



Ecole Nationale Polytechnique

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

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par :

M^{elle} IRINISLIMANE HASSIBA

Ingénieur d'Etat en Chimie Industrielle
Option: laboratoire
Institut Algérien du Pétrole

Pour l'obtention du titre de

Magister En Génie de l'Environnement

Option : Génie de l'Environnement

Thème

**Etude de l'adsorption d'un pesticide sur des matériaux de récupération
(sciure de bois et chutes de liège)**

Soutenu le 01/07/2007 devant le jury:

Présidente :	M ^{me} K. M. MOUSSAOUI	Professeur, ENP
Rapporteurs :	M ^{me} D. HARIK	Professeur, ENP
	M ^r R. BOUSSAHEL	Docteur, HCA
Examineurs :	M ^{me} N. ABDI	Maître de Conférences, ENP
	M ^r A. NAMANE	Docteur, Chargé de Cours, ENP
	M ^{me} O. HAOUCHINE	Chargée de Cours, ENP

الملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم قدرات الامتزاز لاثنتين من منتجات الاستعادة: كنشارة الخشب و بقايا الفلين وهذا لإزالة مبيد أورغنوكلوري (organochloré) (4.4-دنت) لكنشف في بعض المياه الجارية و مقارنة النتائج المحصل عليها مع مسحوق تجاري الفحم المنشط F400.

نتائج حركية الامتزاز تبين أن هناك حالة من التوازن السريع نسبيا (35 دقيقة لبقايا الفلين، 90 دقيقة لنشارة الخشب و 6 ساعات لـ F400)

أقصى قدرات الامتزاز تحدد ب نموذج Langmuir هي: 38.6 مغ/غ لنشارة الخشب، 4.57 مغ/غ لـ بقايا الفلين و 82.00 مغ/غ لـ F400 ، تبين الارتباط الجيد للمبيد ب هذه المواد .

انخفاض واضح لقدرة الامتزاز في وجود المادة العضوية (حمض humic) هذه النتائج المحصل عليها على المواد الخام بدون أي تعديل مشجعة جدا لتقييم هذه النفايات في مجال معالجة المياه.

الكلمات الأساسية: 4.4-دنت، الامتزاز، نشارة الخشب، بقايا الفلين، الحركية، ايزوثرم الامتزاز، معالجة المياه، منتجات الاستعادة.

Résumé :

L'objectif de cette étude est d'évaluer les capacités d'adsorption de deux produits de récupération à savoir la sciure de bois et les chutes de liège pour éliminer un pesticide organochloré (le 4,4-DDT) déjà détecté dans certaines eaux algériennes. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus sur un charbon actif en poudre commercial le F400 de Chemiviron.

Les résultats des cinétiques d'adsorption montrent qu'un état d'équilibre est atteint relativement vite (35 minutes pour le liège, 90 minutes pour la sciure et 6 heures pour le F400).

Les capacités d'adsorption maximales déterminées par le modèle de Langmuir sont de 38,6 mg.g⁻¹ pour la sciure, 4,57 mg.g⁻¹ pour le liège et 82,00 mg.g⁻¹ pour le F400. Elles dénotent une bonne affinité de ce pesticide pour ces matériaux. Ces capacités d'adsorption diminuent nettement en présence de la matière organique de l'eau (acides humiques).

Ces résultats, obtenus sur des matériaux bruts sans aucune modification, sont très encourageants pour la valorisation de ces déchets dans le domaine du traitement de l'eau.

Mots clés : 4,4-DDT, pesticide, adsorption, sciure de bois, chutes de liège, cinétique, isotherme d'adsorption, traitement de l'eau, récupération.

Abstract:

The objective of this study is to estimate the adsorption capacities of two products of recovery (the sawdust and the cork falls) to eliminate a chlorinated pesticide (the 4,4-DDT) already detected in some Algerian waters. The obtained results are compared to those obtained on a commercial powder activated charcoal the F400 of Chemiviron.

The results of the adsorption kinetics show that an equilibrium state is relatively fast reached (35 minutes for the cork, 90 minutes for the sawdust and 6 hours for F400). The maximum adsorption capacities calculated by the Langmuir model are 38.6 mg.g⁻¹ for the sawdust, 4.57 mg.g⁻¹ for the cork and 82.00 mg.g⁻¹ for F400. They denote a good affinity of this pesticide for these materials. These adsorption capacities decrease sharply in presence of the water organic matter (humic acids).

These results obtained on rough materials without any modification are very encouraging for the valuation of these wastes in the water treatment field.

Key words: 4,4-DDT, pesticide, adsorption, sawdust, cork falls, kinetics, isotherms of adsorption, water treatment, recovery.

SOMMAIRE

<i>Dédicaces</i>	i
<i>Remerciements</i>	ii
<i>Liste des tableaux</i>	iii
<i>Liste des figures</i>	iv
<i>Liste des abréviations</i>	v

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------	---

CHAPITRE I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES PESTICIDES

I.1	Définition	4
I.2	Classification des pesticides	4
I.3	Le Dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT)	
I.3.1	Origine et utilisations	5
I.3.2	Propriétés physico-chimiques	5
I.3.3	Comportement dans l'environnement	6
I.3.4	Effets du DDT sur la santé	7
I.4	La législation en vigueur dans le domaine de l'eau	7
I.5	Méthodes d'élimination des pesticides présents dans l'eau.	8
I.5.1	L'adsorption	9
I.5.2	La rétention membranaire	9
I.5.3	L'oxydation.	10

II. L'ADSORPTION

II.1	Définition	11
II.2	Types d'adsorption	
II.2.1	Adsorption physique	11
II.2.2	Adsorption chimique	11
II.3	Facteurs influençant l'adsorption	12
II.4	Mécanismes d'adsorption dans un matériau poreux	12
II.5	Classification des isothermes d'adsorption	12
II.6	Modélisation des isothermes d'adsorption	14
II.6.1	Isotherme d'adsorption de Langmuir	14
II.6.2	Isotherme d'adsorption de Freundlich	15
II.7	Cinétique d'adsorption	16
II.7.1	Cinétique du premier ordre	16
II.7.2	Cinétique du second ordre	17
II.7.3	Diffusion intraparticulaire	17

III. LE CHARBON ACTIF

III.1	Origine et fabrication	
III.1.1	La déshydratation	18
III.1.2	La carbonisation	18
III.1.3	L'activation	18

III.2	Mise en œuvre du charbon actif	
III.2.1	Charbon actif en poudre (CAP)	20
III.2.2	Charbon actif en grains (CAG)	20
III.3	Quelques applications du charbon actif dans l'élimination des pesticides présents dans les eaux	21

IV. LE BOIS ET LE LIEGE

IV.1	Le bois	24
IV.2	Le liège	24

CHAPITRE II MATERIELS, PRODUITS ET METHODES

I. MATÉRIEL ET PRODUITS

I.1	Produits	27
I.2	Matériel	27

II. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

II.1	Préparation	
II.1.1	Préparation des solutions étalons	27
II.1.2	Préparation des matériaux adsorbants	27
II.2	Essais d'adsorption en réacteur discontinu	28
II.2.1	Cinétique d'adsorption	28
II.2.2	Isothermes d'adsorption	29
II.3	Méthode analytique	29

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION

I. MÉTHODE ANALYTIQUE

I.1	Détermination du Spectre UV du 4,4 DDT	32
I.2	Etablissement de la courbe d'étalonnage	32

II. EVALUATION DE LA MÉTHODE D'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE

III. RÉSULTATS DES ESSAIS D'ADSORPTION EN RÉACTEUR DISCONTINU

III.1	Cinétiques d'adsorption	34
III.2	Isothermes d'adsorption	40
III.2.1	Détermination des types d'isothermes	40
III.2.2	Modélisation des isothermes	42
III.3	Influence de la présence de la matière organique naturelle.	46

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

Dédicaces

A mes très chers parents

A mes aimables frères et sœurs

A mes belles sœurs, et beaux frères

A mes nièces et mes neveux

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement du département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP). Je remercie vivement le Professeur R. KERBACHI, de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je tiens à remercier très chaleureusement ma promotrice Madame D. HARIK, Professeur à l'ENP, pour toute l'aide qu'elle m'a apportée et pour ses encouragements.

Je remercie sincèrement et profondément Monsieur R. BOUSSAHEL, Docteur en Sciences et Chef d'Unité de Toxicologie de l'Environnement à l'Hôpital Central de l'Armée (HCA) pour avoir dirigé ce travail. Ses orientations, ses remarques fructueuses et ses encouragements m'ont été d'un grand apport ; qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je dois toute ma respectueuse reconnaissance à Madame K. M. MOUSSAOUI, Professeur à l'ENP, d'avoir accepté de présider ce jury.

Que Madame N. ABDI, Maître de conférences à l'ENP, Madame O. HAOUCHINE, Chargée de Cours à l'ENP et Monsieur A. NAMANE, Docteur à l'ENP, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ma formation et à la réalisation de ce travail; une mention spéciale à l'équipe du département de Sciences de Gestion de l'Université de Boumerdès qui a fait preuve de compréhension et de patience et aux étudiants de post graduation du département de Génie de l'Environnement et de Biotechnologie dont la sympathie a rendu agréable le travail de recherche au sein du laboratoire.

LISTE DES TABLEAUX

	PAGE
Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du DDT	6
Tableau 2 : Valeurs guides de l’OMS pour certains pesticides	8
Tableau 3 : Préparation de charbon actif	19
Tableau 4 : Avantages et inconvénients du CAP	20
Tableau 5 : Avantages et inconvénients du CAG	20
Tableau 6 : Quelques caractéristiques du CAP F400	28
Tableau 7 : Constantes de vitesse de pseudo premier ordre (Lagergren) et vitesses initiales de pseudo second ordre de la sciure de bois, des chutes de liège et du F400 à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$.	38
Tableau 8 : Constantes de Morris - Weber de la sciure de bois, des chutes de liège et du F400 à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$.	40
Tableau 9 : Paramètres des isothermes du 4,4 - DDT étudiées dans de l'eau par le modèle de Langmuir et Freundlich (K_f en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, Q_m en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et b en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).	45
Tableau 10 : Paramètres des isothermes du 4,4 – DDT étudiées dans de l'eau en présence d’acides humiques par le modèle de Langmuir et Freundlich (K_f en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, Q_m en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et b en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).	49
Tableau 11 : Pourcentage de réduction des capacités d’adsorption (calculés pour les deux modèles) par rapport à l’eau distillée.	50

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1 : Classe d'isothermes d'après GILES et Coll	13
Figure 2 : Photo d'un chêne –liège en période de production	25
Figure 3 : Procédé expérimental d'extraction de 4,4-DDT	30
Figure 4 : Spectre UV du 4,4 – DDT	32
Figure 5 : Courbe d'étalonnage du 4,4-DDT	33
Figure 6 : Cinétiques d'adsorption du 4,4-DDT sur les différents matériaux à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$	35
Figure 7a : Courbes pseudo premier ordre de Lagergren et de pseudo second ordre de la sciure de bois, à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$	36
Figure 7b : Courbes pseudo premier ordre de Lagergren et de pseudo second ordre de chutes de liège, à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$	37
Figure 7c : Courbes pseudo premier ordre de Lagergren et de pseudo second ordre de F400, à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$	37
Figure 8 : Courbe de Morris - Weber de la sciure de bois, des chutes de liège et du F400 à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$.	39
Figure 9 : Isothermes d'adsorption du 4,4-DDT sur les différents matériaux à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$.	41
Figure 10 : Isothermes d'adsorption de Langmuir du 4,4-DDT sur les différents matériaux à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$.	43
Figure 11 : Isothermes d'adsorption de Freundlich du 4,4-DDT sur les différents matériaux à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$.	44
Figure 12 : Isothermes d'adsorption de Langmuir du 4,4 – DDT en présence d'acides humiques des trois matériaux à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$.	47
Figure 13 : Isothermes d'adsorption de Freundlich du 4,4 – DDT en présence d'acides humiques des trois matériaux à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$.	48

LISTE DES ABREVIATIONS

BET	Brunauen-Emmett-Teller
BM	Bleu de methylene
CAG	Charbon Actif en Grain
CAP	Charbon Actif en Poudre
CIRC	Centre International de la recherche sur le Cancer
CODB	Carbone Organique Dissous Biodégradable
FAO	Food and Agriculture Organisation
OMS	Organisation Mondiale de Santé
MON	Matière Organique Naturelle
K_{OW}	Coefficient de partage octanol-eau
C_0	Concentration initiale d'impuretés ($mg.L^{-1}$).
C_e	Concentration à l'équilibre (finale) d'impuretés ($mg.L^{-1}$).
V	Volume de solution (L).
X	Masse d'impuretés adsorbées (mg).
Q_e	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre ($mg.g^{-1}$).
q_m	Capacité maximale de l'adsorbant ($mol.g^{-1}$), appelée aussi capacité ultime.
b	Constante d'équilibre de la réaction soluté/adsorbant (l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant).
1/b: k_d	Constante de dissociation de l'adsorbat (constante de Langmuir).
m	Masse d'adsorbant.
K_f	Le pouvoir adsorbant du support.
1/n	L'affinité du soluté pour l'adsorbant.
Q_t	La quantité de soluté adsorbée en $mg.g^{-1}$ à l'instant t.
K_1	La constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).
K_2	La constante de vitesse du second ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).
K_p	Constante de vitesse de diffusion interparticulaire ($mg.g^{-1}.min^{1/2}$).
R	Le rendement d'extraction
σ	L'écart type
CV	Le coefficient de variation
C_i	La mesure obtenue après l'extraction i en $mg.L^{-1}$
C	Moyenne des i mesures obtenues en $mg.L^{-1}$
n	Nombre de mesures effectuées
h	La vitesse initiale d'adsorption
K	Réduction de la capacité d'adsorption (%)

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

La pollution des eaux est devenue une préoccupation majeure des autorités sanitaires internationales. Elle compromet la santé, menace la vie, entrave l'activité industrielle et freine le développement économique. Hormis les métaux, les métalloïdes et certains hydrocarbures, les pesticides sont les substances qui doivent être prioritairement recherchées dans les rejets d'eaux résiduaires et ce pour les dangers insidieux qu'ils représentent pour l'être humain. En effet, de nombreuses molécules de cette famille de micropolluants organiques sont suspectées d'être cancérogènes et/ou mutagènes.

La présence de ces produits dans les eaux potables est sévèrement réglementée par les instances sanitaires internationales. Afin de se conformer à ces normes, les sociétés productrices d'eau ont été obligées d'inclure dans leur filière de traitement des procédés pour les éliminer. Ces procédés sont basés sur deux principes :

- la transformation (oxydation à l'ozone ou à l'ozone couplé au peroxyde d'hydrogène): de plus en plus délaissée à cause de leurs inconvénients (difficultés de mise en œuvre, production de métabolites de pesticides...).
- la rétention (adsorption sur charbon actif, traitement membranaire): l'adsorption sur charbon actif en poudre ou en grains reste une méthode de choix pour son efficacité et sa simplicité. Mais l'application de cette technique dans les pays en voie de développement reste freinée par le prix relativement élevé du matériau adsorbant. La recherche de produits de substitution de bon marché est une voie de plus en plus explorée par les scientifiques. Parmi ceux – ci, nous pouvons citer la sciure de bois [1], les grignons d'olive [2] etc...

En Algérie, comme dans de nombreux autres pays, d'importantes quantités de déchets riches en matière carbonée sont quotidiennement jetées et encombrant les décharges publiques ou sauvages. La valorisation de ces matières pourrait devenir une source de richesse.

L'objectif de cette étude est d'évaluer les capacités d'adsorption de deux produits de récupération à savoir la sciure de bois et les chutes de liège pour éliminer un pesticide organochloré (le 4,4 - DDT) déjà détecté dans certaines eaux algériennes [3] et de les comparer à celles d'un charbon actif en poudre (CAP) commercial le F400 de Chemiviron. L'évaluation de l'influence de la présence de la matière organique dans les eaux sur ces capacités est aussi visée.

Nous consacrons le premier chapitre de notre étude à une synthèse bibliographique sur :

- les pesticides et notamment le DDT, leur classification, leur mode d'action et les dangers qu'ils présentent,
- les différentes techniques d'élimination des pesticides présents dans l'eau,
- des rappels théoriques sur l'adsorption, et les différents adsorbants en mettant l'accent sur le charbon actif, et les deux matériaux utilisés (le bois et le liège).

Dans le deuxième chapitre, nous exposons les produits, le matériel et le protocole expérimental : préparation des solutions étalons, préparation des matériaux adsorbants, essai d'adsorption en réacteur discontinu et méthode analytique (extraction liquide-liquide).

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion:

- évaluation de la méthode analytique utilisée.
- étude des cinétiques et des isothermes d'adsorption.
- influence de la présence de la matière organique (acides humiques).

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES PESTICIDES

I.1. DEFINITION

Selon l' Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), « un pesticide est une substance ou un mélange de substances, utilisé pour empêcher d'agir, détruire ou neutraliser un ravageur, un vecteur de maladies humaines ou animales nocives ou gênantes au cours de la production, de la transformation, de l'entreposage, du transport ou de la commercialisation de denrées alimentaires, de produits agricoles, de bois et de dérivés du bois, ou d'aliments pour animaux, ou encore susceptible d'être administré à des animaux, pour détruire les insectes, arachnides ou autres parasites à la surface de leurs corps ou à l'intérieur de leur organisme » [4].

I.2. CLASSIFICATION DES PESTICIDES

Il existe de nombreuses classifications des pesticides. Ils peuvent être classés selon leur cible (insecticides, herbicides, fongicides...) et leur mode d'action. Ils peuvent aussi être classés selon la nature chimique (inorganiques ou minéraux, naturels (végétaux) et organiques de synthèse).

Les pesticides organiques de synthèse sont les plus utilisés de nos jours. Ils sont classés en différentes catégories [5] :

- Organométalliques : largement utilisés comme fongicides.
- Phénols : utilisées comme fongicides pour la conservation du bois avec d'autres substances organiques.
- Organochlorés : toxiques et persistent dans le sol (le DDT, le HCH, l'aldrine et le toxaphène...).
- Organophosphorés : faible persistance dans l'environnement mais anticholinérgiques (le parathion, le méthylparathion, le malathion, le fénitrothion et le diazinon).
- Carbamates et Thiocarbamates : des insecticides et des herbicides dont la plupart sont des esters de l'acide N-méthylcarbonique (le carbaryl, l'aldicarbe et le zirane).
- Amides : à caractère herbicide (diphénamide...).
- Les pyréthriinoïdes de synthèse : utilisés comme insecticides (la perméthrine, la deltaméthrine et la cyperméthrine).
- Triazines : des herbicides utilisés notamment dans la culture du maïs (la simazine et l'atrazine).

I.3. LE DICHLORODIPHENYLTRICHLOROETHANE (DDT)

I.3.1 Origine et utilisations

Le DDT a été produit pour la première fois par synthèse en 1874 par Zeidler mais ses propriétés insecticides n'ont été découvertes qu'en 1939 par Paul Muller. Il a été très largement utilisé durant la deuxième guerre mondiale pour lutter contre les insectes vecteurs de maladies telles que le paludisme, la malaria et le typhus [6].

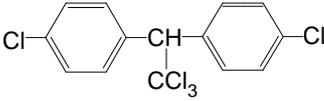
Le DDT technique est un mélange de 4,4-DDT (85%), 2,4-DDT (15%) et 2,2-DDT (traces). Il est parfois contaminé par le DDE (1,1 dichloro-2,2- bis (p-chlorophenyl) éthylène) et le DDD (1,1 –dichloro-2,2 – bis (p-chlorophenyl) éthane).

En raison de son large impact, de sa faible phytotoxicité, de son excellente rémanence et de sa faible toxicité aiguë pour les homéothermes, ce pesticide a été largement employé dans le passé. Il agit par contact et par ingestion sur un grand nombre d'insectes. Désormais, il est interdit dans la plupart des pays industrialisés, mais il est encore utilisé dans de nombreux pays en développement, car le prix des produits de substitution est beaucoup plus élevé [7].

I.3.2 Propriétés physico-chimiques

Le DDT est un insecticide de contact neurotoxique de la famille des organochlorés, il se présente sous la forme de deux isomères : 2,4-DDT et 4,4-DDT ; le principal produit de dégradation est le DDE (2,4-DDE et 4,4-DDE). Ses propriétés physico-chimiques sont mentionnées dans le tableau 1 [8].

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du DDT [6, 8].

Famille chimique	Organochlorés
Formule chimique	C ₁₄ H ₉ Cl ₅
Structure chimique	
Nom chimique	Trichloro -1,1,1 bis- (p- chlorophényl) – 2,2 éthane
Autres Noms	Dicophane, Gesarol, Gesapon, Neocid.
Masse moléculaire	330,4 g.mole ⁻¹
Forme physique	Cristaux incolores, inodores ou légèrement aromatiques
Masse volumique	1,55 g.cm ⁻³
Solubilité	Dans l'eau: 3 x 10 ⁻⁶ g.L ⁻¹ à 20°C; bonne solubilité dans de nombreux solvants organiques; bonne liposolubilité.
Point de fusion	109°C
Pression de vapeur	25,3 x 10 ⁻⁶ Pa
Log K _{ow}	5,63

I.3.3 Comportement dans l'environnement [9]

La dégradation biologique du DDT dans le sol est caractérisée par une demi-vie de 2 à plus de 15 ans. Le processus de biodégradation est plus rapide dans les sols inondés et en milieu anaérobie. Son élimination complète des sols (de 75 à 100 pour cent) a été signalée au bout d'un délai de 4 à 30 ans. Le DDT est très faiblement hydrolysé. En cas d'hydrolyse, une demi-vie de 12 ans a été observée.

Dans l'eau, il subit une évaporation dont la demi-vie est estimée à une durée de quelques heures à 50 heures. La décomposition directe d'un composé sous l'effet de la lumière en solution aqueuse se produit très lentement, à raison d'une demi-vie de plus de 15 ans. Les processus de photolyse indirecte (déclenchés par des substances naturelles) constituent parfois une phase importante de transformation du DDT; sa demi-vie est alors de plusieurs jours. La biodégradation du DDT dans l'eau est généralement peu importante.

Les principaux métabolites du DDT sont le DDE et le DDD. Le DDE est considéré aussi toxique que le DDT et semble même avoir une stabilité plus forte encore dans le milieu naturel [7]. Le DDT se dégrade par décomposition thermique au dessus du point d'ébullition pour produire du HCl et du DDE. Il est déshydrochloré facilement en DDE en présence de bases minérales ou organiques dans les solvants organiques. Il est stable dans les acides forts et peut résister à l'oxydation acide [6].

I.3.4 Effets du DDT sur la santé

L'interdiction du DDT dans plusieurs pays dès le début des années 70 témoigne du danger de ce produit. Sa haute persistance dans tous les compartiments de l'environnement, le classe parmi les douze polluants organiques persistants (POP). Les critères décisifs pour l'évaluation du danger du DDT sont sa toxicité aiguë, et surtout son accumulation dans les organismes vivants, les sols, les eaux de surface et les eaux souterraines [7].

En ce qui concerne la contamination d'origine alimentaire, la principale voie d'exposition est la consommation d'aliments importés de régions où le DDT est encore utilisé, comme certaines viandes, poissons, volaille et produits laitiers. Les légumes à feuilles vertes contiennent généralement davantage de DDT que les autres légumes.

Une fois absorbé par l'organisme, le DDT peut se décomposer en DDE ou en DDD. Ces deux produits se décomposent à leur tour en d'autres métabolites. Le DDT, le DDD et surtout le DDE sont essentiellement stockés dans les tissus graisseux. Une partie des produits stockés s'élimine très lentement et leurs niveaux dans les tissus graisseux peuvent augmenter en cas d'exposition prolongée. Toutefois, lorsque l'exposition diminue, la quantité de DDT dans l'organisme diminue également. Les métabolites du DDT sont essentiellement éliminés par l'urine. Ils peuvent également être excrétés par le lait maternel et contaminer les nourrissons allaités.

Les données issues d'études animales sont suffisantes pour affirmer que ces produits chimiques pourraient affecter la reproduction et le développement. Le lien éventuel entre l'exposition au DDT et divers types de cancers chez l'homme, notamment le cancer du sein, a fait l'objet d'études approfondies. A ce jour, il n'existe aucune preuve concluante d'un lien entre le DDT et ses composés et les cancers humains [10]. Néanmoins, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) l'a classé dans le groupe II b des produits potentiellement cancérogènes.

I.4. LA LEGISLATION EN VIGUEUR DANS LE DOMAINE DE L'EAU

Les distributeurs d'eau ont une obligation concernant la qualité du produit fourni : elle consiste à respecter les valeurs limites fixées par les normes concernant les eaux destinées à la consommation humaine. Les normes les plus utilisées dans ce domaine sont :

- Les valeurs guides de l'O.M.S. (Organisation Mondiale de la Santé); cette organisation a fixé des seuils de recommandation par substance individualisée (Tableau 2).

- En Europe, c'est la directive 98/83/CE du 3 novembre 1998 qui est utilisée. Elle fixe à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ la concentration maximale admissible pour chaque pesticide, avec une limite de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la concentration totale en pesticides et métabolites. Il existe en plus une restriction pour un groupe de produits particuliers, pour lesquels la concentration maximale admise est de $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$; il s'agit de l'heptachloroépoxyde, l'aldrine, la dieldrine et l'heptachlore [11].

Tableau 2 : Valeurs guides de l'OMS pour certains pesticides [11].

PESTICIDE	VALEUR GUIDE ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	PESTICIDE	VALEUR GUIDE ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Alachlore	20	1,3 dichloropropène	20
Aldrine/Dieldrine	0,03	Heptachlore	0,03
Atrazine	2	Hexachlorobenzène	1
Bentazone	30	Isoproturon	9
Carbofurane	5	Lindane	2
Chlordane	0,2	MCPA	2
Chlorotoluron	30	Méthoxychlore	20
DDT	2	Métolachlore	10
2,4 Dibromo-3-Chloropropane	30	Molinate	6
1,2 Dichloropropane	20	Pentachlorophénol	9

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

L'élimination des pesticides dans les eaux brutes est souvent un objectif de traitement parmi d'autres. En effet, sur les eaux superficielles, un traitement est de toute façon nécessaire pour éliminer la turbidité, la matière organique, éventuellement les algues et les micropolluants minéraux. La conduite du traitement des pesticides doit donc être menée en cohérence avec les autres objectifs de traitements [12].

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% [13]. Seule, une filtration lente peut entraîner l'élimination de 20 à 40 % de certains pesticides tel que l'atrazine [14].

Parmi les techniques réellement efficaces pour réduire les concentrations en pesticides, il faut distinguer celles qui utilisent l'adsorption ou la rétention, qui ont pour effet de retirer les pesticides des eaux brutes (charbon actif, membranes) et les procédés qui transforment les substances initiales en les dégradant (oxydation) [12].

I.5.1 L'adsorption

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

L'intérêt d'un tel procédé est qu'il permet d'extraire des micropolluants organiques sans employer de produits chimiques [15].

I.5.2 La rétention membranaire

Les traitements de rétention membranaire, font appel à des filtres dont la porosité est très faible. Les membranes sont des fibres creuses et poreuses à base de cellulose ou de poudre métallique [16]. Il existe principalement deux procédés qui ont une action sur les pesticides: la nanofiltration et l'osmose inverse.

L'efficacité de la nanofiltration dépend non seulement de la structure des membranes, mais aussi de la matrice de l'eau. En effet, la matière organique présente dans l'eau (notamment les composés humiques) permet de former des complexes avec les pesticides à éliminer; ces macro molécules sont alors plus facilement retenues par les membranes. Elle est surtout utilisée dans le cas d'eaux difficiles contenant des nitrates en plus des pesticides. De surcroît, elle permet l'élimination du CODB (Carbone Organique Dissous Biodégradable), ce qui limite la recroissance bactérienne dans les réseaux, ainsi que la demande en chlore [17].

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

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

De plus, il s'adapte parfaitement et rapidement aux variations des qualités de l'eau à traiter [11], [17].

I.5.3 L'oxydation

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

De plus, il faut prendre en compte les contraintes induites par la mise en œuvre d'une ozonation, à savoir la nécessité de mettre en place une filtration sur charbon actif en grains en aval afin de retenir d'une part, les sous produits d'oxydation nocifs, et d'autre part, les bromates (composés cancérigènes) qui peuvent se former [11].

Les mécanismes mis en jeu résultent de deux effets parfois complémentaires : les réactions directes avec les constituants de l'eau et la transformation de l'ozone en espèces oxydantes radicalaires très réactives et peu sélectives. Son efficacité est variable suivant la famille de pesticides considérée: très efficace sur les organophosphorés, efficace mais lente sur les triazines et peu efficace sur les organochlorés ou les acétamides [12], [13], [18].

Le couplage avec le peroxyde d'hydrogène favorise la production de radicaux libres et facilite l'oxydation des triazines notamment. Les rendements d'élimination de l'Atrazine atteint 20% avec l'ozone seul, mais ce rendement peut atteindre 80% dans le cas du couplage (dans un ratio H_2O_2 / O_3 de 0,4 à 0,5 $g.g^{-1}$). Les taux de traitement d'ozone doivent au moins être supérieurs à 2 $g.m^{-3}$, particulièrement en présence de matière organique qui consomme de l'ozone et les radicaux libres produits. De même, la présence de carbonates et de bicarbonates limite l'oxydation des pesticides [11], [19], [20].

II. L'ADSORPTION

II.1. DEFINITION

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a un phénomène de diffusion de la phase mobile (mélange gazeux ou liquide contenant la substance destinée à s'adsorber) vers la phase stationnaire, c'est à dire le solide adsorbant [21].

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase gazeuse ou aqueuse 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 [22].

Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation). Le solide qui est le siège d'adsorption est appelé adsorbant, le composé liquide ou gazeux qui subit l'adsorption est appelé adsorbât [21].

II.2. LES TYPES D'ADSORPTION

II.2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des forces intermoléculaires faibles de type VAN DER WAALS. Elle est complètement réversible et l'équilibre est établi rapidement. La chaleur libérée (phénomène exothermique) est de l'ordre de 2 à 6 kcal.mole⁻¹ [22].

II.2.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est due aux liaisons chimiques établies entre le solide et la substance adsorbée. Elle se traduit par un transfert d'électrons. Le processus est généralement irréversible, les molécules adsorbées subissent des changements dans leurs structures chimiques. La chaleur libérée est de l'ordre de 20 à 50 kcal.mole⁻¹ [23].

II.3. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

Les principaux paramètres régissant les phénomènes d'adsorption sont [24]:

- la surface spécifique : elle est définie comme étant la surface par unité de masse et l'adsorption en est directement proportionnelle.
- le pH : l'adsorption est maximale au point isoélectrique, et il est influencé par le temps de séjour et la charge hydraulique dans la colonne.
- la température : l'adsorption étant exothermique, les résultats sont meilleurs à faibles températures.
- la polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant que pour l'adsorbant.
- la nature de l'adsorbant : la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre.

II.4. MECANISMES D'ADSORPTION DANS UN MATERIAU POREUX

L'adsorption d'un composé sur un matériau poreux comprend les phases suivantes [25], [26]:

L'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant se déroule essentiellement en trois étapes :

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

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

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

II.5. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gills et Coll [22]. En quatre principales classes (figure 1):

- Les courbes de Types S s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

- Les isothermes de type L (dite de Langmuir), sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.

- Les courbes de type H (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.

- Les isothermes de types C sont sous forme de ligne droite. Ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

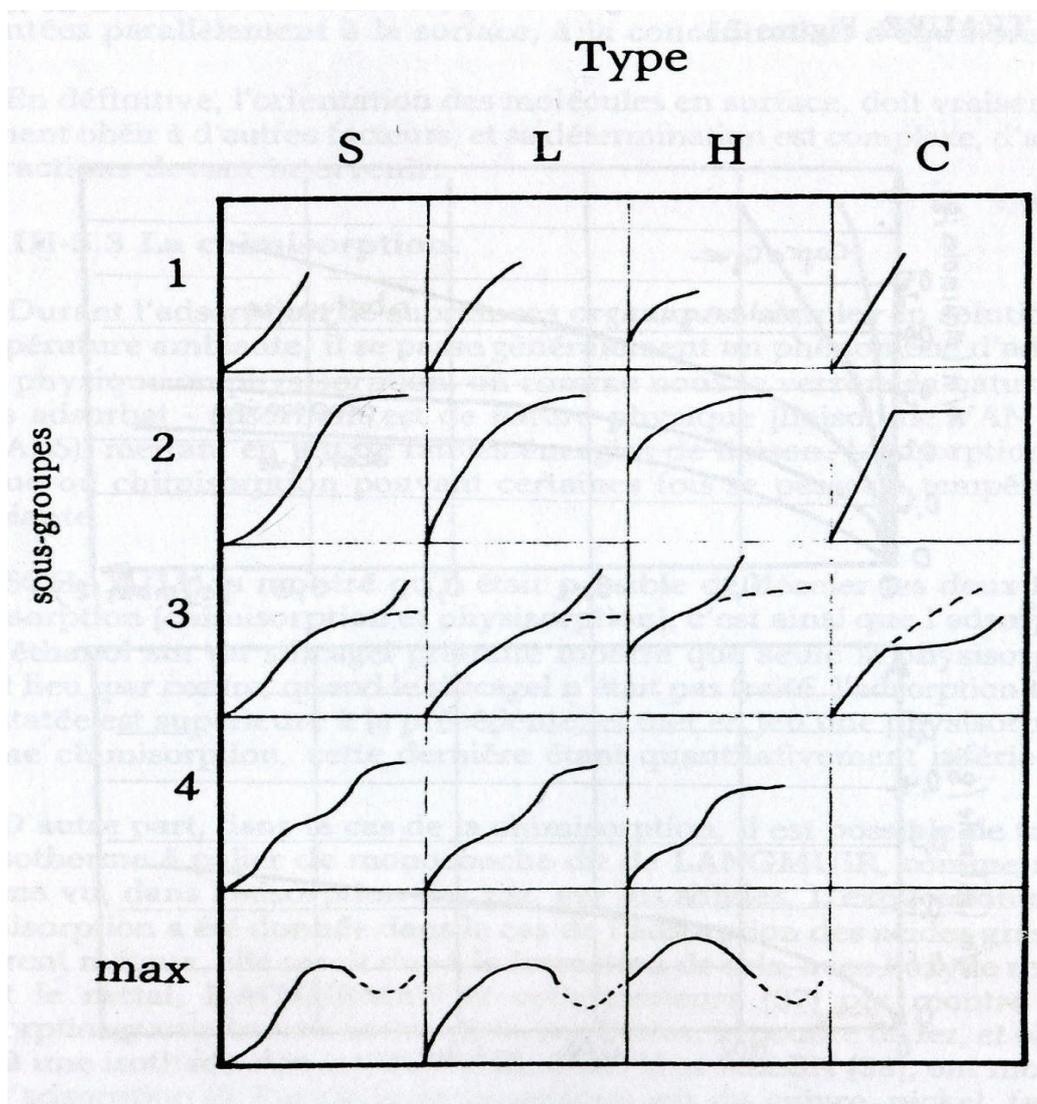


Figure 1 : Classe d'isothermes d'après GILES et Coll [22]

II.6. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Un processus d'adsorption est décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui est une courbe obtenue à partir des résultats d'essais au laboratoire effectués à une température constante. Le procédé utilisé est le suivant : des quantités connues de charbon actif sont introduites dans des volumes d'eau à traiter et après un temps de contact donné, la concentration résiduelle d'impuretés en solution est mesurée. La quantité d'impuretés adsorbée sera égale alors à :

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

Où : C_0 : Concentration initiale d'impuretés (mg.L^{-1}).

C_e : Concentration à l'équilibre (finale) d'impuretés (mg.L^{-1}).

V : Volume de solution (L).

X : Masse d'impuretés adsorbées (mg).

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

II.6.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir, proposée en 1918, repose sur les hypothèses suivantes [27] :

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

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

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

où :

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

X : masse d'impuretés adsorbées (mg).

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

b : constante d'équilibre de la réaction soluté / adsorbant (l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant).

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

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

m : masse d'adsorbant.

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne :

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

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

II.6.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante [27]:

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

où :

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

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

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

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

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

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

II.7. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant et d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [26].

D'après De Laat [28], la vitesse d'adsorption du soluté est déterminée soit par la vitesse de transfert de l'adsorbât à travers la couche limite (première étape) et / ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur du grain (deuxième étape).

La cinétique d'adsorption, proprement dite, n'est pas encore décrite de façon satisfaisante ; divers modèles cinétiques sont proposés.

II.7.1 Cinétique du premier ordre

L'équation différentielle de Lagergren (1898) qui régit la cinétique d'adsorption du premier ordre est la plus utilisée [29], [30] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (6)$$

où :

Q_e et Q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg.g^{-1} à l'équilibre et à un instant t , K_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

L'équation permet la détermination de la constante de vitesse d'adsorption des solutés. La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial et l'instant t de :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{K_1 \cdot t}{2,303} \quad (7)$$

II.7.2 Cinétique du second ordre

L'équation différentielle qui régit la cinétique d'adsorption du second ordre est de la forme suivante [31] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (8)$$

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

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t \quad (9)$$

Elle est surtout utilisée sous la forme linéarisée suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (10)$$

II.7.3 Diffusion intraparticulaire

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intraparticulaire, décrit par la fonction [29], [30] :

$$Q_t = K_p t^{1/2} \quad (11)$$

où :

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

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

En conclusion, la cinétique d'adsorption d'un soluté est étudiée pour déterminer le modèle d'adsorption. Elle nous permet surtout de connaître le temps d'équilibre nécessaire à la mesure de l'isotherme en question.

III. LE CHARBON ACTIF

Le charbon actif est un squelette carboné qui, grâce à une oxydation ménagée, a acquis une intense porosité. Celle-ci se traduit par une surface développée très importante ayant la propriété de fixer par adsorption les molécules organiques. Il est utilisé pour éliminer les matières organiques dissoutes dans l'eau, celles responsables des goûts et des odeurs, et plus récemment les micropolluants organiques [32]. Son efficacité dépend de sa nature, des caractéristiques des micropolluants (taille, solubilité) et des conditions hydrauliques de filtration [25]. Sa capacité d'adsorption est fonction de son rapport (surface/volume) ou (surface/masse) appelé surface spécifique.

III.1. ORIGINE ET FABRICATION

Les charbons actifs sont fabriqués à partir de divers matériaux: bois, lignine, charbons bitumineux et certains résidus du pétrole. Ils présentent des propriétés spécifiques selon la nature de la matière première utilisée et selon le mode d'activation utilisé. Dans chaque application spécifique, il est utile de connaître ces propriétés en vue du choix du type de charbon actif [33].

La fabrication du charbon actif comprend en général **trois** étapes: la déshydratation, la carbonisation et l'activation [34].

III.1.1 La déshydratation : elle se fait à une température entre 100°C et 170°C ; elle a pour but de diminuer l'humidité de la matière carbonée afin de faciliter les traitements ultérieurs.

III.1.2 La carbonisation : elle se fait à une température initiale de 300°C jusqu'à 600°C. Elle consiste à décomposer thermiquement les matières volatiles avec expulsion de CO ou CO₂, les acides organiques, les alcools et les autres produits volatils en laissant un charbon presque pur contenant un peu de cendre minérale et du goudron.

III.1.3 L'activation : C'est l'étape clé de la fabrication du charbon actif car c'est elle qui permet de développer le système poreux et ainsi d'augmenter la surface spécifique. Il y a deux méthodes principale : l'activation physique et l'activation chimique ;

- **L'activation physique :**

Elle consiste à oxyder le charbon à haute température 900-1000°C en présence de vapeur d'eau ou en mélange avec du CO₂ et l'air. Il y a oxydation d'une partie en CO ou CO₂ et le reste devient poreux donc actif.

- **L'activation chimique :**

Elle se pratique directement sur la matière brute. La substance carbonée est mélangée avec des réactifs déshydratants et oxydants, avant de carboniser à 500-600°C [35]. Les réactifs utilisés sont ZnCl₂, H₃PO₄, H₂SO₄ et KOH. Un lavage est effectué par la suite pour éliminer l'excès d'agent activant et de cendres. Le résidu est ensuite broyé ou pulvérisé pour fabriquer soit un charbon actif granulé, soit en poudre.

Les deux procédés de préparation du charbon actif sont schématisés dans le tableau 3 :

Tableau 3 : Préparation de charbon actif [34]

Procédé physique		Procédé chimique	
Opérations	Quantité (kg)	Operations	Quantité (kg)
<p>Matière première</p> <p>↓</p> <p>Carbonisation 500-600°C (5-6 heures)</p> <p>↓</p> <p>Matière carbonisé</p> <p>↓</p> <p>Activation 800-1000°C (24-72 h)</p> <p>↓</p> <p>Charbon actif</p> <p>Vapeur d'eau + CO₂ →</p>	<p>1000</p> <p>250</p> <p>100</p>	<p>Matière première</p> <p>↓</p> <p>Agents chimiques ZnCl₂ KOH H₂SO₄ H₃PO₄</p> <p>Carbonisation Activation 400-600°C (1-3 heures)</p> <p>↓</p> <p>Charbon actif</p>	<p>1000</p> <p>400</p>

III.2. MISE EN ŒUVRE DU CHARBON ACTIF

III.2.1 Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP se présente sous forme de particules de dimensions comprises entre 10 et 50 μm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement à l'eau à traiter avec des agents floculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau [21], [36].

Tableau 4 : Avantages et inconvénients du CAP [36]

Avantages	Inconvénient
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Le CAP en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulés ▪ Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires. ▪ L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible. ▪ Le charbon actif favorise la décantation en alourdissant le floc. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde. ▪ Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. ▪ la détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg.L^{-1}. ▪ Production des boues à gérer.

III.2.2 Charbon actif en grains (CAG)

L'élimination des micropolluants organiques est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG. Les pesticides et les composés sapides sont les principaux micropolluants organiques. L'élimination de la matière organique sous forme de CODB fait appel aux phénomènes d'adsorption et de biodégradation. Cette bioélimination est rendue possible par la présence d'une biomasse colonisatrice de la surface du charbon [36].

Tableau 5 : Avantages et inconvénients du CAG [36]

Avantages	Inconvénient
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Utilisé sous forme d'un lit filtrant. ▪ Facile à manipuler. ▪ Sa régénération est possible. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cinétique d'adsorption lente. ▪ Plus coûteux que le CAP.

III.3. QUELQUES APPLICATIONS DU CHARBON ACTIF DANS L'ÉLIMINATION DES PESTICIDES PRESENTS DANS LES EAUX

➤ Griffini *et al.* [37] décrivent un procédé d'élimination de certains pesticides des eaux de surfaces par traitement avec du CAP. L'efficacité de l'élimination dépend du dosage du CAP et du type de système employé. Le Pulsator est plus efficace que le Dorr. Le système Pulsator opère en mode dynamique où le CAP et le flocculant sont maintenus en suspension ce qui augmente le temps de contact effectif entre pesticide et CAP. Par contre le système Dorr opère en mode statique où le CAP est incorporé dans des floccs ce qui réduit le taux d'adsorption de pesticides.

➤ Jinxia et Hongtao [38] décrivent la faisabilité d'utiliser l'adsorption sur charbon actif en poudre pour traitement des eaux résiduaires contenant trois pesticides organophosphorés et le nitrophénol. Les résultats montrent que 90% des pesticides et du nitrophenol sont éliminés.

➤ Ayele *et al.* [39] ont étudié l'adsorption sur CAP (Chemiviron F400) de quatre triazines ; atrazine, simazine, terbutylazine et cyanazine. Leurs résultats montrent que l'augmentation de la masse molaire réduit la vitesse d'adsorption de ces composés, seuls les pH très acides, pour lesquels les triazines commencent à se protoner et le potentiel Zeta du charbon à devenir positif, diminuent l'adsorption des herbicides. D'autre part, l'augmentation de la force ionique du milieu par ajout de CaCl_2 réduit également l'adsorption de toutes les triazines. Globalement les deux herbicides (atrazine et simazine) sont les mieux éliminés par rapport aux produits de substitution (terbutylazine et cyanazine).

➤ Pelekani et Snoeyink [40] ont étudié l'adsorption compétitive de deux composés : « l'atrazine » et « bleu de méthylène (BM) » de même taille ; l'importance de la distribution des tailles des pores, sur 5 charbons actifs en fibre. Les mécanismes d'adsorption compétitive identifiés sont les suivants : une compétition directe pour le même site d'adsorption occupé dans les régions de micropores accessibles, un recouvrement des parois des pores caractérisé par l'adsorption énergique et la désorption lente, l'atrazine peut être dispersée à partir des micropores secondaires plus facilement que des micropores primaires, et l'équilibre d'adsorption est achevé plus rapidement pour les pores à moyenne taille.

➤ Ayele *et al.* [41] ont étudié l'adsorption de deux pesticides l'atrazine et diuron sur trois CAP (F-400, Pica et Ceca). Ils ont montré que le CAP F400 présentait la meilleure adsorption pour les deux herbicides à cause de sa structure microporeuse et que le modèle de Langmuir décrit le mieux les isothermes d'adsorption dans ce cas là.

➤ Sudhakar et Diskshit [42] ont étudié l'adsorption de l'endosulfan sur charbon actif obtenu à partir du bois qui a subi un prétraitement par HCl et HNO₃. L'élimination de l'endosulfan sur charbon de bois atteint l'équilibre après un temps de contact de 5h, après quoi l'élimination est insignifiante. Cette élimination est une réaction d'ordre 2 et quand la concentration initiale de l'endosulfan augmente, le taux d'élimination augmente aussi. Ils ont observé que l'élimination de l'endosulfan sur ce type de charbon était contrôlée par la diffusion du film. Les résultats de cette étude montrent qu'un prétraitement avec HNO₃ 1N améliore l'élimination de l'endosulfan de 42,54% jusqu'à 76,71% en 4h.

➤ Muller *et al.* [43] décrivent l'influence négative de la concentration en matière organique naturelle (MON) sur l'élimination des micropolluants par le charbon actif. Dans des tests faits en laboratoire, des échantillons d'eau ont été prétraités selon une procédure spécifique pour obtenir des concentrations en MON équivalentes et différents niveaux d'adsorbabilité. Ces échantillons prétraités enrichis d'atrazine comme micropolluant, ont servi pour des mesures d'isothermes. Une adsorbabilité décroissante de la MON se traduit par une efficacité plus grande du charbon actif à éliminer l'atrazine.

➤ Dalmacija *et al.* [44] ont étudié la biosorption des pesticides : la possibilité de l'élimination d'un insecticide organo-phosphoré : le quinalphos et d'un organochloré : le lindane, à partir de l'eau en utilisant un biofilm formé sur le charbon activé. Ils ont établi que deux processus simultanés ont pris place dans la biosorption en colonne ; une adsorption sur charbon actif et une dégradation microbologique de la matière adsorbée. Les résultats obtenus montrent que la concentration de lindane dans l'effluent, produit une inhibition du processus microbologique dans le biofilm produit. Ils ont aussi observé que le système de biosorption était plus efficace pour l'élimination de l'insecticide organophosphoré que pour celle de l'organochloré.

➤ La caractérisation de la sorption et désorption de lindane a été étudié par Magdalena et Melchor [45] en utilisant la chitine comme adsorbant dans l'eau de rivière. Ils montrent que le coefficient de partition diminue quand la concentration d'adsorbant augmente et que la sorption et désorption ne sont pas complètement réversibles à concentration inférieure à 10 g.L⁻¹. Ils ont fait varier la température de 5 à 45°C et la salinité de 15 à 36%. Ces variations n'ont pas affecté le coefficient de partition du constituant réversible par contre celui du constituant résistant diminue quand la température augmente et quand la salinité diminue.

➤ Sanino *et al.* [46] ont étudié l'adsorption – désorption de la simazine. Les résultats obtenus montrent que les facteurs majeurs contrôlant l'adsorption de simazine sur montmorillonite pure et revêtue par de l'hydroxyde d'aluminium, sont les interactions électrostatiques produites entre l'herbicide et les sites de la surface du support.

➤ L'élimination de l'atrazine des eaux usées par adsorption sur la sciure du bois a été étudiée par Agdi *et al.* [1]. La sciure du bois, matériau de bon marché, est utilisée comme support adsorbant pour éliminer l'atrazine des eaux usées. Les effets du temps de contact, du pH, de la température, de la concentration de l'atrazine et de la dose de l'adsorbant sont étudiés en réacteurs discontinus. Le processus d'adsorption de l'atrazine est décrit à l'aide de l'isotherme de Freundlich, le coefficient de Freundlich (K_f) et la constante de Freundlich ($1/n$) peuvent être liés aux propriétés physico-chimiques du composé. La cinétique du processus d'adsorption a aussi été étudiée.

IV. LE BOIS ET LE LIÈGE

IV.1 LE BOIS

La norme NF B 50-003 définit le bois comme un "ensemble de tissus résistants secondaires (de soutien, de conduction, et de mise en réserve) qui forment les troncs, branches et racines des plantes ligneuses. Issu du fonctionnement du cambium périphérique, il est situé entre celui-ci et la moelle".

Les composés structuraux du bois sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. À ces trois constituants principaux viennent s'ajouter des substances mineures, extractibles de nature organique et cendres [47].

Comme matériau, le bois s'emploie soit directement comme matière première (par exemple pour la fabrication d'éléments de menuiserie, de meubles, d'emballages), soit pour la réalisation de matériaux dérivés tels que les panneaux de particules et contreplaqués.

Les déchets de bois réutilisés représentent de 7 à 8 millions de tonnes par an. Provenant des exploitations forestières et des scieries, les écorces sont réemployées comme paillage, les sciures comme litière, tandis que les chutes et les copeaux sont réutilisés dans la fabrication de panneaux de particules et de pâte à papier. Les emballages en bois et certaines palettes sont, pour l'essentiel, broyés en « chips » destinées à la fabrication des agglomérés par divers procédés (pression, collage...) [48].

IV.2 LE LIÈGE

Le liège est un matériau présent dans l'écorce de quelques arbres, et notamment celle du chêne-liège. Il protège l'arbre des insectes, du froid et des intempéries tout en lui permettant de respirer, par de minces canaux appelés lenticelles. Celui produit directement par l'arbre est le « liège mâle », crevassé et inexploitable ; il est enlevé et rejeté lors de l'opération de « démasclage » qui se fait dès que le tronc atteint 30 cm de circonférence. Le nouveau liège qui se forme ; le « liège femelle », est récupéré tous les 8 à 10 ans quand l'épaisseur voulue est atteinte (environ 2,5cm). L'écorce s'exploite sur le tronc et les principales branches jusqu'à un mètre au-dessus des premières ramifications.

Le liège est un produit de faible densité, antistatique, bon isolant thermique, acoustique et vibratoire, il résiste relativement bien au feu, et à l'eau grâce à la subérine qui imprègne les cellules. Il est souple et se décompose lentement. Toutes ces propriétés réunies dans un matériau naturel, rendent le liège précieux pour diverses applications, notamment en bioconstruction. Concassé en granulés, il est transformé en panneaux d'isolation, revêtement mural ou pour le sol [49].

De nos jours, le chêne-liège se trouve en production dans la zone méditerranéenne occidentale, un peu dans les pays du Maghreb, dans le nord de l'Italie, le sud de la France et de l'Espagne, mais surtout au Portugal, sa terre de prédilection. Le potentiel de production de liège brut en Algérie correspond à une superficie de chêne-liège de plus de 400 000 ha, censé donner une production de plus de 300 000 quintaux par an. Ce potentiel forestier productif s'est rétréci pour atteindre une surface réduite à 250 000 ha, selon les chiffres statistiques donnés par la DG des forêts. Les récoltes historiques de l'Algérie nous plaçaient en troisième position dans le monde après le Portugal et l'Espagne. Aujourd'hui, avec une prévision de 80 000 quintaux par an, l'Algérie se place en dernière position après les autres pays producteurs riverains de la méditerranée. La raison essentielle de cette baisse de production est liée à différents facteurs tels que le reboisement qui est en retard dans certaines régions et pas du tout fait dans d'autres, la disparition de l'espèce par les feux de forêt, le pâturage et le défrichage [50].



Figure 2 : photo d'un chêne – liège en période de production [49]

Malgré sa rareté et sa noblesse, le liège contenu dans les déchets ménagers n'est pas récupéré et seule une partie des chutes provenant de l'industrie est actuellement recyclée dans la fabrication de bouchons et dans la production de liège aggloméré [51].

Chapitre II

MATERIELS, PRODUITS ET METHODES

I. PRODUITS ET MATERIELS

I.1. PRODUITS

- Hexane pour analyse (Merck).
- Sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) (Merck) .
- Charbon actif en poudre F400 (Chemviron).
- Méthanol pour HPLC (Sigma – Aldrich).
- Standard pur de 4,4-DDT à 98,5% de pureté (Cluseau).
- Acides humiques (Aldrich).
- La sciure de bois en poudre.
- Les chutes de liège.

I.2. MATERIELS

- Spectrophotomètre UV-visible (UV mini 1240 - SHIMADZU).
- Agitateurs magnétiques (Fisherbrand) .
- Verrerie courante de laboratoire.
- Papier filtre grade qualitatif (Sartorius).
- pH mètre (Metrolhm).

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

II.1. PREPARATION

II.1.1 Préparation des solutions étalons

Pour les besoins de notre étude, nous avons préparé une solution mère de 4,4 - DDT à 1g.L^{-1} obtenue par dissolution directe du standard pur dans du méthanol pour HPLC. A partir de cette solution, nous avons préparé des solutions filles aux concentrations désirées de 0.5 à 20 mg.L^{-1} pour l'établissement de la courbe d'étalonnage.

II.1.2 Préparation des matériaux adsorbants

La sciure de bois utilisée dans cette étude a été récupérée au niveau d'une menuiserie privée à El Harrach et les chutes de liège l'ont été au niveau d'une usine privée de transformation de liège à Gué de Constantine.

Les deux matériaux ont suivi la même procédure de préparation : un broyage fin, un lavage avec de l'eau distillée et une séparation de la poudre en deux fractions granulométriques $< 200\mu\text{m}$ et $< 500\mu\text{m}$. Avant chaque utilisation, les matériaux ont été séchés dans une étuve à 110°C pendant 24h [52].

Le charbon actif en poudre F400 utilisé dans cette étude se présente sous forme d'une poudre d'une granulométrie inférieure ou égale à 50 μm . Le tableau 6 rassemble les principales caractéristiques physico – chimiques de ce produit [41]. Avant chaque utilisation, il a subi une déshydratation dans une étuve à 105°C pendant 12 heures.

Tableau 6 : Quelques caractéristiques du CAP F400 [41].

Caractéristiques	F400
Origine	huile bitumeuse
Activation	haute température sous O ₂
Surface spécifique (m².g⁻¹)	1050 – 1200
Indice d'iode (mg.g⁻¹)	1050
Fonction de surface acide (mEq.g⁻¹)	0,23
Structure poreuse	micro

II.2. ESSAIS D'ADSORPTION EN REACTEUR DISCONTINU

II.2.1 Cinétique d'adsorption

Pour déterminer le temps d'équilibre correspondant à une adsorption maximale, une solution de 250mL dopée à un niveau de 4 mg.L⁻¹ de DDT et contenant une quantité connue d'adsorbant est mise dans des flacons. Ces derniers sont soumis à une agitation continue assurée par un agitateur magnétique à une vitesse constante de 180 tr.min⁻¹.

Au bout du temps t voulu, les solutions sont filtrées par gravitation sur du papier filtre. La méthode analytique (extraction liquide -liquide) pour la mesure des concentrations résiduelles est appliquée aux filtrats récupérés.

II.2.2 Isothermes d'adsorption :

Les équilibres d'adsorption sont effectuées en réacteur discontinu dans des flacons où sont introduits des masses (m) d'adsorbant, variant de 50 à 1250mg pour la granulométrie 0,5mm, de 50 à 250mg pour la fraction 0,2mm et de 2 à 50mg pour le F400. Un volume de 250ml de 4,4-DDT de concentration 4mg.L^{-1} est alors ajouté et une agitation magnétique à 180tr.min^{-1} est appliquée pendant un temps de contact correspondant à celui d'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint et déterminé lors des cinétiques d'adsorption. Une fois l'équilibre atteint, les solutions sont filtrées et les filtrats subissent la méthode analytique décrite ci dessous.

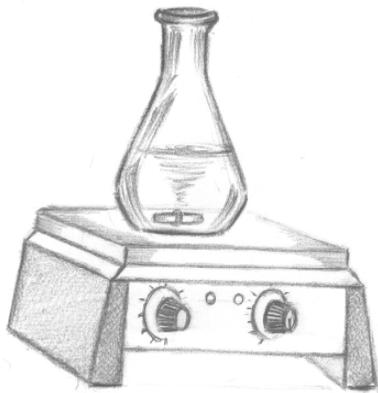
Afin de vérifier la répétabilité, chaque expérience a été refaite trois fois. Un flacon témoin sans adsorbat, servant de référence, a été traité dans les mêmes conditions pour chaque cas.

II.3. METHODE ANALYTIQUE

Pour déterminer les concentrations résiduelles C_r du pesticide dans les filtrats obtenus après agitation, nous avons appliqué une méthode d'extraction liquide – liquide largement inspirée de la méthode officielle de l'Union Européenne après l'avoir évaluée. Le dosage du résidu de pesticide est réalisé par spectrophotométrie UV - Visible.

Le protocole d'extraction liquide – liquide adopté est le suivant :

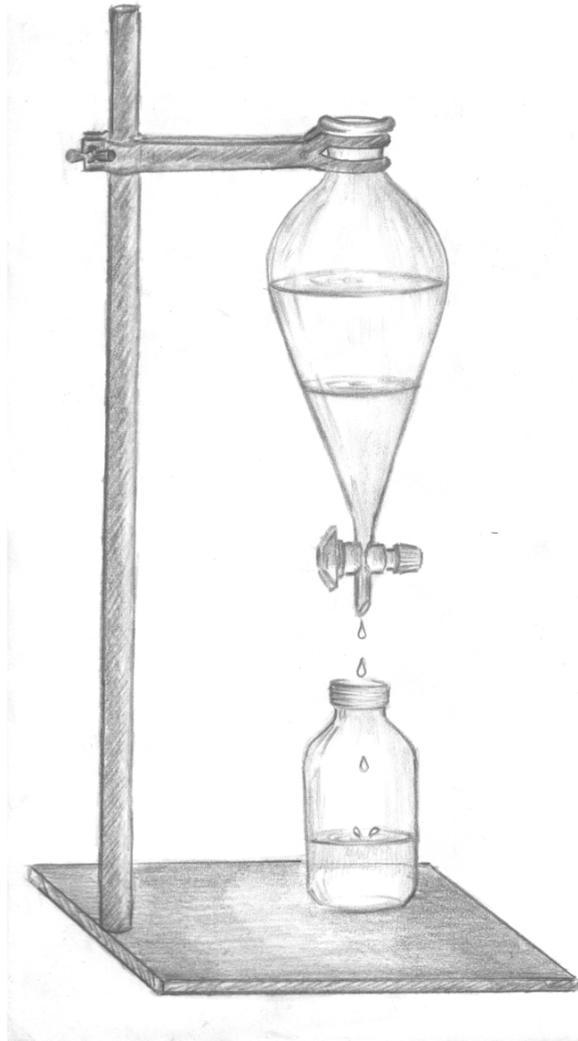
- Le filtrat récupéré est introduit dans l'ampoule à décanter et 25 ml d'hexane sont ajoutés. Une agitation manuelle douce est appliquée pendant 15 minutes.
- Après décantation, la phase organique est recueillie dans une fiole.
- Un volume de 25 ml d'hexane est encore rajouté à la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter et une agitation manuelle douce est appliquée pendant 15 minutes
- Après décantation, la phase organique est recueillie de nouveau.
- Les phases organiques sont rassemblées et du sulfate de sodium anhydre est rajouté pour absorber les molécules d'eau.
- Dosage par spectrophotomètre UV à la longueur d'onde maximale d'absorbance 204nm du 4,4-DDT.



Adsorption du 4,4-DDT sur la sciure de bois, les chutes de liège et le charbon actif F400.



Filtration et récupération du filtrat



Extraction, décantation, et séparation de la phase organique



Séchage de la phase organique par le sulfate de sodium anhydre.

Figure 3: Procédé expérimental d'extraction de 4,4-DDT

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. METHODE ANALYTIQUE

I.1. DETERMINATION DU SPECTRE UV DU 4,4-DDT

Pour pouvoir déterminer la longueur d'onde à laquelle il faut doser les résidus du 4,4 – DDT, nous avons d'abord déterminé son spectre UV (Figure 4), il a été obtenu par l'analyse d'une solution de 5 mg.L^{-1} du produit dans du méthanol par un spectrophotomètre UVICON 860. Il a été par la suite confirmé sur le spectrophotomètre UV mini 1240 – SHIMADZU car ce dernier ne disposait pas d'une imprimante. Nous pouvons constater que notre produit présente une large bande absorbante entre 200 et 220 nm avec un maximum d'absorbance à 204,0 nm.

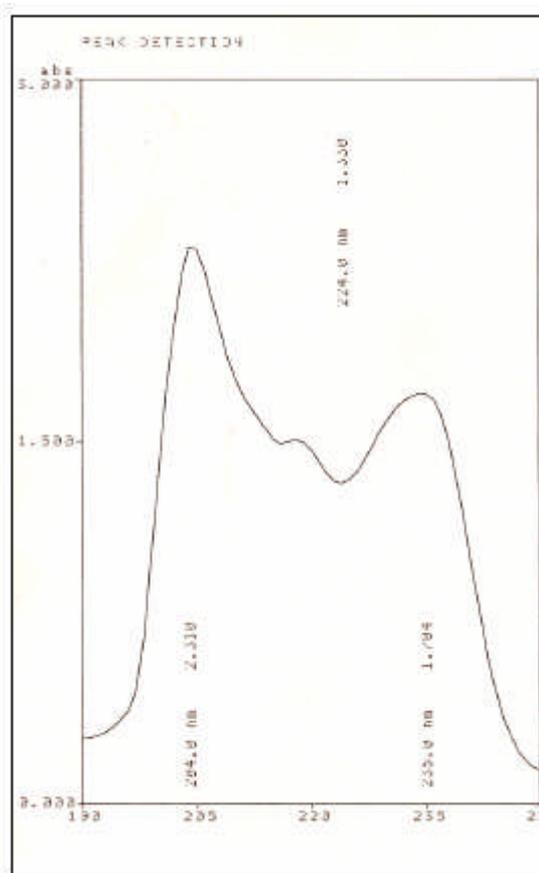


Figure 4 : Spectre UV du 4,4 – DDT

I.2 ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ETALONNAGE.

Une série de solutions étalons a été préparée de sorte que l'éventail de concentrations soit plus large que celui des solutions inconnues à analyser.

Après avoir choisi la plage de travail « $0,5- 20 \text{ mg.L}^{-1}$ », nous avons préparé des solutions filles de différentes concentrations par dilutions successives dans du méthanol pour

HPLC. Une lecture de la densité optique (DO) a été effectuée sur le spectrophotomètre UV à la longueur d'onde d'absorption maximale de 204 nm déterminée auparavant. Les résultats obtenus ont été traités par le logiciel Excel.

La courbe d'étalonnage obtenue est présentée sur la figure 5. Le coefficient de corrélation obtenu est satisfaisant et implique que cette courbe peut être utilisée pour évaluer correctement la suite du travail.

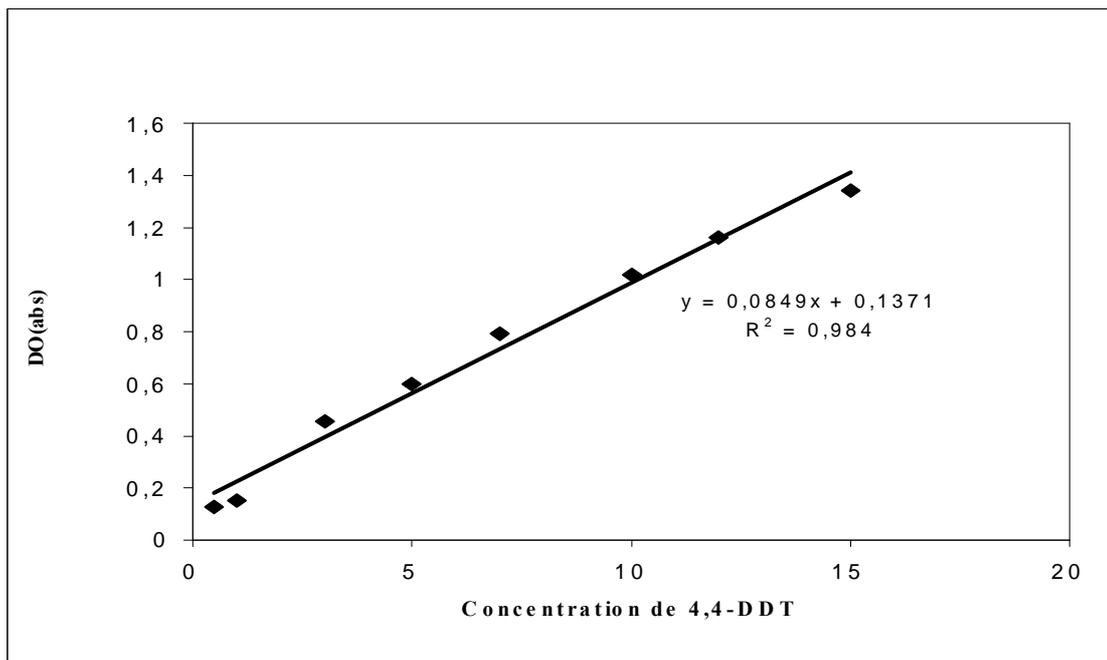


Figure 5 : Courbe d'étalonnage de 4,4-DDT

II. EVALUATION DE LA METHODE D'EXTRACTION LIQUIDE - LIQUIDE

Nous avons appliqué le protocole d'extraction liquide – liquide adopté à une série de 8 solutions d'eau distillée dopées à un niveau de 1 mg.L^{-1} du 4,4 – DDT. Les résultats obtenus nous ont permis d'évaluer ses capacités en calculant les paramètres suivants : le rendement d'extraction R, l'écart type (σ) et le coefficient de variation (CV), selon les formules suivantes :

$$R = 100 \cdot \frac{C}{C_0} \quad (12)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C - C_i)^2}{n - 1}} \quad (13)$$

$$CV = 100 \cdot \frac{\sigma}{C} \quad (14)$$

Avec :

C_i : mesure obtenue après l'extraction i en mg.L^{-1}

n : nombre de mesures effectuées ($n=8$ dans notre cas)

C : moyenne des i mesures obtenues en mg.L^{-1}

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

Le rendement d'extraction moyen R de 90,22% et le coefficient de variation de 18,98% (< 20%) obtenus sont satisfaisants et montrent bien que cette méthode permet l'extraction du 4,4-DDT avec une bonne précision.

III. RESULTATS DES ESSAIS D'ADSORPTION EN REACTEUR DISCONTINU

III.1. CINETIQUES D'ADSORPTION

Les résultats obtenus lors des diverses cinétiques d'adsorption sur chaque matériau sont présentés sur la figure 6 ; ils indiquent bien que le processus d'adsorption est rapide au début et plus lent à l'approche de l'équilibre. Des durées de 35 minutes pour les chutes de liège, 90 minutes pour la sciure de bois et 6 heures pour le F400 sont nécessaires pour atteindre un équilibre d'adsorption sur ces matériaux.

Ces résultats montrent aussi que la vitesse de saturation des sites d'adsorption est fonction de la granulométrie du matériau. La nature de l'adsorbant est importante et l'adsorption est meilleure avec la sciure de bois par rapport aux chutes de liège [41].

Les résultats obtenus lors de ces expériences ont été utilisés aussi pour étudier la nature de la vitesse d'adsorption de ce pesticide sur ces matériaux. Les deux modèles cités dans la partie bibliographique à savoir l'équation de pseudo - premier ordre de Lagergren appliquée dans sa forme linéaire [29], [30] :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{K_1 \cdot t}{2,303} \quad (7)$$

et l'équation de pseudo second ordre suggérée par certains auteurs comme plus appropriée pour décrire ce type d'adsorption [31]

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (10)$$

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

$$h = K Q_e^2 \quad (15)$$

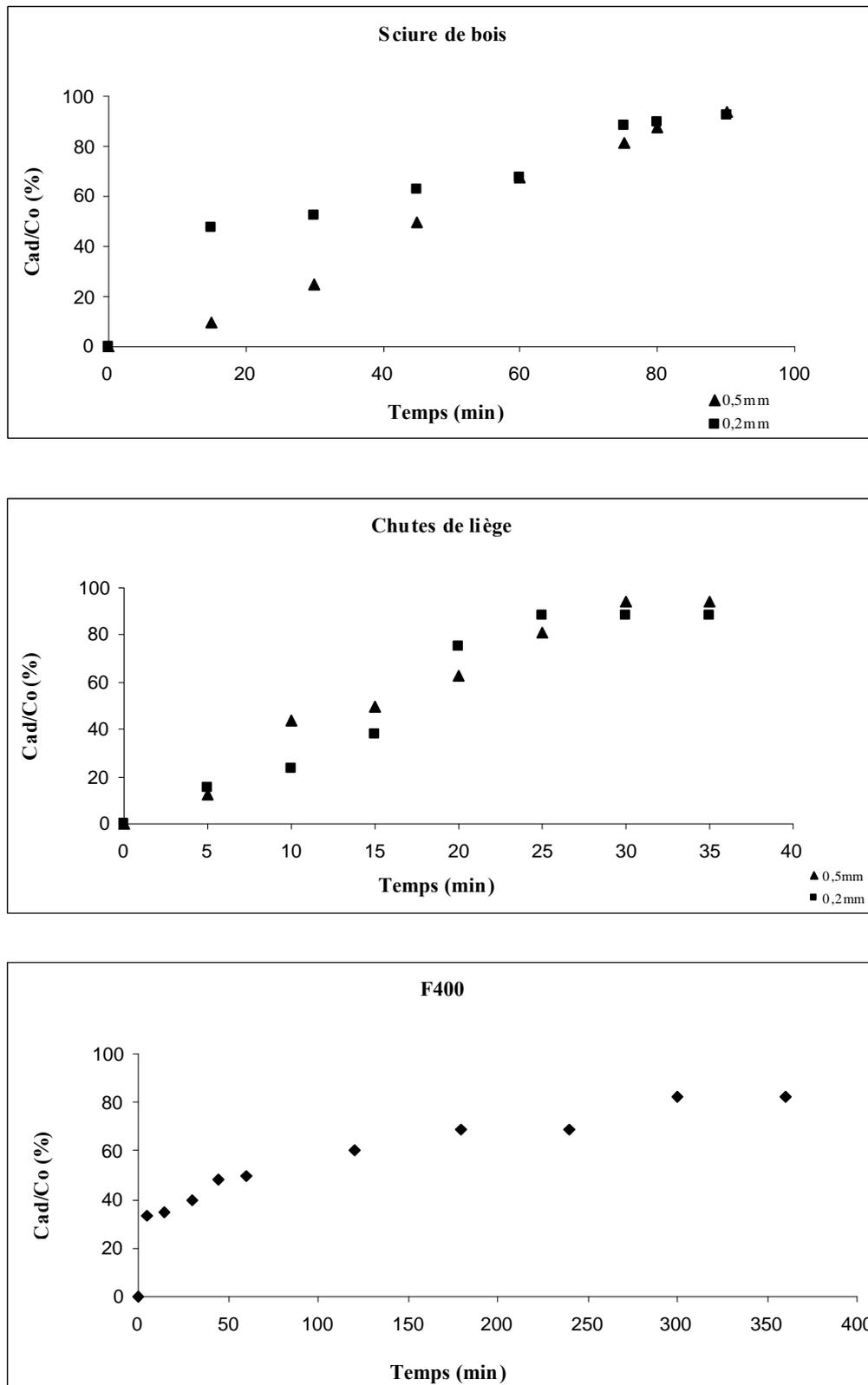


Figure 6 : Cinétiques d'adsorption du 4,4-DDT sur les différents matériaux à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$

La possibilité de l'existence de diffusion intraparticulaire du soluté durant le processus d'adsorption doit être aussi explorée car c'est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption. Pour cela, les quantités de 4,4 -DDT adsorbées par unité de masse d'adsorbants, q à chaque temps t , sont portées sur une courbe en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$). La constante de vitesse de diffusion intraparticulaire est déterminée en utilisant la forme suivante de l'équation de Morris - Weber [29], [30]:

$$Q_t = K_p \cdot t^{1/2} \quad (11)$$

où :

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

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

Les courbes linéaires de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps et $1/q_t$ en fonction de $1/t$ sont présentées sur les figures (7a, 7b, 7c) Les valeurs des coefficients de corrélation R^2 (Tableau 7) obtenus montrent bien que l'équation de second ordre est plus appropriée pour modéliser les cinétiques d'adsorption de 4,4 - DDT sur la sciure de bois et le liège ; contrairement à celle sur le F400 qui suit plutôt une cinétique de premier ordre. Les différentes constantes de vitesse calculées sont présentées dans le tableau 7. Elles montrent bien que la vitesse initiale est fonction de la granulométrie du matériau ; les molécules du pesticide s'adsorbent plus rapidement sur les particules les plus fines.

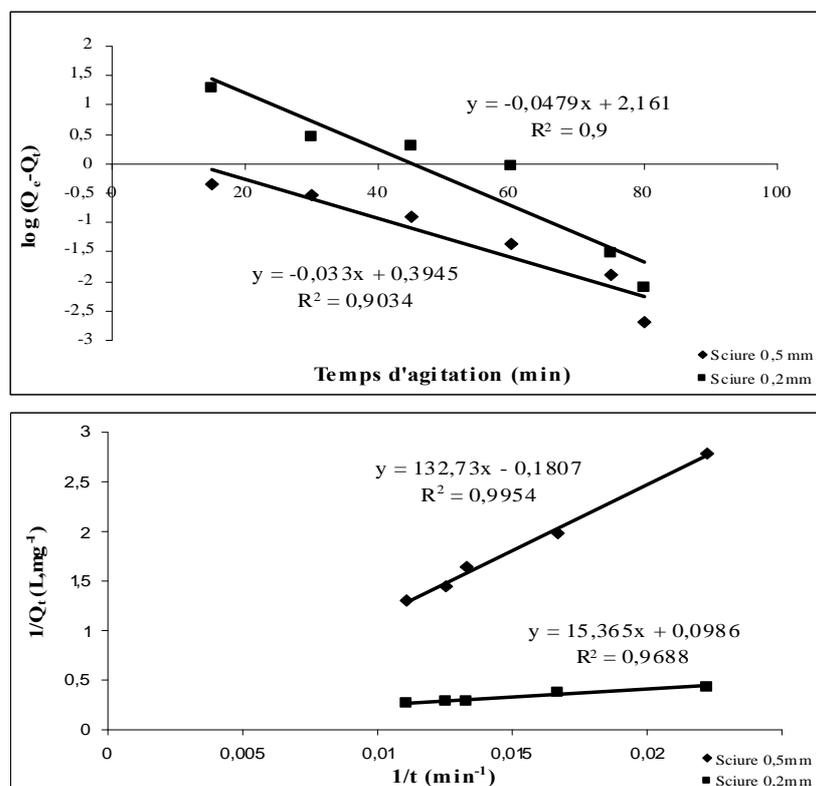


Figure 7a : Courbes de pseudo premier ordre de Lagergren et de pseudo second ordre de la sciure de bois, à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$

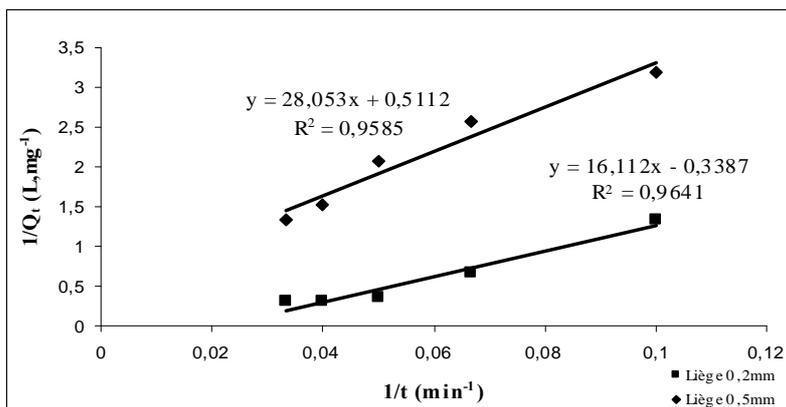
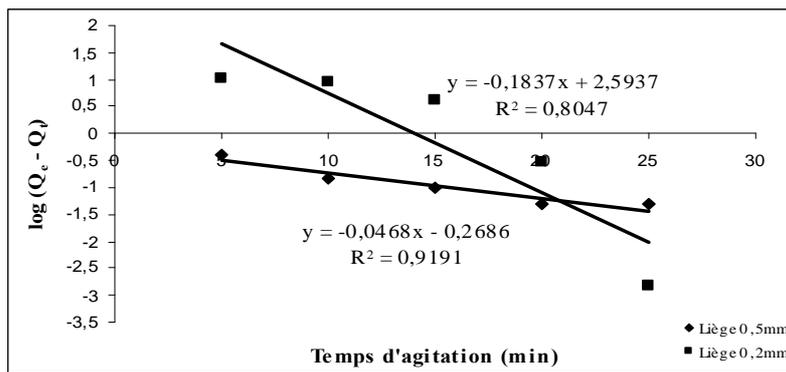


Figure 7b : Courbes de pseudo premier ordre de Lagergren et de pseudo second ordre des chutes de liège, à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$

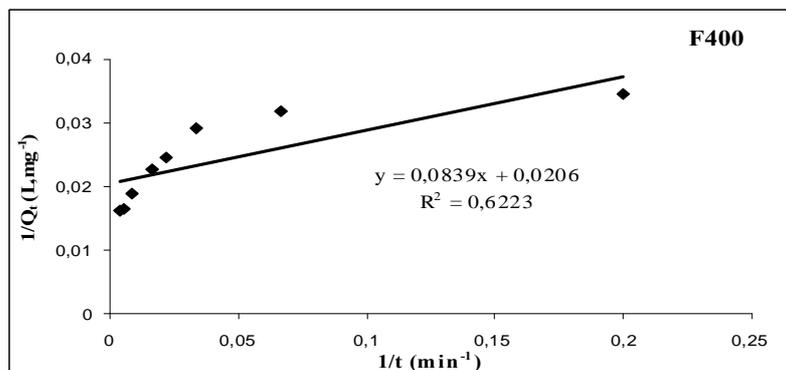
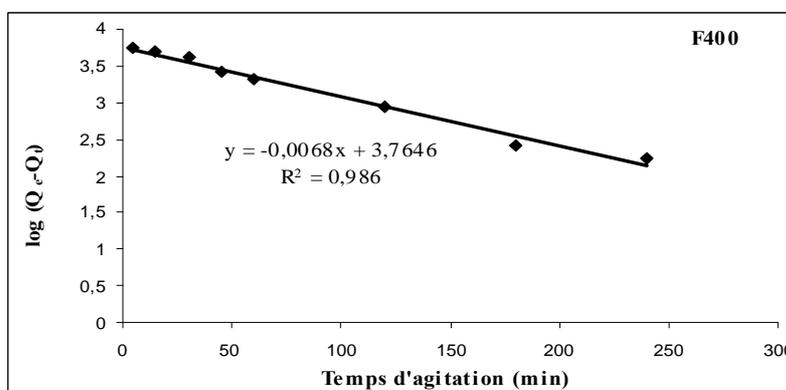


Figure 7c : Courbes de pseudo premier ordre de Lagergren et de pseudo second ordre du F400, à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$

Tableau 7 : Constantes de vitesse de pseudo premier ordre (Lagergren) et vitesses initiales de pseudo second ordre de la sciure de bois, des chutes de liège et du F400 à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$

	Equation pseudo premier ordre (Lagergren)		Equation pseudo second ordre	
	$K_{ad} (\text{min}^{-1})$	R^2	$h (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	R^2
Sciure de bois 0,2mm	-	$1/t (\text{min}^{-1})$	0,065	0,969
Sciure de bois 0,5mm	-	0,903	0,008	0,995
Chute de liège 0,2mm	-	0,805	0,062	0,964
Chute de liège 0,5mm	-	0,919	0,036	0,959
F400	0,016	0,986	-	0,622

Les tracés de q_t en fonction de $t^{1/2}$ sont présentés sur la figure 8. Nous notons une linéarité limitée dans le cas de la sciure de bois et du liège mais beaucoup plus importante dans le cas du F400. Les portions initiales des courbes reflètent un effet de diffusion de film ou de couche limite et les portions linéaires suivantes sont attribuées à l'effet de la diffusion intraparticulaire. Cette dernière est beaucoup plus importante dans le cas du F400 que pour les autres matériaux.

Les valeurs de K_p déduites des courbes sont présentées dans le tableau 8. Les portions linéaires des courbes ne passent pas par l'origine indiquant que le mécanisme de l'adsorption du 4,4 -DDT sur ces matériaux est complexe et aussi bien l'adsorption en surface que la diffusion intraparticulaire contribuent à l'étape déterminant la vitesse [30].

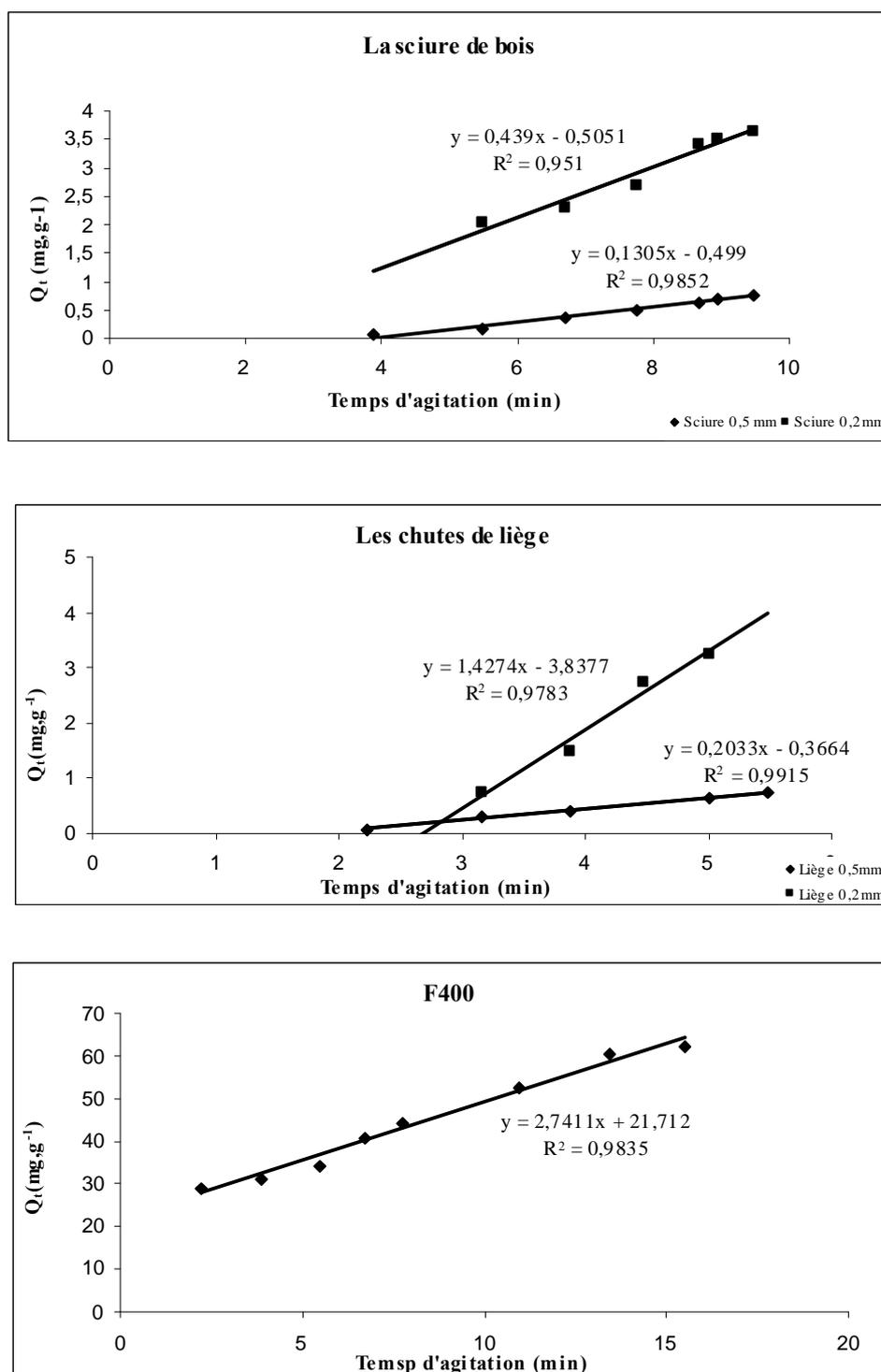


Figure 8 : Courbes de Morris - Weber de l'adsorption du 4,4-DDT sur la sciure de bois, les chutes de liège et le F400 à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$

Tableau 8 : Constantes de Morris - Weber de la sciure de bois, des chutes de liège et du F400 à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$

	$K_p(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	R^2
Sciure de bois 0,2mm	0,439	0,951
Sciure de bois 0,5mm	0,131	0,985
Chute de liège 0,2mm	1,427	0,978
Chute de liège 0,5mm	0,203	0,992
F400	2,741	0,984

III.2. ISOTHERMES D'ADSORPTION

III.2.1 Détermination des types d'isothermes

Les isothermes sont mises en œuvre selon le protocole décrit dans le chapitre matériels, produits et méthodes. Les résultats obtenus nous ont permis, en premier lieu, de tracer les courbes X/m en fonction de C_e (Figure 9) afin de pouvoir classer les isothermes selon la classification des isothermes d'adsorption de GILES et Coll [22].

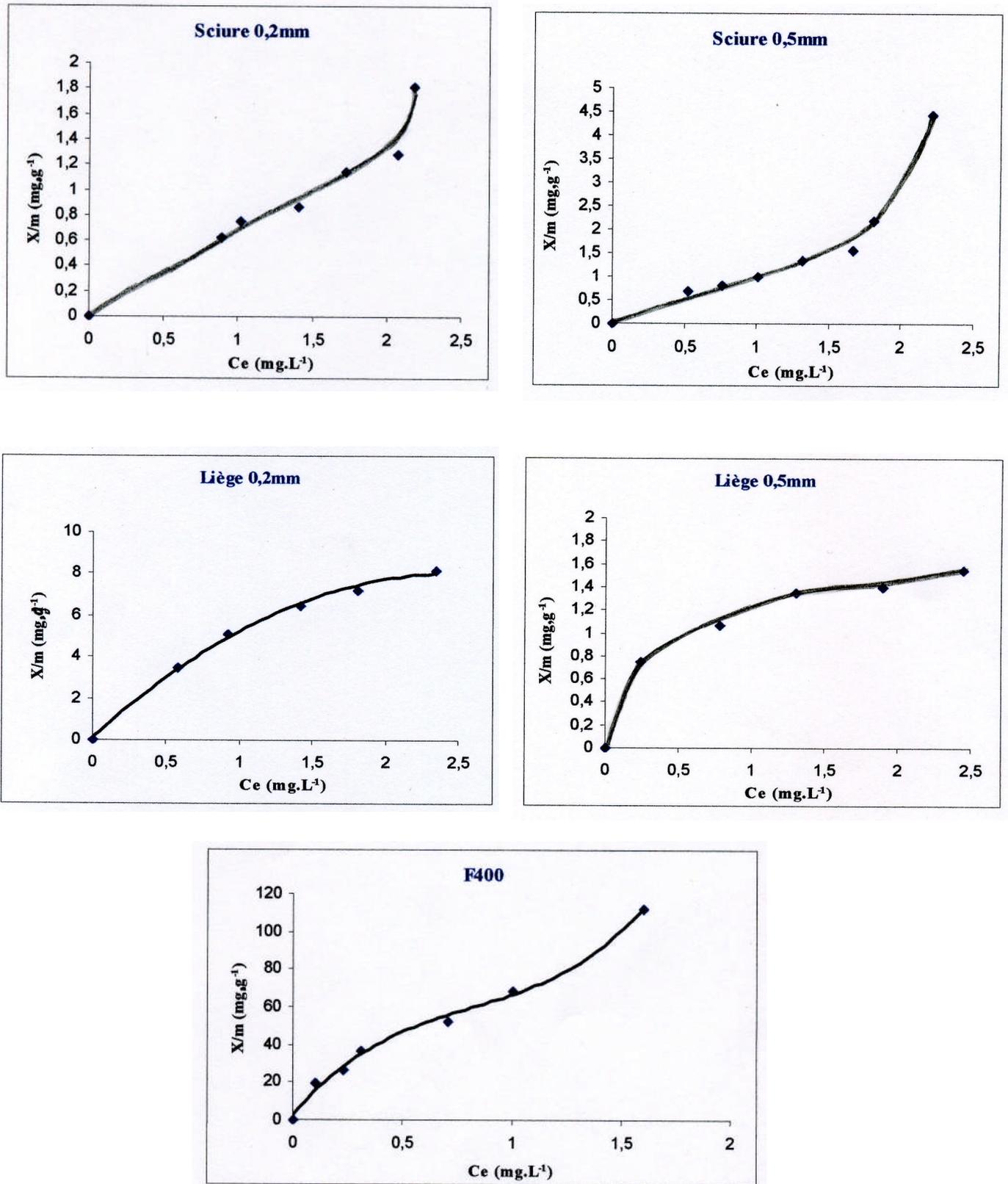


Figure 9 : Isothermes d'adsorption du 4,4-DDT sur les différents matériaux à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$

On note bien sur la figure 9, que les isothermes d'adsorption sur la sciure et sur le charbon actif F400 sont du type S alors que celle de l'adsorption sur le liège est du type L. Dans le premier cas, les molécules de pesticide ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption devient progressivement plus facile au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente. Ainsi, les premières molécules fixées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale. Dans le deuxième cas, l'allure de ces isothermes, indique que le 4,4-DDT est adsorbé sous forme d'une couche monomoléculaire et que la compétition entre les molécules de DDT et celle de l'eau pour occuper les sites d'adsorption est faible. Ce type d'isotherme est relative à des adsorbants microporeux de diamètre inférieur à 25 Å environ, le solide étant saturé lors du remplissage de la monocouche [22]. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface de ces charbons car le nombre de couches ne peut croître librement [53].

III.2.2 Modélisation des isothermes

Les résultats obtenus précédemment ont permis aussi, en utilisant les modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich linéarisés, d'obtenir les isothermes présentées sur les figures 10 et 11 pour les différents matériaux d'adsorption testés. Les paramètres calculés d'après ces isothermes sont présentés dans le tableau 9 : pour le modèle de Langmuir (b , constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption et q_m capacité théorique maximale d'adsorption) et pour le modèle de Freundlich (K_f et n constantes caractéristiques du matériau adsorbant). Le tableau 9 renferme aussi les valeurs calculées du facteur de séparation (a) de l'isotherme de Langmuir définie par l'équation suivante [30], [54]:

$$a = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (16)$$

où :

b : constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption tirée de l'équation de Langmuir

C_0 : concentration initiale du soluté en mg.L^{-1}

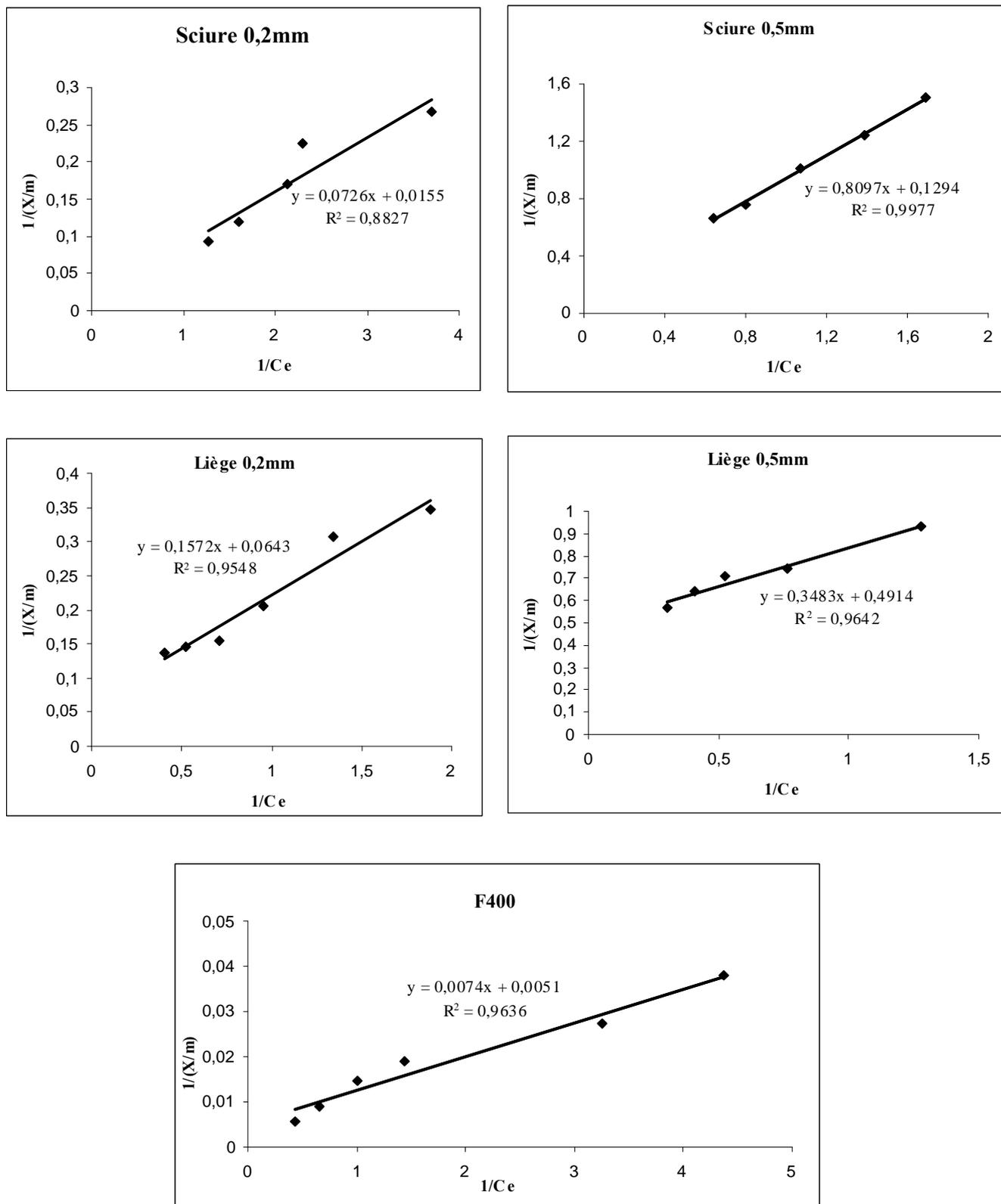


Figure 10 : Isothermes d’adsorption de Langmuir du 4,4-DDT sur les différents matériaux à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$

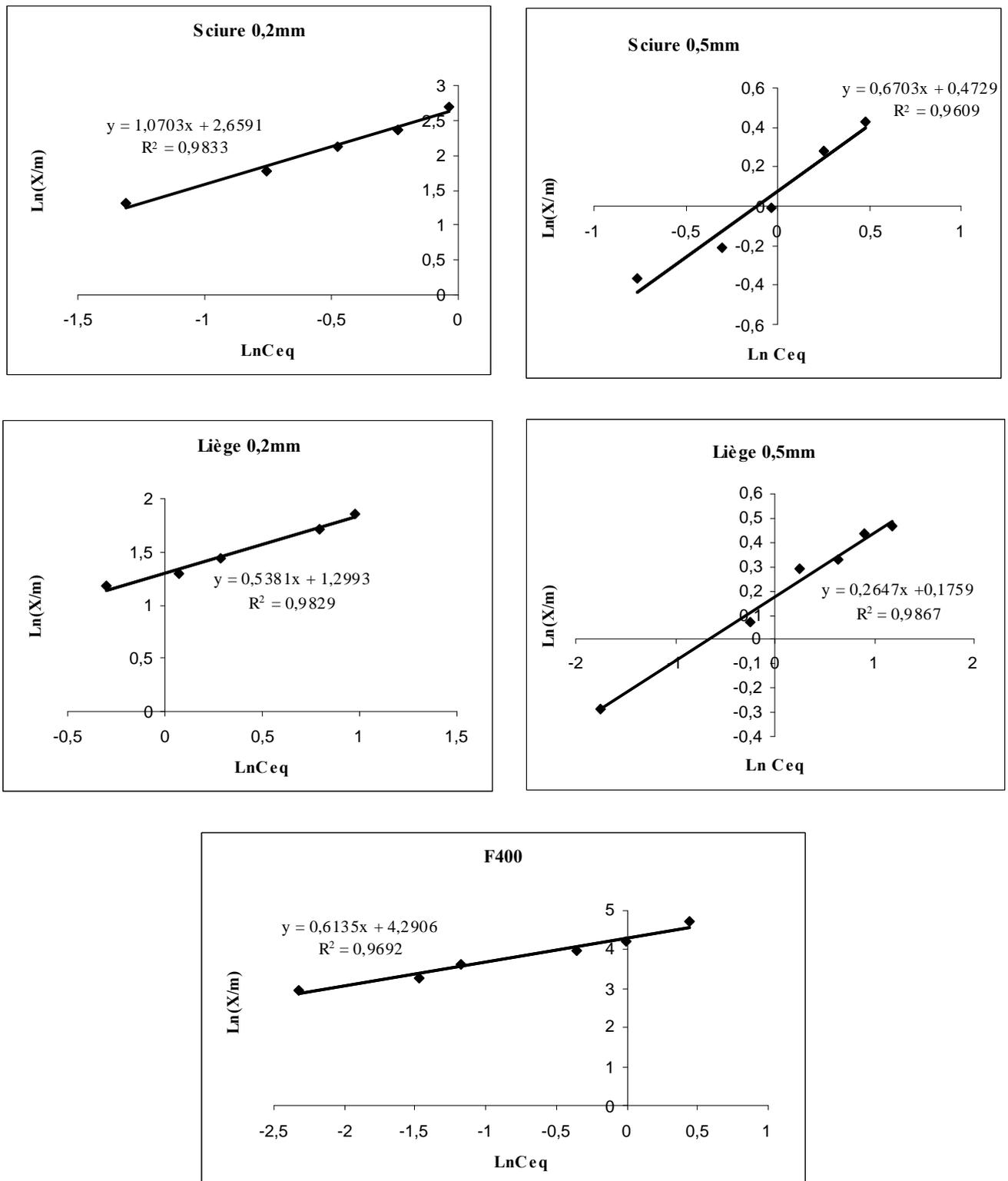


Figure 11 : Isothermes d'adsorption Freundlich du 4,4-DDT sur les différents matériaux à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5 \pm 0,2$

Tableau 9 : Paramètres des isothermes du 4,4 - DDT étudiés dans l'eau par le modèle de Langmuir et Freundlich (K_f en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, Q_m en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et b en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

		Isothermes de Freundlich			Isothermes de Langmuir			
		R^2	$1/n$	K_f	R^2	Q_m	b	a
Sciure de bois	0,2mm	0,983	1,07	14,28	0,883	64,52	0,21	0,54
	0,5mm	0,961	0,67	1,60	0,998	7,73	0,16	0,61
Chute de Liège	0,2mm	0,982	0,54	3,66	0,955	15,55	0,41	0,38
	0,5mm	0,987	0,26	1,19	0,964	2,04	1,41	0,15
F400		0,969	0,61	73,01	0,964	196,10	0,69	0,27

Nous notons que des écarts importants dans les capacités d'adsorption des trois matériaux testés aussi bien d'après la constante de Langmuir (q_m) que de la constante de Freundlich (K_f). A granulométrie égale, les capacités d'adsorption de la sciure de bois sont plus élevées que celles du liège mais de loin derrière le F400. D'autre part, comme nous l'avons constaté lors des cinétiques d'adsorption, la quantité du 4,4-DDT adsorbée dépend de la granulométrie de l'adsorbant ; plus fine est la taille des grains, meilleure est l'adsorbabilité car la capacité d'adsorption augmente lorsque la surface de contact augmente.

Les facteurs de séparation de Langmuir (a) calculés pour les trois matériaux sont compris entre 0 et 1, indiquant une adsorption favorable pour les trois matériaux [54].

L'adsorption d'un soluté sur charbon est fonction de la surface spécifique de ce dernier, de la distribution de sa porosité, de la nature et de la proportion des groupements de surface. Il faut ajouter la nature et la quantité en ions de surface en ce qui concerne les charbons bruts comme dans notre cas [41].

La nature du pesticide étudié (molécule organochloré et hydrophobe) nous suggère que son adsorption est de type hydrophobe directement liée à la surface spécifique des particules du charbon. A la valeur du pH à laquelle nous avons travaillé autour de 5,5, le 4,4 - DDT est sous la forme moléculaire et ne présente pas de charge électrique. Par conséquent, il n'y a pas

de mécanisme de type ionique au cours de son adsorption. Il faudrait plutôt parler d'interactions de type physique mettant en jeu les forces de London-Van Der Waals dont résulte une interaction de faible intensité appelée physisorption [55].

III.3. INFLUENCE DE LA PRESENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE NATURELLE.

L'étude de l'influence de la présence de la MON sur l'adsorption du 4,4-DDT sur les trois matériaux testés a été faite sur une eau synthétique préparée à partir d'acides humiques commerciaux dans de l'eau distillée à une concentration de 4g.L^{-1} et qui a été par la suite dopée à un niveau de 4mg.L^{-1} du pesticide. La solution est laissée au repos pendant 48 heures avant toute utilisation.

Pour cette partie de notre étude, nous avons choisi de ne faire les tests d'isothermes que sur les matériaux de récupération qui ont donné les meilleurs résultats avec de l'eau distillée, à savoir les produits avec la granulométrie la plus fine $< 0,2\text{mm}$. Des isothermes d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. La linéarisation des résultats obtenus selon les deux modèles de Freundlich et Langmuir est présentée sur les figures 12 et 13. Les paramètres calculés après le tracé des graphiques sont rapportés dans le tableau 10.

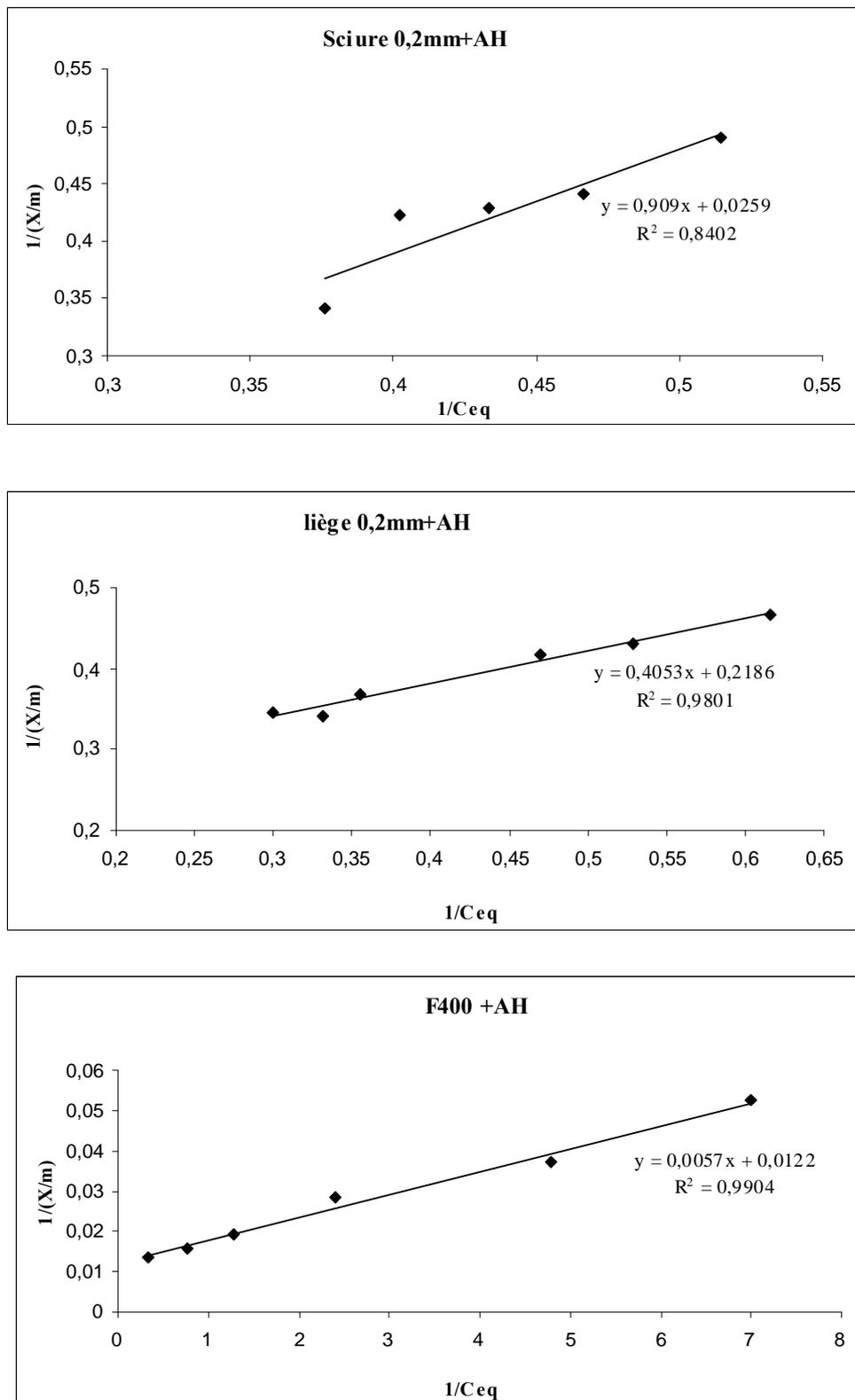


Figure 12 : Isothermes d'adsorption de Langmuir du 4,4 – DDT en présence d'acides humiques des trois matériaux à 21 ±2°C et pH = 5.5 ± 0.2

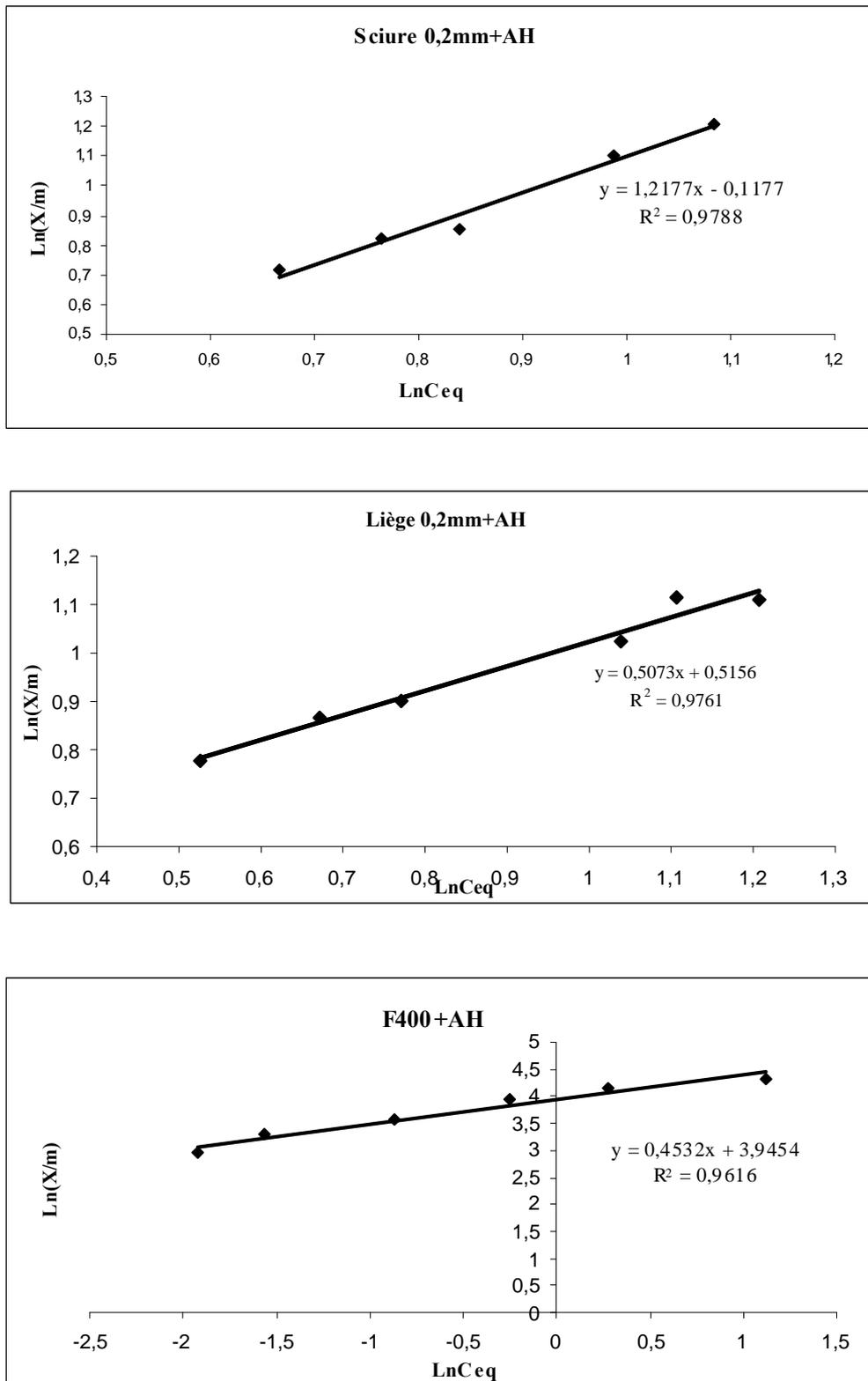


Figure 13 : Isothermes d'adsorption de Freundlich du 4,4 – DDT en présence d'acides humiques des trois matériaux à 21 ±2°C et pH = 5,5 ± 0,2

Tableau 10: Paramètres des isothermes du 4,4 – DDT étudiées dans de l'eau en présence d'acides humiques par le modèle de Langmuir et Freundlich (K_f en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, Q_m en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et b en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

	Coefficient de Freundlich			Coefficient de Langmuir			
	R^2	$1/n$	K_f	R^2	Q_m	b	a
La sciure 0,2mm	0,979	1,22	0,89	0,840	38,60	0,07	0,78
Le liège 0,2mm	0,976	0,51	1,67	0,980	4,57	0,54	0,32
F400	0,962	0,45	51,70	0,99	82,00	1,74	0,13

Les résultats obtenus montrent que les capacités d'adsorption ont diminué pour ce pesticide en présence des acides humiques par rapport à ceux obtenus avec de l'eau distillée pure (tableau 9) et ce pour les trois matériaux testés. Ils montrent aussi que la sciure de bois présente, comme dans le premier cas, une meilleure capacité d'adsorption par rapport aux chutes de liège mais toujours bien loin de celle du F400.

Les facteurs de séparation de Langmuir (a) calculés pour les trois matériaux sont aussi compris entre 0 et 1, indiquant une adsorption favorable pour les trois matériaux [54].

Afin de mieux illustrer cette baisse de capacité d'adsorption des trois matériaux, nous avons calculé les pourcentages de réduction de leur capacité d'adsorption par la formule suivante :

$$\%K = \frac{K_{Eaudist} - K_{eaudist+ AH}}{K_{Eaudist}} \quad (17)$$

Tableau 11 : Pourcentage de réduction des capacités d'adsorption
(Calculés pour les deux modèles) par rapport à l'eau

	Réduction des capacités d'adsorption en %	
	Modèle de Freundlich	Modèle de Langmuir
La sciure de bois	93,77	40,17
Les chutes de liège	54,37	70,61
F400	29,19	58,18

La réduction des capacités d'adsorption est due en partie aux interactions pesticide - acides humiques. Leur association donne lieu à la formation de complexes et par conséquent modifie les caractéristiques de l'adsorption. Ce phénomène a déjà été signalé dans la littérature [56].

Les acides humiques sont, par définition, des produits apolaires; très hydrophobes et de grande taille. Leur adsorbabilité a été déjà mise en évidence [28], elle dépend de leur nature et du type de charbon. Leur adsorption réduit le nombre de sites disponibles pour les micropolluants et pourrait même bloquer l'accès aux pores, diminuant ainsi la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

L'utilisation des pesticides à grande échelle a engendré de graves problèmes de contamination des milieux aquatiques. Compte tenu des risques sanitaires élevés qu'encourent les consommateurs, leur élimination est devenue obligatoire lors de la potabilisation des eaux. L'adsorption sur charbon actif est une méthode de choix dans ces cas là. Cependant, son utilisation dans les pays du tiers monde reste freinée par son prix de revient élevé. C'est pour cela que la recherche de matériaux adsorbants moins chers est vivement encouragée de par le monde. La valorisation des déchets est une des voies les plus prometteuses.

Nous avons dans ce travail testé les capacités d'élimination d'un pesticide organochloré (le 4,4 - DDT) par adsorption sur des produits de récupération (la sciure de bois et les chutes de liège) et nous les avons comparé à celles d'un CAP commercial largement utilisé dans les stations de traitement d'eau (le F400).

Pour comparer correctement les performances de ces produits, nous avons effectué des essais d'adsorption en réacteur discontinu.

Dans la première partie de notre travail, nous avons réalisé des cinétiques d'adsorption. Les résultats obtenus montrent que :

- le processus d'adsorption est rapide au début et très lent à la fin, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 35 minutes pour le liège et 90 minutes pour la sciure contre 240 minutes pour le F400,
- les cinétiques de la sciure et du liège suivent une cinétique de pseudo – second ordre contrairement à celle du F400 qui suit une de pseudo – premier ordre,
- le 4,4 – DDT s'adsorbe plus rapidement sur les particules les plus fines suivant un mécanisme complexe comprenant une adsorption en surface et une diffusion intraparticulaire.

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

- selon le classement des isothermes de GILES et Coll, les isothermes de la sciure et du F400 sont de type S alors que celle du liège est du type L,
- les quantités du pesticide adsorbées sont fonction de la granulométrie,
- à granulométrie égale, la sciure présente une meilleure capacité d'adsorption que le liège mais bien loin du F400,

- l'adsorption est due à des interactions de type physique mettant en jeu les forces de London – Van Der Waals,
- les capacités d'adsorption des trois matériaux diminuent nettement en présence de la matière organique (acides humiques) mais elles restent dans le même ordre : F400 > Sciure > Liège,
- les capacités d'adsorption maximales calculées selon le modèle de Langmuir sont de 82,00 mg.g⁻¹ pour le F400, 38,6 mg.g⁻¹ pour la sciure et 4,57 mg.g⁻¹ pour le liège.

Les résultats obtenus sont prometteurs et montrent que la sciure de bois a de bonnes capacités d'adsorption du pesticide hydrophobe étudié. Son utilisation pourrait offrir de réels avantages en abaissant le prix de revient de ce procédé. Ils incitent à élargir l'étude à d'autres molécules de pesticides de polarité différente.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **K. Agdi, N. Benaabdelrazik, A. Azmani;** (2001), Removal of atrazine from waste water by adsorption on saw dust. Cahier de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la santé, Vol.6, N°1, pp 21-27.
- [2] **A. Baçaoui, A. Yaacoubi, C. Bennoune, A. Dahbi, J. Ayele, M. Mazet;** (1998), Characterisation and utilisation of a new activated carbon obtained from Moroccan olive wastes. J. Water SRT – Aqua, Vol.47, N°2, pp 68-75.
- [3] **R. Boussahel, D.Harik et K. M. Moussaoui;** (2003), Essais d'élimination des pesticides présents dans les eaux algériennes. Proceedings des 2^{ème} Journées Scientifiques de l'ANDRS, Oran, pp 38-40.
- [4] **OMS;** (1991), L'utilisation des pesticides en agricultures et ses conséquences sur la santé publique, Genève.
- [5] **J. Fournier;** (1988), Chimie des pesticides, Cultures et Techniques, Agence de coopération culturelle et technique. Edition Lavoisier, Paris, pp 251-266.
- [6] **Agency for Toxic Substances and Disease Registry;** (1994), Toxicological profile for DDT. United States Public Health Service, pp 1-3.
- [7] **H. Kidd, D. Hartley;** (1988), The Agrochemicals handbook second édition Informations service. The university Nottingham N G7 2 RD.England, p 16.
- [8] **G. Zweig;** (1964), Analytical methods for pesticides, plants growth regulators, and food additive. Academic press. New York, Vol.II insecticides, pp 97-107.
- [9] **FAO;** (2000), Evaluation de la contamination des sols, manuel de référence, disponible sur : <http://www.fao.org/docrep/005/x2570f/x2570f00.htm>
- [10] **WWF;** (2005), DDT, DDE et DDD, disponible sur : http://www.wwf.be/detox/online_publications/bloodtesting/factsheet_ddt_fr.pdf.
- [11] **MEMOTEC N°8;** (2002), L'élimination des pesticides pour la production d'eau potable, pp 1-2.
- [12] **Eau et Rivières de Bretagne;** (2003), Pesticides dans les eaux: les difficultés pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. S. Detoc, colloque Eau Pesticides Santé, disponible sur : <http://www.ifen.fr/pestic/2003/conclusions.htm>
- [13] **A. Montiel;** (2003), Elimination des pesticides, Disponible sur : <http://www.senat.fr/rap/102-215-1/102-215-146.html>
- [14] **J.P. Duguet, Y. Richard, C. Hubele;** (1991), Pesticides et eau potable. L'eau, l'industrie, les nuisances, N° 144, pp 44-46.

- [15] **Agence de l'eau Loire-Bretagne**; (1996), Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable. Guide technique, pp 198.
- [16] **CNRS** ; (2007), Eau potable - Les procédés classiques de traitement des eaux. Dossier eau, disponible sur :
<http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/potable/traitEau.html>
- [17] **J.P. Duguet, C. Anselme, F. Bernazeau, L. Baudin, J. Mallevalle**; (1992), L'élimination des pesticides par de nouvelles techniques de traitement. L'eau, l'industrie, les nuisances, N°153, pp 41-44.
- [18] **Conseil Régional de Bretagne**; (1993), Evaluation des pesticides et des filières de potabilisation en Bretagne, Rapport Labo. Chimie des Nuisances et Génie de l'ENV.
- [19] **G. Baldauf**; (1993), Removal of pesticides in drinking water treatment. Acta Hydrochim. Hydrobiol, N° 21-4, pp 203-208.
- [20] **J. Piart**; (1978), Etude expérimentale des phénomènes de dégradation de certains insecticides organiques de synthèse. Cahiers ORSTOM, Vol.13, N°1, série Biologie, disponible sur :
http://www.bondy.ird.fr/tdp/biologie/tables_biologie/1978_13_01.htm
- [21] **Degremont**; (1989), Mémento technique de l'eau. 9^{ème} Edition, Tec et Doc Lavoisier, Paris.
- [22] **C.E. Chitour**; (2004), Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Vol 2, OPU, Alger.
- [23] **L. Robert**; (1997), Généralités sur l'adsorption, J2780-2040.
- [24] **F. Edeline**; (1996), L'épuration physico-chimique des eaux, Théorie et technologie. 3^{ème} Edition CEBEDOC, Liège.
- [25] **C. Cardot**; (1999), Les traitements de l'eau – Procédés physico-chimiques et biologiques. Edition Ellipses.Technosup, Paris.
- [26] **F. Hammache**; (2006), modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe. Mémoire de magister, Université A. Mira - Bejaia.
- [27] **R. Desjardins**; (1997), Le traitement des eaux. 2^{ème} Edition, E.P Montréal.
- [28] **J. De Laat**; (1988), contributions à l'étude de mode d'évaluation de molécules organiques, modèles sur charbon actif en grains, Interaction entre le processus d'adsorption et de biodégradation, thèse de Doctorat, Université de Poitiers.

- [29] **M. Akhtar, S. Moosa Hasany, M.I. Bhangar, S. Iqbal;** (2007), Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions. *Chemosphere*, 66, pp 1829–1838
- [30] **T. Sarvinder Singh, K.K. Pan;** (2004), Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. *Separation and Purification Technology*, Vol. 36, N°2, pp 139-147
- [31] **S.Y. Quek, D.A.J. Wase, C.F. Forster;** (1998), The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water SA*, Vol. 24, N° 3, pp 251-256
- [32] **F. Fiessinger, Y. Richard;** (1975), La technologie de traitement des eaux potables par le charbon actif granulé. *TSM – Eau*, N°7, pp 271-283.
- [33] **W.W.W. Eckenfelder;** (1982), Gestion des eaux usées urbaines et industrielles – Caractérisation- techniques d'épuration – aspects économiques. Tec et Doc Lavoisier, Paris.
- [34] **A. Mekarzia;** (2000), Utilisation de charbon actif préparé à partir de marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux. Thèse de magister, ENP.
- [35] **P. Le Cloiec, G. Martin;** (1984). *TSM- L'Eau*, pp 1751-1759.
- [36] **Dégrémont;** (1998-2004), *Water treatment handbook - Lenntech Traitement de l'eau et de l'air*, disponible sur :
<http://www.lenntech.com/français/charbonactif-grain-poudre.htm>
- [37] **O. Griffini, M. L. Bao, D. Burrini, D. Santianni, C. Barbieri, F. Pantanni;** (1999), Removal of pesticides during the drinking water treatment process at Florence water supply, Italy. *J of Water SRT- Aqua*, Vol.48, N°5, pp 177-185.
- [38] **H. Jinxia, Z. Hongtao;** (1989), Treating mixed waste water containing three organophosphorus pesticides by activated carbon adsorption. *Water Treatment*, N°4, pp 441-447.
- [39] **J. Ayele, P. Levasseur, M. Mazet;** (1996), Adsorption de triazines sur charbon actif en poudre. *J. Water SRT-Aqua*, Vol.45, N°1, pp 28-34.
- [40] **C. Pelekani, V. L. Snoeyink;** (2000), Competitive adsorption between atrazine and methyl blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, 38, pp1423-1436.
- [41] **J. Ayele, V. Leclerc, P. Coullault;** (1998), Efficiency of three activated carbon for the adsorption of atrazine and diuron - use of some models. *J Water SRT-Aqua*, Vol.47, N°1, pp 41-45.

- [42] **Y. Sudhakar, A. K. Dikshit;** (1999), Kinetics of endosulfan sorption on to wood charcoal. *J. Environ. Sci & Health*, Vol. 34, N°4, pp 587-615.
- [43] **U. Muller, F. Hess, E. Worch;** (1996), Impact of organic matter adsorbability on micropollutant removal by activated carbon. *J. Water SRT-Aqua*, Vol.45, N°.6, pp 273-280.
- [44] **B. Dalmacija, Z. Tamas, D. Miskovic, E. Karlovic, O. Petrovic;** (1992), The biosorption of selected pesticides from water by biologically activated carbon. *Wat. Sci. Tech*, Vol.26, N° 9-11, pp 1991-1994.
- [45] **J. M. Santa-Casiano, M. Gonzalez-Davilla;** (1992), Characterization of the sorption and desorption of lindane to chitin in sea water using reversible and resistant components. *Environ. Sci. Technol*, 26, pp 90-95.
- [46] **F. Sannino, M.T. Fillazzola, A. Violante, L. Gianfreda;** (1999), Adsorption-desorption of simazine on montmorillonit coated by hydroxy aluminum species. *Environ. Sci. Technol*, 33, pp 4221-4225.
- [47] **M. Trouy – Triboulot, P. Triboulot ;** (2001), Techniques de l'Ingénieur, Construction. Généralités, Vol.CB1, Dossier.C925, disponible sur :
http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/materiau_bois_structure_et_caracteristiques/C925
- [48] Catalogue des produits recyclés ; (2007), Les matériaux, disponible sur:
<http://www.produitsrecycles.com/recyclage/materiaux.html>
- [49] **Wikipedia;** (2007), Liège (matériau), disponible sur :
[http://fr.wikipedia.org/wiki/Li%C3%A8ge_\(mat%C3%A9riau\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Li%C3%A8ge_(mat%C3%A9riau))
- [50] **I. Yalaoui ;** (2004), L'industrie du liège en difficulté, disponible sur :
<http://www.algerie-dz.com/article1144.html>
- [51] **Le Cercle National du Recyclage;** (2007), Du matériau récupéré au produit recyclé, disponible sur : <http://www.produits-recycles.com/materiaux/lieg01.htm>
- [52] **J. Marin ;** (2001), Elimination de cations métalliques en solutions aqueuses par de la sciure de bois d'épicéa – Valorisation de la sciure par modification chimique et greffage de molécules aux fonctions échangeuses d'ions. Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges - France N° d'ordre : 44-2001
- [53] **J. Avom, J. Ketcha Mbadcam, M.R.L. Matip, P. Germain;** (2001), Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African Journal of Science and Technology (AJST) Science and Engineering Series*, Vol. 2, N°2, pp 1-7.

- [54] **L. Tofan, C. Paduraru**; (2004), Sorption Studies of Ag^{I} , Cd^{II} and Pb^{II} Ions on Sulphydryl Hemp Fibers. *Croat. Chem. Acta*, 77 (4), pp 581-586
- [55] **V. Leclerc** ; (1995), Etude de la coadsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, N° d'ordre 28.
- [56] **J. Ayele, B. Fabre, M. Mazet** ; (1993), Influence de l'origine et de la nature des acides humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre. *Revue des Sciences de l'Eau*, Vol.6, N°4, pp 381-394.