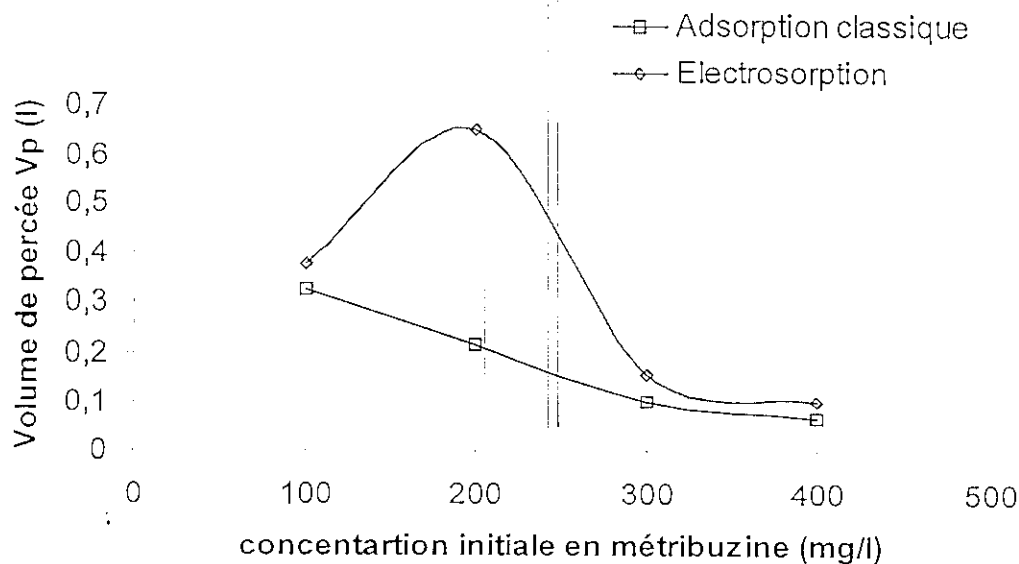


Figure n°V.19 : Evolution du volume de percée en fonction de la teneur initiale en pesticide.

En appliquant à la cellule d'adsorption de la métribuzine sur charbon actif en grain un potentiel électrochimique de -50mV/Ecs , nous remarquons d'après la figure n°V.19 représentant l'influence de la concentration initiale de la métribuzine sur le volume de percée que ce dernier diminue de 0,65 à 0,1 litre pour une gamme de concentration initiales en pesticide allant de 200 à 400 mg/l. pour un domaine de faible concentration de 100 à 200 mg/l, le volume de percée augmente de 0,4 à 0,65 litres soit une augmentation de 25 %.

Lorsqu'on effectue une adsorption classique de la métribuzine sur CAG, on observe que le volume de percée diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du pesticide.

Ce résultat est prévisible puisque l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la quantité de pesticide arrivant à la colonne donc une saturation rapide du lit qui implique une diminution du temps de percée et par conséquent une diminution du volume correspondant.

Le volume de percée obtenu sur la cellule d'électrosorption est plus important comparativement à celui obtenu en adsorption classique. Cette étude met en évidence l'avantage du potentiel électrochimique à augmenter la quantité d'eau traitée.

2. Les volumes traités aux temps de saturation :

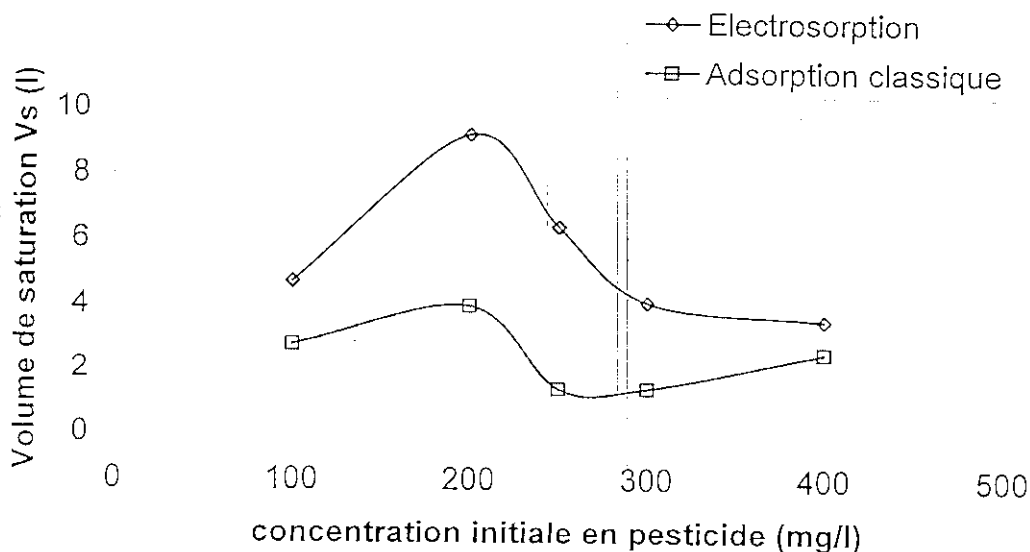


Figure n°V.20 : Evolution du volume de saturation en fonction de la teneur initiale en pesticide

Lorsqu'on applique à la cellule d'adsorption de la métribuzine sur charbon actif en grain un potentiel électrochimique de -50mV/Ecs , nous remarquons d'après la

figure n°V.20 représentant l'influence de la concentration initiale de la métribuzine sur le volume de saturation, que ce dernier diminue de 9.2 à 3.5 litres pour des concentrations initiales allant de 200 à 400 mg/l. Aux faibles concentrations, le volume de saturation augmente et ce jusqu'à un optimum correspondant à une concentration initiale de 200mg/l.

Sur la cellule de référence, nous remarquons une diminution de V_s avec l'augmentation de la concentration initiale de la métribuzine et ce pour toute la gamme de concentration utilisée.

Le volume de percée obtenu sur la cellule d'électrosorption est plus important comparativement à celui obtenu en adsorption classique.

3. La capacité fractionnaire du lit :

La capacité fractionnaire est toujours calculée à partir de l'équation du tableau n°III.2, et les résultats sont sur la figure n°V.21 :

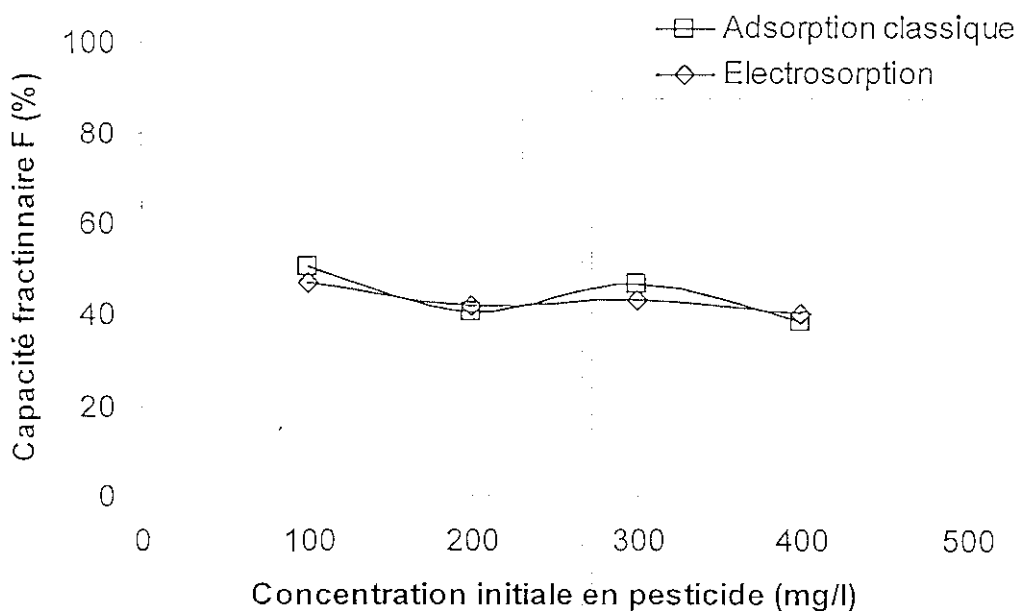


Figure n°V.21 : Evolution de la capacité fractionnaire du lit en fonction de la teneur initiale en pesticide.

En appliquant à la cellule d'adsorption de la métribuzine sur charbon actif en grain un potentiel électrochimique de -50mV/Ecs on observe d'après la figure n°V.21 représentant l'influence de la concentration initiale de la métribuzine sur la capacité fractionnaire du charbon actif utilisé que celle-ci est de l'ordre de 48% en moyenne, et ce pour toute la gamme de concentration initiale utilisée.

Ce résultat est identique à celui obtenu en adsorption classique.

Donc, on peut déduire que la capacité fractionnaire est peu influencée par le paramètre concentration initiale

4. La vitesse de déplacement de la ZTM (Uz) :

Lorsqu'on applique à la cellule d'adsorption de la métribuzine sur charbon actif en grain un potentiel électrochimique de -50mV/Ecs , on constate d'après la figure n°V.22 représentant l'influence de la concentration initiale de la métribuzine sur la vitesse de déplacement de la ZTM, que cette dernière augmente de 0,6 à 1,55 cm/h pour des concentrations initiales allant de 200 à 400 mg/l.

Dans la colonne de référence, la vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière augmente avec l'augmentation de la concentration d'une valeur de 1,25cm/h jusqu'à une valeur de 3,14cm/h.

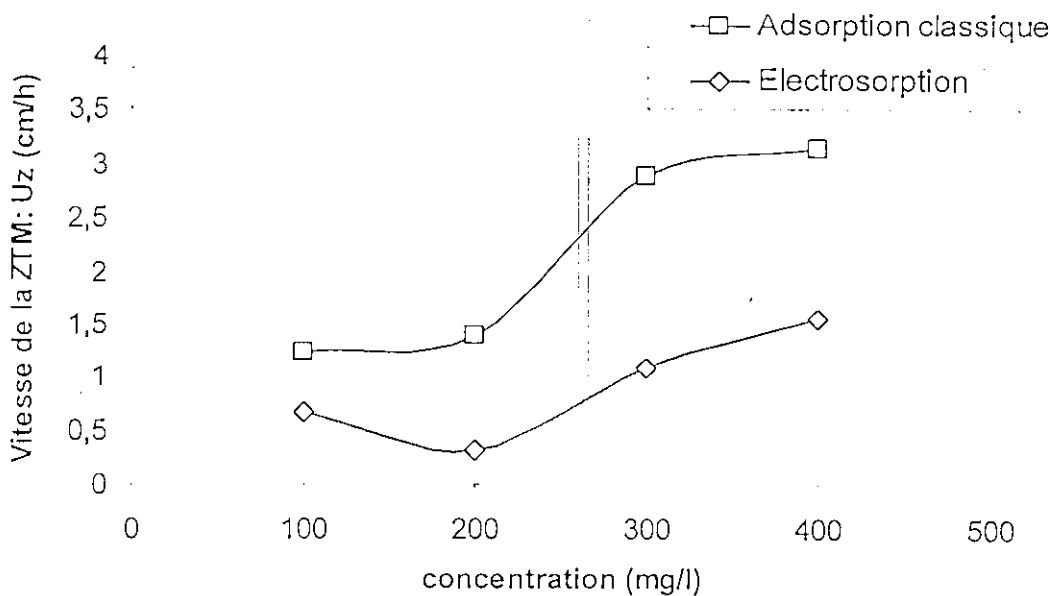


Figure n°V.22 : Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM en fonction de la teneur initiale en pesticide.

5. La capacité d'adsorption au temps de percée Xp :

Les effets positifs du potentiel électrochimique choisi pour l'électrosorption de la métribuzine sur CAG sont observés sur la figure n°V.23 représentant l'influence de concentration initiale en pesticide sur la capacité d'adsorption au temps de percée.

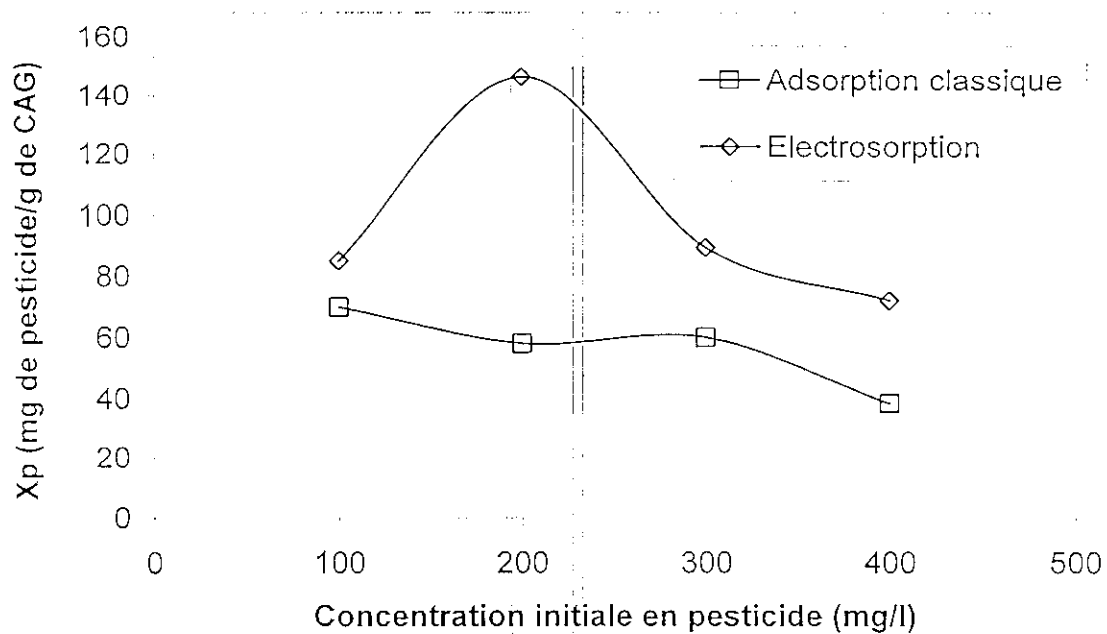


Figure n°V.23 : Evolution de la capacité d'adsorption X_p en fonction de la teneur initiale en pesticide.

Nous confirmons, lors de l'étude de la capacité X_p , la présence d'un optimum à $C_0=200$ mg/l et notons que l'application d'un potentiel électrochimique permet d'obtenir des valeurs de la capacité d'adsorption au temps de percée supérieures à celles obtenues avec la colonne de référence.

Hazourli *et al* [63] affirment lors de l'étude de l'adsorption et l'électrosorption du chloroforme sur CAG, que le passage de 10^{-4} mol/l à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l entraîne une multiplication de la capacité d'adsorption par un facteur de 10 (144 contre 14,5 mg/g de CAG).

6. La capacité d'adsorption au temps de saturation X_s :

Sur la figure n°V.24, représentant l'influence de concentration initiale en pesticide sur la capacité d'adsorption au temps de saturation, on note que pour l'adsorption classique X_s reste pratiquement constante avec l'augmentation de la teneur initiale en pesticide de 100 à 400 mg/l et se stabilise à une valeur de 85 mg de métribuzine par gramme de CAG.

En électrosorption par contre, la capacité X_s présente aussi un optimum $C_0=200$ mg/l. De plus les valeurs obtenues en électrosorption sont nettement supérieures à celles obtenues en adsorption classique, et cela quelque soit la concentration initiale utilisée.

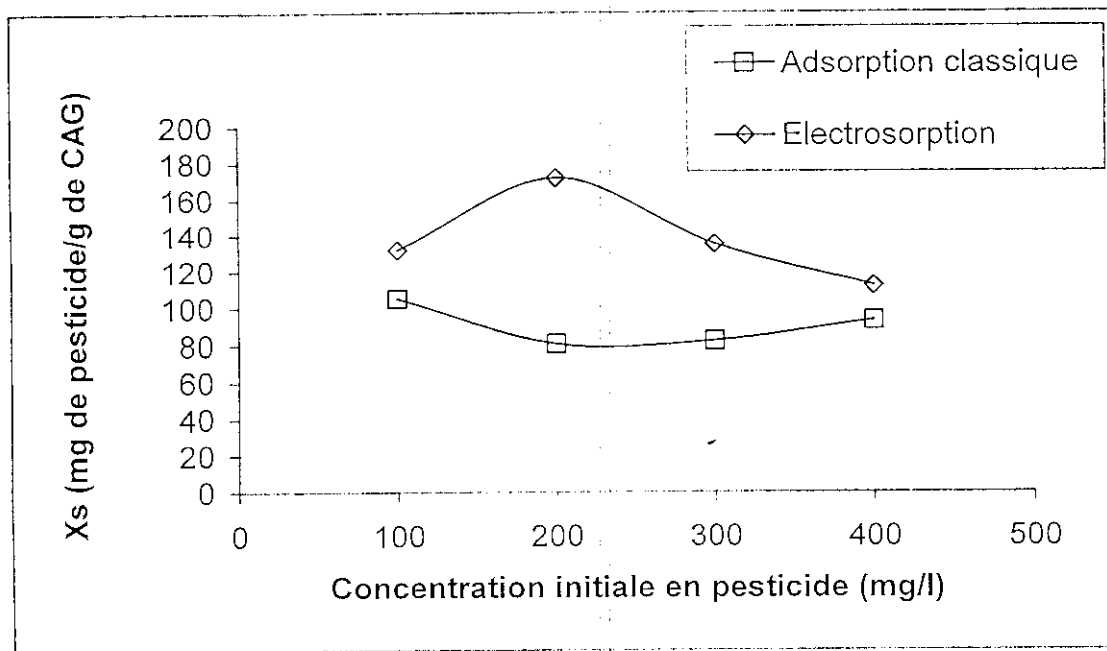


Figure n°V.24 : Evolution de la capacité d'adsorption X_s en fonction de la teneur initiale en pesticide.

Afin de confirmer nos hypothèses concernant le choix de la meilleure concentration pour un meilleur rendement d'élimination, on se propose de calculer le gain apporté par chaque concentration initiale envers l'adsorption et l'électroadsorption de la métribuzine sur CAG.

7. Le gain d'amélioration :

Comme nous l'avons dit précédemment, il est intéressant de calculer le pourcentage d'élimination de la métribuzine afin de savoir est ce qu'il est préférable de travailler avec ou sans l'apport d'un potentiel électrochimique et si c'est le cas qu'elle est la concentration idéale qui nous permet d'avoir un bon rendement d'élimination.

Le gain est calculé à partir de :

$$\%(\text{gain}) = \frac{X_{p1} - X_{p0}}{X_{p0}}$$

X_{p1} : capacité d'adsorption au temps de percée d'un débit X à -50 mV/Ecs.

X_{p0} : capacité d'adsorption au temps de percée d'un débit X à 0 mV/Ecs.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

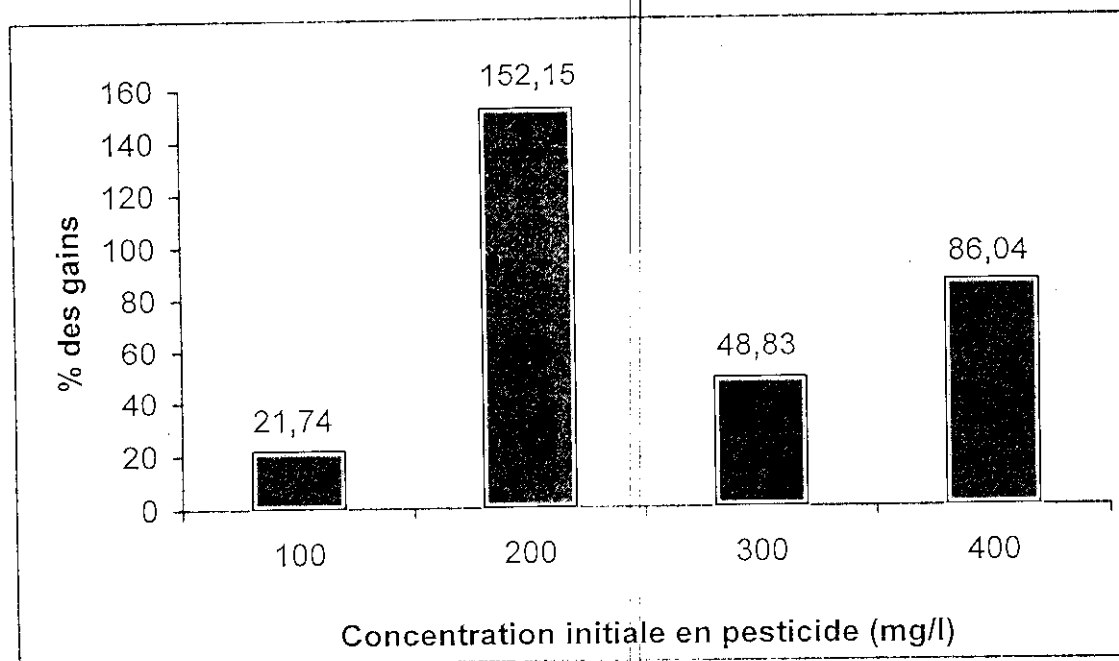


Figure n°V.25 : Evolution du gain d'amélioration en fonction de la teneur initiale en pesticide.

Cette figure nous montre qu'un rendement d'élimination de l'ordre de 150% est obtenu pour une concentration initiale en pesticide de $C=200$ mg/l et ce avec application d'un potentiel électrochimique de -50mV/Ecs pour l'adsorption de la métribuzine sur charbon actif en grain.

CONCLUSION

L'étude que nous avons effectuée a eu pour objectif la mise au point d'une nouvelle technique d'élimination des pesticides. Cette dernière est basée sur la combinaison de l'adsorption classique et l'application du potentiel électrochimique sur une colonne de charbon actif en grain.

Après un rappel bibliographique sur les pesticides, ainsi que les méthodes conventionnelles de traitement de ces derniers en mettant l'accent sur les techniques d'adsorption et d'électrosorption, nous avons entamé notre partie expérimentale qui a consisté en l'étude de l'adsorption et l'électrosorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain et ce en optimisant les paramètres qui la caractérisent.

Pour ce faire, nous avons procédé dans une première étape à étudier l'influence du potentiel électrochimique. Les résultats d'essais réalisés au laboratoire montrent que l'utilisation du potentiel électrochimique conjointement avec l'adsorption sur une colonne de charbon actif se prête bien à l'amélioration de la capacité d'adsorption de la métribuzine. En effet le calcul des caractéristiques dynamiques de l'adsorption de ce pesticide sur un lit de charbon actif a montré que la meilleure adsorption se manifeste à un potentiel électrochimique de -50mV/Ecs .

L'étude de la variation de la capacité d'adsorption au temps de percée, de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain en fonction du potentiel électrochimique appliqué a été réalisée. La courbe obtenue a une allure parabolique présentant un maximum de 27 mg de pesticide/g de CAG dans la gamme des potentiels électrochimiques compris entre -100 et -50mV/Ec , alors qu'au niveau de la cellule de référence elle n'est que de 10.8 mg de métribuzine/g de CAG, soit une amélioration de l'ordre de 160% L'amélioration de cette capacité peut s'expliquer sous l'effet du potentiel

électrochimique optimal par, d'une part, l'existence d'un phénomène d'adsorption compétitif entre les molécules d'eau à la surface du charbon actif et la molécule de la métribuzine se trouvant au sein de la solution. D'autre part, nous pouvons attribuer cette amélioration de performance à l'augmentation de la densité de charge négative à la surface du charbon et cela sous l'effet du potentiel électrochimique créant ainsi une attraction plus importante de la molécule de métribuzine.

En seconde étape, nous avons étudié l'influence du débit de percolation sur l'adsorption et l'électrosorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain. Cette étude nous a permis de constater que l'augmentation du débit fait diminuer la capacité d'adsorption dans les deux cas de figures. Cette diminution est due probablement aux faibles temps de séjour de la molécule de métribuzine à l'intérieur de la colonne. Il faut noter aussi que quelque soit le débit de percolation pratiqué [10 – 30ml/min], les capacités d'adsorption obtenues en électrosorption sont nettement supérieures à celles obtenues par le procédé classique.

Il apparaît d'après nos résultats, qu'opérer à un débit de percolation égal à 10ml/min aboutit à de meilleurs performances du procédé avec un gain d'amélioration de l'ordre de 90%.

Enfin, la troisième étape a consisté en l'étude de l'influence de la charge initiale en pesticide sur l'adsorption et l'électrosorption de la métribuzine sur un lit de charbon actif en grain. D'après les résultats obtenus, on constate qu'un rendement d'élimination de 150% est obtenu pour une valeur de concentration de l'ordre de 200mg/l. Cependant toutes les valeurs obtenues pour les capacités d'adsorption au temps de percée et de saturation sont nettement supérieures en électrosorption qu'en adsorption

classique, ce qui confirme l'intérêt de l'application du potentiel électrochimique.

Donc, il y a lieu de dire que les résultats auxquels nous sommes parvenus conduisent à une élimination intéressante des pesticides.

Enfin, nous suggérons suite aux résultats obtenus dans nos essais, qu'il est possible d'éliminer les pesticides dans les eaux par la technique d'électrosorption, cependant afin de bien maîtriser ce procédé il est intéressant de l'étudier à l'échelle pilote.

Références bibliographiques

- [1] : **R. Derrache**, Toxicité et sécurité des aliments, Ed Lavoisier, Paris, 1986.
- [2] : **J. Fournier**, Chimie des pesticides, culture et techniques, Agence de coopération culturelle, Ed Lavoisier, 1988.
- [3] : **OMS**, L'utilisation des pesticides en agriculture et ses conséquences pour la santé publique, Genève, 1991.
- [4] : Dictionnaire encyclopédique Quillet, Librairie A.Quillet, 1983.
- [5] : **R. Perrin, JP. Schar**, Chimie industrielle, tome 2, Ed Masson, Paris-Milan-Barcelone, 1995, pp 872-897.
- [6] : **R. Lauwerys**, Toxicologie industrielle et intoxication professionnelles, 3^{ème} édition Masson, Paris, 1992.
- [7] : **C. Lu. Frank**, Toxicologie, Données générales, procédures d'évaluation, organes ciblés, Ed Masson, Paris, 1992.
- [8] : **J. Tremolieres, Y. Serville**, Les aliments, Tome 2, Ed E.S.F Paris, 1984.
- [9] : **L. Rihou-Bac, A. Venant**, Bull.Acad.vet de France, n°58, 1985, pp. 199-212.
- [10] : Encyclopaedia Universalis 2000, pesticides, CD ROM.
- [11] : [http// : www.mef.gouv.qc.ca](http://www.mef.gouv.qc.ca), site électronique du gouvernement du Québec
- [12] : **OMS**, Prévention des risques pour la santé lors de la préparation et de l'emballage, Genève, 1994.
- [13] : **B. Deyne, J.L Multon et D. Simon**, Techniques d'analyses et de contrôle dans les industries agroalimentaires, volume n°4, Technique et documentation, Paris, 1981.
- [14] : **A. Moumen**, le contrôle des produits phytosanitaires, I.N.P.V., 1994.
- [15] : **M.L. Van Hammée, C. Wattiez**, « Pesticides a usage domestique, risques pour la santé », Pesticide Action Network Belgium, 1999.
- [16] : **GIFAP** : Groupement International des Associations nationales de fabricants de Produits Agrochimiques, directives pour le stockage sans risque des produits phytosanitaires.

- [17] : L. Poissant, J. Korpivnjak, fate and atmospheric concentration of α - and γ -hexachlorocyclohexan in Quebec, Canada, Environmental Science and Technology, Vol 30, n°3, 1996, pp. 845-851.
- [18] : J. Haugen, F. Wania, N. Ritter, M. Schalbach, hexachlorocyclohexan in Air in Southern Norway, source allocation and temperature dependence, Environmental Science and Technology, Vol 32, n°2, 1998, pp. 217-224.
- [19] : J.J. Ridal, B. Kerman, L. Durham, M.E. Fox, Seasonality of Air-Water fluxes of hexachlorocyclohexan in Lake Ontario, Environmental Science and Technology, Vol 30, n°3, 1996, pp. 852-858.
- [20] : D.R. Cortes, I. Basu, C.W. Sweet, K.A. Brice, R.M. Hoff, R.A. Hites, "Temporal trends in gas-phase concentrations of chlorinated pesticides measured at the shores of great lakes, Environmental Science and Technology, Vol 32, n°13, 1998, pp. 1920-1927.
- [21] : D.W. Koplin, B.K. Nations, D.a. Goolsby, E. Michael Thurman,, Acetochlor in the hydrologic system in the Midwestern United States, Environmental Science and Technology, Vol 30, n°5, 1996, pp. 1459-1464.
- [22] : H.M.G. Van Der werf, Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement, courrier de l'INRA, n°31, août 1997, pp.81-96.
- [23] : Association française pour l'étude des eaux AFPE, les micropolluants organiques dans les eaux continentales, rapport n°1: les pesticides organophosphorés, 1980
- [24] : INPV : Institut National de Protection des Végétaux : Rapport sur les produits chimiques utilisés en agriculture, 1995.
- [25] : ACTA : Association de Coordination Technique Agricole, Index phytosanitaire, 35^{ème} édition, 1999.
- [26] : INPV : Institut National de Protection des Végétaux : Conditions d'emploi des pesticides en Algérie, 1996.
- [27] : INPV : Institut National de Protection des Végétaux : Pesticides et agricultures, 1996.
- [28] : N. Jacquin, K. Bittner, Mesure et traitement des pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine, Environnement et Technique, n°177, juin 1998, pp. 45-52.
- [29] : BAYER© AG, Documentation technique interne, division phytosanitaire, 1990.

- [30] : **Bayer** : Document de la société BAYER© AG, division phytosanitaire
- [31] : **J.P. Duguet, Y. Richard, C. Hubele**, « Pesticides et eau potable », L'eau, l'industrie, les nuisances, n° 144, 1991, pp. 44-46.
- [32] : **OTV**, « Pesticides en eau potable, comment les traiter », Planète, n°25, 1997, p4.
- [33]: **G. Baldauf**, "Removal of pesticides in drinking water treatment", Acta hydrochim. Hydrobiol, n° 21, 1993, pp. 203-208.
- [34] : **Conseil Régional de Bretagne**, Etude bibliographique - Evaluation des pesticides et des filières de potabilisation en Bretagne, rapport Labo. Chimie des Nuisances et Génie de l'Environnement, ENSCR, 1993.
- [35] : **J.P. Duguet, C. Anselme, F. Bernazeau, I. Baudin, J. Mallevalle**, « L'élimination des pesticides par de nouvelles techniques de traitement », L'eau, l'industrie, les nuisances, n°153, 1992, pp. 41-44.
- [36] : **B.L. Prisyazhnyuk**, "Electrolytic defluorination of waste water and natural water using alternating current", Khimicheskaya Promyshlennost, vol 24, n°9, 1992, pp.520-521.
- [37] : **J.P. Duguet, B. Dussert, J. Malleval, F. Flessinger** : Polymerisation effects of ozone, WST, vol 19, 1987, pp. 919-930.
- [38] : **Cyril et Gomella**, Traitement des eaux publiques industrielles et privées, édition Eyrolles Paris, 2^{ème}, 1987.
- [39] : **A.R. Yeddou**, "Défluoruration des eaux du sud algérien par le procédé d'électrocoagulation", Thèse de magister, ENP, 1995.
- [40] : **H. Lins**, « Electrochemical method to remove fluorine from drinking water", water supply, vol 3, n°1, 1985, pp 177-186.
- [41] : **R. Boussahel, S. Bouland, K.M. Moussaoui et A. Montiel**, « Elimination des pesticides organochlorés, triazines et phénylurées par nanofiltration », vecteur environnement, section scientifique, vol 33, n°4, juillet 2000, pp. 39-46.
- [42] : **F. Bourguine, J. Chapman, S. Martin**, « Traitement des pesticides par photolyse UV », TSM l'eau, n°7-8, juillet-août 1997, pp. 23-27.
- [43] : **Y. Dommergues, F. Mangenot**, Biologie microbienne du sol, édition Masson Paris, 1970.
- [44] : **C.M. Serdar, D.C. Murdoc, F.M. Raushel**, « Parathion hydrolase gene from *Pseudomonas diminuta* MG, subcloning complete nucleotide sequence, and expression of

the mature portion of the enzyme in *Escherichia Coli* » *Biotechnology*, n°7, 1989, pp. 1151-1155.

[45] : **W. Chem, A. Mulchandani**, « La détoxification des pesticides », *Biofutur*, n°187, mars 1999, pp. 41-43.

[46] : **C.M. Serdar, D.T. Gibson**, "Enzymatic hydrolysis of organophosphates cloning and expression of parathion hydrolase gene from *Pseudomonas diminuta*", *Biotechnology*, n°3, 1985, pp. 567-571.

[47] : **W.W. Mulbry, J.F. Hams, P.C. Kearney, J.O. Nelson, C.S. McDaniel, J.R. Wild**, 'Identification of a plasmid-born parathion hydrolase gene from *Flavobacterium sp.* by Southern hybridisation with *opd* from *Pseudomonas diuminuta*", *Applied and Environmental Microbiology*, n°51, 1986, pp. 926-930.

[48] : **L. Peyret**, « Traitement d'eau : Vigneux sur Seine, l'usine vitrine du procédé Cristal », *Environnement et Technique*, n° 172, 1997, pp. 30-32.

[49] : **E. LACASSIE, H. LOTFI, S. BRECHET, M. LUC, M-F. DREYFUSS**, « Identification et dosage de résidus de pesticides dans les aliments », Service de Pharmacologie et Toxicologie, Laboratoire de Toxicologie, LIMOGES.

[50] : **DREAM** (Direction de la Recherche, des Etudes, de l'Agriculture et des Milieux), Thème d'étude : Alimentation en eau potable « L'adsorption des pesticides sur charbon actif », Résumé d'étude n° 97 AEP, 1997.

[51] : **C.E. Chitour**, *Physico-chimique des surfaces*, vol 2, édition OPU 1992.

[52] : **L. Robert**, « Généralités sur l'adsorption », 1997, J2780-2040.

[53] : **A.S. Mechaelis**, « Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed », *Ind and eng chem.*, 1952, pp. 358-364.

[54] : **G.M. Luckis**, " Adsorption Systems; part II", *chemical engineering*, n°9, 83-90.

[55] : **L. Adour**, « Amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur l'alumine activée par application du potentiel électrique », Thèse de magister, ENP, 1996.

[56] : **M. JELLY, LURGI**, Le charbon actif en grain dans le traitement des eaux résiduaires et des eaux potables et sa régénération, *information chimie* n°166, mai 1997.

[57] : **Joroslow Os'cik**, « Adsorption », *Ellis Horwood limited*, England, 1982.

[58] : H. Lounici, "Nouveau procédé de défluoruration des eaux potables : l'électrocoagulation et l'électrosorption, Application aux eaux de Sahara Septentrional Algérien", Thèse de doctorat d'état, ENP, 2002.

[59] : D.M. Ruthven, Principals of adsorption and absorption process, édition Willy, New York, 1984.

[60] : F. MEINK, Les eaux résiduaires industrielles, Edition Masson, Paris 1997.

[61] : Document anonyme publié par l'Institut de l'Information Scientifique et Techniqué du Centre National de la Recherche Scientifique, ©INIST-CNRS, 2001.

[62] : S. Hazourli, G. Bonnacaze, M. Astruc, « Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grain. Partie I : Influence du potentiel imposé et du nombre de cycles », Environmental technology, vol 17, 1996, pp. 1275-1285.

[63] : S. Hazourli, G. Bonnacaze, M. Potin-Gautier, « Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grain. Partie II : Influence de paramètres physicochimiques », Environmental technology, vol 17, 1996, pp. 1285-1295.

[64] : H. Lounici, L. Adour, D. Belhoucine, H. Grib, S. Nicolas, B. Bariou, N. Mameri, « Study of a new technique for fluoride removal from water », Desalination, n°114, 1997, pp. 241-251.

[65] : M.G. Lussier, J.C. Schull, D.J. Miller, "Activated carbon from cherry stone", Carbon, vol 32, n°8, 1994, pp. 1493-1497.

[66] : T. Otawa, R. Tanibata, M. Itoh, « Production and adsorption characteristics of Maxsorb : high surface area active carbon », Gas Separation & Purification, vol 7, n°4, 1993, pp. 241-245.

[67] : G. Mc Kay, "Two solution to adsorption equation for pure diffusion water, air and soil pollution, 1991.

[68] : W.W. Eckenfelder, "Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, édition techniques et documentation Lavoisier, 1982.

[69] : T. Wigmans, "Industrial aspects of production and use of activated carbons", Carbon, vol 27, n°1, 1989, pp. 13-21.

[70] : P. Le Cloirec, Adsorption de Composés Organiques Volatils et régénération de charbons actifs, Laboratoire Génie de l'Environnement, Centre de l'Environnement Industriel, École des Mines d'Alès, 1995.

- [71] : D. Horbez, G. Valentin, K.T. Chue, G. Grevillot, « deux mises en œuvre de l'électrosorption : Stockage d'énergie électrique et séparation moléculaire », Progrès dans les techniques de séparation et de mélange, vol 12, 1987, pp. 271-277.
- [72] : F.E. Woodard, Mc Mackins, R.E.W. Jansson, " Électrosorption of organics on three dimensional carbon fibre electrodes", Journal Electroanal chem., n°214, 1986, pp. 303-330.
- [73] : A. Frumkin, "Comprehensive treatise of electrochemistry" Z.Physik, n°35, 1926, pp. 792-802.
- [74]: J. Butler, "A molecular theory of the charge dependence of competitive adsorption" Proc. Royal. Soc. London, n°A122, 1929, pp. 299-416.
- [75]: J. O'M Bockris, E. Gileadi, K. Muller, "Electrochemical properties of a carbon fibre in mixed solvents" Electrochim.Acta 12, 1967, pp. 1301-1321.
- [76]: J.H. Strohl, K.L. Dunlup, Anal. Chem, n°44, 1972, pp. 2166-2172.
- [77]: S.R. Eisinger, E.G. Keller, "Electrosorption: A case Study on removal of dilute organics from water" Environmental Progress, vol 9, n°4, 1990, pp. 235-244.
- [78]: V.V. Khabalov, A.A. Pershko, N.K. Gorchakoa, V.Yu. Glushchenko, Izv, Adad, Nauk. SSSR. Ser. Khim, 2, 1984, pp. 263.
- [79]: H. Lounici, L. Adour, D. Belhoucine, A. Elmidaoui, B. Bariou, N. Mameri, « Novel technique to regenerate activated alumina bed saturated by fluoride ions», Chemical Engineering Journal, n°81, 2001, pp. 153-160.
- [80]:A. Alfara, E. Frackowiak, F. Béguin, "Mechanism of lithium electrosorption by activated carbons", Electrochimica Acta, 47, 2002, pp. 1545-1553.
- [81]: K.C. Lee, D.J. Kirwan, Ind.Eng.Chem., Fundam, 14, 1975, pp. 279-285.
- [82]: Y. Oren, H. Tobias, A. Soffer, Bioelectrochem. Bioenerg, 11, 1983, pp. 347-353.