

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université: D^r. Tahar Moulay SAIDA

Faculté Technologie

Département : Génie des Procédés



جامعة د. الطاهر مولاي سعيدة

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme Master

Génie des Procédés

Option: Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par

M^{elle} SAFIR Fatima Zohra

&

M^{elle} BOUARARA Fatima Zohra

THEME

**Rappel bibliographique sur l'utilisation du charbon actif
et l'argile comme des matériaux adsorbants dans
l'élimination des pesticides en milieu aqueux**

Devant le jury :

M ^r M. OUEZENE	Maître de Conférences B	Université de Saida	Président
M ^r A. BENHLIMA	Maître de Conférences B	Université de Saida	Examineur
M ^r B. GUEZZEN	Maître de Conférences B	Université de Saida	Rapporteur

Année Universitaire : 2019-2020

Remerciements

En premier Lieu, nous remercions le bon Dieu miséricordieux qui nous guidé et éclairé notre chemin pour la réalisation de notre mémoire de fin de cycle.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre promoteur **Dr. Brahim Geuzen** pour l'honneur qu'il nous a fait en nous encadrant, pour sa gentillesse, son aide et le temps qu'il nous à consacré.

Notre plus profonde gratitude s'adresse à **Dr. Ouezene Mokhtar** qui avez fait l'honneur d'accepter la présidence du jury, nous vous remercions pour l'intérêt porté au sujet.

En acceptant d'être membres du jury, c'est avec un très grand plaisir que nous remercions infiniment **Dr. Benhlime abdelkader** d'avoir bien voulu d'examiner et de juger notre travail, qu'il trouve ici le témoignage de notre plus profond respect et de notre plus vive reconnaissance

Nous aimerions exprimer nos sincères remerciements à tous les membres du Département de génies des procédés.

Enfin, Nous remercions tous les enseignants qui ont contribué à notre formation ici, qui sont profondément reconnaissants pour leurs conseils, leurs encouragements et leurs qualités humaines.

Dédicaces

Avec l'aide d'Allah Tout Puissant, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie :

À ma chère mère

Pour tous ses sacrifices, son amour inestimable, son encouragement, son soutien et ses prières tout au long de mes études, rien au monde ne vaut l'effort qu'elle m'a fournis.

À mon cher père

Pour sa patience, son amour et ses prières.

À mon Frère Abdenour et mes adorables sœurs khadidja, Jihanne

A qui je souhaite un avenir radieux plein de réussite

À ma chère binôme Fatima et sa famille

Pour tous ces bons moments passés ensemble. Je te souhaite de belles années à venir

Fatima zohra safir

Dédie humblement ce manuscrit à ma famille, mes amis. . .

fatima.z.bouarara

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographiques	3

CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES PESTICIDES: PREVENTION ET PROCEDES DE TRAITEMENT

I.1 Introduction	4
I.2 Définition de pesticides	4
I.3 Classification des pesticides	5
I.3.1 Classification en fonction de leurs cibles d'action	5
I.3.2 Classification en fonction de la nature chimique	6
I.4 Toxicité des pesticides	7
I.5 Dispersion des pesticides dans l'environnement	8
I.5.1 Rétention	8
I.5.2 Dégradation	8
I.5.3 Transport	8
I.6 Réglementation des résidus des pesticides	9
I.6.1 Réglementation selon le Codex Alimentarius	9
I.6.2 Réglementation Européenne	9
I.6.3 Etablissement des limites maximales pour les résidus de pesticides	10
I.7 Procédés d'élimination des pesticides	10
I.7.1 Coagulation – floculation	10
I.7.2 Procédés membranaires	10
I.7.3 Procédés biologiques	11
I.7.4 Procédés d'oxydations	11
I.7.5 Adsorption	12
Références bibliographiques	13

CHAPIRE II : PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION

II.1 Introduction	16
II.2 Définition	16
II.3 Type d'adsorption	16
II.3.1 Adsorption physique ou Physisorption	16
II.3.2 Adsorption chimique ou Chimisorption	17
II.4 Description du mécanisme d'adsorption	17
II.5 Principaux facteurs influençant l'adsorption	18
II.5.1 Effet de la nature de l'adsorbat	19
II.5.2 Effet de la nature de l'adsorbant	19
II.5.3 effet de la concentration	19
II.5.4 Effet du pH	19
II.5.5 Orientation des molécules	19

II.5.6 Effet de la température	20
II.5.7 Surface spécifique	20
II.5.8 Effet de la polarité	20
II.5.9 Effet des ions adsorbés (ou mélange)	20
II.5.10 La vitesse d'adsorption	20
II.6 Cinétique d'adsorption	20
II.7 Isotherme d'adsorption	21
II.7.1 Classification des Isothermes	21
II.7.2 Modélisation de l'adsorption	23
Références bibliographiques	26

Chapitre III : LE CHARBON ACTIF ET L'ARGILE : PRESENTATION & APPLICATIONS DANS L'ELIMINATION DES PESTICIDES

III.1 Présentation du matériau charbon actif	28
III.1.1 Introduction	28
III.1.2 Définition	28
III.1.3 Types de charbon actif	29
III.1.4 Le charbon actif comme adsorbant	30
III.1.5 Utilisation du charbon actif	30
III.1.5.1 L'adsorption en phase gazeuse	31
III.1.5.2 L'adsorption en phase liquide	31
III.1.6 Fabrication du charbon actif	31
III.1.7 Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs	33
III.1.7.1 Structure du charbon actif	33
III.1.7.2 Texture du charbon actif	34
III.1.7.3 Fonctions de surface	35
III.2 Présentation du matériau argile	35
III.2.1 Introduction	35
III.2.2 Structure cristalline des minéraux argileux	35
III.2.3 Principaux types d'argile	37
III.2.4 Classification des minéraux argileux	39
III.2.5 Les principales caractéristiques des minéraux argileux	39
III.3 Les argiles modifiées	41
III.3.1 Classification des argiles modifiées	41
III.3.1.1 Famille des complexes organo-argileux	41
III.3.1.2 Famille des complexes inorgano-argileux	41
III.3.1.3 Famille des complexes inorgano-organo-argileux	42
III.3.2 Méthode de modification des argiles	42
III.4 Applications	43
III.4.1 Applications du charbon actif dans l'élimination des pesticides	43
III.4.2 Applications des argiles dans l'élimination des pesticides	47
Références bibliographiques	51
Conclusion générale	56

Liste des figures

LISTE DES FIGURES		
N°	Titres	pages
Fig.I.1	<i>Structures chimiques des principales familles des pesticides</i>	07
Fig.II.1	<i>Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux</i>	18
Fig.II.2	<i>Les quatre types d'isothermes</i>	22
Fig.III.1	<i>Charbon actif</i>	28
Fig.III.2	<i>CA en poudre (CAP)</i>	29
Fig.III.3	<i>CA en grain (CAG)</i>	29
Fig.III.4	<i>CA en tissu (CAT)</i>	30
Fig.III.5	<i>Etapas de fabrication du charbon actif</i>	33
Fig.III.6	<i>Structure cristalline</i>	36
Fig.III.7	<i>Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates</i>	36
Fig.III.8	<i>Structure des minéraux argileux.</i>	37
Fig.III.9	<i>Modèle structural de kaolinite.</i>	37
Fig.III.10	<i>Modèle structurale l'illite</i>	38

Liste des Tableaux

LISTE DES TABLEAUX		
N°	Titres	Pages
Tab. II.1	<i>Caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption</i>	17
Tab. III.1	<i>Recueil bibliographique des résultats de l'élimination des pesticides par le charbon actif</i>	46
Tab. III.2	<i>Recueil bibliographique des résultats de l'élimination des pesticides par les argiles</i>	50

Liste des abréviations

POP : polluants organiques persistants

DDT : Dichloro-Diphényl-Trichloroéthane

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

FAO: Food and Agriculture Organization of the United Nations

GATT: General Agreement on Tariffs and Trade

OMC : Organisation Mondiale du Commerce

UE : Union Européenne

AESA : Autorité Européenne de Sécurité des Aliments

LMR : limites maximales des résidus

CAP : Charbon Actif en Poudre

CAG : Charbon Actif en Grain

pH : Potentiel Hydrogène

CAT : CA en tissu

T : Tétraèdre

O : Octaèdre

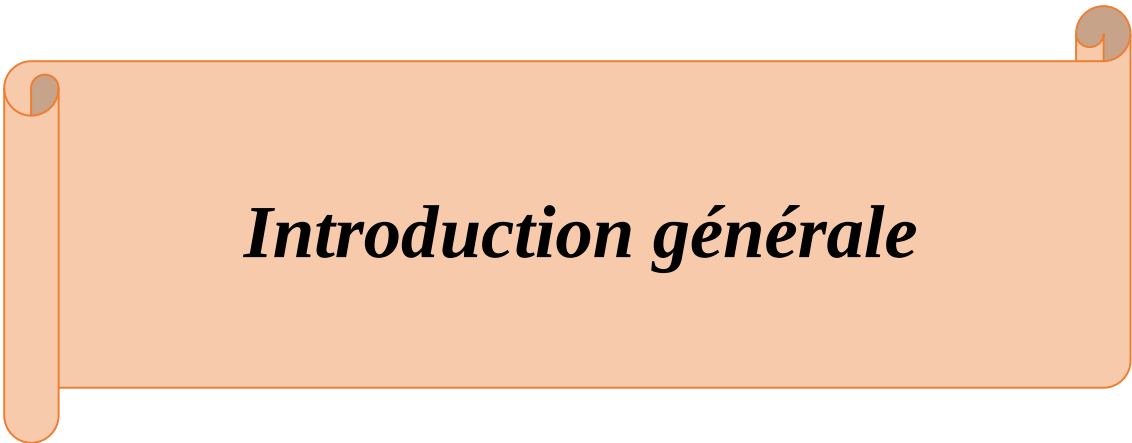
CEC : Capacité d'Echange Cationique

APFC : carbone activé dérivé des frondes d'huile de palme

ACS : charbon activé mésoporeux de l'amidon

MCPA : acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique

Clo10 : argile organique commerciale Cloisite

An orange scroll graphic with a vertical strip on the left and a horizontal strip on the right, both with rounded ends. The text is centered on the horizontal strip.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées polluées par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

En Algérie, la fabrication des pesticides a été assurée par des entités autonomes de gestion des pesticides: Asmidal, Moubiydal. Mais avec l'économie de marché actuelle, plusieurs entreprises se sont spécialisées dans l'importation d'insecticides et divers produits apparentés. Ainsi, environ 400 produits phytosanitaires sont homologués en Algérie, dont une quarantaine de variétés sont largement utilisées par les agriculteurs. L'usage des insecticides, des fertilisants, des engrais, des détergents et autres produits phytosanitaires se répand de plus en plus avec le développement de l'agriculture, mais aussi dans le cadre des actions de lutte contre les vecteurs nuisibles. La pullulation des moustiques urbains dans toutes les agglomérations du pays pousse aussi les ménages à utiliser en abondance divers types d'insecticides. Cette sur utilisation de produits chimiques toxiques à l'échelle nationale risque de polluer gravement les sols, les nappes d'eau et menace la santé de la population [1].

L'évaluation de la qualité des eaux doit prendre en compte la teneur globale en micropolluants (hydrocarbures,...), la concentration en pesticides demeure l'un des facteurs principaux de cette qualité et leur élimination doit être la plus totale possible dans l'eau de consommation. Ainsi lors du traitement de l'eau naturelle pour la production d'eau potable, l'élimination des micropolluants organiques tels que les pesticides se réalise par les traitements classiques : la chloration, l'ozonation, l'osmose inverse, la coagulation-floculation, ces techniques s'avèrent très efficaces, mais leur coût élevé a poussé de nombreux chercheurs à tenter d'autres matériaux moins chers, et abondants [2]. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement utilisant des matériaux naturels tels que l'argile en tant qu'adsorbant qui présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance [3].

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques. Actuellement, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé

grâce à son pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des polluants organique et inorganiques, mais l'inconvénient est que le charbon actif coûte cher à cause de sa préparation qui demande de grands investissements (oxydation, broyage, tamisage, activation, conditionnement...)[4].

Ce manuscrit constitue une synthèse bibliographique qui comporte trois chapitres. Le premier présente des généralités sur les pesticides, leurs impacts sur l'environnement et les méthodes de traitement des effluents contaminées par ce type de polluant. Le deuxième chapitre traite le phénomène d'adsorption. Le dernier chapitre est consacré à la description générale de deux matériaux: le charbon actif et l'argile, puis sur les différents travaux publiés jusqu'à présent relatifs à ces matériaux et leurs applications dans le domaine de l'adsorption des pesticides en milieu aqueux.

Une conclusion générale sera présentée en fin de ce manuscrit.

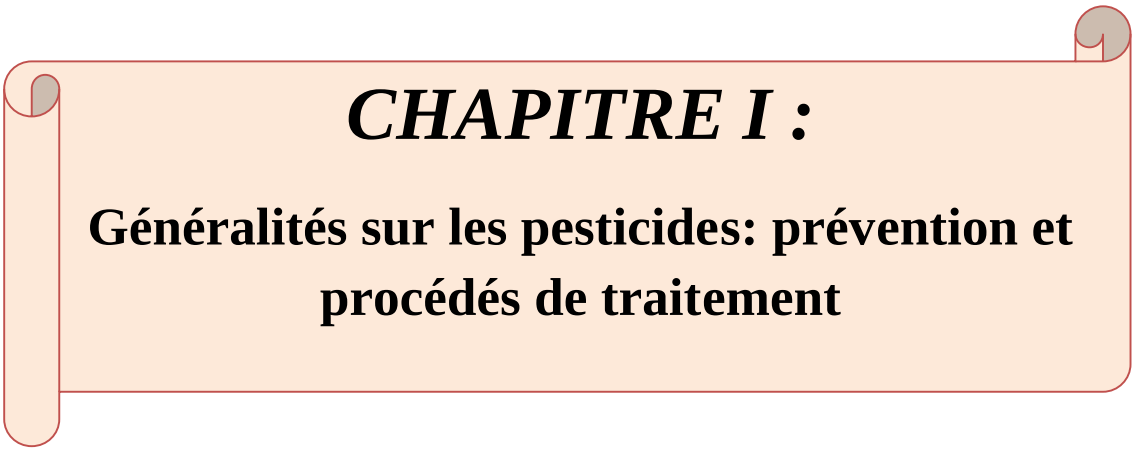
Références bibliographiques

[1] <http://www.santetropicale.com/santemag/algerie/poivue51.htm>

[2] Benguella, B., Yacouta-Nour, A. 2009, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, C. R. Chimie, 12, 762-77.

[3] Khan, T.A., Dahiya, S., Ali, I. 2012, Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution.

[4] BOUAZZA.F, 2012, « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées » Université Bou Bekr Belkaid – Tlemcen.



CHAPITRE I :

**Généralités sur les pesticides: prévention et
procédés de traitement**

Chapitre I: Généralités sur les pesticides: prévention et procédés de traitement

I.1 Introduction

L'environnement et le cadre de vie sont devenus des sujets au cœur des préoccupations de chaque individu et du monde entier [1].

Les polluants environnementaux de tous genres contaminent l'eau, l'air et la terre mettant en péril les humains et les écosystèmes. De plus, ils sont souvent sources de conflit entre populations et industrie. En adoptant une approche écosystémique globale pour examiner les intérêts divergents et leurs conséquences, les approches écosystémiques s'efforcent de protéger la santé tout en assurant l'équilibre des besoins des divers intervenants et la préservation de l'écosystème [2].

Les pesticides sont devenus omniprésents dans notre société moderne. Leur développement a contribué à améliorer notre qualité de vie, mais il a aussi fait naître de nouveaux dangers. Dans notre pays, l'usage des insecticides, des fertilisants, des engrais, des détergents et autres produits phytosanitaires se répand de plus en plus avec le développement de l'agriculture, mais aussi dans le cadre des actions de lutte contre les vecteurs nuisibles. La pullulation des moustiques urbains dans toutes les agglomérations du pays pousse aussi les ménages à utiliser en abondance divers types d'insecticides. Cette sur utilisation de produits chimiques toxiques à l'échelle nationale risque de polluer gravement les sols, les nappes d'eau et menace la santé de la population.

I.2 Définition de pesticides

Le terme pesticide dérive du mot anglais « Pest » qui désigne tout animal ou plante « virus, bactérie, champignon, ver, mollusque, insecte, rongeur, oiseau et mammifère) susceptible d'être nuisible à l'homme et à son environnement et regroupe toute substance destinée pour protéger les cultures contre les ennemis ou bien utilisée pour l'assainissement des locaux, matériels et véhicules qui sert pour l'élevage des animaux domestiques ou encore dans la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale. Les pesticides aussi appelés produits phytosanitaires, produits agro-

pharmaceutiques, ou bien mêmes produits antiparasitaires à usage agricole, sont très utilisés actuellement pour [3] :

- Augmenter les rendements des cultures ;
- Limiter les irrégularités de production agricole ;
- Protéger les réserves alimentaires contre les parasites ;
- Lutter contre les vecteurs de maladies ;
- Protéger certaines espèces, etc.

En général, un produit phytosanitaire est une préparation constituée d'une ou plusieurs matières actives responsables de l'effet du pesticide, auxquelles sont ajoutées d'autres substances n'ayant pas d'activité biologique telles que des solvants, des tensioactifs, des antimoissants. Ces adjuvants servent à améliorer l'efficacité des pesticides et à faciliter leur emploi. L'ensemble des opérations conduisant à l'obtention d'une préparation commerciale à partir d'une matière active porte le nom de formulation. Préalablement à leur mise sur le marché, ces formulations sont soumises à une procédure d'évaluation de leur efficacité sur leurs cibles supposées et des risques que leur emploi peut présenter pour l'utilisateur, le consommateur et l'environnement.

I.3 Classification des pesticides

Les produits phytosanitaires ou pesticides qui sont sur le marché à nos jours sont caractérisés par une telle variété de structures chimiques, de groupes fonctionnels et d'activités que leur classification est complexe. En générale, ces produits peuvent être classées soit en fonction de la nature de l'espèce à combattre (espèce cible : cible d'action), et/ou soit en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les composent [4].

I.3.1 Classification en fonction de leurs cibles d'actions

Ce système de classification repose sur le type d'espèce à contrôler. Il existe principalement trois grandes familles d'activités que sont les herbicides, les fongicides et les insecticides [5].

➤ Les insecticides

Sont utilisés pour lutter contre les insectes. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction. Les différents types des insecticides sont les neurotoxiques, les régulateurs de croissance et ceux qui agissent sur la respiration cellulaire. C'est dans cette famille que l'on trouve la plupart des « polluants organiques persistants » - les POP- notamment les fameux DDT, insecticide très puissant très utilisé jusqu'à son interdiction, très persistant, très

mobile et très soluble puisque l'on trouve dans les glaces et les mammifères de l'Arctique et de l'Antarctique [4].

➤ **Les herbicides**

Représentent les pesticides les plus utilisés dans le monde, toutes cultures confondues. Ils sont destinés à éliminer les végétaux rentrant en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. Les herbicides possèdent différents modes d'actions sur les plantes, ils peuvent être des perturbateurs de la régulation d'une hormone, « l'auxine » (principale hormone agissant sur l'augmentation de la taille des cellules), de la photosynthèse ou encore des inhibiteurs de la division cellulaire, de la synthèse des lipides, de cellulose ou des acides aminés [4].

➤ **Les fongicides**

Permettent quant à eux de combattre la prolifération des maladies des plantes provoquées par des champignons ou encore des bactéries. Ils peuvent agir différemment sur les plantes soit en inhibant le système respiratoire ou la division cellulaire, soit en perturbant la biosynthèse des acides aminés, des protéines ou le métabolisme des glucides. Le fongicide le plus ancien et le plus courant est le soufre et ses dérivés (la bouillie bordelaise) ainsi que le cuivre, le triazole et le benzène. Outre, ces trois grandes familles mentionnées ci-dessus, d'autres peuvent être citées en exemple; les acaricides, contre les acariens; les némantiques, contre les vers du groupe des nématodes; les rodenticides, contre les rongeurs; les taupicides, contre les taupes; les molluscicides, contre les limaces et escargots ou encore les corvicides et corvifuges, respectivement contre les corbeaux et les autres oiseaux ravageurs de culture OMS, (1962). [4].

I.3.2 Classification en fonction de la nature chimique

- Le classement se fait en fonction de la nature chimique de la substance active, on peut distinguer les groupes de pesticides suivants [6,7]
- **Organochlorés**, composés organiques qui contiennent des atomes de chlore et qui possèdent une haute toxicité pour les insectes et activité résiduelle, ils sont impliqués dans de nombreux épisodes de mort de poisson et de détérioration de l'environnement
- Organophosphorés**, esters et amides de l'acide phosphorique dont l'action est basée sur l'inhibition de l'acétyl cholinestérase, avec la paralysie croissante de système nerveux, ceci oblige l'utilisateur à une manipulation très prudente.

- **Carbamates**, dérivés de l'acide carbamique, tiocarbamique et ditiocarbamique, avec des propriétés herbicides et insecticides possédant une action semblable à celle des organophosphorés pour inhibition de l'acétyl cholinestérase.
- **Pyréthroides**, insecticides de synthèse, les pyréthrines naturels et les pyréthroides synthétiques, attaquent de mode similaire le système nerveux des insectes en produisant hyper excitation et la paralysie.
- **Triazines**, herbicides dont l'action principale a lieu à travers les racines, bien que quelques-uns aient une action de contact par absorption par les feuilles.
- **Benzimidazoles**, dérivés du benzimidazol agissent comme fongicides systémiques.
- **Dithiocarbamates**, fongicides dérivés du ditiocarbamique. C'est à présent les fongicides organiques les plus utilisés.
- **Autres groupes**: On peut citer quelques-uns de ceux développés récemment tel que le dérivé dipiridiniques, organe mercuriale, organocincades, fenoxiacétiques, pyréthrines et les dérivés de triaziniques.

Les structures chimiques caractéristiques de certaines de ces familles sont représentées en Figure I.1.

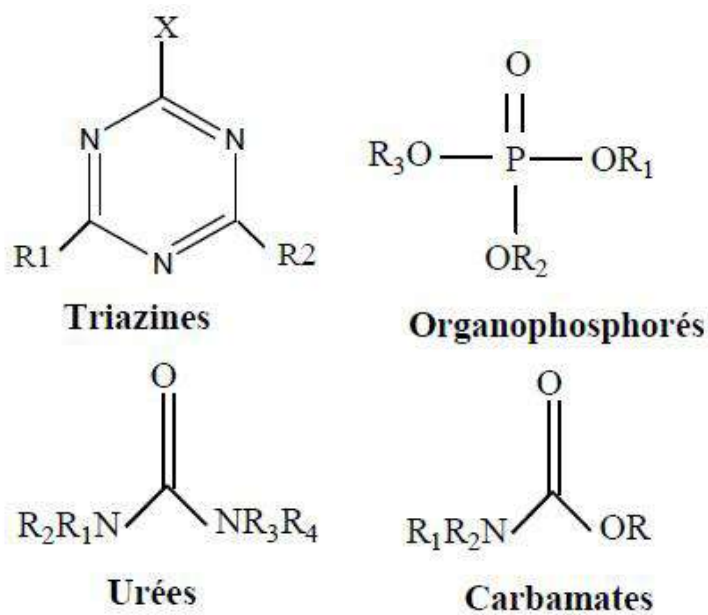


Figure I. 1 : Structures chimiques des principales familles des pesticides

I.4 Toxicité des pesticides

La toxicité des pesticides dépend d'un certains nombre de facteurs, parmi lesquels on cite la nature de la formulation (solide, liquide ou gaz), les moyens d'applications et d'emploi

(pulvérisation, dispersion, etc.) et les conditions d'utilisations. Mais le facteur principal qui conditionne la toxicité de ces produits concerne le mode de pénétration: Pénétration digestive, pénétration par voie respiratoire, ou par voie cutanée.

Les risques de nuisance des pesticides ou de leurs métabolites dépendent de plusieurs facteurs comme leurs propriétés toxiques à court ou long terme, leur persistance et mobilité dans les systèmes et leur aptitude à former certaines combinaisons toxiques avec les autres substances chimiques. Aussi, on doit tenir compte des autres propriétés, comme la volatilité, la possibilité d'accumulation, la dégradation, et la potentialité catalytique des pesticides [5].

Bien que les pesticides soient critiques pour l'industrie agricole moderne, certains pesticides couramment utilisés ont été associés à un neurodéveloppement anormal chez les enfants et que les facteurs environnementaux peuvent contribuer fortement à ce risque [8].

I. 5 Dispersion des pesticides dans l'environnement

La dispersion des pesticides dans l'environnement apparaît très complexe, les mécanismes qui gouvernent ce devenir sont nombreux et encore souvent mal connus, cependant, ils peuvent se classer en trois types : rétention, dégradation et transport [9]

I.5.1 Rétention

La rétention est le transfert d'un composé de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide, imputable à des phénomènes réversibles appelés sorption, ou irréversible. Par sorption, sont désignés les mécanismes d'adsorption, d'absorption et de précipitation, difficilement identifiables séparément.

I.5.2 Dégradation

Dès leur application, les produits phytosanitaires subissent des processus biotiques et abiotiques, qui amènent à leur dégradation plus ou moins complètes. Ces mécanismes ont lieu dans l'air, le sol, l'eau et les sédiments. La principale transformation d'ordre physique est la photo-décomposition par les rayonnements ultraviolets, la plupart des molécules phytosanitaires ayant un maximum d'absorption compris entre 200- 400 nm, le résultat de ces réactions est le plus souvent une oxydation de la molécule. Ce processus peut avoir lieu dans l'atmosphère, dans l'eau, à la surface du sol et des plantes.

I.5.3 Transport

Le transport des produits phytosanitaires est gouverné par quatre facteurs majeurs :

- Les propriétés chimiques de produits : solubilité dans l'eau, ionisation, volatilité, persistance dans le milieu, présence ou absence de groupes réactionnels.

- Les propriétés du sol : structures, types et quantités d'argiles, pourcentage de matière organique, pH, taux d'humidité, faune et flore, etc.
- Les conditions et le types d'application : surface traitée, moments d'applications
- Les conditions climatiques et hydrogéologiques : intensité et fréquence de pluie, température du sol, profondeur de la nappe, etc.

I.6 Réglementation des résidus des pesticides

Dans les dernières décennies, l'usage intensif des pesticides comme principal moyen de lutte contre les ravageurs a eu des répercussions néfastes sur les écosystèmes agricoles, sur l'environnement et la santé publique [10]. Ceci implique l'instauration d'une réglementation très stricte des résidus des pesticides pour garder la salubrité et l'innocuité des aliments.

I.6.1 Réglementation selon le Codex Alimentarius

Les pesticides utilisés pour la production d'aliments laissent inévitablement des résidus. Il fallait donc formuler des normes strictes pour garantir la sécurité du consommateur. Depuis leur création en 1963 par deux organisations des Nations unies, la FAO et l'OMS, la Commission du Codex Alimentarius et ses comités subsidiaires accordent la priorité absolue à la protection et aux intérêts des consommateurs dans la formulation des normes alimentaires [10].

Les comités de la commission couvrent de nombreux aspects des aliments. Mais c'est le comité du Codex Alimentarius qui travaille sur les résidus de pesticides dans les aliments; ce comité base ses décisions sur les travaux scientifiques d'un groupe d'experts indépendant. Depuis la réunion en Uruguay concernant l'Accord général sur les tarifs douaniers et le commerce (GATT), les normes alimentaires internationales utilisées pour le commerce entre les Etats membres de l'OMC sont basées sur le Codex. Les normes nationales sont basées sur les résidus des pesticides dans les cultures et sur les informations toxicologiques du pays en question. Les niveaux des résidus recommandés par le Codex peuvent être utilisés par les pays en développement qui n'ont pas déterminé leurs propres niveaux [11].

I.6.2 Réglementation Européenne

Afin d'assurer la libre circulation des marchandises contenant les résidus des pesticides dans l'ensemble de ses états membres, la sécurité alimentaire en matière des résidus des pesticides et le respect de l'environnement, l'Union Européenne (UE) a mis en place des textes législatifs qui fixent les teneurs maximales admissibles en résidus des pesticides. Le respect

de l'application de ces règlements et ces directives fait l'objet de contrôles qui s'exercent à la fois sur les fruits et légumes produits dans la communauté ou importés des pays tiers [12].

De nouvelles dispositions le règlement (CE) n° 396/2005, concernant les limites maximales applicables aux résidus de pesticides présents dans ou sur les denrées alimentaires et les aliments pour animaux d'origine végétale et animale, sont entrées en application le 1^{er} Septembre 2008. Les règles applicables avant cette date étaient complexes.

L'évaluation des risques sanitaires pour les consommateurs est effectuée par l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (AESA), qui tient compte de la toxicité du pesticide, des teneurs maximales attendues dans les aliments et des différents régimes alimentaires des consommateurs européens [13].

I.6.3 Etablissement des limites maximales pour les résidus de pesticides

Pour s'assurer que les limites maximales des résidus (LMR) sont les plus basses possible, tout fabricant souhaitant faire approuver un pesticide doit soumettre des données scientifiques relatives aux quantités minimales de pesticide nécessaires pour protéger une culture et aux taux résiduels de pesticides demeurant sur les cultures après un tel traitement.

Dans d'autres régions d'Europe, les conditions plus humides sont propices au développement des attaques fongiques et justifient le recours plus large aux fongicides. Les LMR doivent tenir compte de ces particularités. Pour les cultures qui s'effectuent en dehors de l'Union européenne, les LMR sont fixées à la demande du pays exportateur [14].

I.7 Procédés d'élimination des pesticides

Différents procédés de traitement des eaux contaminées par les pesticides sont à la disposition des industriels. Même si quelques unes d'entre elles ont déjà fait leur preuve, les difficultés et les inconvénients rencontrés pour chaque technique ont incité à la recherche d'autres techniques plus avantageuses par apport développement des techniques classiques de traitement des effluents industriels.

I.7.1 Coagulation – floculation

Le principe de la coagulation est basé sur la déstabilisation des particules colloïdales en suspension dans les effluents par l'ajout d'un agent coagulant facilitant ainsi leur agglomération [15]. Ce procédé est toujours suivi par la floculation pour favoriser les contacts entre les particules déstabilisées qui s'agglutinent pour former un floc facilement éliminable par décantation et filtration.

I.7.2 Procédés membranaires

La solution contaminée par les pesticides passe à travers une membrane semi-perméable qui retient les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés [16]. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou encore l'osmose inverse. L'action de ces techniques diffère selon la taille des pores des membranes [17].

Parmi les différentes technologies, l'ultrafiltration (la nanofiltration) semble la plus adaptée pour un traitement des pesticides [18, 19,20]. Obtiennent, pour l'atrazine et la simazine, les mêmes concentrations en sortie de membrane qu'avec un traitement classique.

I.7.3 Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des pesticides. En outre, la majorité des pesticides sont non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des pesticides par voie biologique [21,22]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

I.7.4 Procédés d'oxydations

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques.

L'oxydation par des entités chlorées (chlore ou bioxyde de chlore) n'a qu'un effet limité en ce qui concerne les taux de traitement appliqués en usine de potabilisation [23,24]. Obtiennent en moyenne un abattement en atrazine de 4%.

L'ozonation, placée en interoxydation, est une méthode efficace pour éliminer les pesticides, qu'il s'agisse d'ozonation seule (action moléculaire, directe et sélective) ou mieux d'ozonation avancée (action radicalaire, indirecte et peu sélective) obtenue par l'ajout de peroxyde d'hydrogène, précurseur de radicaux hydroxyles [25].

D'autres procédés d'oxydation existent, tels que le réactif de Fenton ou la photocatalyse. L'action de rayons ultraviolets, en présence ou non de catalyseur tel que TiO_2 [26]. Ou de peroxyde d'hydrogène [27]. Permet de dégrader des pesticides de façon rapide. Ces types de procédés sont néanmoins limités et leur emploi à grande échelle est freiné par trois inconvénients majeurs: la consommation énergétique élevée, leur application à des eaux très peu turbides et la consommation supplémentaire de réactifs.

I.7.5 Adsorption

Le matériau adsorbant le plus répandu est le charbon actif. Celui-ci peut s'employer sous diverses formes (charbon actif en poudre, en grain ou, plus récemment, sous forme de tissus), seul ou combiné avec d'autres procédés (oxydation, membranes, support biologique). Longtemps employé pour lutter contre les goûts et les odeurs [28].

- **Le Charbon Actif en Poudre (CAP)**

Son usage est un procédé très répandu dans le traitement de l'eau potable, en tête de station, injecté avec les réactifs de coagulation-floculation (Masschelein, 1996) [29], à des doses allant de 5 à 50 g.m^{-3} . Vu son coût rapidement prohibitif (2,5 à 4 $\text{€}.\text{kg}^{-1}$) et la formation de boues qu'il génère, il n'est mis en œuvre que pour lutter efficacement contre les pics accidentels de pollution par les pesticides [30]. Les triazines, par exemple, ont une forte affinité avec le charbon actif [31]. Rapportent des capacités maximales d'adsorption de 250 mg. g^{-1} dans leurs conditions d'expérimentation.

- **Le Charbon Actif en Grain (CAG)**

Ce traitement se situe en fin de station, sous forme de lit filtrant granulaire. La durée de vie du filtre va dépendre du type d'eau, de la concentration en pesticides, du charbon actif et de son état [32]; un filtre traitant de l'atrazine dans une eau souterraine est efficace pendant 10 mois à 2 ans environ alors que sa durée de vie n'est que de 6 mois à 1 an dans le cas d'une eau de surface.

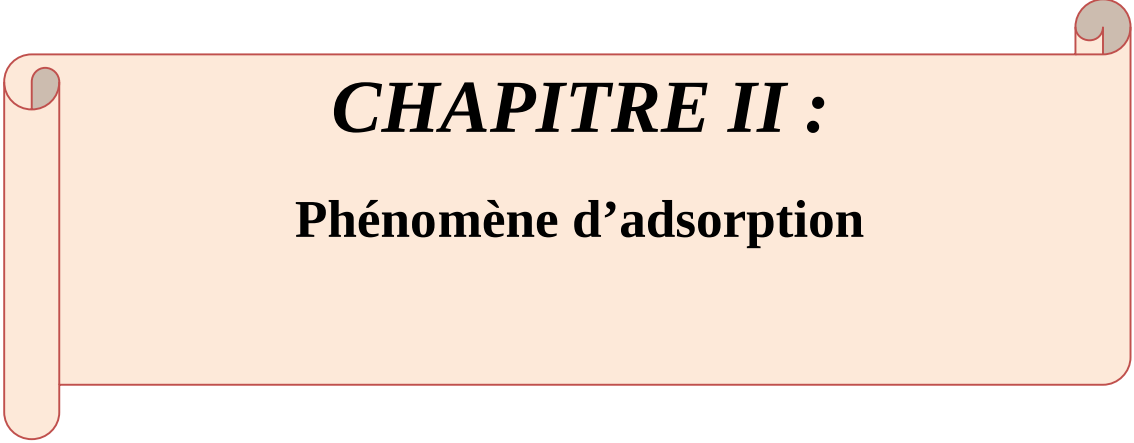
L'adsorption sur charbon actif en grain demeure la seule voie d'élimination efficace des pesticides à grande échelle. Ce procédé a le double avantage de ne pas former de sous-produit de désinfection potentiellement toxique, sujet à réglementation et de ne pas générer de rejets secondaires, tels que les boues dues à l'utilisation du charbon actif en poudre.

Références bibliographiques

- [1] L'écosanté porte fruit, centre de recherches pour le développement international
Programme écosystèmes et santé humaine CP 8500 Ottawa (ON) Canada K1G 3H9.
- [2] BENDADA, K et BOULAKRADECHE, M « Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds » Mémoire de Master, UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B), 19/06 /2011.
- [3] El Bakouri, H. 2006, « Etude de l'adsorption des pesticides sur des sols agricoles marocains- région Loukous- cas de l'Imazalil et Thiabendazole », THESE DE DOCTORAT, université MOHAMMED V FACULTE DES SCIENCES RABAT Utilisation des substances organiques.
- [4] Jeroen Boland, Irene Koomen, Joep van Lidth de Jeude, Jan Oudejans , 2004 « Les pesticides : composition, utilisation et risques », Fondation Agromisa, Wageningen 2004 p 14-15
- [5] Calvet, R., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Caharnay, M.-P., & Coquet, Y. (2005). « Les pesticides dans le sol, conséquences agronomiques et environnementales. Edition France Agricole. p 636.
- [6] C. A. Edwards, (1973) Environmental pollution by pesticides. London.
- [7] C. Fest, and K. S. Schmidt The Chemistry of Organophosphorus pesticides. Springer-Verlag, Berlin (1973).
- [8] Hutson et Myamoto, « Approches chimiques et biologiques de la protection des végétaux », Université de Californie (1998).
- [9] Fatima Zohra CHOUMANE « Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses » Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2015).

- [10] Programme mixte FAO/OMS sur les normes alimentaires, Comprendre le Codex Alimentarius Rome. (2006).
- [11] Les résidus de pesticides dans les aliments. Pesticides Action Network UK Note N°8, (1998).
- [12] M. Doukkali, (1998) La réglementation sanitaire de l'Union Européenne en matière de contrôle de pesticides sur ou dans les fruits et légumes. Nouveaux acquis de la Recherche en Agrumiculture, pp : 369-372.
- [13] Nouvelle réglementation Européenne sur les résidus de pesticides dans les aliments. Health & Consumer Voice. (2008b). Journal officiel de l'Union Européenne, Anonyme.
- [14] Nouvelles règles concernant les résidus de pesticides dans les denrées alimentaires, Commission Européenne, Direction générale Santé et Consommateurs. (2008a). Journal officiel de l'Union Européenne.
- [15] L.K.Wang, D.A.Vaccari, Y. Li, N.K. Shammass ; Physicochemical Treatment Processes, Humana Press, New Jersey., 3 (2004), 141-198.
- [16] A. M. Sancha, R. O'Ryan, O. Perez; Proceeding of the Santiago Symposium, 1AHS pub., 260 (2000), 17-25.
- [17] Noverlscet ; Les applications innovantes des techniques membranaires dans l'industrie, EDF (1993).
- [18] MANDRA V., ANSELME C. et DANIEL L. (1993), Place de la Nanofiltration dans une Chaîne de Traitement d'Eau, L'Eau, l'Industrie, les Nuisances, 161, 54-58.
- [19] DEVITT E.C., DUCCELLIER F., COTE P. and WIESNER M.R. (1998), Effects of Natural Organic Matter and the Raw Water Matrix on the Rejection of Atrazine by Pressure-Driven Membranes, Water Research, 32(9), 2563-2568.
- [20] GAID A., BABLON G., TURNER G., FRANCHET J. and PROTAIS J.C. (1998), Performance of 3 Years' Operation of Nanofiltration Plants, Desalination, 117, 149-158.
- [21] Jablonski, P. E., Pheasant, D. J., & Ferry, J. G. (1996). Conversion of kepone by *Methanosarcina thermophila*. FEMS Microbiol Lett, 139, 169-176
- [22] Orndorff, S. A., & Colwell, R. R. (1980). Microbial transformation of kepone. Appl

- [23] MILTNER R.J., BAKER D., SPETH T.F. and FRONK C.A. (1989), Treatment of Seasonal Pesticides in Surface Waters, *Journal of American Water Works Association*, 81(1), 43-52.
- [24] MARCOMINI A., PERIN G., STELLUTO S., DA PONTE M. and TRAVERSO P. (1991), Selected Herbicides in Treated and Untreated Surface Water, *Environmental Technology*, 12, 1127-1135.
- [25] CHIRON S., FERNANDEZ-ALBA A., RODRIGUEZ A. and GARCIA-CALVO E. (2000), Review Paper - Pesticide Chemical Oxidation : State of the Art, *Water Research*, 24(2), 366- 377.
- [26] PIGNATELLO J.T. and SUN Y (1995), Complete Oxidation of Metolachlore and Methyl Parathion in Water by the Photoassisted Fenton Reaction, *Water Research*, 29(8), 1837-1844.
- [27] CERMAK O and CERMAKOVA M. (1992), Treatment of Atrazine and Other Pesticides – Laboratory Studies, *Water Supply*, 10, 171-176.
- [28] FOSTER D.M., RACHWAL A.J. and WHITE S.L. (1991), New Treatment Processes for Pesticides and Chlorinated Organics Control in Drinking Water, *J. IWEM*, 5, 466-477.
- [29] MASSCHELEIN W.J. (1996), *Processus Unitaires du Traitement de l'Eau Potable*, collection Tec & Doc, Edition Cebedoc, Belgique.
- [30] CARBONNIER F., PRADOS M. et SCANLAN F.P. (1992), L'Atrazine dans l'Eau : Introduction à l'Analyse de Traces et aux Traitements Industriels, *l'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, 153, 50-53
- [31] AYELE J., LAVAVASSEUR P. et MAZET M., (1996), Adsorption de triazines sur Charbon Actif en Poudre, *J. Water SRT - Aqua*, 45(1), 28-34.
- [32] CROLL B.T., CHADWICK B. and KNIGHT B. (1992), The Removal of Atrazine and Other Pesticides from Water using Granular Activated Carbon, *Water Supply*, 10, 111-120.



CHAPITRE II :

Phénomène d'adsorption

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

II.1 Introduction

La Chimie de surface est considérée comme une partie de la chimie physique qui traite le comportement de surface de la matière. Ses applications diverses s'étendent aux réactions qui se déroulent sur les surfaces, et en catalyse hétérogène. L'étude de la chimie de surface comprend l'analyse des étapes qui mènent à l'apposition des espèces à la surface (processus d'adsorption), la détermination de la structure des espèces adsorbées et enfin, les réactions et le transfert des espèces adsorbées [1].

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [2].

II.2 Définition

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [3].

II.3 Type d'adsorption

Selon les énergies de liaisons mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués l'adsorption physique ou l'adsorption chimique [4, 5,6].

II.3.1 Adsorption physique ou Physisorption

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces d'interactions

électrostatiques de polarisation; entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

II.3.2 Adsorption chimique ou Chimisorption

L'adsorption chimique (chimie-sorption) est importante dans la catalyse en phase gazeuse, mais généralement, elle n'est pas appropriée à l'adsorption liquide-solide aux températures ordinaires. La chimie-sorption se produit à températures élevées avec une énergie d'activation significative, qui implique des liaisons fortes, elle n'est pas réversible. La chaleur d'adsorption est généralement élevée en chimie-sorption et elle est semblable à la chaleur produite pendant une réaction chimique. Les différences entre la physisorption et la chimisorption sont récapitulées dans **Tableau II.1**.

Tableau II.1 : Caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal /mol	10 à 100 Kcal /mol
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Inférieur de la T_{eb} de l'adsorbat	Elevée
La désorption	Facile	Difficile
Energie d'activation	Faible	Elevée
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Monocouche

II.4 Description du mécanisme d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

- Liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$): liaisons ioniques et échanges de ligands;
- Liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$): interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes [7].

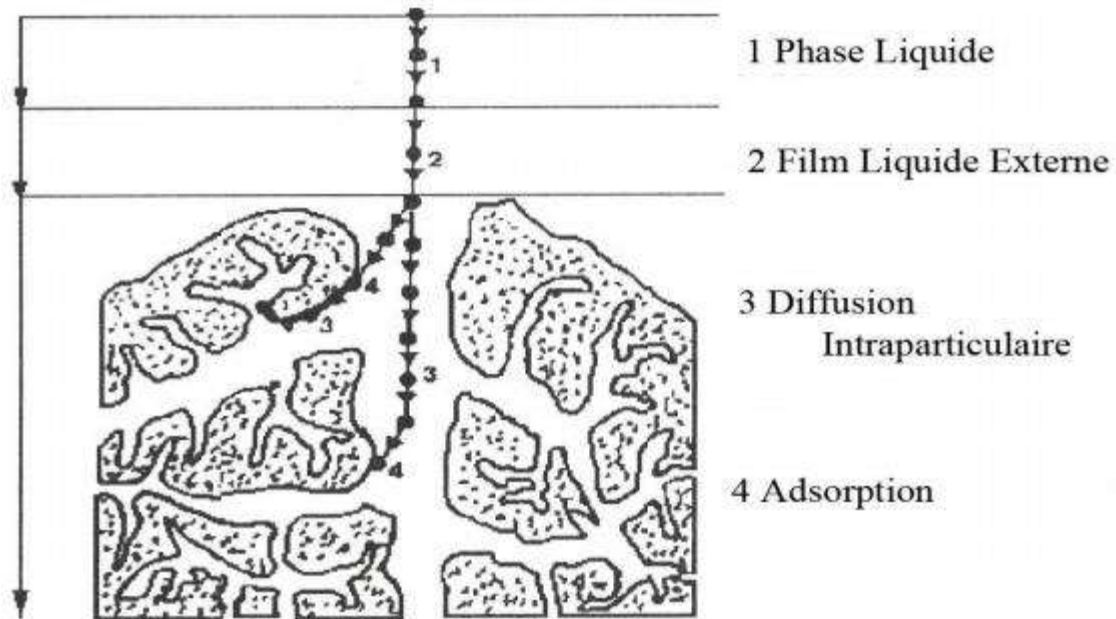


Figure II.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [8]

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

1. **Diffusion externe** : diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. **Diffusion interne** : diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. **Transfert intragranulaire de la matière** (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
4. **Adsorption** : réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II. 5 Principaux facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du

solvant. L'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs principaux sont les suivants [9] :

II.5.1 Effet de la nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

II.5.2 Effet de la nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [10].

II.5.3 effet de la concentration

L'adsorption augmente avec l'augmentation de la substance. Toutefois, cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration sur même substance [11].

II.5.4 Effet du pH

Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre, ainsi l'adsorption est à sa valeur maximale au point isoélectrique puisque les liaisons avec l'eau y sont minimums [11].

II.5.5 Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbé sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est $20.5 \text{ \AA}^2$ par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat $114 \text{ \AA}^2$, dans les deux cas on obtient une isotherme de type H [9].

II.5.6 Effet de la température

Le phénomène d'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit lors d'une baisse de température et sa vitesse est une fonction du type d'Arrhenius. La hausse de la température provoque donc la désorption [11].

II.5.7 Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [10].

II.5.8 Effet de la polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant ou pour le solvant avec lequel il entretient la polarité [11].

II.5.9 Effet des ions adsorbés (ou mélange)

Une des caractéristiques de l'adsorption est la sélectivité qui comprend en ce qu'un adsorbant adsorbe des ions (ou substance) de préférence à tous les autres, sachant que toutes les autres conditions sont égales. La règle est justifiée d'après laquelle les ions formant avec l'ion à charge opposée du réseau sont particulièrement bien adsorbés par les adsorbants à réseau cristallin ionique que l'ion à charge opposée soit composés difficilement solubles ou peu dissociés [11].

II.5.10 La vitesse d'adsorption

L'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. Un exemple sur l'adsorption des gaz est la purification de l'air renfermant un gaz toxique par passage à travers une cartouche de masque à gaz et ne dure qu'une fraction de seconde. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on accroît la vitesse. C'est des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides [12].

II.6 Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergren [13]. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre

part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants. Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_1) est donnée par la relation suivante :

$$\text{Log } (q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) t \quad (1)$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse K_2 est donnée par la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Avec ;

q_e : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

t : temps de contact (min).

II.7 Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ($Q_e = f(C_e)$), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide [14].

II.7.1 Classification des Isothermes

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat- adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gille et coll [15]. En quatre principales classes (**Figure II.2**). Ces isothermes ont été réalisées assez précisément à divers mode de fixation.

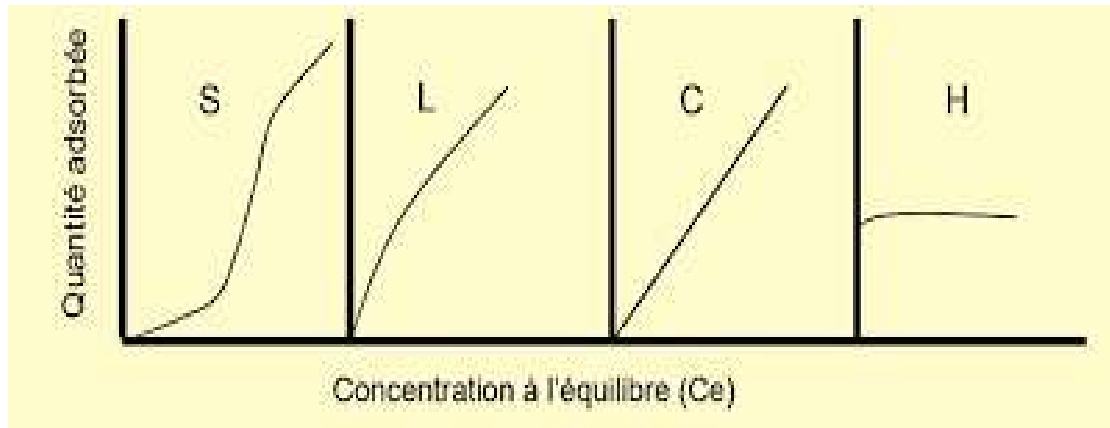


Figure II.2 : Les quatre types d'isothermes.

Courbes du type (S) : elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes, à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une nouvelle couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption.

Courbes du type (L) : elles sont les plus fréquentes, l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

Courbes du type (H) : elles sont aussi appelées « courbes à haute affinité ». Elles sont caractéristiques d'une chimie-sorption du soluté. On rencontre dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption de macromolécule et lorsque le soluté s'agglomère en micelles.

Courbes du type (C) : elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles, et sur d'autres substrats constitués « des régions cristallines séparées par des régions « amorphes » ».

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier, correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire, une augmentation d'adsorption, au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches.

II.7.2 Modélisation de l'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir et Freundlich.

❖ Modèle de Freundlich

Les données d'adsorption obtenues à partir des isothermes sont analysées par le modèle de Freundlich. Ce dernier a développé une équation empirique pour décrire l'isotherme d'adsorption [16]. Sa théorie est basée sur le fait que la surface hétérogène de l'adsorbant est constituée de différents sites d'adsorption, l'adsorption dans chaque site suit le modèle de Langmuir. Freundlich a démontré que le rapport entre la quantité de soluté adsorbée sur une masse de l'adsorbant et la concentration de soluté en solution n'est pas constant pour différentes concentrations.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Où :

q_e : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre.

K (L/g) et n (sans dimension) étant deux constantes.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $1/n$, diffèrent les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- $1/n = 1$ l'isotherme linéaire de type C;
- $1/n > 1$ l'isotherme concave de type S;
- $1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L;
- $1/n \ll 1$ l'isotherme de type H.

Plus $1/n$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (4) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K et n .

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

❖ Modèle de Langmuir

L'équation du modèle de Langmuir [17] initialement obtenus des études cinétiques est basée sur l'hypothèse que la surface de l'adsorbant est constituée d'un nombre définie de sites d'adsorption homogènes ayant la même énergie d'adsorption. Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule de substrat, de la même manière que les autres sites et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle d'adsorption de Langmuir sert à déterminer la capacité maximale d'adsorption, lorsqu'elle n'est pas atteinte durant l'expérience. Elle est basée sur l'hypothèse physique suivante: la capacité d'adsorption maximale atteinte est traduite par une monocouche d'adsorption et que l'énergie d'adsorption est distribuée de façon homogène sur toute la surface de l'adsorbant.

L'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

Avec:

q_m : la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées).

b : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (6) en $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ permettent de déterminer q_m et b .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} \quad (6)$$

❖ Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle d'isotherme de Dubinin-Radushkevich (DR) est fiable à des gammes de concentrations faibles et il peut aussi être employé pour étudier l'adsorption sur les surfaces homogènes et hétérogènes.

La formule (7) de DR est donnée par l'expression générale suivante :

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (7)$$

Où sa forme linéaire est donnée par la formule (8) ci-après :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (8)$$

β : est le coefficient d'activité lié à l'énergie moyenne d'adsorption ($\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$),

ε : est le potentiel de Polanyi, qui est égal à :

$$\varepsilon = RT \ln (1+1/C) \quad (9)$$

Où, R : est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T : est la température absolue en Kelvin (K).

La valeur de β est liée à l'énergie libre d'adsorption, E (kJ.mol^{-1}), qui est défini comme la variation d'énergie libre exigée pour transférer une mole des ions à partir de la solution aux surfaces solides (Eq.10) :

$$E = 1/\sqrt{2\beta} \quad (10)$$

L'énergie d'adsorption E est nécessaire pour estimer le mécanisme de la réaction d'adsorption. Si E est de l'ordre de 8-16 kJ / mol, l'adsorption est régie par échange d'ions (chimie-sorption). Dans le cas où $E < 8 \text{ kJ/mol}$, les forces physiques peuvent affecter l'adsorption (physisorption). D'autre part, l'adsorption peut être dominée par la diffusion des particules si $E > 16 \text{ kJ / mol}$ [18].

Références bibliographiques

- [1] P. W. Atkins; Physical Chemistry, 8th edn. Oxford University Press, Oxford (2006).
- [2] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment, 366 (2006) 409-426.
- [3] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [4] Emilian Koller, (2001) Aide-mémoire, génie chimique. 1ère édition DUNOD, Paris.
- [5] Julien Reungoat, (2007) Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse.
- [6] A. Adamson; "Physical Chemistry of Surface", 4th edition, Wiley, New York (1984).
- [7] BOUZIANE, N. « élimination du 2-mercaptobenzothiazole Par voie photochimique et par adsorption sur La bentonite et le charbon actif en poudre » Magister en chimie analytique, physique et environnement, Université MENTOURI DE CONSTANTINE (2007).
- [8] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase », Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire¹(2002).
- [9] HANNAT, K, BELAID D. « Adsorption du Chrome VI par les microsphères à base de polyether sulfone modifiées par l'Aliquat-336 » Mémoire de master en Génie chimique, université A. MIRA – Bejaia (2017).
- [10] BOUGDAH NABIL. « Étude de l'adsorption de micropolluant organiques sur la bentonite » Mémoire de Magister en Chimie Université 20 Août 55, Skikda. (2007).
- [11] BATOUCHE Khaled, intercalation de liquides ioniques dans les argiles, Université Mentouri Constantine ; 2010.
- [12] Bekri A, Elberkennou H., contribution à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif granulé en milieu aqueux, P.F.T, université Adrar, juin 2010.
- [13] O. Abid ., Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions aqueuses ,Thèse Institut National polytechnique de Toulouse (1987).

- [14]** BOUAZZA.F « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées » Université Bou Bekr Belkaid – Tlemcen (2012),
- [15]** Gilles C.H., Smith D., Huitson A, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, Colloid Interface Science, 47, (1974), 755–765.
- [16]** Divincenzo J.P. S.K. Dentel, J. Environ. Qual.1193-1202.25. (1996).
- [17]** I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem. Soc. 38, 2221–2295. (1916).
- [18]** A. Sari, M. Tuzen, D. Citak, and M. Soylak; Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, J. Hazard. Mater. 149, 283–291 (2007).

CHAPITRE III :

**Le charbon actif et l'argile : Présentation &
applications dans l'élimination des
pesticides**

Chapitre III : Le charbon actif et l'argile : Présentation & applications dans l'élimination des pesticides

III.1 Présentation du matériau charbon actif

III.1.1 Introduction

Le charbon actif est historiquement parlant, le premier adsorbant utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé en Egypte antique. C'est un composé peut être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallines élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur [1,2]

III.1.2 Définition

Le charbon actif ou encore charbon activé est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse. C'est, en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.



Figure III.1 : Charbon actif

III.1.3 Types de charbon actif

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

❖ Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains des particules avec une taille de moins de 0,18 mm. IL est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.



Figure III.2: CA en poudre (CAP)

❖ Charbon actif granulé (CAG)

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée. Des particules de forme irrégulière de taille allant de 0,2 mm à 5 mm. IL est principalement utiliser pour des applications en phases liquide (le traitement des eaux) et gazeuse. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée, avec une grande capacité d'adsorption.



Figure III.3: CA en grain (CAG)

❖ Charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est forme cylindrique. Avec des diamètres entre (0.8 – 5 mm). Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [3,4].



Figure III.4: CA en tissu (CAT)

III.1.4 Le charbon actif comme adsorbant

Grace a ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques. Cependant, l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat) [5].

III.1.5 Utilisation du charbon actif

L'utilisation des charbons actifs est connue depuis des siècles par un ancien papyrus égyptien et plus tard par Hippocrate et Pline l'Ancien, utilisé principalement pour des fins médicales [6]. Aujourd'hui, ils sont utilisés dans différents domaines comme :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles: ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le charbon actif élimine ainsi les composés toxiques non biodégradables.

III.1.5.1 L'adsorption en phase gazeuse

Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés pour le contrôle de la pollution de l'air, il peut traiter efficacement le gaz industriel. Il peut également être utilisé pour la séparation de divers gaz et dans les procédés de purification, en raison de ses propriétés distinguées tels que son volume poreux important, sa structure interne développée.

Une des applications importantes de ces matériaux poreux en protection de l'environnement est l'élimination de gaz polluants tels que les oxydes d'azote (NO_x), le sulfure d'hydrogène (H₂S), et le dioxyde de soufre (SO₂).

La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales) [7].

III.1.5.2 L'adsorption en phase liquide

L'adsorption en phase liquide des composés organiques et non organiques représente l'application la plus importante du charbon actif. En effet, plus que la moitié de la production mondiale du charbon actif est dédiée aux traitements d'adsorption en phase liquide. Le traitement des eaux usées et des eaux souterraines contaminées en utilisant le charbon actif est devenu la piste la plus exploitée afin d'affronter la pénurie d'eau propre et potable. Le charbon actif est utilisé pour l'élimination des phénols, des colorants, des métaux lourds et des pesticides présents dans les solutions aqueuses [8].

III.1.6 Fabrication du charbon actif

Le choix de l'adsorbant adéquat pour effectuer une séparation des polluants dépend notamment de sa surface spécifique, de sa porosité et de la composition chimique à sa surface. Le développement des propriétés de l'adsorbat dépend entre autres de la matière première utilisée ainsi que son mode de fabrication.

Le charbon actif est le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement. Il peut être obtenu à partir d'un très grand nombre de matériaux contenant du carbone organique, d'origine végétale, animale, ou minérale, après un traitement convenable. Généralement, il y'a deux étapes pour la préparation du charbon actif: la première étape est la carbonisation du précurseur, la deuxième consiste en l'activation du solide produit après carbonisation [9].

❖ Carbonisation du précurseur [10]

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Le matériau devient plus riche en carbone, Les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement de la pyrolyse sont: La vitesse de chauffage du four, la température finale de pyrolyse et le temps de résidence dans le four.

❖ L'activation

L'activation d'un tel charbon actif peut être effectuée par deux méthodes différentes : activation chimique et activation physique, la différence entre eux est principalement dans le procédé et les agents d'activations utilisées [11].

L'activation physique consiste en la carbonisation du précurseur qui a été précédemment carbonisé en utilisant des températures élevées, Les échantillons sont activés entre 800-1100°C sous atmosphère oxydante, principalement dioxyde de carbone et /ou vapeur d'eau. La commande soigneuse du procédé de déplacement d'atome de carbone par la gazéification dans le dioxyde de carbone ou vapeur d'eau, habituellement nommée degré de consommation permet le choix des caractéristiques d'adsorption d'un charbon actif [11].

L'activation chimique s'effectue sous atmosphère inerte, la température est comprise entre 400°C et 600°C. Cette étape a lieu après l'imprégnation du précurseur par un agent activant qui peut être l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), les carbonates alcalins, l'hydroxyde de potassium (KOH) et l'hydroxyde de sodium (NaOH). Ce procédé donne un charbon actif avec une structure plus large, idéale pour l'adsorption de grosses molécules. L'activation chimique est suivie par une étape de neutralisation et lavage pour éliminer les agents chimiques et les produits des réactions inorganiques. Le processus de production du charbon actif à partir de la matière végétale est résumé sur le diagramme suivant [12]:

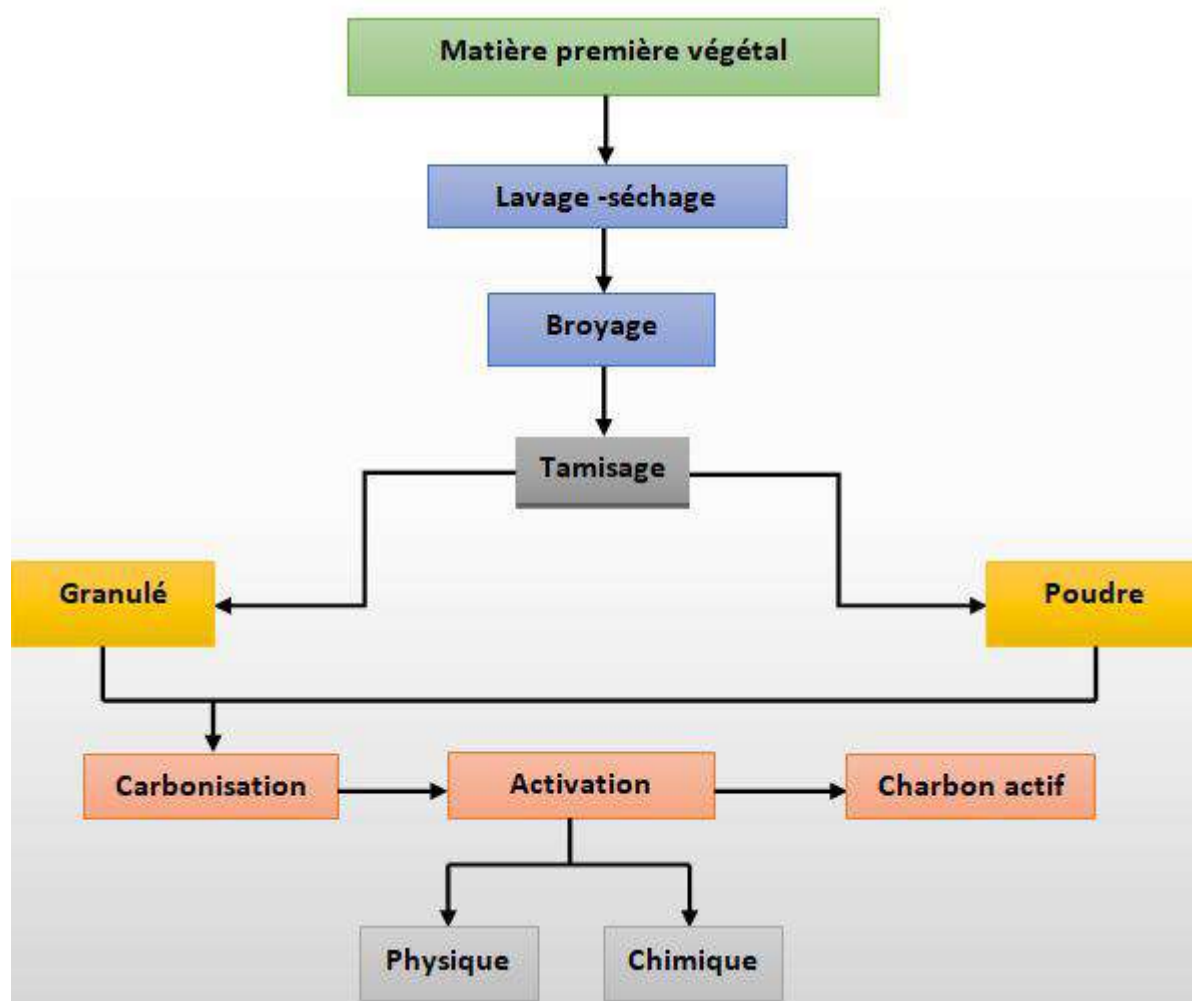


Figure III.5 : Etapes de fabrication du charbon actif.

III.1.7 Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs

III.1.7.1 Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (Figure III.6). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [13 ; 14 ; 15]. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements

fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [16].

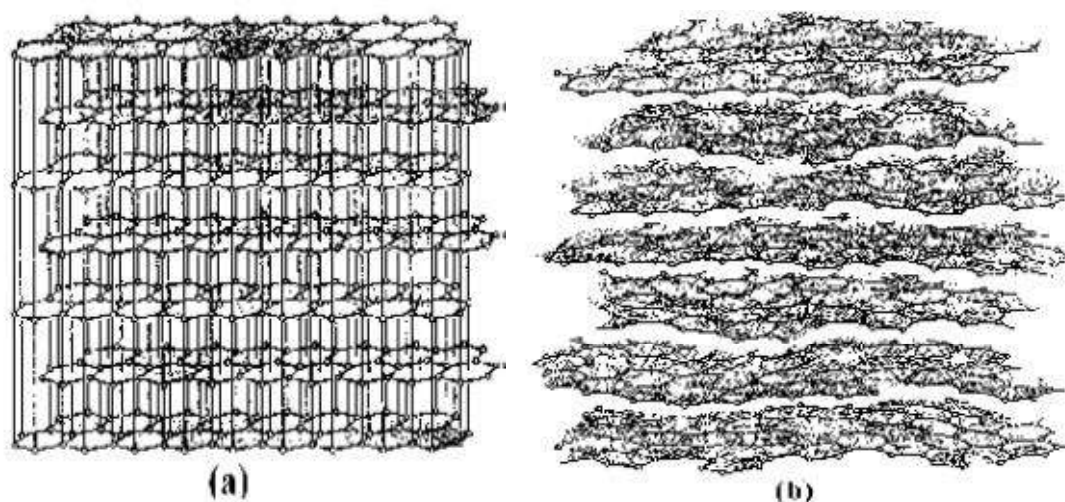


Figure III.6 : Structure cristalline : (a) graphite ; (b) charbon actif [14]

III.1.7.2 Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores [17,18 ,14]. Il s'agit des:

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques ($0,5$ à $2 \text{ m}^2/\text{g}$) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à $75 \text{ m}^2/\text{g}$) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption.
- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption. Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire.

III.1.7.3 Fonctions de surface

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres. Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, lactone, phénol, et carbonyle. Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

III.2 Présentation du matériau argile

III.2.1 Introduction

Le terme « ARGILE » dérive selon les Grecs du mot ARGOS qui signifie matière blanche. En terme minéralogique, ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, qui définissent une classe de minéraux dotés d'un diamètre inférieure à 2 μm susceptibles de donner une pâte en présence d'eau (Caillère et al. 1982a). [19].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature. L'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles (Bouras, 2003). [20]

III.2.2 Structure cristalline des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent essentiellement leur origine de l'altération chimique de certains minéraux composant du granite: mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs : la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite, l'illite et la vermiculite sont de très fines particules, elles peuvent soit restées sur place (argiles résiduelles, ex : argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportées sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (ex : argiles des fonds océaniques). En

fonction des roches mères (granite, gneiss ou schistes) et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid, l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smaltites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît de l'inter stratifié, des illites et des chlorites dégradés, de la vermiculite. [21,22]

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates empilements de feuillets bidimensionnels silicatés. Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de tétraèdres siliceux SiO_4 et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferriques ou magnésiens (Figure III. 7).

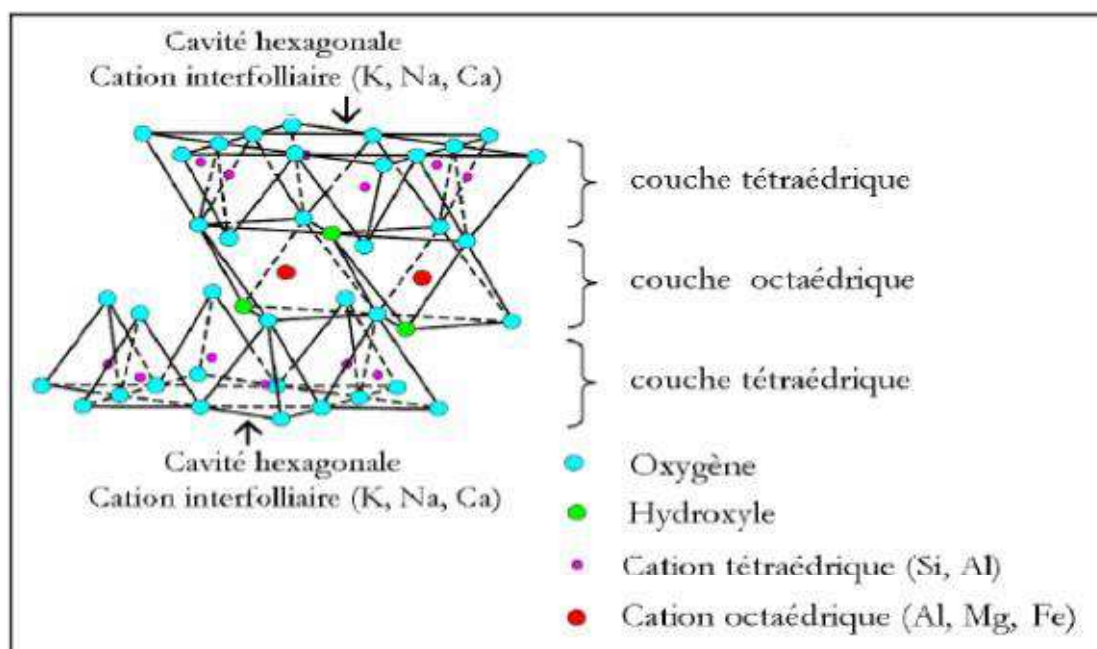


Figure III.7 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [23]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédrique O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace inter foliaire (Figure III.8).

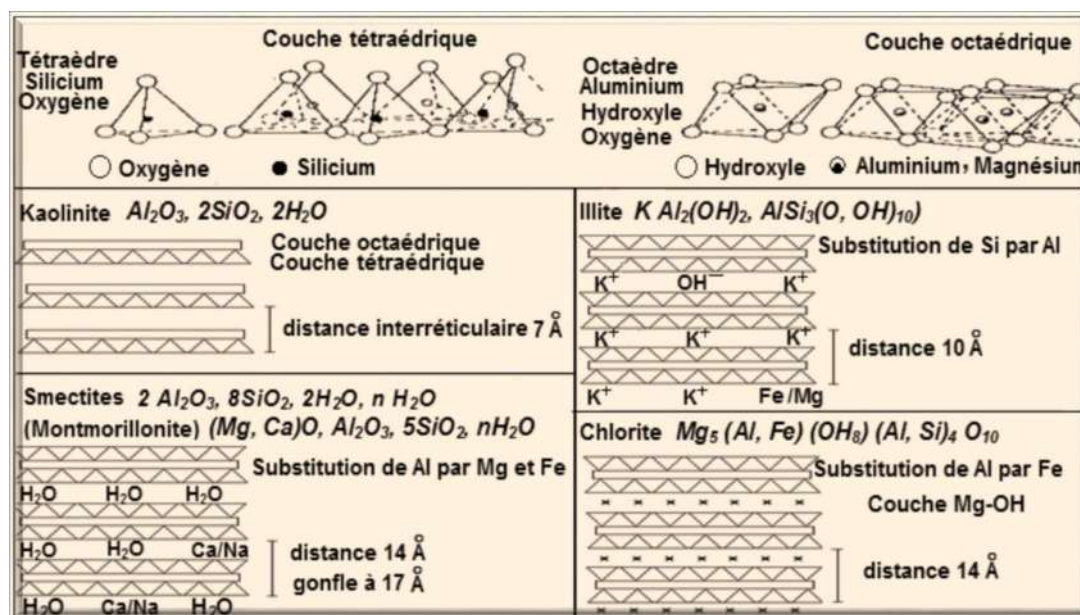


Figure III.8 : Structure des minéraux argileux.

III.2.3 Principaux types d'argile

Parmi l'ensemble des argiles, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites:

- **Kaolinite**

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$ par demi-maille [24]. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements des feuillets (Figure III.9). La faible capacité d'échange des kaolinites sont dues à des sites de surface amphotères.

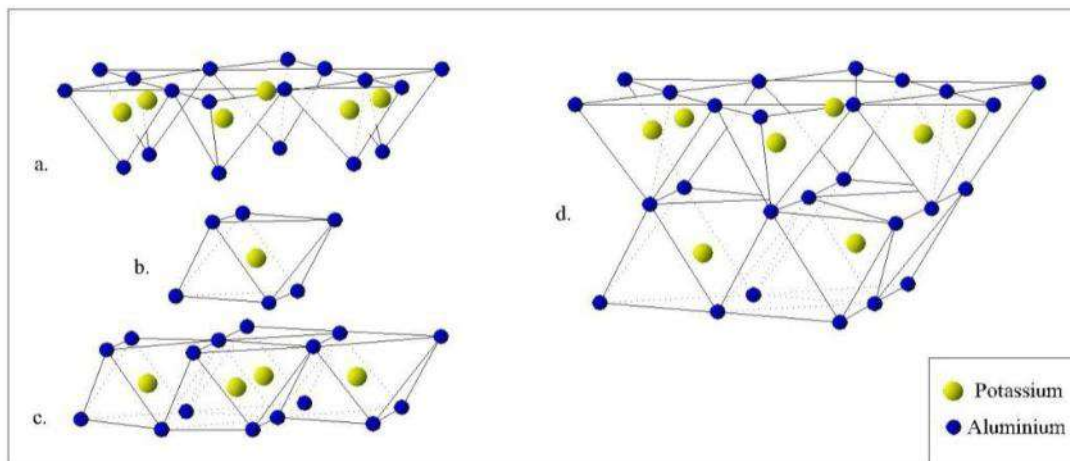


Figure III.9 : *Modèle structural de kaolinite.*

a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre les atomes

- **Les illites**

Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2 :1 .Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeable : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [25,26].

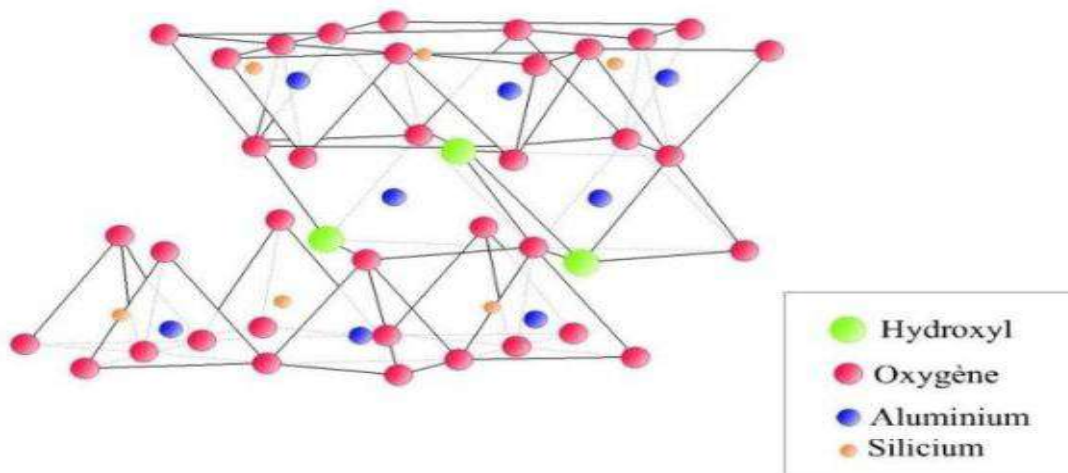


Figure III.10: *Modèle structurale l'illite*

- **Smectites**

Ce type de phyllosilicate est constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite (ou bentonite), la beidellite, l'hectorite et la saponite. Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type "jeu de cartes". L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14 Å [27]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de "gonflement" des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme « argiles gonflantes ».

III.2.4 Classification des minéraux argileux

On trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates.

a. Minéraux à 7 Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å, l'exemple le plus cité est la kaolinite.

b. Minéraux à 10 Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å, l'illite, la montmorillonite et les smectites, par exemples appartiennent à cette famille.

c. Minéraux à 14 Å

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å, les chlorites, par exemple appartiennent à cette famille.

III.2.5 Les principales caractéristiques des minéraux argileux

Les minéraux argileux ont de nombreuses propriétés physiques et chimiques. Parmi lesquelles :

- **L'hydratation et le gonflement**

Le phénomène d'hydratation engendre le phénomène de gonflement par augmentation de nombre de couches d'eaux de solvation de cations de compensation dans l'espace interfoliaire. Le gonflement a un degré qui est fonction de la nature de l'argile, la nature des ions fixés sur l'argile, la molécule d'eau recèle en elle par trois possibilités de contracter les liaisons [28] :

- Elle est un dipôle, alors elle peut établir des liaisons de caractères électrostatiques.
- Les deux hydrogènes assurent la formation des liaisons d'hydrogènes.
- Son atome d'oxygène possède deux paires d'électrons libres (orbitale Sp^3) ; ce qui permet de former des liaisons de coordination.

- **Capacité d'échange cationique (CEC)**

La capacité d'échange cationique correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Il y a dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe:

La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne): la plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. D'après caillere et col. (1982)[29]. Pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faible. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

Les phénomènes de bordure (CEC externe) : aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH.

- **Surface spécifique**

La taille fine des particules d'argiles leur confère une surface importante par rapport à leur volume. La surface spécifique augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente [30].

Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire. Selon Elsinger et col. 1988. [30]. Les smectites ont les surfaces totales maximales supérieures aux illites et kaolinites.

- **La densité de charge spécifique**

La densité de charge spécifique est le rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique S de la particule argileuse. Deux types de charge existent dans les milieux argileux [31].

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique ; Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique).
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer donc une diminution de son épaisseur.

III.3 Les argiles modifiées

La modification des argiles naturelles consiste à transformer les propriétés hydrophiles de ces précurseurs en des propriétés hydrophobes qu'acquièrent ces argiles modifiées. De telles modifications consistent en une simple réaction d'échange basée sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles [32].

III.3.1 Classification des argiles modifiées

On peut donc classer les argiles en trois grandes catégories: les complexes organoargileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.

III.3.1.1 Famille des complexes organo-argileux

Les argiles modifiées par des ions organiques tels que les ions tétraalkylammonium, alkylimidazolium et tétraalkylphosphonium et leurs utilisations comme catalyseurs a été restreinte à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300°C , au-delà de laquelle, les intercalaires organiques sont décomposées, conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse [33]. Pour leur part Jiang et al, ont montré qu'une montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de

l'hexadécyltriméthyl ammonium HDTMA adsorbe beaucoup plus le phénol que les autres matrices organo-inorgano-montmorillonites préparées [34].

III.3.1.2 Famille des complexes inorgano-argileux

L'intérêt accordé cette dernière décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement à cause de leurs propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles. A vrai dire, depuis les années 1970 déjà, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels appelée "argiles pontées", semblables aux zéolites, a été mise en œuvre pour la première fois en intercalant certaines argiles de type montmorillonites ou beidellites par des polycations hydroxymétalliques, directement par échange cationique.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans la modification des argiles, et le traitement est obtenu généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations insérés se transforment en grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, conférant à ces solides une stabilité thermique élevée, et une surface microporeuse développée [35].

III.3.1.3 Famille des complexes inorgano-organo-argileux

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. Plusieurs chercheurs [36]. Ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénolés sur des smectites pontées à l'aluminium et coadsorbées par des molécules tensioactives cationiques. A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés et que plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées.

III.3.2 Méthode de modification des argiles

L'échange cationique est la méthode la plus facile et la plus utilisée. Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs de charge des montmorillonites par des cations porteurs des chaînes organiques, le plus souvent des chaînes alkyles. Les substituants les plus

utilises sont des ions de type alkylammonium. Cette modification cationique s'effectue en milieu aqueux dans lequel les nanocharges gonflent aisément, ce qui facilite l'échange au sein de l'espace interfoliaire des ions sodium ou calcium par les alkyles ammoniums disperses dans le milieu. L'échange cationique ne rend pas l'argile d'hydrophile en hydrophobe mais aussi augmente la distance interfoliaire qui est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkyle dans l'espace interfoliaire [37].

III.4 Applications

III.4.1 Applications du charbon actif dans l'élimination des pesticides

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Les nouvelles études effectuées dans le domaine de traitement des eaux montrent de plus en plus l'importance du charbon actif dans l'élimination des pesticides en milieu aqueux. Il ya plusieurs travaux publiés concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs, nous allons présenter quelques études. Parmi ces études, on cite:

Gupta, V.K. et col. (2011) [38] ont préparé le charbon actif à partir de pneus en caoutchouc usés et ont le utilisé comme matériau adsorbant pour l'élimination de methoxychlor, atrazine, methyl parathion d'une solution aqueuse. Des expériences d'adsorption ont été réalisées par la technique des lots afin d'évaluer les effets du pH, de la concentration de charbon actif et de la methoxychlor, atrazine, methyl parathion sur le processus d'adsorption. L'augmentation de la concentration de charbon actif de 0,02 à 0,10 g / L a favorisé une augmentation de l'efficacité d'adsorption de l'élimination de methoxychlor, atrazine, methyl parathion 93,3 %, 87,4 % et 74,1%. pH bas et à une température plus basse offrait des capacités d'adsorption. L'isotherme de Langmuir pour l'élimination de methoxychlor, atrazine, méthyl a donné une capacité d'adsorption 112,0 mg/g, 104,9 /g et 88,9 mg /g respectivement.

Salman, J. M. et col. (2012) [39] ont testé la technique d'adsorption d'insecticide, le carbofuran, à partir d'une solution aqueuse sur du carbone activé dérivé des frondes d'huile de palme (APFC). Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale de carbofuran et du temps de contact sur l'absorption de l'adsorption, Ils ont mélangé 200 mL de solutions de carbofuran avec 0,30g de PFAC, les effets de la concentration initiale et du pH du carbofuran sur la plage de 25 à 250 mg/L et de 2 à 12, respectivement, sur l'adsorption du PFAC ont été étudiés dans des expériences en batch. Les données d'équilibre ont été adaptées aux modèles isothermes

Langmuir, Freundlich et Temkin. Les résultats obtenus grâce à l'application de ces modèles montrent que les meilleurs ajustements ont été obtenus avec le modèle Langmuir et qu'une capacité d'adsorption monocouche maximale de 164 mg/g a été obtenue à 30 °C. L'efficacité de régénération du carbone activé usé a été aussi étudiée et ils ont constaté qu'elle était 90,0-96,4 %. Les résultats indiquent que le PFAC a une bonne capacité d'adsorption pour dépolluer de carbofuran à partir d'une solution aqueuse.

Seyhi, B. et col. (2014) [40] ont préparé le charbon actif à partir de paille de blé produite par des activités agricoles intensives dans la vallée de Yaqui (nord-ouest du Mexique) et ont le utilisé comme matériau adsorbant pour l'élimination de l'heptachlore d'une solution aqueuse. Des expériences d'adsorption ont été réalisées en mode batch afin d'évaluer les effets du pH, de la concentration de charbon actif et de la concentration d'heptachlore sur le processus d'adsorption. L'adsorption de l'heptachlore a atteint des rendements supérieurs à 97% dans des conditions neutres et acides. L'augmentation de la concentration de charbon actif de 1 g L⁻¹ à 2 g L⁻¹ a favorisé une augmentation de l'efficacité d'adsorption de l'heptachlore de 92% à 97%. L'isotherme de Langmuir pour l'élimination de l'heptachlore a donné une capacité d'adsorption maximale $q_m = 2,22 \text{ mg g}^{-1}$.

Omri, A. et col. (2016) [41] ont utilisé l'adsorption de la bentazone par solution aqueuse utilisant le carbone activé à base de bois *Lawsonia* comme adsorbant à faible coût. La caractéristique d'adsorption a été examinée avec les variations dans les paramètres de pH, contact temps, dosage du carbone activé, taux d'agitation, bentazone initiale la concentration et la température. 0,05 g d'adsorbant a été saturé de bentazone par contact avec 200 mL de concentration initiale de 80 mg/L de solution herbicide, l'adsorption maximale a été déterminée à un PH de 3.5 à 136.52 mg/g. L'isotherme Langmuir a fourni le meilleur ajustement aux données d'équilibre avec une capacité d'adsorption maximale de 169,49 mg/g à 20 °C.

Mohammad Bayat et col. (2018) [42] ont préparé le charbon actif modifié à la coque de noix à l'aide d'une colonne à lit fixe et d'un système discontinu et ont le utilisé comme matériau adsorbant pour l'élimination diazinon d'une solution aqueuse. Le temps de contact, la concentration initiale et le pH ont été considérés comme des paramètres variables pour obtenir la capacité d'adsorption maximale en utilisant la technique en batch. L'augmentation de la concentration de charbon actif de 1-40 mg/l favorisé une augmentation de la quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) de diazinon de 4,951 à 151,96 mg/g et une augmentation de la

capacité d'adsorption 34,98 mg/g avec un débit de 12 L/h. Le changement de pH ne possédés aucun impact sur le processus d'adsorption du diazinon. L'isotherme de Freundlich pour l'élimination de diazinon a donné une capacité d'adsorption $q_m=169.49$.

Suo F. et col.(2018) [43] ont appliqué pour la première fois, le charbon activé mésoporeux de l'amidon (ACS) pour enlever les pesticides (La pyraclostrobine) de l'eau. Pour déterminer l'adsorption à une concentration initiale de pyraclostrobine de 0,5 mg/L avec des temps de contact de 1 min à 4 h. Pour obtenir l'isotherme d'adsorption, 10 mg d'adsorbant ont été ajoutés au solution de pyraclostrobine (5 mL) à une température de 25°C. Le modèle de Langmuir a donné le meilleur ajustement pour les données isothermes ($R^2 = 0,99899$) avec une $q_m = 66.2$.

Les principaux résultats de ces travaux sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Recueil bibliographique des résultats de l'élimination des pesticides par le charbon actif

Adsorbant	Adsorbat	Paramètres d'adsorption				Isotherme d'adsorption	q _m (mg/g)	Référence
		T (°C)	pH	C ₀ (mg/L)	m/v (g/L)			
Charbon actif préparé à partir de pneus en caoutchouc	Methoxychlor	25	2	20-100	0,1	Langmuir	112	[38]
	Atrazine						104.9	
	Méthyl						88.9	
Charbon actif à partir de feuilles d'huile de palme	Carbofuran	30	2	25 - 250	3	Langmuir	164,0	[39]
Charbon actif à partir de paille de blé	heptachlore	22	7	0,5-5	2	Langmuir	2.2	[40]
Charbone activé à base de bois Lawsonia	Bentazon	20	3.5	22-78	0,25	Langmuir	169.49	[41]
Charbon actif modifié à la coque de noix	diazinon	—	5.2	1-40	0,1	Freundlich	169.49	[42]
Charbon activé à base d'amidon	pyraclostrobine	25	7	1-150	2	Langmuir	66.2	[43]

III.4.2 Applications des argiles dans l'élimination des pesticides

Depuis longtemps, les argiles naturelles et modifiées ont connue comme des adsorbants à des capacités de fixé et éliminer les polluants. De nombreux chercheurs ont testé l'efficacité de la technique d'adsorption pour dépolluer l'eau contaminée par les pesticides. Il ya plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par ces types des matériaux, par la suite nous allons présenter quelques études:

Pradas, E. G. et coll. (1988)[44] ont étudié l'adsorption de bisulfure de tétraméthyl thiurame (thirame) sur bentonite, traitée à l'acide avec H_2SO_4 (sur une plage de concentration comprise entre $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ et $2,00 \text{ mol dm}^{-3}$), et traitée thermiquement à 110°C ou à 200°C , à partir d'une solution aqueuse à 20°C . En général, les isothermes d'adsorption peuvent être classées comme type L de la classification de Giles, ce qui suggère qu'il n'y a pas de forte concurrence du solvant pour les sites d'adsorption. Les points de données expérimentales ont été ajustés à l'équation de Freundlich afin de calculer les capacités d'adsorption (K) des échantillons; Les valeurs K vont de $230 \mu\text{g g}^{-1}$ pour l'échantillon traité à l'acide avec $0,25 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ et traité thermiquement à 110°C jusqu'à $2010 \mu\text{g g}^{-1}$ pour l'échantillon traité à l'acide avec $1,00 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ et traité thermiquement à 200°C . Dans tous les cas, les valeurs K des échantillons traités thermiquement à 200°C étaient plus élevées que celles traitées thermiquement à 110°C . L'efficacité d'élimination (R) a également été calculée pour tous les échantillons; Les valeurs R vont de 42,8% à 89,9%.

González-Pradas, E. et coll.(1993) [45] ont étudié l'adsorption de 3- (3,4 - dichlorophényl) -1,1 diméthylurée (diuron) sur bentonite desséchée à 110°C non traitée, et traitée à l'acide avec des solutions H_2SO_4 sur une plage de concentration comprise entre 0,25 M et 5,00 M, à partir d'une solution aqueuse à 30°C . De plus, l'adsorption du diuron sur des échantillons combinés acide / traité thermiquement ($0,50 \text{ M}$ et $2,50 \text{ M} \text{H}_2\text{SO}_4 / 200^\circ \text{C}$ et 400°C) a également été étudiée. Les points de données expérimentales ont été ajustés à l'équation de Freundlich afin de calculer les capacités d'adsorption (K) des échantillons; Les valeurs de K vont de $0,92 \mu\text{g g}^{-1}$ pour la bentonite non traitée à $974,42 \mu\text{g g}^{-1}$ pour la bentonite $0,50 \text{ M} \text{H}_2\text{SO}_4 / 400^\circ \text{C}$ acide / traitée thermiquement. Ils ont montré que le traitement thermique de la bentonite est plus efficace que le traitement chimique à l'acide vis-à-vis l'adsorption du diuron.

Aggarwal, V. et coll. (2006)[46] ont étudié la sorption de trois herbicides triazine (atrazine, simazine et métribuzine) par des minéraux d'argile saponite et beidellite saturés en K^+ , Cs^+ , Na^+ et Ca^{2+} . L'argile saponite a absorbé une plus grande fraction de chaque pesticide à partir d'une solution aqueuse que l'argile beidellite. La capacité d'échange cationique inférieure dans la saponite par rapport à celle de la beidellite entraîne vraisemblablement une couche intermédiaire moins encombrée, avec plus de surface de siloxane disponible pour l'adsorption. En général, les argiles saturées en Cs ont sorbé plus de triazines que les argiles saturées en K^+ , Na^+ ou Ca^{2+} . Ils ont montré que les simulations de dynamique moléculaire indiquent que l'atrazine interagit à la fois avec les plans basaux de l'argile et avec plusieurs cations dans l'intercalaire d'argile.

El-Geundi et coll. (2012) [47] ont étudié l'adsorption d'un insecticide (méthomyl) en milieu aqueux. L'étude visait à utiliser des matériaux à faible coût comme une étape vers un environnement plus propre. L'influence des variables du système telles que la taille des particules (dp) et la température sur la capacité d'adsorption a été étudiée. Ils ont constaté que l'argile naturelle atteignait l'équilibre avec la solution de méthomyl en moins de 3 heures. Les données expérimentales ont été adaptées aux modèles isothermes d'équilibre, Langmuir, Freundlich et Redlich–Peterson. Les résultats ont indiqué que le pourcentage d'élimination des insecticides variait de 27,6% à 32,9 % à des concentrations initiales variant de 43,71 à 19,99 mg/l. L'isotherme de Langmuir est le plus adéquat avec une capacité maximale d'adsorption q_m égale 0,539 mg/g.

Rodriguez-Liébana, J.A., et coll. (2016) [48] ont prélevé neuf échantillons d'argile naturelle (région d'andalouse, sud de L'Espagne) pour leurs applications dans l'élimination de deux fongicides non ioniques, le métalaxyl et le fludioxonil. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre a été adapté avec succès aux données cinétiques expérimentales. L'équation de Freundlich était mieux adaptée pour l'ajustement de l'adsorption de métalaxyle, tandis que les équations de Freundlich et de Langmuir pourraient être utilisées pour expliquer la rétention du fludioxonil avec une capacité d'adsorption maximale égale 3,3 mg/g. Ils ont aussi montré que le pillage de graines d'oignon avec du métalaxyl ou du fludioxonil peut causer une phytotoxicité pour la croissance des semis par rapport aux graines témoins.

Belzunces, B. et coll. (2017) [49] ont examiné, à l'aide de DFT (La théorie de la fonctionnelle de la densité), l'adsorption de l'atrazine sur deux surfaces d'argile différentes: une argile

pyrophyllite et une argile substituée par Mg nommée montmorillonite, avec des cations compensateurs Ca^{2+} à sa surface. Les calculs montrent que la molécule d'atrazine est physisorbée à la surface de la pyrophyllite, mettant en évidence la nécessité d'utiliser des méthodes de calcul corrigées de la dispersion. Les énergies d'adsorption de l'atrazine sur la montmorillonite sont deux à trois fois plus importantes que sur la pyrophyllite, selon le modèle d'adsorption. L'énergie d'adsorption calculée est d'environ $-30 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour les deux isomères montmorillonite-atrazine les plus stables étudiés. Cette étude montre le rôle important des cations alcalino-terreux sur l'adsorption de l'atrazine sur les argiles, suggérant que la rétention du pesticide atrazine sera significative dans les argiles Ca^{2+} -montmorillonite.

Ahmad, S. et col. (2018) [50] ont modifié l'argile bentonite (BT) par un tensioactif cationique (cetyltriméthylammonium bromure) en utilisant une réaction d'échange de cations pour modifier sa surface d'hydrophile à hydrophobe; ce qui en fait un meilleur adsorbant pour l'élimination des polluants l'eau contaminée. L'adsorbant a été utilisé pour l'élimination de la deltaméthrine et méthyle orange en solutions aqueuses. Les résultats ont montré que la bentonite modifiée a une forte tendance à éliminer les matières organiques, la rétention maximale a été observée à $\text{pH} = 8$. Le modèle de Freundlich a bien expliqué le processus d'adsorption pour la deltaméthrine.

Durán, E. et col. (2019) [51] ont étudié l'adsorption des trois pesticides largement utilisés dans les cultures andalouses (la terbuthylazine, le tébuconazole et le MCPA) pour évaluer la capacité d'adsorption des bentonites locale de faible valeur du sud de l'Espagne (bentonite brute) et les bentonites commerciales Clo10. L'adsorption de pesticides sur des échantillons en poudre a montré que Fe^{3+} et HDTMA étaient les modificateurs appropriés. L'adsorption pour éliminer trois pesticides largement utilisés dans les cultures andalouses (terbuthylazine, tébuconazole et MCPA) de l'eau a été évaluée et comparée à celle de l'argile organique commerciale Cloisite® 10A (Clo10). Ils ont trouvé que les bentonites modifiées adsorbent les pesticides sélectionnés dans un pourcentage allant de 30 à 100%, tandis que la sorption sur Clo10 variait de 30 à 90%.

Tableau III.2 : Recueil bibliographique des résultats de l'élimination des pesticides par les argiles

Adsorbant	Adsorbat	Paramètres d'adsorption				Isotherme d'adsorption	q _m (mg/g)	Référence
		T (°C)	pH	C ₀ (mg/L)	m/v (g/L)			
Bentonite naturelle	tétraméthyl thiurame	110	-	2.4-18.6	5	Freundlich	-	[44]
		200						
bentonite naturelle	3- (3,4 - dichlorophényl) -1,1 diméthylurée (diuron)	110	-	2-14	10-120	Freundlich	-	[45]
Bentonite modifié		200-400						
Argile naturelle	méthomyl	25	6,6	19,99-43,71	10	Langmuir	0,539	[47]
		40					0,486	
		60					0,421	
Argile naturelle	métalaxyl	20	9	1-10	5	Freundlich	-	[48]
	fludioxonil			0,4-2		Freundlich et Langmuir	3,3	
Argile modifiée par le cetyltriméthylammonium bromure	deltaméthrine	20	8	-	0,04	Freundlich	-	[50]
Bentonite naturel le	MCPA	20	-	1	2,5	-	-	[51]
Bentonite modifiée	Tébuconazole							
Brntonite comercialisé ClO10	terbuthylazine							

Références bibliographiques

- [1] Belayachi, H, (2009), « Préparation et caractérisation d'un support adsorbant à partir des pépins de raisin pour l'adsorption de substances organiques dans les solution simples et binaires ». Mémoire de Magister. Département de chimie. Université de Mostaganem.
- [2] Coulson J.M., Richardson J.F. (1979). Chemical Engineering, vol 3 2nd Edition
- [3] DJIDEL, T « étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels » Mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie Med-BOUDIAF d'Oran, (2011).
- [4] H.A. SLASLI, (2002), « Modélisation de l'adsorption par le charbon active microporeux : approches théorique et expérimentale » thèse de doctorat de Neuchâtel.
- [5] A, Dabrowski et al (2005), « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon ».
- [6] A. Deneuve « Thèse de doctorat : Synthèse et caractérisation de supports catalyseurs nano-macro à base de carbone et carbure de silicium. Application à l'oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire », université de Strasbourg, (2010).
- [7] Mazouz, M, Khelaifia, L. « Evaluation du pouvoir d'adsorption d'un charbon actif commercial. Mémoire de master, université Larbi ben m'hidi oum el bouaghi,(2017).
- [8] C-C LENG et N.G. Pento, 1997 « Effects of surface properties of activated carbons on adsorption behavior of selected aromatics», Carbon 35, N 9, p: 1375-1385.
- [9] D.Bamba, B.Dongui, A.Trokourey, G.E.Zoro, G.P.Athéba, D.Robert, J.V.Wéber, 2009 « Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron », J. Soc. Ouest-Afr. Chim, 41-52.
- [10] BESMA, BERRIMA. « Etude structurale et chimique de la lignine d'Alfa et sa valorisation comme macromonomère et/ou précurseur du charbon actif ». Thèse doctorat, université Grenoble Alpes, (2015)
- [11] LILLO-RÓDENAS, M. A., CAZORLA-AMORÓS, D., et LINARES-SOLANO, A. «Comprendre les réactions chimiques entre les carbones et NaOH et KOH: un aperçu du mécanisme d'activation chimique». Carbon, 2003, vol. 41, n ° 2, p. 267-275.

[12] A.A. Ahmad, A. Idris, 2013 « Preparation and characterization of activated carbons derived from bio-solid: a review» Desalination and Water Treatment, 1-15.

[13] Smisek M., Cerney S., Elsevier Publishing Company Amsterdam, (1970).

[14] De Laat J., « Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation » Thèse de doctorat de 3ème cycle, université de Poitiers, (1988).

[15] Cookson J.T., Mécanismes d'adsorption: la chimie de l'adsorption organique sur charbon actif, en adsorption sur charbon Haudbook. Edité par chrimisinoff P. N. et Ellerbush F; Ann Arbor science, États-Unis, (1978).

[16] Snoyink V. L. and Weber W. J., J. Environ Sci.Tech. 1, 228-234, (1967).

[17] Dubinin M. M., Uspekhi Khim., 24, 3, (1955).

[18] Atkins P.W., adsorption at surfaces, in Physical chemistry Edité par Oxford University Press, Oxford (1978).

[19] Cailleraï, S., Hénin S., Raturera, M. 1982a, Minéralogie des argiles : I. Structure et propriétés physico-chimiques, Editions INRA et Masson, Paris, France.

[20] Bouras, O. « Propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles synthèse et caractérisation » Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (2003).

[21] Harrat, M « Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt » Université Kasdi Merbah Ouargla, (2007).

[22] Nabil, B « Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels » Thèse Doctorat Zaghdoudi Rachida Université du 20 Août 1955- Skikda

[23] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tome 1 et 2, 184, 1982.

[24] Pédro G. (1994) –Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665 p.

- [25] N. Jozja, « étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité », Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, (2003).
- [26] O. M'bodj, N. K. Ariguib, M. T. Ayadi, A. Magnin, "Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan", J. Colloid Interface Sci, 273, (2004), 675-684.
- [27] H. Viallis-Terrisse, "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles", Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, (2000).
- [28] S. Laribi, J. M. Fleureau, J. L. Grossiord and N. Kbir-Ariguib, (2005) Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. Rheol. Acta 44, 262-269.
- [29] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, "Minéralogie des argiles", Edition Masson, Tomes 1 et 2, (1982), 182-189.
- [30] E. Eslinger, D. Peaver, Clay minerals for petroleum geologist and engineers, Short course Notes N° 22. Society Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, (1988).
- [31] Wakim, J. « Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses » Thèse de doctorat de l'Université de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2005).
- [32] Fatiha S. « Etude de l'adsorption en mélanges binaires des colorants cationitiques sur une argile organophyle pontée au titane » Mémoire de Magister en Génie des procédés, Université SAAD DAHLAB DE BLIDA, (2011).
- [33] M. M. Mortland, S. Shaobai, S. A. Boyd; Clays Clay Miner., 34 (1986), 581-585.
- [34] Bendou.S. « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture » Mémoire de Magister en génie industriel, Université M'HAMED BOUGARA BOUMERDES, (2009).
- [35] K. Ohtsuka, Y. Hayashi, M. Suda ; Chem. Mater., 5 (1993), 1823-1829.

[36] Zielke et al. (1988) ; Michot et al. (1991, 1992, 1993) ; Srinivasan et Fogler (1990 a, b), Montarges et al. (1998).

[37] Kermane. Z, Rasmal. H. « MODIFICATION DE LA BENTONITE PAR L'HEXADECYLTRIMETHYLAMMONIUM APPLICATION A L'ADSORPTION DU L'INDIGO CARMINE » Mémoire de Master Chimie Inorganique & Environnement, Université Dr moulay tahar saida, (2017).

[38] Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., & Nayak, A. (2011). Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water research*, 45(13), 4047-4055.

[39] Salman, J. M., Mahmoud, W. A., Muhammed, A. A., & Abid, F. M. (2012). Adsorption study of carbofuran onto mesoporous activated carbon prepared from palm oil fronds. *Int J Chem Sci*, 10, 768-776.

[40] Seyhi, B., Drogui, P., Gortares-Moroyoqui, P., Estrada-Alvarado, M. I., & Alvarez, L. H. (2014). Adsorption of an organochlorine pesticide using activated carbon produced from an agro-waste material. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(12), 1811-1816.

[41] Omri, A., Wali, A., & Benzina, M. (2016). Adsorption of bentazon on activated carbon prepared from *Lawsonia inermis* wood: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Arabian journal of chemistry*, 9, S1729-S1739.

[42] Bayat, M., Alighardashi, A., & Sadeghasadi, A. (2018). Fixed-bed column and batch reactors performance in removal of diazinon pesticide from aqueous solutions by using walnut shell-modified activated carbon. *Environmental Technology & Innovation*, 12, 148-159.

[43] Suo, F., Liu, X., Li, C., Yuan, M., Zhang, B., Wang, J., ... & Ji, M. (2019). Mesoporous activated carbon from starch for superior rapid pesticides removal. *International journal of biological macromolecules*, 121, 806-813.

[44] Pradas, E. G., Sánchez, M. V., Garcia, A. V., Viciana, M. S., Bueno, F. D. R., & Rodríguez, A. G. (1988). Removal of tetramethyl thiuram disulphide from aqueous solution by chemically modified bentonite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 42(2), 105-112.

- [45] González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Socias-Viciano, M., Castillo-Sánchez, J., & Fernández-Pérez, M. (1993). Removal of 3—(3, 4—dichlorophenyl)—1, 1 dimethylurea from aqueous solution by natural and activated bentonite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 56(1), 67-71.
- [46] Aggarwal, V., Li, H., & Teppen, B. J. (2006). Triazine adsorption by saponite and beidellite clay minerals. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 25(2), 392-399.
- [47] El-Geundi, M. S., Nassar, M. M., Farrag, T. E., & Ahmed, M. H. (2012). Removal of an insecticide (methomyl) from aqueous solutions using natural clay. *Alexandria Engineering Journal*, 51(1), 11-18.
- [48] Rodríguez-Liébana, J. A., López-Galindo, A., de Cisneros, C. J., Gálvez, A., Rozalén, M., Sánchez-Espejo, R., ... & Peña, A. (2016). Adsorption/desorption of fungicides in natural clays from Southeastern Spain. *Applied Clay Science*, 132, 402-411.
- [49] Belzunces, B., Hoyau, S., Benoit, M., Tarrat, N., & Bessac, F. (2017). Theoretical study of the atrazine pesticide interaction with pyrophyllite and Ca²⁺-montmorillonite clay surfaces. *Journal of computational chemistry*, 38(3), 133-143.
- [50] Ahmad, S., & Yasin, K. (2018). Removal of organic pollutants by using surfactant modified Bentonite. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 40(3), 447-447.
- [51] Durán, E., Bueno, S., Hermosín, M. C., Cox, L., & Gámiz, B. (2019). Optimizing a low added value bentonite as adsorbent material to remove pesticides from water. *Science of The Total Environment*, 672, 743-751.



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les pesticides sont largement utilisés en agriculture pour lutter contre les ravageurs, mais leur utilisation intensive peut causer un problème environnemental en raison de leur toxicité et de leur faible dégradation.

Cette étude bibliographique, qui s'inscrit dans le cadre générale de la dépollution des eaux, a eu pour objectif de rappeler et de comparer les performances de deux matériaux : le charbon actif et l'argile dans l'élimination des pesticides en milieux aqueux. Les différents travaux publiés, nous montre que :

Le matériau adsorbant le plus répandu est le charbon actif. Celui-ci peut s'employer sous diverses formes (charbon actif en poudre, en grain ou, plus récemment, sous forme de tissus), seul ou combiné avec d'autres procédés (oxydation, membranes, support biologique). Longtemps employé pour lutter contre les goûts et les odeurs, il est maintenant reconnu que ses propriétés adsorbantes touchent un spectre très étendu de pesticides. Ce matériau regroupe une gamme étendue de substances carbonées présentant des propriétés différentes (porosité, aire spécifique, capacité d'adsorption). Ces caractéristiques sont essentiellement dues à l'origine du matériau et à son procédé de fabrication. Diverses matières premières naturelles, à savoir les coques de noix de coco, le bois, la tourbe, la houille, sont à l'origine de ce matériau adsorbant.

Il été observé aussi dans les expériences que les échantillons activées de ces matériaux présentaient des affinités et des capacités d'adsorption variante d'une pesticide à l'autre, Il est à noter que ces variations sont dues au mode de conditionnement des matériaux. Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

Les argiles modifiées sont des matériaux en plein développement, particulièrement intéressants en raison de l'amélioration de leurs propriétés physicochimiques, et de leur intérêt dans le domaine de l'adsorption.

L'étude des paramètres opératoires s'est avéré très importante afin de comprendre le mécanisme de l'adsorption des pesticides. Parmi ces paramètres les chercheurs ont intéressé à l'étude de l'effet de la concentration initiale en polluant, le rapport solide/solution, le pH et la température.

Conclusion générale

Les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par le modèle linéaire de Langmuir, à en juger par la valeur du coefficient de corrélation. Affirment une adsorption en monocouche et homogène.

Enfin, ce rappel bibliographique indique que le procédé d'adsorption peut constituer l'une des techniques intéressantes pour la dépollution des eaux contaminées par les pesticides en utilisant des adsorbants comme le charbon actif et l'argile.

Résumé :

Cette étude bibliographique a eu pour but de rappeler et d'évaluer l'efficacité du traitement des pesticides par une méthode de dépollution non destructive (adsorption), en utilisant deux matériaux différents : le charbon actif et l'argile. Plusieurs auteurs ont montré que ces matériaux sont adaptés avec succès pour éliminer les pesticides et que le charbon actif présente la meilleure performance par rapport à l'argile. De plus, la modification chimique des matériaux a bien progressé la capacité d'adsorption des pesticides. L'étude de l'influence des différents paramètres opératoires tels que : temps d'agitation, pH, concentration de pesticide, rapport solide/solution et température a permis l'optimisation de l'adsorption des polluants sur les adsorbants. La modélisation des lois de Freundlich et Langmuir a montré que le modèle le plus adéquat est celui de Langmuir, qui affirme une adsorption en monocouche et homogène.

Mots clés : Adsorption, charbon actif, argile, pesticides

Abstract :

The purpose of this bibliographical study was to recall and assess the effectiveness of the treatment of pesticides by a non-destructive depollution method (adsorption), using two different materials: activated carbon and clay. Several authors have shown that these materials are successfully adapted to remove pesticides and that activated carbon exhibits the best performance compared to clay. In addition, chemical modification of the materials greatly improved the adsorption capacity of pesticides. The study of the influence of various operating parameters such as: stirring time, pH, pesticide concentration, solid / solution ratio, and temperature allowed the optimization of the absorption of pollutants on the adsorbents. The modeling of the laws of Freundlich and Langmuir has shown that the most adequate model is that of Langmuir, which affirms a monolayer and homogeneous adsorption.

Keywords: Adsorption, activated carbon, clay, pesticides

ملخص:

الغرض من هذه الدراسة الببليوغرافية هو استدعاء وتقييم فعالية معالجة المبيدات بطريقة غير هدامة لإزالة التلوث (الامتزاز) ، باستخدام مادتين مختلفتين: الكربون المنشط والطين. أظهر العديد من المؤلفين أن هذه المواد يتم تكييفها بنجاح لإزالة المبيدات وأن الكربون المنشط يظهر أفضل أداء مقارنة بالطين. بالإضافة إلى ذلك ، أدى التعديل الكيميائي للمواد إلى تحسين قدرة المبيدات على الامتزاز بشكل كبير. سمحت دراسة تأثير عوامل التشغيل المختلفة مثل وقت التحريك ، درجة الحموضة ، تركيز مبيدات الآفات ، نسبة المواد الصلبة / المحلول ودرجة الحرارة بتحسين امتزاز الملوثات على المواد المازة. أظهرت نمذجة قوانين Freundlich و Langmuir أن النموذج الأكثر ملاءمة هو نموذج Langmuir الذي يؤكد امتزاز أحادي الطبقة ومتجانس.

الكلمات المفتاحية: امتزاز، الكربون المنشط، الطين، المبيدات