

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**  
**« HOUARI BOUMEDIENE »**  
**FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET DE GENIE DES PROCEDES**



**MEMOIRE**  
**Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER**

**EN : CHIMIE INDUSTRIELLE**  
**Spécialité: Génie de l'Environnement**

**Par**

**LAGHA HAMIDA**

**Sujet**

**Etude de l'élimination du Diazinon en milieu aqueux par des  
procédés physicochimiques**

**Soutenu publiquement le 03 Mai 2011, devant le jury composé de :**

|                                                                      |                                                                                                                                     |                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| <b>Mme A. BENMAILI</b><br><b>Mme N. YEDDOU</b>                       | <b>Professeur à l'USTHB</b><br><b>Maître de Conférences A, à l'USTHB</b>                                                            | <b>Présidente</b><br><b>Directeur de thèse</b>                    |
| <b>Mme F.BENTAHAR</b><br><b>Mme F.KAOUAH</b><br><b>Mme Z.SADAoui</b> | <b>Maître de Conférences A, à l'USTHB</b><br><b>Maître de Conférences A, à l'USTHB</b><br><b>Maître de Conférences A, à l'USTHB</b> | <b>Examinatrice</b><br><b>Examinatrice</b><br><b>Examinatrice</b> |
| <b>Mme N.LAOUEFI</b>                                                 | <b>Maître de Conférences A, (USTHB)</b>                                                                                             | <b>Invitée</b>                                                    |

## Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la direction de Madame **N.YEDDOU-MEZENNER**, Maître de Conférences à la faculté de génie mécanique et génie des procédés, laboratoire de génie de la réaction, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance. Ses précieux conseils, sa confiance, sa disponibilité, son expérience, son soutien intellectuel mais aussi humain m'ont permis de réaliser une très bonne expérience professionnelle et humaine. Je lui témoigne ma profonde gratitude.

Je remercie Madame le Professeur **A.BENSMAILI**, directrice du laboratoire de génie de la réaction d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je remercie Madame le professeur **F.BENTAHAR** directrice du laboratoire des phénomènes de transferts et Madame **N.LAOUI** maître de conférence de l'aide matériel qui m'a été prodiguée lors de la préparation de ce mémoire et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont aux professeurs **F.KAOUAH** et **Z.SAADAoui** qui ont accepté de me faire partager leurs conseils et leur réflexion sur ce travail.

Je tiens également à remercier **M<sup>r</sup> DJADOUN**, **M<sup>me</sup> Z.BENSADI** de l'USTHB et de L'UMB pour les analyses de DRX, FTIR, MEB et Fluorescence X.

Mes remerciements vont à toute les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant, la réalisation de ce travail. Je pense aux membres de l'équipe des matériaux, valorisation des minerais, L'ITS et phénomènes de transferts avec qui j'ai passé des moments agréables.

Une pensée spéciale à **Rachid CHERFAoui** décédé en me laissant souvenirs et peine....

Ma reconnaissance s'adresse également à ma famille et à mes proches amis qui ont dû supporter mes écarts de rythme de vie et d'humeur et qui m'ont toujours soutenu et encouragé, même dans les périodes les plus difficiles.

- **Nomenclatures**

| $\Delta G^\circ$ | : Enthalpie libre standard (KJ/mol)                                                |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta H^\circ$ | Enthalpie standard (KJ/mol)                                                        |
| $\Delta S^\circ$ | Entropie standard (J /K. mol)                                                      |
| $C_0$            | Concentration initiale du pesticide (mg/L) à t=0                                   |
| $C_e$            | Concentration du pesticide dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).             |
| $C_m$            | Concentration du métal (mg/L).                                                     |
| $C_s$            | Concentration de l'adsorbant (g/L).                                                |
| $C_t$            | Concentration du pesticide dans la solution à l'instant t (mg/L).                  |
| $D_i$            | Coefficient de diffusion dans le solide ( $m^2/s$ ).                               |
| $F_t = q_t/q_e$  | avancement de la réaction                                                          |
| H                | Vitesse initiale d'adsorption selon le modèle de pseudo second ordre (mg/g. min)   |
| $K_F$            | Constante de Freundlich ( $mg^{1-1/n} \cdot l^{1/n}/g$ )                           |
| $K_L$            | Constante de Langmuir (l/mg)                                                       |
| $K_1$            | Constante de vitesse selon le modèle de pseudo- premier ordre (g/mg. min).         |
| $K_2$            | Constante de vitesse selon le modèle de pseudo- second ordre (g/mg. min).          |
| $K_C$            | Constante d'équilibre                                                              |
| $K_i$            | Constante de vitesse de diffusion ( $mg/L \cdot min^{0.5}$ )                       |
| N                | constante de Freundlich, relative à l'intensité de l'adsorption                    |
| $q_e$            | Capacité d'adsorption à l'équilibre selon le modèle de pseudo -second ordre (mg/g) |
| $q_m$            | quantité maximum de soluté retenue à l'équilibre par le solide (mg/g).             |
| $q_t$            | Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).                                        |
| R                | Rendement d'élimination du pesticide (%)                                           |
| $r_a$            | Rayon du solide adsorbant (m).                                                     |
| t                | Temps (min)                                                                        |
| T                | Température de la solution (K)                                                     |
| V                | Volume de la solution (L)                                                          |

## ***Abréviations***

**ALPHYT**  
**Algérienne des phytosanitaires**  
**ASMIDAL**  
**Groupe Industriel au Service du Développement Agricole**  
**DDT**  
**Dichloro-diphényl-trichloroéthane)**  
**DJA**  
**Dose journalière admise (mg/kg/j)**  
**DL50**  
**Dose létale (mg/kg)**  
**DT50**  
**Demi-vie de dissipation**  
**FAO**  
**Food and agriculture organization**  
**IPCS**  
**International Program on Chemical Safety**  
**MC**  
**Marc de café**  
**NASDWH**  
**National Academy of Sciences. Drinking water and health**  
**OPs**  
**Organophosphorés**  
**ORBS**  
**Observatoire Régional de Santé de Bretagne**  
**ORP**  
**Observatoire des Résidus de Pesticides**  
**PCB**  
**Polychlorobiphényle**  
**Pops**  
**Polluants organiques persistants**  
**UIPP**  
**Union des Industries de la Protection des Plantes**

## Chapitre I

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau IA.1</b> : Classification des pesticides selon leur composition chimique.....                        | 6  |
| <b>Tableau IA.2</b> : Répartition des stocks de pesticides périmés par région [projet pops-Algérie, 2006] ..... | 12 |
| <b>Tableau IA.3</b> : Limites de qualité : pour les eaux brutes et l'eau consommation.....                      | 14 |

## Chapitre II

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau II.A.1</b> : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin., 1979)..... | 23 |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|

## Chapitre III

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau III.1</b> : Propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane .....                | 36 |
| <b>Tableau III.2</b> : Caractéristiques physiques et texturales des matériaux adsorbants..... | 37 |
| <b>Tableau III.3</b> : Analyse chimique (en % massique) du marc de café.....                  | 37 |
| <b>Tableau III.4</b> : Identification des spectres infrarouges.....                           | 41 |

## Chapitre IV

|                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau IA.1</b> : Fiche technique du diazinon (INERIS, 2001).....                                                                                                                                           | 43 |
| <b>Tableau IVA.2</b> Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du diazinon seul et en présence des métaux sur le marc de café et ou le dioxyde de titane température ambiante ..... | 53 |
| <b>Tableau IVA.3</b> : Résultats d'application du modèle de pseudo-second ordre au système (a) diazinon / marc de café ; (b) au système diazinon/TiO <sub>2</sub> .....                                         | 56 |
| <b>Tableau IVA.4</b> : Effet du pH sur la réaction du pseudo 2 <sup>nd</sup> ordre.....                                                                                                                         | 58 |
| <b>Tableau IVA.5</b> : Effet de la température sur la réaction du pseudo 2 <sup>nd</sup> ordre.....                                                                                                             | 60 |
| <b>Tableau IVA.6</b> : Résultats d'application du modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris.....                                                                                                 | 63 |
| <b>Tableau IVA.7</b> : Détermination du coefficient de diffusion en fonction de la concentration initiale.....                                                                                                  | 65 |

|                                                                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau IVA.8</b> : Résultats d'application du modèle de diffusion intra-particulaire de Weber et Morris pour l'adsorption du Diazinon en fonction du pH sur a) le MC, b) sur TiO <sub>2</sub> .....              | 66 |
| <b>Tableau IVA.9</b> : Détermination du coefficient de diffusion en fonction du pH initial.....                                                                                                                      | 66 |
| <b>Tableau IVA.10</b> : Résultats d'application du modèle de diffusion intra-particulaire de Weber et Morris pour l'adsorption du Diazinon en fonction de la température sur a) le MC, b) sur TiO <sub>2</sub> ..... | 67 |
| <b>Tableau IVA.11</b> : Détermination du coefficient de diffusion en fonction de la température initiale.....                                                                                                        | 67 |
| <b>Tableau IVA.12</b> : Paramètres thermodynamiques.....                                                                                                                                                             | 70 |
| <b>Tableau IVB.1</b> : caractéristiques de la lampe.....                                                                                                                                                             | 73 |
| <b>Tableau IVB.2</b> : Valeurs des constantes apparentes et rendement d'élimination du diazinon pour différentes distances de la lampe.....                                                                          | 76 |

## Listes des figures

### Chapitre I

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure IA.1</b> : Plantes indésirables .....                                                                      | 3  |
| <b>Figure IA.2</b> Feuilles attaquées par les champignons.....                                                       | 4  |
| <b>Figure IA.3</b> : Rose infestée par les pucerons .....                                                            | 5  |
| <b>Figure IA.4</b> : Le marché mondial 2008(UIPP 2008).....                                                          | 7  |
| <b>Figure IA. 5</b> : Les quatres 1 <sup>ers</sup> marchés dans le monde en 2006 en millions d'euros(UIPP 2006)..... | 8  |
| <b>Figure IA.6:</b> Principaux marchés phytopharmaceutiques en Europe en 2007(ORP 2008).....                         | 8  |
| <b>Figure IA.7</b> : chiffre d'affaire de l'année 2001-2008 (UIPP 2008).....                                         | 9  |
| <b>Figure IA.8</b> : évolution du chiffre d'affaire des campagnes agricoles par famille de produits (UIPP 2008)..... | 9  |
| <b>Figure IA.9</b> : tonnage des substances actives vendues (ALPHYT 2007).....                                       | 10 |
| <b>Figure IA.10</b> : évolution du chiffre d'affaire par famille de pesticide(ALPHYT).....                           | 10 |
| <b>Figure IA.11</b> : Mécanismes de transportdes pesticides dans l'environnement.....                                | 15 |
| <b>Figure IB.1:</b> les procédés de traitements des eaux.....                                                        | 21 |

## Chapitre II

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure IIA-1</b> : Schéma de l'adsorption physique .....                                  | 22 |
| <b>Figure IIA.2</b> : Etapes de transfert de masse dans une structure poreuse.....           | 23 |
| <b>Figure II.A.3</b> : Représentation schématique des différents types de pores.....         | 24 |
| <b>Figure II.A.4</b> : Les 4 types d'isothermes d'adsorption (d'après Giles et al.1974)..... | 25 |

## Chapitre III

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure III.1</b> : Diffractogramme de $\text{TiO}_2$ .....                       | 38 |
| <b>Figure III .2</b> : Visualisation du (a) marc de café (b) $\text{TiO}_2$ .....   | 39 |
| <b>Figure III .3</b> : Spectre infrarouge (a) marc de café (b) $\text{TiO}_2$ ..... | 40 |

## Chapitre IV

|                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure IVA.1</b> : Spectre d'absorption du diazinon.....                                                                                                                   | 43 |
| <b>Figure VIA.2</b> : Dispositif expérimental.....                                                                                                                            | 44 |
| <b>Figure IVA.3</b> : Cinétique d'adsorption du diazinon sur le marc de café et sur le dioxyde de titane ( $C_0=10\text{mg/L}$ ; $T^\circ\text{C}=23$ ).....                  | 45 |
| <b>Figure IVA.4</b> : Influence de l'agitation sur l'adsorption du diazinon sur le marc de café et le dioxyde de titane ( $C_0=10\text{mg/L}$ ; $T=23,5^\circ\text{C}$ )..... | 47 |
| <b>Figure IVA.5</b> : Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du diazinon ( $C_0=10\text{mg/L}$ ; $T=23,5^\circ\text{C}$ ).....                                 | 47 |
| <b>Figure IVA.6</b> : Influence du pH sur l'adsorption du diazinon sur le marc de café et sur le dioxyde de titane ( $C_0=10\text{mg/L}$ ; $T=23,5^\circ\text{C}$ ).....      | 48 |
| <b>Figure IVA.7</b> : Influence de la température sur l'adsorption du diazinon sur la marc de café et le dioxyde de titane ( $C_0=10\text{mg/L}$ ).....                       | 49 |
| <b>Figure IVA.8</b> : Isothermes d'adsorption du système : diazinon- marc de café ; ( $\text{pH} = 7,2$ ; $T=23,5^\circ\text{C}$ ; $C_s=1\text{g/L}$ ).....                   | 50 |
| <b>Figure IVA.9</b> : Isothermes d'adsorption du système : diazinon- dioxyde de titane ; ( $\text{pH} = 6,5$ ; $T=23,5^\circ\text{C}$ ; $C_s=0,2\text{g/L}$ ).....            | 51 |

|                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure IVA.10:</b> Isotherme de Langmuir (II) : pour le système diazinon - marc de café (à pH=7,4 ; T=23,5°C et Cs=1g/L).....                                                                              | 52 |
| <b>Figure IVA.11 :</b> Isotherme de Langmuir(I) : pour le système diazinon - le dioxyde de titane, ( pH=6,5 ;T=23,5°C ,Cs=0,2mg/L).....                                                                       | 52 |
| <b>Figure IVA.12:</b> Isotherme de Freundlich : pour l'adsorption du diazinon sur le marc de café à pH=7,4 ; T=23,5°C et Cs=1g/L et sur le dioxyde de titane (pH=6,5 ; T=23,5°C et Cs=0,2g/L).....            | 53 |
| <b>Figure IVA.13:</b> Influence de la concentration initiale sur l'application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du diazinon sur le marc de café (pH=7,2 ; T=23,5°C et Cs=1g/L).....         | 55 |
| <b>Figure IVA.14 :</b> Influence de la concentration initiale sur l'application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du diazinon sur le dioxyde de titane (pH=6,5 ; T=23,5°C et Cs=0,2g/L)..... | 56 |
| <b>Figure IVA.15 :</b> Effet du pH sur application du modèle de Pseudo- second ordre à l'adsorption du diazinon sur le marc de café (C <sub>0</sub> =10mg/L ; T=23,5°C et Cs=1g/L).....                       | 57 |
| <b>Figure IVA.16:</b> Effet du pH sur l'application du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption du diazinon sur le dioxyde de titane (C <sub>0</sub> =10mg/L ; T=23,5°C et Cs=0,2g/L) .....               | 57 |
| <b>Figure IVA.17:</b> Influence de la température sur l'application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du diazinon sur le marc de café à pH=7,2 ; T=23,5°C et Cs=1g/L).....                   | 59 |
| <b>Figure IVA.18:</b> Influence de la température sur l'application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du diazinon sur le dioxyde de titane à pH=6,5 ; T=23,5°C et Cs=0,2g/L).....            | 59 |
| <b>Figure IVA.19:</b> Application du modèle de diffusion intraparticulaire jusqu'à l'équilibre pour l'adsorption du diazinon sur le marc de café à pH=7,2 ; T=23,5°C et Cs=1g/L).....                         | 61 |
| <b>Figure IVA.20 :</b> Application du modèle de diffusion intraparticulaire jusqu'à l'équilibre pour l'adsorption du diazinon sur le dioxyde de titane à pH=6,5 ; T=23,5°C et Cs=0,2g/L).....                 | 61 |
| <b>Figure IVA.21:</b> Application du modèle de diffusion intraparticulaire (profil linéaire) pour l'adsorption du diazinon sur le marc de café (pH=7,2 ; T=23,5°C et Cs=1g/L).....                            | 62 |

|                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure IVA.22:</b> Application du modèle de diffusion intraparticulaire (profil linéaire) pour l'adsorption du diazinon sur le dioxyde de titane ( $\text{pH}=6,5$ ; $T=23,5^{\circ}\text{C}$ et $C_s=0,2\text{g/L}$ )..... | 63 |
| <b>Figure IVA.23:</b> Détermination des coefficients de diffusion pour l'adsorption du diazinon sur le marc de café à $\text{pH}=7,5$ ; $T=23^{\circ}\text{C}$ et $C_s=1\text{g/L}$ .....                                      | 64 |
| <b>Figure IVA.24:</b> Détermination des coefficients de diffusion pour l'adsorption du diazinon sur le dioxyde de titane à $\text{pH}=6,5$ ; $T=23^{\circ}\text{C}$ et $C_s=0,2\text{g/L}$ .....                               | 64 |
| <b>Figure IVA.25:</b> détermination de l'énergie d'activation des systèmes diazinon/marc de café et diazinon/dioxyde de titane.....                                                                                            | 68 |
| <b>Figure IVA.26:</b> détermination de l'Enthalpie et de l'Entropie d'adsorption des systèmes diazinon/marc de café et diazinon/dioxyde de titane.....                                                                         | 69 |
| <b>Figure IVB.1 :</b> Dispositif expérimental.....                                                                                                                                                                             | 72 |
| <b>Figure IVB.2 :</b> évolution temporelle de la concentration en diazinon, du pH et de la conductivité de la solution au cours de la photodégradation ( $\text{pH}=6,5$ ; $C=10\text{mg/L}$ ; $Q=212\text{ml/min}$ ).....     | 74 |
| <b>Figure IVB.3:</b> Effet de la distance de la lampe sur la dégradation du diazinon.....                                                                                                                                      | 74 |
| <b>Figure IVB.4:</b> Effet de la distance de la lampe sur le rendement d'élimination du diazinon.....                                                                                                                          | 75 |
| <b>Figure IVB.5 :</b> Linéarisation de la concentration réduite en fonction du temps à différentes distances de la lampe.....                                                                                                  | 75 |

## Sommaire

|                   |   |
|-------------------|---|
| Introduction..... | 1 |
|-------------------|---|

## Revue bibliographique

### Chapitre I

#### Partie I.A. Les pesticides

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| IA. Généralités sur les pesticides.....               | 3  |
| IA.1.Définition.....                                  | 3  |
| IA.2. Classification des pesticides .....             | 3  |
| IA.2.1. Lesherbicides.....                            | 3  |
| IA.2.2. Les fongicides .....                          | 4  |
| IA.2.3. Les insecticide .....                         | 4  |
| IA.3. L'usage des pesticides.....                     | 7  |
| IA.3.1. Le marché Europeen .....                      | 7  |
| IA.3.2. Le marché national .....                      | 9  |
| IA.4. La réglementation.....                          | 13 |
| IA.5. Impact des pesticides sur l'environnement ..... | 14 |
| IA.6. Impact des pesticides sur la santé.....         | 16 |
| IA.7. Les insecticide organophosphorés.....           | 17 |

#### Partie I.B. Méthodes de traitements

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| IB. Introduction .....                             | 18 |
| IB.1.Traitements et méthodes d'analyses d'eau..... | 18 |
| IB.1.1Les procédés membranaires.....               | 19 |
| IB.1.2. L'adsorption .....                         | 19 |
| IB.1.3. La coagulation -floculation.....           | 19 |
| IB.1.4.L'oxydation.....                            | 19 |
| IB.1.5.Les procédés d'oxydation avancés.....       | 20 |
| IB.1.6.Traitements biologiques.....                | 20 |

### Chapitre II

#### Partie II.A. Adsorption

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| IIA Introduction .....               | 22 |
| II.A.1 principe.....                 | 22 |
| II.A.1.1 L'adsorption physique ..... | 22 |

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.A.1.2 L'adsorption chimique .....                                             | 22 |
| II.A.2 Mécanismes d'adsorption.....                                              | 23 |
| II.A.3. Facteurs influençant l'adsorption.....                                   | 23 |
| II.A.4 Isothermes d'adsorption.....                                              | 25 |
| II.A.4.1 Représentation des isothermes .....                                     | 25 |
| II.A.4.1.1 isotherme de type « C ».....                                          | 26 |
| II.A.4.1.2 isotherme de type « L ».....                                          | 26 |
| II.A.4.1.3 isotherme de type « H ».....                                          | 26 |
| II.A.4.1.4 isotherme de type « S ».....                                          | 26 |
| II.A.5 Modèles d'isothermes.....                                                 | 26 |
| II.A.5.1 Adsorption en monocouche.....                                           | 26 |
| II.A.5.1.1 Modèle de Langmuir.....                                               | 27 |
| II.A.5.1.2 Modèle de Freundlich .....                                            | 27 |
| II.A.6 Cinétique d'adsorption .....                                              | 28 |
| II.A.6.1 Etape dite de « réaction de surface ».....                              | 28 |
| II.A.6.1.1. Réaction de pseudo-premier ordre.....                                | 28 |
| II.A.6.1.2. Réaction de pseudo-second ordre.....                                 | 28 |
| II.A.6.2. Etape dite de « diffusion intra-particulaire ».....                    | 29 |
| II.A.6.2.1 Modèle de Weber et Morris.....                                        | 29 |
| II.A.6.2.2. Détermination du coefficient de diffusion: Modèle de Vermeulen ..... | 29 |
| II.A.7 Conclusion.....                                                           | 29 |
| II.A.8 Travaux antérieurs.....                                                   | 30 |
| II.A.9. conclusion.....                                                          | 32 |

## Partie II.B Photolyse

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| II.B.Introduction.....                                 | 33 |
| II.B.1. Les méthodes photolytiques.....                | 33 |
| II.B.1.1. Photodissociation directe (UV) .....         | 33 |
| II.B.1.2. Photolyse de $H_2O_2$ ( $H_2O_2$ /UV).....   | 33 |
| II.B.1.3. Photolyse de l'ozone ( $O_3$ / UV) .....     | 34 |
| II.B.1.4. Photo-peroxonation ( $O_3/H_2O_2$ /UV) ..... | 34 |

## Chapitre III

### Caractérisation des adsorbants

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| III. Introduction.....                                             | 35 |
| III.1 Présentation et caractérisation des adsorbants utilisés..... | 35 |
| III.1.1 Le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ).....                      | 35 |
| III.1.2 Le marc de café (MC).....                                  | 36 |
| III.1.2.1 Prétraitement physique.....                              | 36 |
| III.1.2.2 Prétraitement chimique .....                             | 36 |
| III.2. Caractérisation des matériaux adsorbants.....               | 36 |
| III.2.1. Analyse quantitative.....                                 | 37 |
| III.2.2. L'analyse par fluorescence X.....                         | 37 |
| III.3. Analyse structurale.....                                    | 38 |

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| III.3.1. L'analyse par diffraction des rayons X.....              | 38 |
| III.3.2 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)..... | 39 |
| III.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge.....                | 39 |
| III.5. Conclusion .....                                           | 41 |

## Chapitre IV

### Résultats expérimentaux

#### Partie IV.A. Etude de l'adsorption du diazinon

##### IVA.

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| Introduction.....                                     | 42 |
| IV.A.1.Matériels et méthodes .....                    | 42 |
| IV.A.1.1. Présentation du polluant                    |    |
| IV.A.1.2. Dispositif expérimental.....                | 44 |
| IV.A.2. Etude paramétrique.....                       | 44 |
| IV.A.2.1.                                             |    |
| Introduction.....                                     | 44 |
| IV.A.2.2 Résultats et interprétations.....            | 45 |
| IV.A.2.2.1 Influence du temps de contact.....         | 45 |
| IV.A.2.2.2. Influence de la vitesse d'agitation.....  | 46 |
| IV.A.2.2.3. Influence de la masse de l'adsorbant..... | 47 |
| IV.A.2.2.4. Influence du pH sur l'adsorption.....     | 48 |
| IV.A.2.2.5. Influence de la température.....          | 48 |
| IV.A.3. Conclusion .....                              | 49 |
| IV.A.4. Etude de l'équilibre d'adsorption.....        | 50 |
| IV.A.5. Conclusion.....                               | 54 |
| IV.A.6 Etude cinétique.....                           | 54 |
| IV.A.6.1 Introduction.....                            | 54 |
| IV.A.6.2. Modèle de Pseudo second ordre.....          | 54 |
| IV.A.6.2.1. Effet de la concentration initiale.....   | 55 |
| IV.A.6.2.2. Effet du pH.....                          | 57 |
| IV.A.6.3.3. Effet de la température.....              | 58 |
| IV.A.7. Etude de la diffusion intragranulaire .....   | 60 |
| IV.A.7.1. Effet de la concentration initiale.....     | 61 |
| IV.A.7.2. Effet du pH.....                            | 65 |
| IV.A.7.3. Effet de la température .....               | 67 |

|                                                                                                                                                                |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>IVA.8. Evaluation des paramètres thermodynamiques .....</b>                                                                                                 | <b>68</b> |
| <b>IVA.8.1. Energie d'activation.....</b>                                                                                                                      | <b>68</b> |
| <b>IVA.8.2. Energie libre (<math>\Delta G^\circ</math>), chaleur d'adsorption (<math>\Delta H^\circ</math>) et entropie (<math>\Delta S^\circ</math>).....</b> | <b>68</b> |
| <b>IVA.9. Conclusion.....</b>                                                                                                                                  | <b>70</b> |

## **Partie IV.B. Dégradation du diazinon par photolyse**

|                                                        |           |
|--------------------------------------------------------|-----------|
| <b>IVB. Introduction.....</b>                          | <b>72</b> |
| <b>IVB.1. Dispositif expérimental .....</b>            | <b>72</b> |
| <b>IVB.1.1. Réacteur photochimique .....</b>           | <b>72</b> |
| <b>IVB.1.2. Source d'irradiation.....</b>              | <b>73</b> |
| <b>IVB.2. Etude cinétique.....</b>                     | <b>73</b> |
| <b>IVB.2.1. Effet du temps de photolyse.....</b>       | <b>73</b> |
| <b>IVB.2.2. Effet de la position de la lampe .....</b> | <b>74</b> |
| <b>IVB.3. Conclusion.....</b>                          | <b>76</b> |
| <b>Conclusion générale.....</b>                        | <b>77</b> |
| <b>Bibliographie.....</b>                              | <b>78</b> |
| <b>Annexes.....</b>                                    | <b>87</b> |

Les cultures subissent souvent d'importants dégâts occasionnés par divers organismes nuisibles. En absence de toute mesure de protection, les pertes de récolte dues aux agents pathogènes et aux ravageurs varient selon la zone géographique et la culture entre 50 et 80% de la production potentielle, alors que la demande mondiale reste croissante (**Oerke et Dehne, 1997**). Dans les pays en voie de développement dont l'économie est axée principalement sur l'agriculture, l'impact social et économique de ces pertes peut être particulièrement lourd, sur les plans de l'autosuffisance alimentaire et de l'emploi (**Lepoivre, 2003**) ; (**Deguine et Ferron, 2004**).

Ainsi, afin de limiter la baisse des rendements et d'accroître la productivité des terres, les agriculteurs ont recours à différentes mesures de protection des cultures telles que l'introduction de variétés plus résistantes, l'amélioration des pratiques culturales et notamment l'utilisation des produits phytosanitaires ou pesticides (**Riba et Silvy, 1989**) ; (**Bonny, 1996**). Parmi ces mesures, la lutte chimique à l'aide de pesticides de synthèse s'est imposée comme la solution la plus efficace et la plus simple à mettre en œuvre, avec un coût économique supportable (**Deguine et Ferron, 2004**).

Malheureusement l'utilisation massive de pesticides durant les dernières décennies a provoqué de graves déséquilibres au niveau des milieux naturels. De nombreux résidus et métabolites de ces produits phytosanitaires se retrouvent dans la plupart des compartiments de l'environnement (**Bossana et al., 1995**) ; (**Calvet et al., 1980**).

L'eau potable est bien sûr le point central de l'inquiétude des opinions publiques et des dirigeants, mais à long terme il est clair pour tous que tout rejet polluant, en particulier peu biodégradable ou toxique, est une menace et/ou une complication pour la production d'eau potable. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes au niveau des effluents.

Cependant de nombreux composants organiques sont non biodégradables et se retrouvent en faible concentration dans les cours d'eau et les nappes sous-terraines. On parle alors de micropolluants organiques qui sont d'origine industrielle, agricole (pesticides par exemple) ou urbaine. Ils traversent les stations d'épuration sans être dégradés, résistent à l'autoépuration et se retrouvent à l'état de traces dans les rivières. Certains peuvent être toxiques pour l'homme et pour la flore bactérienne des stations ou peuvent donner à l'eau un goût et une odeur désagréables.

Dans l'optique de s'attaquer à cette pollution, un certain nombre de substances considérées comme particulièrement dangereuses pour le milieu et pour l'homme ont été définies comme prioritaires par la directive européenne 2000/60/CE sur l'eau du 23/10/00.

L'objectif est de réduire progressivement, voire de supprimer, les rejets, les émissions et les pertes de ces substances dans un délai de 20 ans. Dans certains cas il faudra traiter ces pollutions à la source, plutôt qu'en post traitement quand elles sont alors très diluées.

Les pays industrialisés sont dotés d'installations de traitement des eaux sophistiquées, dont la construction, l'exploitation, l'entretien et le renouvellement génère des coûts élevés. A l'inverse de la plupart des pays en voie développement (PED), qui accusent un retard énorme dans ce domaine, dû en grande partie au caractère peu contraignant de leur cadre réglementaire et au manque de moyens techniques, matériels et financiers. En effet les procédés mis en œuvre dans les installations conventionnelles sont généralement coûteux et consistent en des méthodes mécaniques, biologiques ou physico-chimiques. (Peternele et al., 1999) notent que l'adsorption est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue de réduire la concentration en ions métalliques dans les eaux usées et les réseaux d'eau potable. Cette technique est aussi utilisée dans l'élimination des pesticides (Flogeac, 2004)

Cependant, les charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux sont relativement chers et par conséquent, ces matériaux sont peu accessibles à grande échelle aux pays en développement. Ainsi au cours des récentes décennies, la recherche de nouveaux matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité de fixer les polluants a constitué un important thème de recherche (**chapitre IIA travaux antérieurs**).

Le travail présenté dans ce mémoire s'organise en quatre chapitres. Le premier chapitre est une synthèse bibliographique qui permet de rassembler des connaissances générales sur les produits phytosanitaires et qui aborde les différents facteurs impliqués dans leur rétention dans les sols et leur transfert vers les eaux souterraines. Le deuxième chapitre fait l'objet de l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de pesticides notamment l'adsorption et la photolyse. Les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques utilisés dans cette étude sont décrits dans le troisième chapitre. Enfin le quatrième chapitre est consacré à l'étude de traitement par adsorption et par photolyse du diazinon sur le marc de café et sur le dioxyde de titane. L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la fixation du pesticide y est décrite et discutée.

## IA. Généralités sur les pesticides

### IA.1. Définition

Un pesticide est un produit destiné à lutter contre les parasites animaux et végétaux et les espèces indésirables des cultures, des plantes, des voiries et espaces de loisirs. Il est principalement utilisé par l'agriculture pour détruire les êtres nuisibles pour les cultures : champignons, insectes, bactéries, herbes, ... Environ 350 pesticides différents sont connus pour être utilisés dans la Communauté Européenne aujourd'hui.

La loi d'orientation agricole du 5 janvier 2006 (**Hirbec, 2008**) retient le terme « produits phytopharmaceutiques ou phytosanitaires » pour définir l'ensemble des produits destinés à :

- Protéger les végétaux ou produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leur action ;
- Exercer une action sur les processus vitaux des végétaux, dans la mesure où il ne s'agit pas de substances nutritives ;
- Assurer la conservation des produits végétaux ;
- Détruire les végétaux indésirables ;
- Détruire des parties de végétaux, freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux.

### IA.2. Classification des pesticides

On peut les classer selon la nature de l'espèce nuisible sur laquelle ils vont agir. On distingue ainsi :

#### ■ IA.2.1. Les herbicides



Ils sont destinés à la destruction des "mauvaises herbes" (**Figure IA.1**), c'est-à-dire des plantes indésirables dans une culture, pour des raisons de ressource en eau ou en éléments nutritifs ou encore pour des besoins d'espace et de lumière.

**Figure IA.1** : plantes indésirables

### ■ IA.2.2. Les fongicides



Les fongicides sont employés pour lutter contre les maladies des plantes provoquées par les champignons, les bactéries et les virus (**Figure IA.2**). Ils sont utilisés sur les semences, les sols et les cultures.

**Figure IA.2** : feuilles attaquées par les champignons

### ■ IA.2.3. Les insecticides



Utilisés pour la lutte contre les insectes en général (**Figure IA.3**), et les produits assimilés. Les insecticides sont actifs sur l'insecte soit par ingestion et absorption digestive, soit par inhalation.

**Figure IA.3** : rose infestée par les pucerons

Outre les trois grandes familles de pesticides citées, différentes familles peuvent être mentionnées

- ✓ Les acaricides contre les acariens ;
- ✓ Les molluscides contre les limaces ;
- ✓ Les némantocides contre les nématodes ;
- ✓ Les corvicides utilisés pour lutter contre les oiseaux nuisibles ;

- ✓ Les rotenticides destinés à l'élimination des taupes et des rongeurs ;
- ✓ Les substances de croissance ;

Les grandes familles chimiques de composés présentant une activité insecticide, sont les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates et les pyréthriinoïdes. D'autres composés sont également très utilisés, comme la roténone, les acylurées, le fipronil, de la famille des phénylpyrazolés, l'imidaclopride, de la famille des chloronicotinyles, l'amitraz, de la famille des formamidines et l'abamectine, de la famille des avermectines.

Les produits sont actifs sur l'insecte soit par ingestion et absorption digestive, soit par contact et absorption au niveau de la cuticule, soit par inhalation. Les cibles des insecticides sont, selon les composés, le système nerveux, la biosynthèse de la chitine, la production d'énergie ou encore l'hydratation des insectes. Les hormones qui contrôlent les mues et les médiateurs chimiques qui permettent la communication entre insectes (Bouvier, 2005).

Les insecticides organophosphorés, ont de multiples usages et plus de 40 composés sont commercialisés en France dans de nombreuses formulations à usage agricole et domestique. Ils peuvent être classés en trois groupes, selon la nature du groupe X : les aliphatiques (le malathion), les aromatiques (le parathion) et les hétérocycliques (la phosalone), ou selon la présence d'atomes de soufre : les organophosphorés (le dichlorvos), les thio-organophosphorés (le diazinon) et les dithio-organophosphorés (le malathion) (Testud, 2001).

Les pesticides disponibles sur le marché sont caractérisés par une telle variété de structure chimique, de groupes fonctionnels et d'activité que leur classification est complexe. D'une manière générale, ils peuvent être classés en fonction de la nature de l'espèce à combattre mais aussi en fonction de la nature chimique de la principale substance chimique qui les compose. De plus les variétés et les quantités utilisées diffèrent en fonction du pays où ils sont utilisés (Tableau IA.1).

[Tapez un texte]

**Tableau IA.1 : classification des pesticides selon leur composition chimique (Guide pesticides, 2006)**

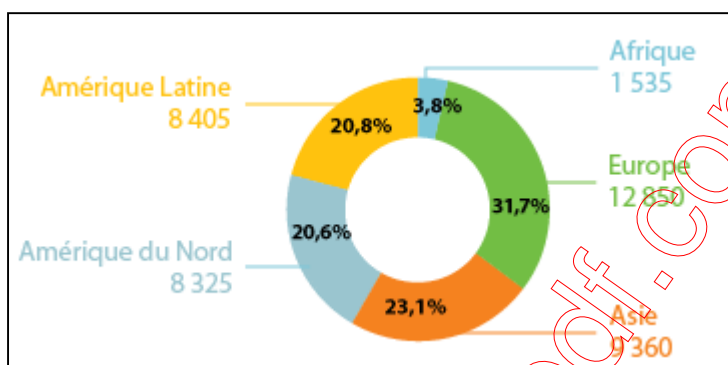
|                            | Herbicides | Insecticides | Fongicides | Autres |
|----------------------------|------------|--------------|------------|--------|
| Acides aminophosphoriques  | +          |              |            |        |
| Acides phénoxy-carboniques | +          |              |            |        |
| Acides phtaliques          |            |              | +          |        |
| Acylalanines               |            |              | +          |        |
| Amides                     |            | +            | +          |        |
| Azoles                     |            |              | +          |        |
| Aryloxyacides              | +          |              |            |        |
| Benzilates                 |            | +            |            |        |
| Benzimidazoles             |            |              | +          |        |
| Benzoylurées               |            | +            |            |        |
| Carbamates                 | +          | +            | +          | +      |
| Chloro-acétanilides        | +          |              |            |        |
| Cuivre inorganique         |            |              | +          |        |
| Cyclodiènes organochlorés  |            | +            |            |        |
| Diazines                   | +          |              |            |        |
| Dicarboximides             |            |              | +          |        |
| Dinitroanilines            | +          |              |            |        |
| Dithiocarbamates           |            |              | +          | +      |
| Huiles minérales           |            | +            |            |        |
| Hydroxybenzonitriles       | +          |              |            |        |
| Morpholines                |            |              | +          |        |
| Organochlorés              |            | +            |            |        |
| Organophosphorés           |            | +            |            | +      |
| Oxime-carbamates           |            | +            |            |        |
| Phosphates d'éthyle        |            |              | +          |        |
| Pyréthrinoïdes             |            | +            |            |        |
| Soufre inorganique         |            | +            | +          |        |
| Thiocarbamates             | +          |              |            |        |
| Triazines (Organoazotés)   | +          |              |            |        |
| Triazinomes                | +          |              |            |        |

### IA.3. L'usage des pesticides

L'usage des pesticides a connu un très fort développement au cours des dernières décennies dans le monde quel que soit le niveau de développement des pays. De 1945 à 1985, la consommation mondiale de pesticides a doublé tous les dix ans (Pflieger, 2009).

Les données disponibles sont basées généralement sur les chiffres de ventes des produits phytosanitaires. Le marché mondial des pesticides a atteint près de 40 millions de dollars en 2008, et est globalement stable depuis 2000 (Figure IA.4). Il faut noter que ces chiffres d'affaires sont influencés par certains événements climatiques (UIPP 2008).

#### ✚ Par région du monde



#### ✚ Par catégorie de produit

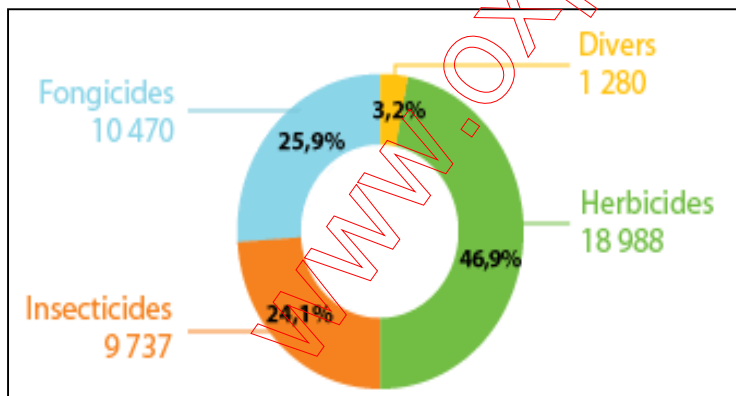
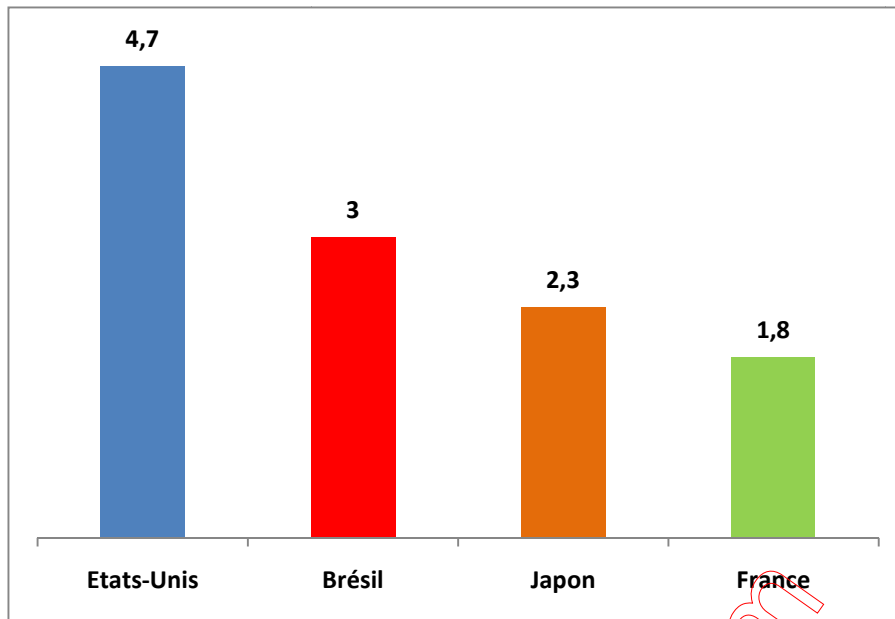


Figure IA.4 : Le marché mondial 2008 (UIPP 2008)

#### IA.3.1. Le marché Européen

La France est le 1<sup>er</sup> utilisateur européen de produit phytosanitaire (Figure IA.5) et le 4<sup>ème</sup> mondial derrière les Etats unis , le Brésil et le Japon (Figure IA.6), avec 78000 tonnes de matière active utilisées. Le marché français représente à lui seul 1/3 de la consommation européenne.

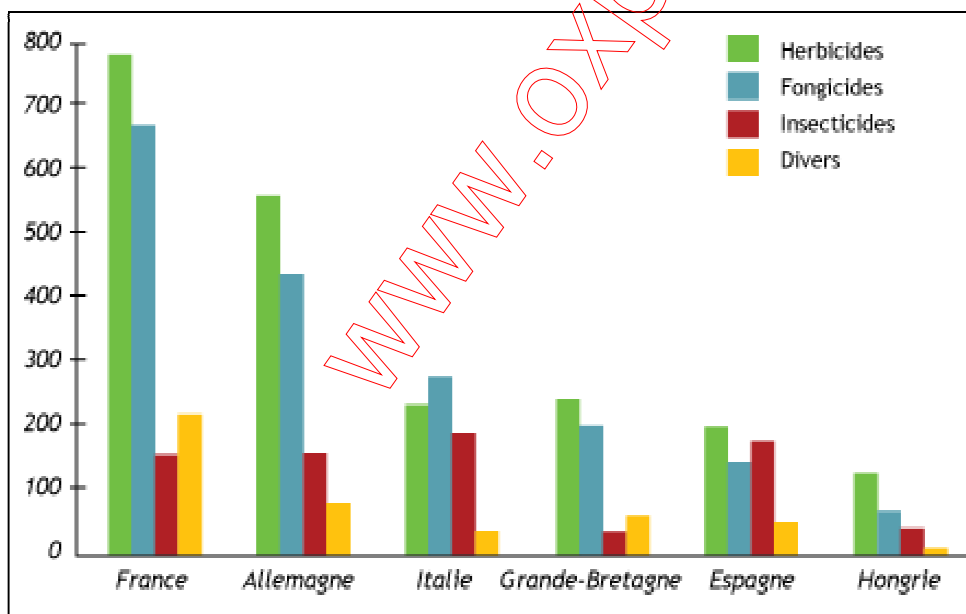
[Tapez un texte]



**Figure IA. 5 :** Les quatre 1<sup>ers</sup> marchés dans le monde en 2006 en millions d'euros (UIPP 2006)

En 2008 le Brésil est devenu le plus grand consommateur des produits phytosanitaires dans le monde, devant les Etats-Unis. Le marché des pesticides à brasé les 6,9 milliards de dollars selon l'association brésilienne de l'industrie chimique (2009).

**Millions d'euros**



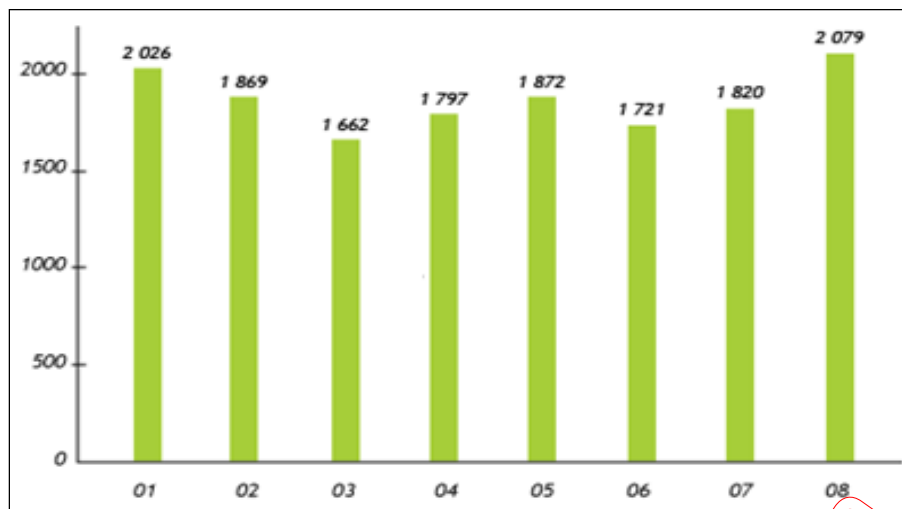
**Figure IA.6:** Principaux marchés phytopharmaceutiques en Europe en 2007

**(ORP 2008)**

En France, les ventes de produits phytosanitaires ont atteint 2,079 milliards d'euros en 2008 (Figure IA.7)

[Tapez un texte]

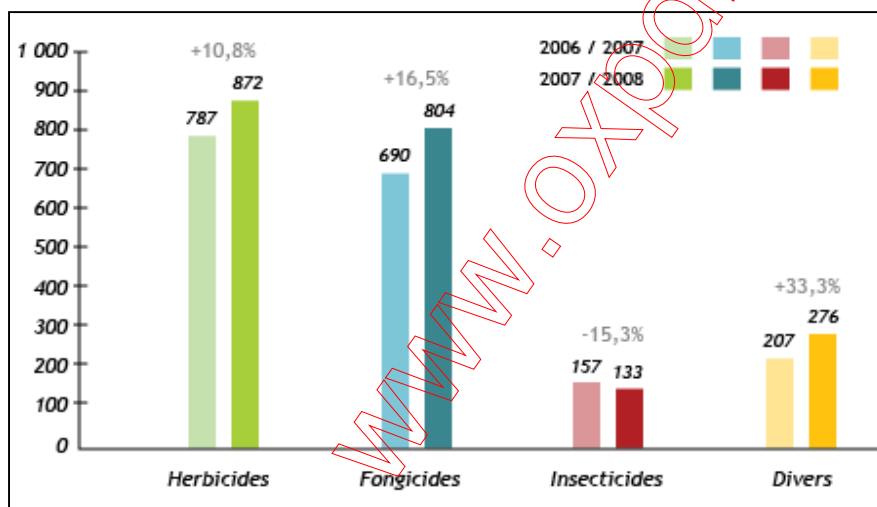
## Millions d'euro



**Figure IA.7 : chiffre d'affaire de l'année 2001-2008 (UIPP 2008)**

L'évolution du chiffre d'affaire par famille de produits phytosanitaires montre une diminution de consommation des insecticides de 15,3% (**Figure IA.8**).

## Millions d'euro



**Figure IA.8 : évolution du chiffre d'affaire des campagnes agricoles par famille de produits (UIPP 2008)**

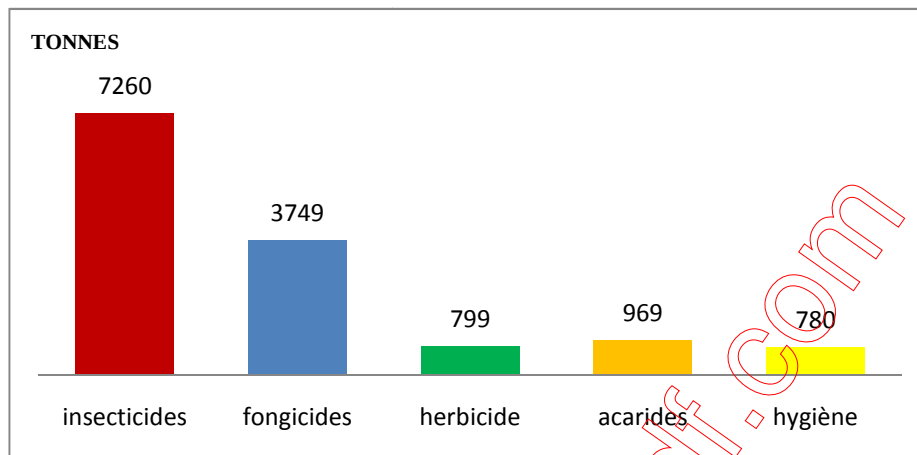
### IA.3.2. Le marché national

En Algérie, la fabrication des pesticides a été assurée par des entités autonomes de gestion des pesticides (ASMIDAL, ALPHYT (100%Moubydal)). 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 (**Bouziani, 2007**) C'est la loi n° 87-17 du 1er août 1987, relative à la protection phytosanitaire

[Tapez un texte]

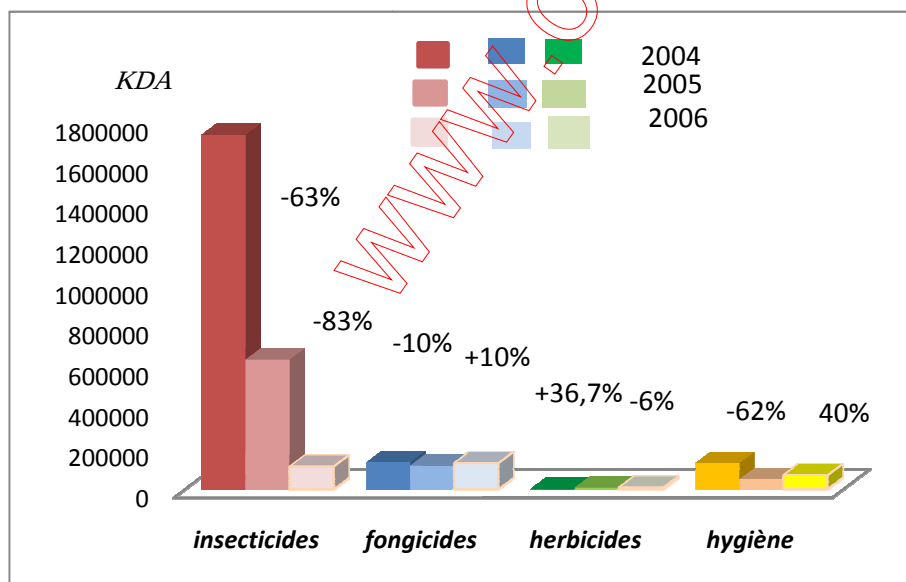
(JO 1995), qui a instauré au départ les mécanismes qui permettent une utilisation efficace des pesticides. Cette loi régit les aspects relatifs à l'homologation, l'importation, la fabrication, la commercialisation, l'étiquetage, l'emballage et l'utilisation des pesticides. Les données disponibles pour appréhender l'utilisation des pesticides sont généralement basées sur les chiffres de ventes des principales sociétés phytopharmaceutiques.

La demande par famille de produit en 2004 (**Figure IA.9**)



**Figure IA.9** : tonnage des substances actives vendues (ALPHYT 2007)

Ainsi que les ventes globales de l'année 2004 à 2006 sont illustrées sur la **figure IA.10**



**Figure IA.10** : évolution du chiffre d'affaire par famille de pesticides (ALPHYT)

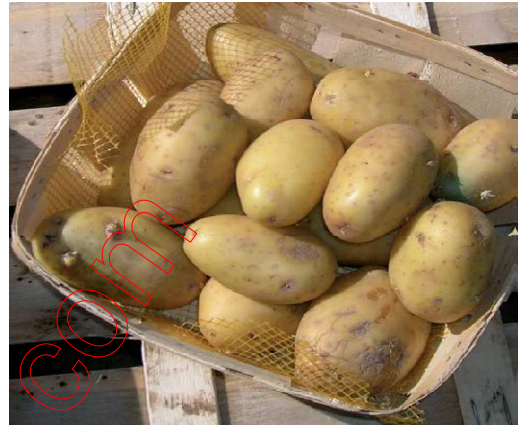
En Algérie, Les terres consacrées à l'agriculture, avec une superficie de 40,2 millions d'hectares représentent 17% de la superficie du territoire national (238,17 millions d'hectares).

[Tapez un texte]

L'usage des insecticides, des fertilisants, des engrais et autres produits phytosanitaires se répand de plus en plus avec le développement de l'agriculture.

L'Algérie occupe la deuxième place, après l'Egypte, dans la production de la pomme de terre en Afrique, selon un rapport de l'organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture. «FAO » de l'année 2007.

La production de la pomme de terre entraîne l'utilisation répétée de grandes quantités de pesticides pour combattre le mildiou. en 2006, 75% de la récolte de la pomme de terre a été détruite par le mildiou à Mostaganem. La volonté de maintenir la production alimentaire et de préserver l'environnement est l'élimination adéquate des tubercules infectés (**Dossier phytocultures INPV, 2004**).



La lutte antiacridienne menée de 2004 à 2005, a entraîné un déversement de plusieurs tonnes de pesticides (des organophosphorés, des carbamates et la Deltaméthrine) par épandage ou par pulvérisation dans les régions infestées par le criquet pèlerin, dans les régions du Sud et dans le Tell (**Amadou, 2004**).



Les pesticides sont utilisés 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.

Ces divers types de traitements par les pesticides se font généralement pour parer à l'urgence, mais sans souci aucun des conséquences environnementales directes et des conséquences sanitaires à long terme liées aux infiltrations de ces substances non dégradables dans les sols, dans les sources et les nappes phréatiques, puis vers les écosystèmes: les végétaux, les animaux et nécessairement l'homme.

Les analyses des résidus de pesticides pour évaluer le degré de contamination des milieux naturels (les cultures, les eaux superficielles...) ne sont pas faites systématiquement. Des analyses effectuées sur des échantillons d'eau prélevés dans la région de Staoueli (Alger) ont montré que dans plus de 30% des échantillons, la concentration de certaines molécules

[Tapez un texte]

organochlorées (lindane, H.chlore, 2,4 et 4,4 DDT) et des organophosphorés (diazinon, parathion), dépasse les valeurs guides préconisées par l'OMS (Moussaoui et al.2001).

L'inventaire des pesticides réalisé en 2003 a été élaboré par le Ministère de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire (MATE) avec le soutien du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) et l'Organisation des Nations Unies pour le Développement Industriel (ONUDI), et a comptabilisé un total de 1731 tonnes de produits toutes natures confondues (solides et liquides, insecticides, fongicides, nématicides, herbicides, etc.) dont 197,3 tonnes entrent dans la catégorie des Pops parmi lesquels 191 tonnes sont constitués par le DDT (96,8%) localisé principalement dans la Wilaya de Mostaganem (180 tonnes).

Les autres Wilayas détentrices de ces stocks de Pesticides Pops sont Alger, Chlef, Tizi-Ouzou, Sidi-Bel-Abbès, Mascara, Tipaza et Ain-Témouchent. Les quantités restantes sont constituées par les pesticides organochlorés non Pops (10,3 tonnes réparties dans 13 Wilayas) et d'autres familles de pesticides : organophosphorés, carbamates, etc.

L'inventaire de ces sites fait ressortir la présence de 145 sites contaminés à travers tout le territoire national dont 07 le sont par des pesticides Pops, principalement le DDT et la dieldrine. La quasi-totalité des contenants présentent des fuites, et ne sont nullement conformes à une bonne gestion de ces déchets dangereux, ce qui suppose que les sites d'entreposage sont probablement contaminés depuis longtemps de ces déchets dangereux (plan national de mise en œuvre (Pops Algérie, 2006). La Répartition des stocks de pesticides périmés par région sont regroupés dans le **tableau I.A.2**



**Tableau I.A.2 : Répartition des stocks de pesticides périmés par région (projet pops-Algérie, 2006)**

| Region |           | Centre    |          | Est / Sud-Est |           | Ouest / Sud-Ouest |  |
|--------|-----------|-----------|----------|---------------|-----------|-------------------|--|
| Nature | Kg        | L         | Kg       | L             | Kg        | L                 |  |
| Total  | 690563,96 | 240750,00 | 13041,94 | 185379,30     | 280169,60 | 190481,50         |  |

#### **IA.4. La réglementation**

**La directive européenne 91/414/CE du 15 juillet 1991**, définit les conditions de mise sur le marché des produits phytosanitaires sous leurs normes commerciales.

##### **✓ A l'échelle nationale**

L'Algérie se doit de respecter les directives européennes et les engagements internationaux pris lors de la signature de la convention de Stockholm et du protocole d'Aarhus, (**Dossier phytocultures \_INPV, 2004**).

Tous les organochlorés ne sont plus utilisés en Algérie, excepté le DDT par dérogation du ministère de la santé. Au niveau national, l'exposition de la santé publique et de l'environnement aux pesticides Pops, est liée aux stocks obsolètes et principalement le DDT.

Les autorités du pays ont élaboré en 2000 un rapport national sur l'état et l'avenir de l'environnement qui a servi de base de réflexion à un large débat national sur l'état de l'environnement durant l'année 2001 ; les résultats de ce débat ont permis de concevoir un document de référence intitulé « Plan National d'Action pour l'Environnement et le Développement Durable » (PNAEDD).

Le PNAEDD a débouché tout naturellement sur une stratégie opérationnelle de prise en charge de déchets municipaux " Plan National de Gestion des Déchets Spéciaux " (PNAGDES) qui, partant des données du cadastre national réalisé en décembre 2002, et après avoir été approuvé en conseil du gouvernement en octobre 2004, devient obligatoire et opposable à tous les acteurs.

Le PNAGDES prévu pour dix années (2003 à 2013) préconise d'éliminer durant cette période l'ensemble des stocks de déchets spéciaux y compris les déchets contaminés par les PCB et les pesticides périmés (**projet pops-Algérie, 2006**).

Parallèlement aux mesures d'homologation, la réglementation européenne fixe des limites en teneur maximale de pesticides dans les aliments et l'eau afin d'assurer la santé des consommateurs.

##### **▪ limites maximales de résidus (LMR)**

##### **✓ Denrées alimentaires**

Le Règlement **396/2005/CE**, en vigueur dans tous les États membres de l'Union européenne depuis 1<sup>er</sup> septembre 2008, fixe les limites maximales applicables aux résidus de pesticides dans les produits d'origine animale ou végétale destinés à la consommation humaine ou animale.

[Tapez un texte]

✓ **Eau**

Le code de la santé publique (CSP) édicte les dispositions réglementaires en matière d'eau potable, en application des directives européennes **98/83/CE** et **75/440/CEE** : des limites de qualité (correspondant à des seuils de conformité avec des normes environnementales) sont fixées dans les eaux brutes et dans l'eau au robinet du consommateur (**Tableau.IA.3**).

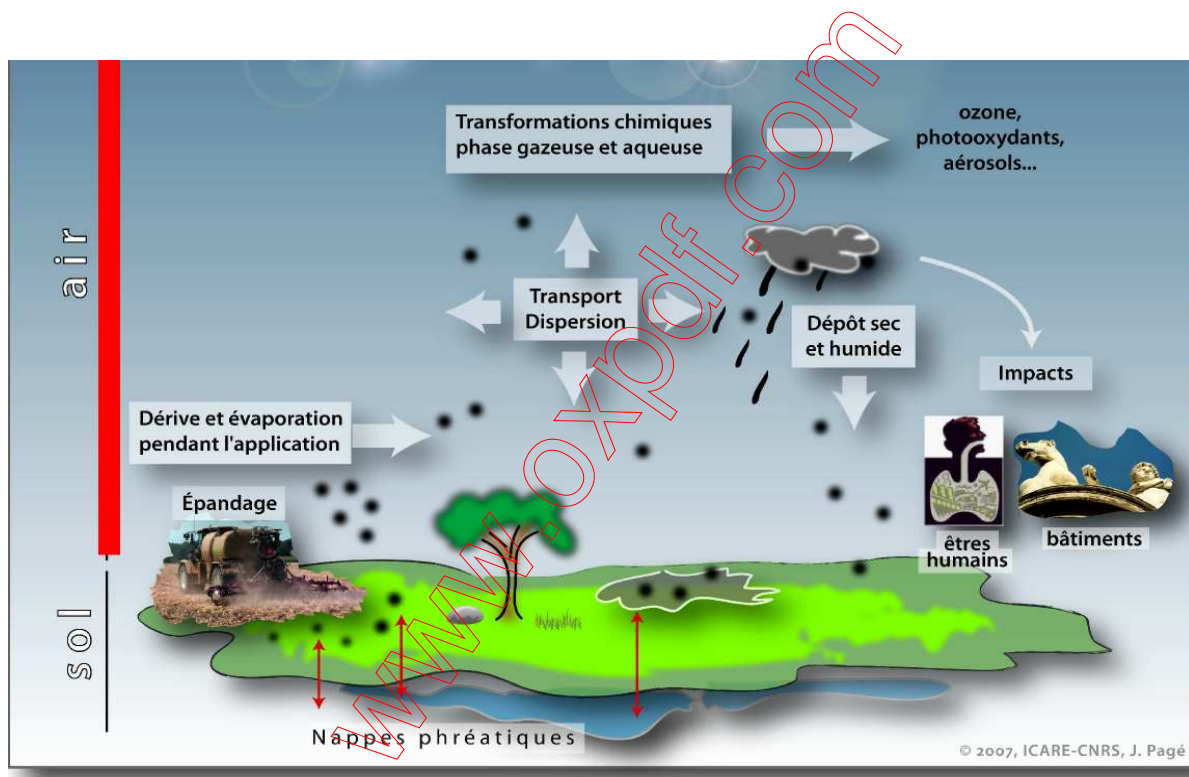
**Tableau IA.3 : Limites de qualité : pour les eaux brutes et l'eau consommation (Mickel, 2003)**

| Pesticide                                                          | les ressources en eau | L'eau de consommation |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Une substance                                                      | 2µg/L                 | <b>0,1µg/L</b>        |
| Sauf l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'heptachlorepoxyde | 2µg/L                 | <b>0,03µg/L</b>       |
| le total des substances mesurées                                   | 5µg/L                 | <b>0,50 µg/L</b>      |

## IA.5. Impact des pesticides sur l'environnement

Les pesticides ont été depuis près d'une cinquantaine d'années mis en évidence dans tous les compartiments environnementaux. Aussi bien, dans les eaux de rivières, les nappes phréatiques, l'air, les eaux de pluie, mais aussi dans les fruits, les légumes, les céréales et les produits d'origine animale.

Le non-respect des bonnes pratiques agricoles peut entraîner la contamination des trois compartiments de la biosphère, à savoir : l'eau, le sol et l'air. Ainsi, le cycle géochimique des pesticides est très complexe car ils peuvent être retrouvés à tous les niveaux. Le schéma (**Figure IA.11**) très simplifié, représente les différentes utilisations et dérives possibles lors de l'utilisation de pesticides.



**Figure IA.11** : Mécanismes de transport des pesticides dans l'environnement

Source : ministère des ressources de l'environnement Canada

Les principaux phénomènes qui décrivent le devenir des pesticides dans l'environnement peuvent cependant être schématisés selon trois processus qui sont : le transfert, la rétention et la dégradation (**ORP 2008**).

### Transfert vers l'atmosphère ou volatilisation

Une fois dans l'air, les pesticides sont dégradés, principalement sous l'effet des rayonnements lumineux, mais ils peuvent être transportés parfois sur de longues distances avant de retomber sous forme humide dans les pluies, les neiges ou les brouillards.

L'atmosphère constitue une voie majeure pour le transport de ces composés dans l'environnement.

### **Transferts vers les sols, les eaux souterraines et les eaux de surface**

La plupart des pesticides arrivent sur le sol où ils sont soumis à un ensemble de mécanismes conditionnant leur devenir et leur dispersion vers les autres compartiments de l'environnement. Ces processus peuvent être biologiques ou abiotiques et concernent leur transformation (métabolisme par les microorganismes, photolyse, catalyse...).

### **La rétention**

La rétention se réfère à la capacité du sol à retenir le pesticide (absorption par les végétaux ou la microflore du sol, et d'un certain nombre de processus physico-chimiques conduisant à la création de liaisons, plus ou moins réversibles, entre le pesticide et les constituants du sol) et leur transport (par les végétaux ou par la flore, par lixiviation, lessivage ou ruissellement ce qui pourra conduire à la contamination des eaux de drainage, des eaux de surfaces ou des nappes phréatiques).

Les écosystèmes aquatiques sont particulièrement touchés par la présence de pesticides. Ces derniers peuvent provoquer des intoxications aiguës entraînant des mortalités de poissons, d'invertébrés et de végétaux en cas de déversements importants. A plus long terme et de manière moins visible, ils peuvent entraîner une réduction du nombre et de la diversité des espèces aquatiques.

### **La dégradation**

La dégradation contribue à diminuer la quantité de matière active dans le sol et donc à réduire les risques de pollution. Ainsi, dès leur application, les pesticides subissent des processus biotiques ou abiotiques qui conduisent à leur dégradation plus ou moins complète. Ces mécanismes se produisent dans l'air, le sol, l'eau et les sédiments. Le principal processus de dégradation biotique des pesticides est assuré par les organismes biologiques de la microflore du sol (bactéries, champignons, algues, levures...), essentiellement dans les premiers centimètres du sol. La principale dégradation d'ordre physique (abiotique) est la photodécomposition par les rayonnements ultraviolets. Ce processus peut avoir lieu dans l'atmosphère, dans l'eau à la surface du sol et des plantes.

La cinétique de dégradation d'une molécule donnée est déterminée en estimant la persistance du produit. Pour cela, on détermine sa demi-vie de dissipation (DT50) qui est la durée à l'issue de laquelle sa concentration initiale dans le sol a été réduite de moitié.

## IA.6. Impact sur la santé

L'utilisation des pesticides fournit des avantages en augmentant la production agricole. Cependant, des résidus de pesticides peuvent être retrouvés dans les aliments et constituent un risque potentiel pour les consommateurs.

La contamination par les pesticides peut s'effectuer par une multiplicité de voies d'exposition, en effet ces substances peuvent pénétrer dans l'organisme par inhalation, par ingestion ou par contact avec la peau.

Les principales connaissances sur les effets aigus des pesticides chez l'homme sont issues d'observatoires rapportées en milieu professionnel et des cas d'intoxications documentés par les centres antipoison (ORBS, 2001). Les chiffres de l'OMS indiquent que la contamination des aliments par les pesticides est la voie d'exposition de loin la plus importante. Les intoxications aigues sont généralement rares, de caractère accidentel et souvent liées à des erreurs de manipulations.

Les intoxications chroniques par contre, constituent un véritable facteur de risque sanitaire. Il s'agit d'un risque à long terme, lié à une consommation répétée de doses très faibles, et leur accumulation dans l'organisme pouvant dépasser le seuil de la concentration toxique (ORBS, 2001).

Les effets chroniques peuvent être classés en quatre catégories :

- ✓ Les cancers (leucémies)
- ✓ Les troubles de la reproduction
- ✓ Les troubles endocriniens
- ✓ Les troubles neurologiques

Des études scientifiques ont montré que l'exposition à certains pesticides affaiblit le système immunitaire, hormonal et nerveux (El Merabet, 2008). Elle peut aussi avoir aussi des effets cancérogènes (notamment le cancer du poumon, du cerveau, de l'intestin et de la prostate) (Meyer et al., 2003). Les produits de dégradation des pesticides peuvent être aussi toxiques, ou même plus toxiques, que la molécule d'origine (Guillard et al., 2001) ; (Forman et al., 2002).

## IA.7. Les insecticide organophosphorés

Les insecticides OPs sont des inhibiteurs de cholinestérases (ChE). Ils ont peu à peu remplacé les pesticides organochlorés (OCs) puisqu'ils possèdent des propriétés insecticides importantes, persistent peu dans l'environnement et n'ont pas tendance à être bioaccumulés dans la chaîne alimentaire. Ce sont normalement des esters, des amides ou des dérivés thiols des acides phosphoriques, phosphonique, phosphorothioïque ou phosphonothioïque qui

possèdent une structure chimique générale assez similaire (Temple et Smith, 1996). Plus d'une centaine d'OPs sont connus et, leur degré de toxicité varie de modérément à hautement toxique selon la matière active qui les compose (IPCS, 1986); (Lauwerys, 1993), les plus cités sont : l'Acéphate, l'azinphos-méthyl, le chlorpyrifos, le diazinon, le dichlorvos, le diméthoate, le disulfoton, le malathion, le méthyl-parathion, le parathion et le phosalone.

Les OPs sont des substances neurotoxiques qui agissent sur le système nerveux des insectes ciblés. Malheureusement, leur action n'est pas spécifique aux insectes et ces produits peuvent causer des effets similaires chez de plus hautes formes de vie, l'humain n'y échappant pas (Ecobichon, 1996). Le diazinon est l'insecticide utilisé dans le cadre de notre travail. Le diazinon est un insecticide organophosphoré, de formule brute  $C_{12}H_{21}O_3N_2PS$ .

## I.B. Introduction

L'intensification de l'agriculture a été accompagnée d'une utilisation importante de produits phytosanitaires. Des centaines de nouvelles molécules ont été mises sur le marché pour protéger les cultures et augmenter les productions, mais cette évolution des pratiques agricoles s'est accompagnée d'effets négatifs pour l'environnement ainsi que pour la santé humaine.

Les pesticides une fois dispersés dans l'environnement, ils peuvent se retrouver dans l'eau, l'air et le sol, qui constituent autant de voies d'exposition à ces produits pour les humains et les organismes de divers écosystèmes.

Une série de directives a été adoptée dans les années 90 par l'union européenne pour réglementer les sources de pollution (rejets d'origine urbaine, agricole et industrielle). L'évolution des moyens analytiques la chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse, la chromatographie liquide à haute performance a permis de détecter un plus grand nombre de pesticides, multipliant ainsi les nombres de déterminations.

La publication du décret 89-3 du 03 janvier 1989 modifié a fixé les normes de qualité pour les composés dans les eaux destinées à la consommation humaine.

### IB.1. Traitements et méthodes d'analyses d'eau

Les pesticides sont libérés dans les milieux aquatiques par des utilisateurs variés, principalement l'agriculture en termes de tonnage, mais aussi le secteur non agricole (espaces verts, jardins, infrastructures de loisir, voies de circulation, entretien sanitaire, ...) où l'on relève de nombreuses situations à risques et aussi, les modes d'application liés aux produits (site visé, dose, ...), la capacité de rétention des terrains, les protections naturelles (couverture

de nappes, bordures de cours d'eau ...), sont autant de facteurs conditionnant le taux d'entraînement de pesticides vers les eaux.

L'approche générale de protection des milieux se penche sur le fait que les pesticides ne devraient pas être présents dans le compartiment aqueux. La Directive Européenne a fixé la limite de 0,1 micro gramme par litre comme la limite maximale admissible (LMA). Néanmoins, le problème qui persiste est celui de la diversité des pesticides, qui entraîne une différence non négligeable de toxicité et une diversité des possibilités analytiques réelles.

La dépollution d'eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés comme l'osmose inverse, l'électrodialyse ou les techniques membranaires (Clifford et Lin, 1997); (Sancha et al., 2000) qui sont efficaces mais restent trop coûteux.

#### **IB.1.1. Les procédés membranaires**

Les procédés membranaires sont des procédés physiques de traitement par le fait que l'on fait passer l'eau à traiter au travers d'une membrane poreuse qui arrête le passage de toute molécule dont la taille est supérieure à la taille de ces pores.

Parmi ces techniques : l'ultrafiltration, l'osmose inverse et la nano filtration. L'ultrafiltration a un rendement très faible pour l'élimination des produits phytosanitaires mais elle peut être améliorée avec ajout de charbon actif en poudre.

#### **IB.1.2. L'adsorption**

L'adsorption consiste à mettre en contact l'effluent à traiter avec un matériau qui va retenir les composés à sa surface. Le principal adsorbant utilisé en traitement des eaux est le charbon actif car, du fait de sa structure, il possède une grande capacité de rétention et une bonne affinité avec une large gamme de composés. Les données les plus complètes concernent

l'adsorption du phénol et de ses dérivés (Moreno-Castilla, 2004) ; (Dąbrowski et al., 2005).

Le charbon actif peut être employé sous forme de poudre injectée directement dans l'effluent ou sous forme de grains immobilisés dans des lits au travers desquels circule l'effluent.

#### **IB.1.3. La coagulation -floculation**

La coagulation - floculation, est un processus physico-chimiques par lequel, des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs).

#### IB.1.4. L'oxydation

Les deux oxydants les plus utilisés actuellement sont le chlore et l'ozone pour ce procédé. Malgré une efficacité prouvée pour certaines familles de pesticides, l'usage de l'ozone obéit à une réglementation très surveillée en France, allant même jusqu'à son interdiction dans le cas où le procédé induit la formation de métabolites. En présence de l'eau oxygénée, l'ozone génère des radicaux susceptibles de transformer les composés organiques en d'autres. Ainsi (Zekkour et Beron, 2001) estimaient que l'ozonation couplée à une injection de l'eau oxygénée pouvait éliminer jusqu'à 75% des pesticides. Par ailleurs, ils ont montré que ce procédé pouvait éliminer le phénol, le résorcinol et leurs métabolites formes lors d'une chloration préalable.

#### IB.1.5. Les procédés d'oxydation avancés

Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ) à température ambiante. Ce dernier peut être produit par différents procédés (Andreozzi et al., 1999) ; (Buxton et al., 1988) : chimique, photochimique biologique, électrochimique, .....

L'objectif des procédés d'oxydation avancée est la conversion du composé cible par les radicaux hydroxyles en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques (en fonction de la nature du composé).

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

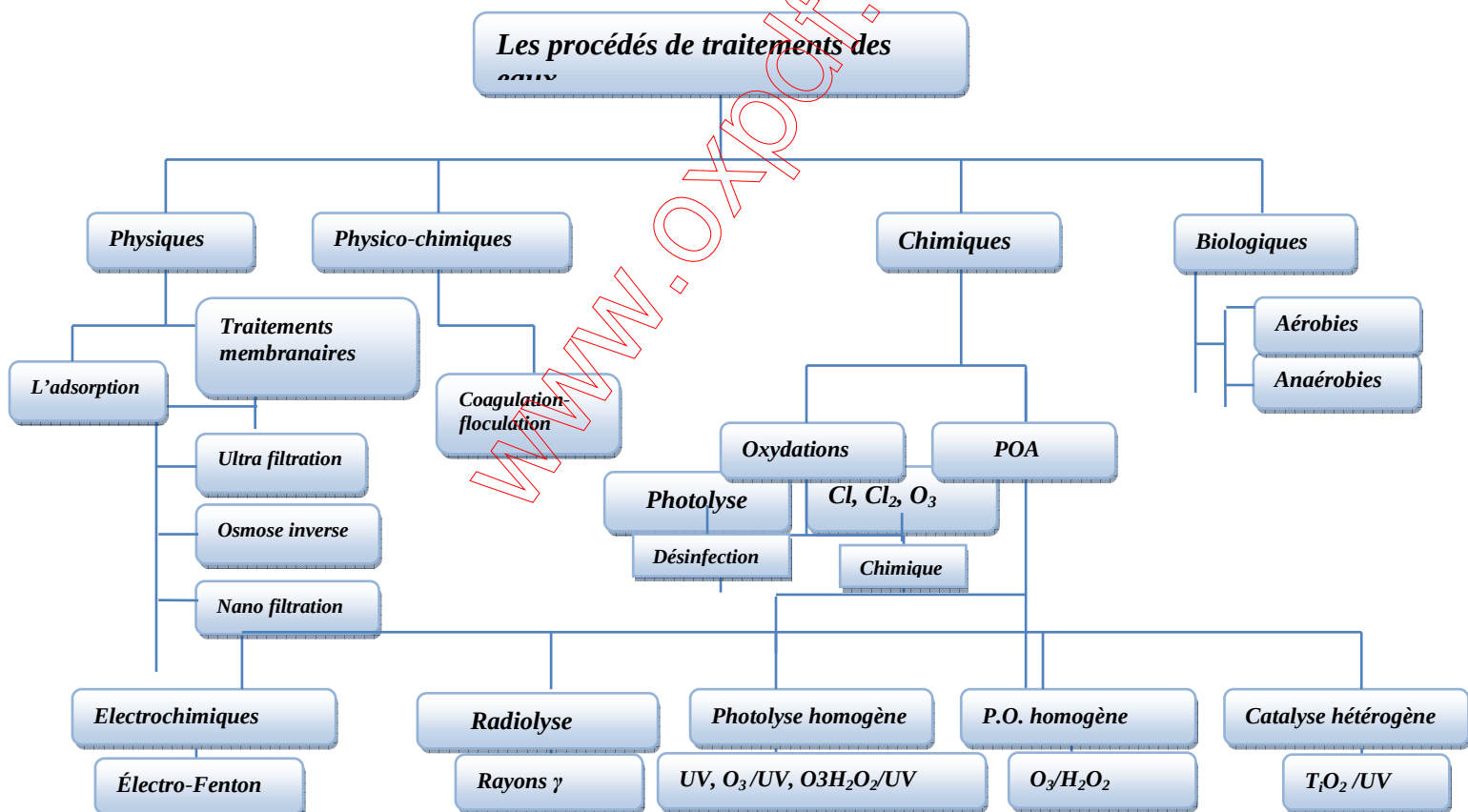
- Les procédés d'oxydation homogène : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ .
- La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et/ou  $\text{O}_3$  en solution homogène pour générer les radicaux  $\text{HO}^\bullet$ .
- La photocatalyse hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que  $\text{TiO}_2$ .
- La radiolyse : Des espèces  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  sont produites par irradiation de forte énergie (rayon-g) des solutions à traiter.
- Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

### IB.1.6. Traitements biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité.

Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

Les différents traitements des eaux sont regroupés dans la **figure IB.1**.



**Figure IB.1:** Procédés de traitements des eaux

## IIA. Introduction

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. Elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques.

### IIA.1. principe

L'adsorption est phénomène surfacique, où une substance (adsorbat) présente dans une solution est extraite de la phase liquide et concentrée dans la surface d'un matériau solide (l'adsorbant). Le phénomène de surface correspond à des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques : acido-basiques, d'oxydoréduction ou de complexations ou à leur combinaison (Marchat, 2005).

Selon la nature des forces mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption :

#### IIA.1.1. L'adsorption physique

Au cours de l'adsorption physique (Figure IIA.1), la fixation de l'adsorbat se fait essentiellement par des forces intermoléculaires, telles que les forces de Van der Waals et les forces de polarisation. Elle se produit sans modification significative de la structure moléculaire de l'adsorbat et est réversible. La chaleur d'adsorption est faible ; l'adsorption se fait en plusieurs couches la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat (Krou, 2010).

#### IIA.1.2. L'adsorption chimique

Elle met en jeu la formation de liaisons chimiques, ce qui suppose que la chaleur d'adsorption est de l'ordre de grandeur des chaleurs de réaction ; il y a formation d'une seule monocouche, et ce type d'adsorption est généralement irréversible.

- 1-Molécules adsorbables
- 2- molécules adsorbées (adsorbat)
- 3- solide (adsorbant)
- ↔ Interaction adsorbat/adsorbat
- ↑ Interaction adsorbat/adsorbant

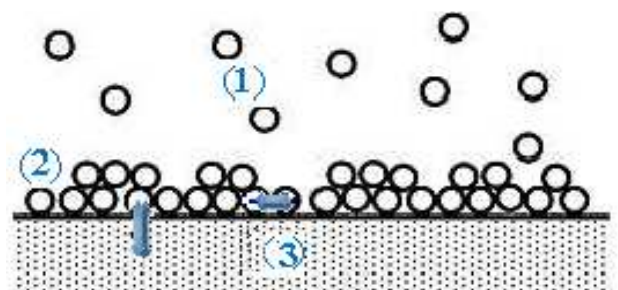


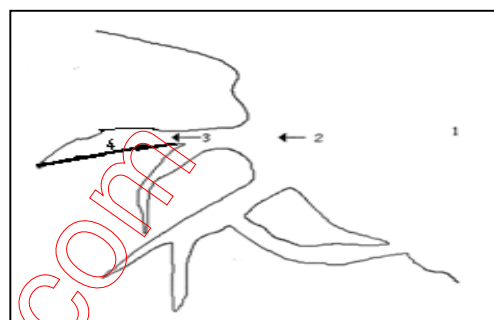
Figure IIA-1 : Schéma de l'adsorption physique (Lemaire, 2004).

Un grand nombre de processus fait intervenir les deux types d'adsorption. Les performances d'un adsorbant peuvent être déterminées à partir des capacités d'adsorption, des cinétiques, des données thermodynamiques et aussi à partir des études de régénération (désorption).

## IIA.2. Mécanismes d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. Cette adsorption comprend quatre étapes (**Figure IIA.2**).

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du liquide vers la couche limite
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe).
3. Diffusion dans les pores.
4. Adsorption en surface



**Figure IIA.2** : étapes de transfert de masse dans une structure poreuse (**LeCloirec, 1998**).

Des modèles mathématiques sont utilisés dans la littérature pour permettre de comprendre ce qui se passe à l'interface entre l'adsorbant et les molécules du polluant en terme de diffusion et ou de réaction.

## II.A.3. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

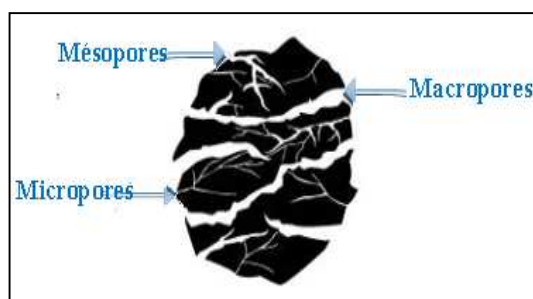
### ✚ la porosité des adsorbants

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. La classification de pores proposée par (**Dubinin, 1979**) adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, et selon cette classification il existe trois catégories de pores (**Tableau IIA.1**):

**Tableau IIA.1** : répartition des pores d'un adsorbant (**Dubinin, 1979**)

| Désignation       | Rayon moyen des pores (nm) | Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g) | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------------------|
| <b>Micropores</b> | 2                          | 0,2-0,6                            | 400-900                                |
| <b>Mésopores</b>  | 2-50                       | 0,02-0,1                           | 20-70                                  |
| <b>Macropores</b> | 50                         | 0,2-0,8                            | 0,5-2                                  |

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité de fixation d'un adsorbant : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (**Figure II.A.3**). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.



Les micropores dont le rayon est inférieur à 2nm  
 Les mésopores dont le rayon est compris 2 et 50 nm  
 Les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm

**Figure II.A.3** : Représentation schématique des différents types de pores

### ✚ La surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant, toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise. La surface spécifique cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant.

La surface spécifique est calculée en mesurant à l'aide d'un porosimètre à gaz, la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules.

Connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface, on en déduit le volume poreux. Plus le volume est grand, plus la quantité de matière adsorbable est importante. La surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale (**Masschelein, 1996**).

### ✚ Nature de l'adsorbat :

D'après la règle de Lundenius: moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée (**Edeline, 1998**).

### ✚ Polarité et pH

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine)

(Naib, 2006). Le pH a en général un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption (Masschelein, 1996).

#### ✚ Concentration du produit à adsorber et agitation

L'équilibre d'adsorption, qui s'établit entre la phase solide et la phase liquide, dépend de la concentration initiale des substances adsorbables. De même l'agitation joue un rôle important dans l'adsorption.

#### ✚ Température :

L'adsorption est un phénomène exothermique. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle (5-20) C° (Hamsas, 2008).

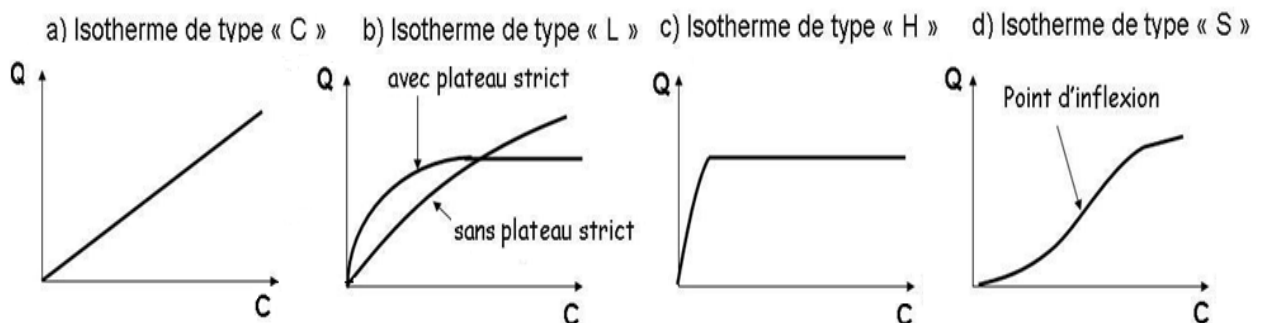
L'influence de la température sur l'adsorption peut également être décrite comme une fonction de la chaleur d'adsorption. Suivant l'équation de Clausius-Clapeyron, la variation d'enthalpie d'adsorption,  $\Delta H_a$ , est liée à la température.

### IIA.4. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant-adsorbé, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbé fixée et la concentration à l'équilibre à température constante, il s'agit de l'isotherme d'adsorption.

#### IIA.4.1. Représentation des isothermes

Les isothermes d'adsorption dans le cas des liquides pour les solutions de faibles concentrations ont été classifiées en quatre types selon l'allure des courbes (Giles et al., 1974) citées par (Limousin et al., 2007); type C (partition Constante), type L (Langmuir), type H (Haute affinité) et type S (Sigmoïde). La figure II.A.4 illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure II.A.4 :** Les 4 types d'isothermes d'adsorption (d'après Giles et al.1974) citées par (Limousin et al, 2007).

#### **IIA.4.1.1. isotherme de type « C »**

Pour une isotherme de type « C », la courbe est une droite passant par l'origine (**Figure A.1.a**) cela signifie que le coefficient de distribution  $K_d$  reste constant quel que soit la concentration initiale en substance. Ce type d'isotherme simple se présente lorsque les concentrations sont très faibles comme dans le cas d'un composé polluant à l'état de trace.

#### **IIA.4.1.2. isotherme de type « L »**

Une isotherme de type « L » est une isotherme classique de type Langmuir. Le plateau traduit une saturation progressive des sites de sorption du solide. Quand  $C_e$  tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

Si le plateau est strict, il est possible de déterminer la capacité de sorption du solide. Si le plateau n'est pas strict, la capacité de rétention est importante et implique éventuellement des processus de sorption dépassant la monocouche (**Figure A.1.b**). Mais il est souvent difficile de déterminer à quel plateau appartient une isotherme « L » à partir des données expérimentales.

#### **IIA.4.1.3. isotherme de type « H »**

L'isotherme de type « H » décrit une interaction forte entre l'adsorbat et adsorbant et représente un cas particulier de type « L », où la pente à l'origine est très élevée (**Figure A.1.c**). C'est le cas où le soluté présente une forte affinité pour le solide.

#### **IIA.4.1.4. isotherme de type « S »**

Enfin, l'isotherme de type « S » décrit la plupart du temps une interaction adsorbat-adsorbat plus forte que celle de l'adsorbant adsorbat. La courbe possède un point d'inflexion (**Figure A.1.d**). Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées.

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse sur des matériaux poreux.

### **IIA.5. Modèles d'isothermes**

#### **IIA.5.1. Adsorption en monocouche**

Cette adsorption est caractérisée par la formation d'une couche mono moléculaire d'adsorbat.

#### IIA.5.1.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type L en phase aqueuse. Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée ( $q_m$ ), chacun des sites actifs ne peuvent fixer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par la relation **(IIA.1)**, (Rengoat, 2007).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{(IIA.1)}$$

$K_L$ , constante d'équilibre de Langmuir

Des développements de l'équation **(IIA.1)** conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature (Hamdaoui et Naffrechoux, 2007a), deux d'entre elles sont très couramment utilisées :

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{q_m} \right) + \left( \frac{1}{K_L \cdot q_m \cdot C_e} \right) \quad \text{« Langmuir I »} \quad \text{(IIA.2)}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) + \left( \frac{C_e}{q_m} \right) \quad \text{« Langmuir II »} \quad \text{(IIA.3)}$$

Quand  $q_e$  et  $q_m$  sont exprimées en mg/g et  $C_e$  en mg/L, la constante  $K_L$  est exprimée en L/mg.

#### IIA.5.1.2. Modèle de Freundlich

D'après (Van Bemmelen, 1888) ; (Freundlich, 1909) le premiers modèle est empirique, est basé sur la relation **(IIA.4)**, entre la quantité adsorbée  $q_e$  et la concentration résiduelle du soluté  $C_e$  (Limousin et al., 2007). On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{IIA.4})$$

$K_F$  constant de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{l}^{1/n}/\text{g}$ )

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

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

### IIA.6. Cinétique d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend surtout de la vitesse de transfert. Cette vitesse dépend des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposé au transfert). (Kannan et Sundaram, 2001) ; (Mohan et al., 2002) et (Vasanth Kumar et al., 2005) ont admis que ce sont les étapes de transfert de masse externe et interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption.

Cette vitesse globale est régie par:

- les conditions de transfert de matière liée à la turbulence;
- la concentration du soluté;
- la surface offerte et qui est liée à la quantité d'adsorbant et à sa surface spécifique.

#### IIA.6.1. Etape dite de « réaction de surface »

##### IIA.6.1.1. Réaction du pseudo-premier ordre

L'expression de pseudo-premier ordre (IIA.5), toujours citée, est de la forme (Lagergren, 1898)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (\text{IIA.5})$$

##### IIA.6.1.2. Réaction de pseudo-second ordre

Une expression du pseudo-second ordre très utilisée (Blanchard et al., 1984) ; (Ho et Mc Kay, 1998, 1999 et 2000) ; (Kumar, 2007) et (Rudzinski et Plazinski, 2007) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{IIA.6})$$

La forme linéaire obtenue par réarrangement de l'expression (IIA.6) par (Ho et Mc Kay, 2000) et (Kumar, 2007) :

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{t}{q_e}\right) + \left[\frac{1}{K_2(q_e)^2}\right] \quad (\text{IIA.7})$$

$$h = K_2 q_e^2 \quad (\text{IIA.8})$$

$h$  vitesse initiale d'adsorption selon le modèle du pseudo second ordre (mg/g.min).

## IIA.6.2. Etape dite de « diffusion intra-particulaire »

### IIA.6.2.1. Modèle de Weber et Morris

Les travaux faisant référence à cette approche cinétique s'appuient généralement sur les articles de (Weber et Morris, 1963) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif. Ces articles montrent que la concentration en adsorbat ( $C_t$ ) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ( $t^{1/2}$ ), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse ( $k$ ). L'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée simplement, (Sarkar *et al.*, 2003) et (El Qada *et al.*, 2007) par :

$$q_t = K_i \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{IIA.9})$$

### IIA.6.2.2. Détermination du coefficient de Diffusion: Modèle de Vermeulen

L'approche simplifiée, de Vermeulen (1953), a été reprise dans la bibliographie récente (Srivastava *et al.*, 2006) et (Kumar *et al.*, 2007).

$$\ln\left(\frac{1}{1-F_t^2}\right) = \frac{\pi^2 \cdot D \cdot t}{r_a^2} \quad (\text{IIA.10})$$

$D_i$  : coefficient de diffusion ou « diffusivité » ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$r_a$ : rayon du solide adsorbant supposé sphérique (m)

## IIA.7. Conclusion

L'adsorption consiste à mettre en contact l'effluent à traiter avec un matériau qui va retenir les composés à sa surface par l'intermédiaire d'interactions physiques ou chimiques. Les isothermes d'équilibre d'adsorption permettent d'obtenir des informations sur l'affinité des molécules pour le matériau et la capacité d'adsorption de ce dernier.

Les modèles de Langmuir et Freundlich permettent de représenter la plupart des isothermes d'adsorption en phase liquide dans le cas d'un seul composé. En ce qui concerne le transport de matière dans les procédés d'adsorption, il se divise en les transferts externes internes. La vitesse intrinsèque d'adsorption étant très rapide devant les vitesses de diffusion

des molécules, la cinétique globale de l'adsorption est contrôlée par les phénomènes de transfert.

#### **IIA.8. Travaux antérieurs**

**Zuhra Memon et al., 2007** ont utilisé les épluchures de melon comme adsorbant pour éliminer le méthyl parathion(MP) en milieux aqueux. L'adsorbant a été traité à l'acide nitrique pendant 1 heure puis mis dans du méthanol afin d'éliminer les matières organiques et inorganiques. Le rendement d'élimination était de 99% après 1 heure d'adsorption pour des concentrations de MP  $(0,38 \text{ à } 3,80) \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ , utilisant une concentration de 5g/L en adsorbant.

**Hameed et al., 2009** ont utilisé un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes pour l'élimination d'un pesticide le dichlorophenoxyacetic- 2-4 acid (2,4-D). Trois modèles d'isothermes d'équilibre ont été testés, Langmuir, Freundlich et Temkin, la quantité maximale d'adsorption obtenue avec le modèle de Langmuir est de 238,10mg/g. Le modèle cinétique du pseudo 1<sup>er</sup> ordre a été appliqué pour l'adsorption du dichlorophenoxyacetic- 2-4 acid (2,4-D) avec un coefficient de corrélation  $R^2 > 0,986$ .

**Boussahel et al., 2009** ont valorisé la sciure de bois dans l'élimination de l'eau d'un pesticide (le 4,4-DDT) par adsorption. Après modification chimique de la sciure utilisée, les capacités d'adsorption de ce produit sont comparées à celles d'un charbon actif en poudre (CAP). L'influence de la présence d'acides humiques sur ces capacités d'adsorption est aussi étudiée. Les essais d'adsorption sont effectués en régime discontinu. L'équilibre a été atteint au bout de 6 h. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich ont été appliqués, la modélisation a montré que le traitement chimique appliqué améliore la capacité d'adsorption de la sciure. Les capacités maximales d'adsorption obtenues selon l'équation de Langmuir sont respectivement de : 13,5 ; 18,7 ; 51,8 et 200,1 mg/g pour la sciure vierge, la sciure greffée, la sciure réticulée et le CAP F400 respectivement. Ces capacités d'adsorption diminuent nettement en présence d'acides humiques.

**Benrachedi et al., 2001** ont mis en œuvre les propriétés dépolluantes en milieu aqueux d'un marc de café transformé en charbon actif. Ils ont étudié l'adsorption du phénol à partir de solutions synthétiques en tant que modèles de pollution. Le marc de café est activé chimiquement et thermiquement, ce qui a permis d'améliorer sa capacité d'adsorption. L'étude de la vitesse d'adsorption du phénol sur le marc de café activé a été réalisée en fonction de plusieurs paramètres. La capacité ultime d'adsorption  $q_e$  et la constante K du pseudo-équilibre

de l'adsorption, ont été déterminés d'après l'équation de Langmuir. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le marc de café activé présente des caractéristiques similaires d'adsorption à celles des adsorbants existants sur le marché commercial et confirme parfaitement l'applicabilité du marc de café activé dans le traitement des eaux usées.

**Jiguo et al., 2009.** Dans la présente étude, les pesticides organophosphorés (OPs) (diazinon, parathion-méthyl, et le parathion) ont été oxydé par barbotage avec de l'ozone dans un réacteur en verre. Les concentrations résiduelles des OPs ont été détectées par HPLC et les produits intermédiaires d'ozonation ont été identifiés par GC-MS. La dégradation des OPs suit une cinétique du pseudo premier ordre par ozonation. L'augmentation du pH de la solution a permis l'accélération de la dégradation du diazinon, l'effet du pH a été moindre pour le parathion méthyle ou parathion. Diazoxon. Le paraoxon de méthyle et de paraoxon ont été identifiés comme intermédiaires d'ozonation du diazinon, ainsi que le parathion-méthyl et le parathion. Le Diazoxon a été complètement décomposé par ozonation en 30min.

**Yuanyuan Zhang et al., 2009** ont étudié la dégradation du diazinon dans le jus de pomme par traitement à ultrasons. Les résultats ont montré que les ondes ultrasons et la concentration initiale influent d'une façon significative sur la dégradation du diazinon, et la dégradation du diazinon suit la cinétique du 1<sup>re</sup> ordre. Sept produits de dégradation ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. La toxicité dans le jus de pomme a été atténuée.

**Katsumata et al., 2008** ont proposé une méthode sensible et sélective pour la préconcentration et la détermination du diazinon. Des nanotubes de carbone (MWCNTS) ont été utilisés comme adsorbants, la concentration du diazinon a été déterminée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Les résultats expérimentaux ont montré qu'il était possible d'obtenir une analyse quantitative à pH égal à 6 en utilisant 200mL de solution contenant 2µg en diazinon. La méthode proposée a été appliquée avec succès à la détermination de diazinon dans l'eau du robinet avec une grande précision et d'exactitude.

**Metivier et Le Cloirec, 2001** ont montré que les procédés d'adsorption en milieu aqueux mettant en œuvre des matériaux récents : les tissus de charbon actif. Le couplage de ces derniers avec l'ultrafiltration est envisagé pour le traitement d'effluents complexes. Dans un premier temps, l'adsorption de pesticides et de colorants sur le tissu de charbon actif est étudiée en réacteur discontinu, par le biais de cinétiques et d'équilibres d'adsorption en système mono- et multicomposés. Les vitesses et les capacités d'adsorption des pesticides sont d'autant plus importantes que la solubilité du micropolluant est faible. En mélange, la

compétition est surtout marquée dans le domaine des fortes concentrations. Enfin, la présence d'une matrice organique naturelle se révèle être sans influence sur l'adsorption de l'atrazine

**Guittonneau et al., 1996** ont étudié la dégradation de deux pesticides, le bromoxynil heptanoate et le bromoxynil pour différents traitements chimiques ( $O_3$ ,  $Cl_2$ ) et photochimiques ( $H_2O_2/UV$  ;  $UV_{254}$ ) en milieu aqueux dilué. Les expériences ont été réalisées à  $pH = 7$  pour le bromoxynil ( $C_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L) et à  $pH 4$  pour le bromoxynil heptanoate ( $C_0 = 10^{-6}$  mol /L) afin de limiter la réaction d'hydrolyse. Les résultats obtenus montrent une bonne dégradation de ces deux pesticides aussi bien par irradiation UV que par oxydation chimique au chlore ou à l'ozone. L'ajout de peroxyde d'hydrogène dans le milieu n'augmente pas de façon significative l'efficacité du traitement par rapport à l'irradiation seule.

### **II.A.9. Conclusion**

Il ressort de cette synthèse que de nombreux supports végétaux et divers sous-produits agricoles ou agroindustriels, présentent de bonnes capacités d'adsorption vis-à-vis des produits organiques et les pesticides en solution aqueuse.

L'aptitude de ces matériaux aussi bien à l'état natif que modifié peuvent fixer les polluants.

Ainsi le marc de café dont la valeur marchande est nulle a été utilisé dans le cadre de notre étude pour fixer le diazinon.

## IIB. Introduction

Les méthodes photolytiques consistent en l'addition d'énergie sous forme de rayonnement, lequel sera absorbé par la molécule, provoquant ainsi son excitation et sa décomposition. Seulement dans le cas de cycle aromatique, l'énergie solaire est insuffisante pour casser le cycle aromatique. Par conséquent l'utilisation d'une source artificielle de rayonnement UV est nécessaire (ex : lampe à mercure de basse pression).

### IIB.1. les méthodes photolytiques

#### IIB.1.1. Photodissociation directe (UV)

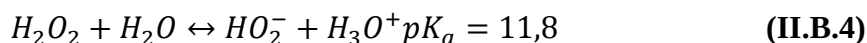
Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ( $\lambda < 250$  nm). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photo excitation initiale réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (ZawlotzkiGuivarch, 2004).

Le traitement des polluants organiques par photolyse directe (IIB.1 à IIB.3) a rapidement été abandonné avec l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable.



#### IIB.1.2 Photolyse de $H_2O_2$ ( $H_2O_2/UV$ )

En milieu aqueux le peroxyde d'hydrogène se dissocie en :



La photo-décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV  $< 300$  nm.

Les données bibliographiques indiquent que l'irradiation de solution de  $H_2O_2$  à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles ( $HO^{\bullet}$ ) par coupure homolytique de la liaison O-O (Nicole et al., 1990).



Le rendement quantique global de photolyse de  $H_2O_2$  est important mais son faible coefficient d'extinction constitue le facteur limitant de ce procédé. La production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH et concentration en  $H_2O_2$  (Hong *et al.*, 1996).

### IIB.1.3 Photolyse de l'ozone ( $O_3$ / UV)

Le procédé  $O_3$ /UV est utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires (Hoigne, 1998).

La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère  $H_2O_2$  qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles.



Ce schéma réactionnel permet de comprendre que le système  $O_3$  / UV peut être assimilé à un couplage des procédés d'oxydation  $O_3$  et  $H_2O_2$  / UV. La production de radicaux hydroxyles dépend donc à la fois de la décomposition de l'ozone dans l'eau et de celle de  $H_2O_2$  sous l'effet du rayonnement UV. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées (Brillas *et al.*, 2001).

### IIB.1.4. Photo-peroxonation ( $O_3/H_2O_2$ /UV)

Dans le système  $O_3$  /  $H_2O_2$  / UV, l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de  $H_2O_2$ . L'ajout du peroxyde d'hydrogène accélère la décomposition de  $O_3$  en radicaux  $HO^\bullet$



Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions : ozonation, photo-décomposition directe et décomposition radicalaire

(Aceroet *al.*, 2002). Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de  $H_2O_2$  est grande, mais ce procédé est lui aussi limité par la faible solubilité de  $O_3$  et de sa réactivité lente sur  $H_2O_2$ .

### III. Introduction

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption du diazinon, nous déterminons les caractéristiques physicochimiques et structurales de chaque adsorbant utilisé.

Dans un souci économique, social et environnemental et dans le cadre des projets de développement durable, des techniques alternatives sont aujourd'hui étudiées afin d'une part, de réduire les coûts de traitement et d'autre part utiliser des ressources renouvelables et valoriser les sous-produits de l'agriculture ou des déchets issus d'activités industrielle ou agricoles (Colin-Cruza et al., 2003).

Dans le but de développer un procédé efficace et économique permettant de réduire l'impact des produits phytosanitaires sur les eaux de surfaces et souterraines de nombreuses recherches ont été menées sur une grande variété de matériaux d'origine agricole tels que la paille, la sciure de bois et les grignons d'olives (Aslan et Turkman, 2004) ; (Bakaoui et al., 1997), la canne de bambou, les coques d'arachides, les noix d'avocats (El Bakouri, 2006), et les fibres de palme obtenues après extraction de l'huile [Ofomaja, 2008]; (Hameed et al., 2008)... pour fixer des polluants organiques.

Pour notre étude notre choix s'est porté sur l'utilisation de deux matériaux différents : un déchet organique : le marc de café et une substance minérale: le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ).

Le choix des matériaux adsorbants cités ci-dessus a été fixé par leur disponibilité en Algérie.

#### III.1. Présentation et caractérisation des adsorbants utilisés

##### III.1.1. Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )

Le dioxyde de titane (DegussaP25) utilisé, n'a subi aucun traitement préalable. Quelques propriétés physicochimiques sont représentées dans le **tableau III.1.**

**Tableau III.1 : propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane**

| Nom commercial                            | Degussa P 25              |
|-------------------------------------------|---------------------------|
| Nom chimique                              | Dioxyde de titane         |
| Masse molaire g/mole                      | 79,89                     |
| Formule brute                             | TiO <sub>2</sub>          |
| Apparence                                 | Solide blanc              |
| pH                                        | 6,6                       |
| Taille des cristaux (nm)                  | 20-31                     |
| Porosité                                  | Non poreux                |
| Densité                                   | 3,89                      |
| Surface spécifique m <sup>2</sup> /g      | 50                        |
| Caractéristiques des phases à 0 ° C 1 bar | Faible énergie de surface |
|                                           | Nano structuré            |

### III.1.2 Le marc de café (MC)

Avant toute caractérisation notre matériau adsorbant subit un prétraitement.

#### III.1.2.1. Prétraitement physique

Ce prétraitement consiste, tout d'abord en plusieurs lavages répétés à l'eau de robinet. L'adsorbant ainsi lavé subit un séchage dans l'étuve à une température de 50°C pour ensuite un broyage mécanique suivi d'un tamisage.

#### III.1.2.2. Prétraitement chimique

De nombreux chercheurs (Figueiredo et al., 2000) ; (Rujira et al., 2007) ont constaté que le traitement d'un biosorbant avec de l'hypochlorite de sodium 1% peut générer des sites de fixation sans changement de structure. Ce traitement chimique consiste à introduire le marc de café dans une solution de NaOCl commerciale (12°) à chaud. Le marc de café est maintenu en suspension par agitation jusqu'à complète décoloration. L'adsorbant est récupéré par filtration est ensuite lavé à plusieurs reprises avec de l'eau de robinet ensuite à l'eau distillée et enfin séché dans une étuve à une température de 50°C.

### III.2. Caractérisation des matériaux adsorbants

La caractérisation des matériaux étudiés comporte l'analyse élémentaire et l'analyse structurale (spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage). Pour le TiO<sub>2</sub>, nous avons également effectué l'analyse par diffraction X. Les caractéristiques physicochimiques et La composition chimique de chaque adsorbant sont données dans les tableaux III.2 et III.3.

**Tableau III.2: Caractéristiques physicochimiques et texturales des matériaux adsorbants**

|                                                                               | Marc de café        | Dioxyde de titane |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|
| <b>pH au point zéro charge (<math>\text{pH}_{\text{pzc}}</math>)</b>          | 7,5                 | 6,5               |
| <b>Granulométrie <math>d_p</math></b>                                         | 50-60 $\mu\text{m}$ | 20-31nm           |
| <b>Humidité h (%)</b>                                                         | 5,6                 | 0,025             |
| <b>Densité apparente <math>\rho_{\text{app}}(\text{g}/\text{cm}^3)</math></b> | 0,888               |                   |

**III.2.1. Analyse quantitative**

L'analyse élémentaire de chaque matériau est déterminée à l'aide d'un appareil de fluorescence des rayons X, le spectromètre Philips de type Magi X. La perte au feu (PAF) qui représente la proportion de composés organiques a été réalisée sur des matériaux séchés à 105°C puis calcinée 1050°C pendant 2 heures (**Normes ISO 1172**). La plus forte proportion en matières organiques est retrouvée dans le marc de café du fait de sa composition en matières organiques variées. De même, Le MC présente une humidité 200 fois plus élevée que celle de  $\text{TiO}_2$ . Le MC présente une teneur en cendres de 12,09 % alors que la masse du dioxyde de titane n'a pas changé après 2 heures d'incinération dans le four.

**III.2.2. L'analyse par fluorescence X**

La composition chimique du marc de café déterminée, par la fluorescence X, est quantifiée sous forme d'oxydes, est portée dans le **tableau III.3**. Les résultats obtenus par la fluorescence X montrent que le marc de café présente un taux élevé en carbone (résultats attendus) et un taux relativement élevé en chlorures, ceci est probablement dû à l'utilisation de l'hypochlorite de sodium lors de la préparation de l'adsorbant.

**Tableau III.3 : Analyse chimique (en % massique) du marc de café**

|          | C            | Na <sub>2</sub> O | MgO          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO         | ZnO          | SrO          | Cl           |
|----------|--------------|-------------------|--------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>%</b> | <b>87,21</b> | <b>0,4</b>        | <b>0,419</b> | <b>0,110</b>                   | <b>0,299</b>     | <b>0,289</b>                  | <b>0,031</b>    | <b>0,019</b>     | <b>3,19</b> | <b>0,014</b> | <b>0,026</b> | <b>7,995</b> |

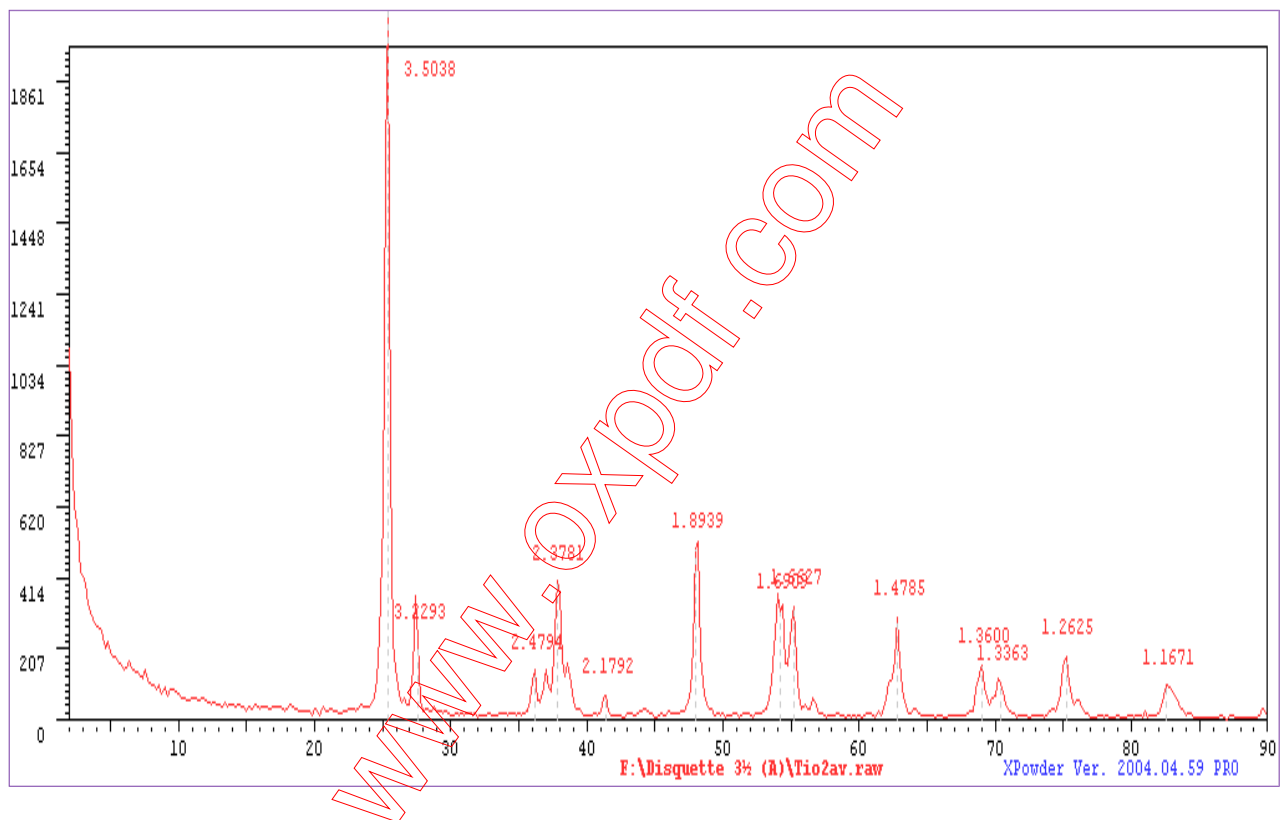
### III.3. Analyse structurale

L'étude de la structure des matériaux a été réalisée selon les méthodes suivantes :

- ❖ Analyse par spectroscopie Infrarouge
- ❖ Analyse par microscope électronique
- ❖ Analyse par diffraction rayons X (pour le  $\text{TiO}_2$ ).

#### III.3.1. L'analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans les adsorbants utilisés. La **figure III.1** présente les phases minérales cristallisées du dioxyde de titane.



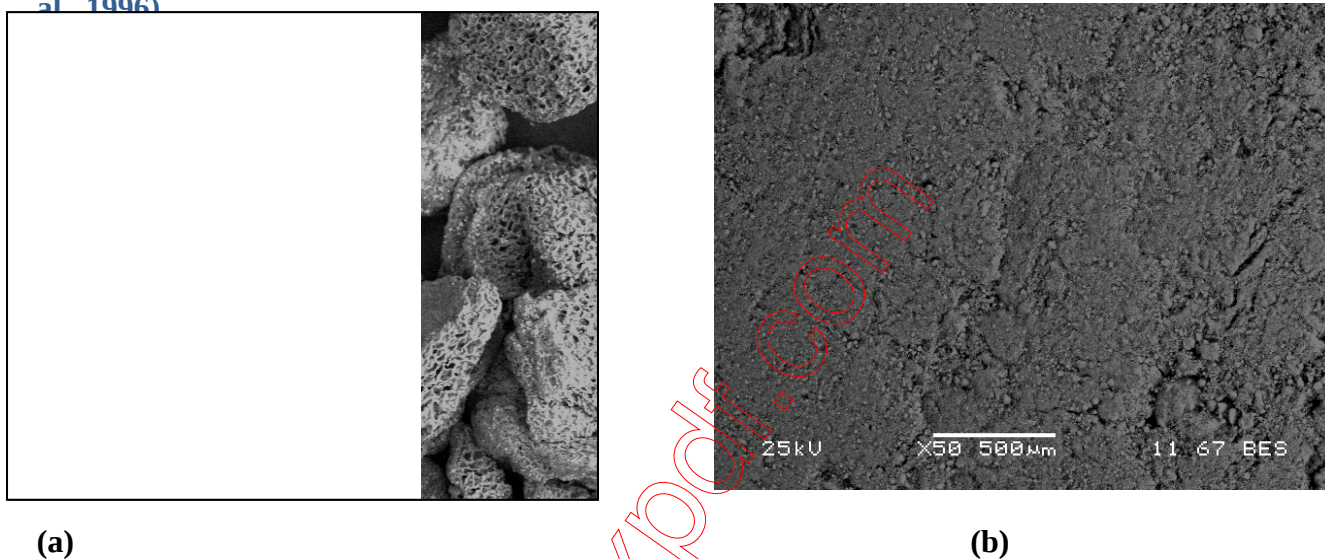
**Figure III.1 : Diffractogramme de  $\text{TiO}_2$**

Le spectre de la **figure III.1** montre qu'il s'agit d'un matériau bien cristallisé. L'étude de ce diffractogramme révèle que le dioxyde de titane est caractérisé par 1 pic, situé à 3,4769 Å est enregistré pour un angle  $2\theta = 25,3^\circ$  caractéristique de l'anatase (Tahiri et al., 1996).

Pour le marc de café le diffractogramme était inexploitable, la DRX est une méthode qui n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux.

### III.3.2. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est une technique d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un matériau. L'examen par MEB révèle que les deux matériaux possèdent une structure hétérogène, la **figure III.2** montre que le marc de café a un aspect spongieux, sa surface est sous forme d'amas à contours irréguliers tandis que le dioxyde de titane apparaît sous forme de cristaux peu poreux, les résultats obtenus relatifs aux  $\text{TiO}_2$  sont confirmés par la littérature (**Tahiri et al., 1996**)

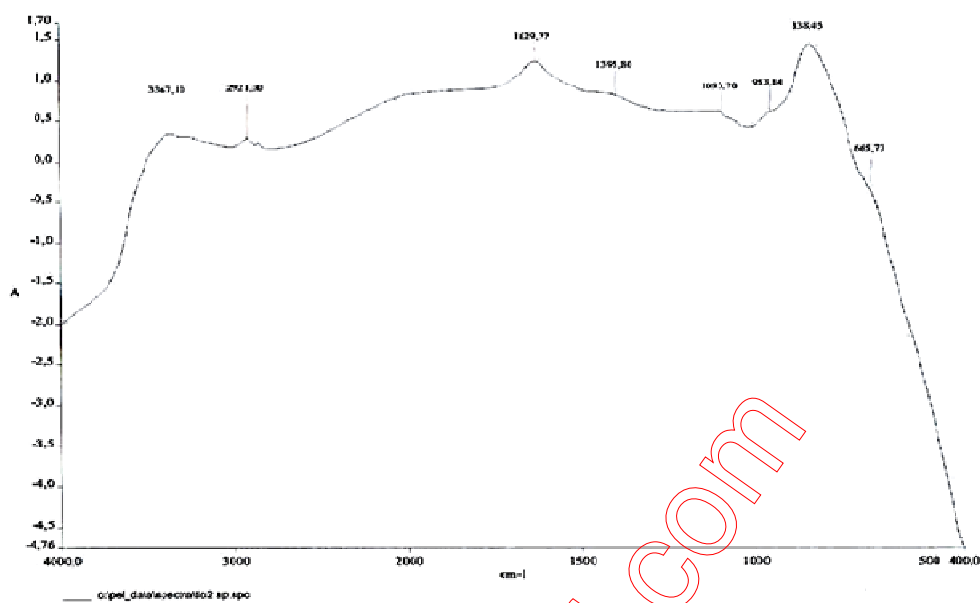


**Figure III.2 :** Visualisation du (a) marc de café (b)  $\text{TiO}_2$

### III.3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

La méthode d'analyse par spectroscopie à infrarouge permet de mettre en évidence les groupements chimiques des adsorbants (**Pavillas et al., 1987**). En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface du dioxyde de titane et du marc de café Les spectres infrarouges obtenus pour le MC et le  $\text{TiO}_2$  sont présentés sur les **figures III.3 a et b**. Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'adsorption qui lui correspond une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre. Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre (SCHIMADZU IPRIR THYS.2) sur une gamme  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres infrarouges obtenus ont mis en évidence les groupements fonctionnels spécifiques de chaque matériau adsorbant qui sont en parfaite conformité avec les résultats donnés par la littérature (**Schwarzenbach et al., 2003**).

a)



b)

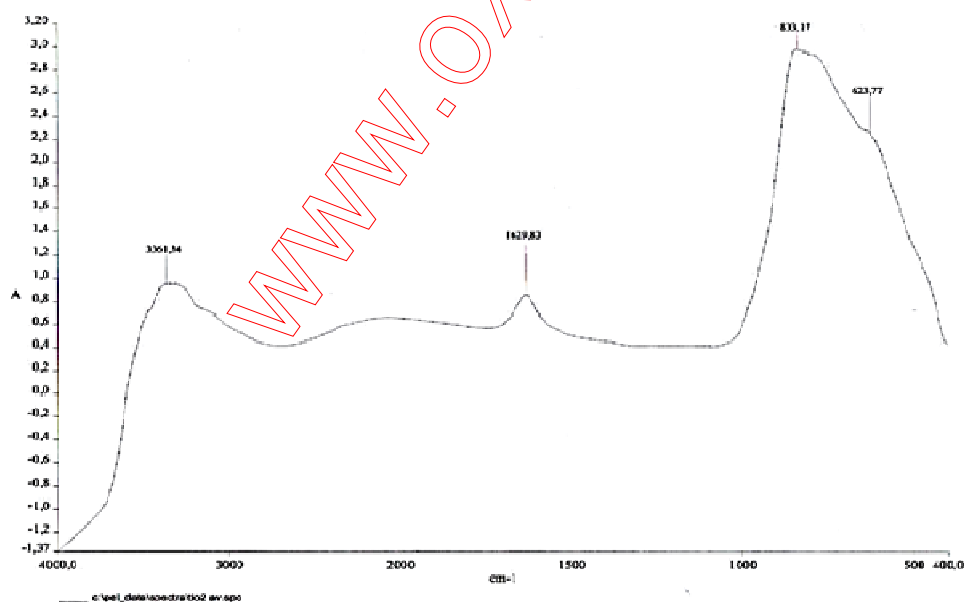


Figure III.3 : Spectre Infrarouge de a) marc de café, b) TiO<sub>2</sub>

**Tableau III.4 : Identification des spectres IR**

| Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> ) | Groupements                                     | Identification probable                             |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 3367.10-3361.34                        | O-H                                             | Fonction carboxylique d'un groupement alkyl ou aryl |
| 2921.00                                | CH <sub>2</sub>                                 | Liaison CH <sub>2</sub>                             |
| 1679.3-1629.83                         | C=O                                             | Liaison C=O                                         |
| 1395.80                                | CH <sub>3</sub>                                 | Alcane                                              |
| 1093.7                                 | C-O-C                                           | Liaison C-O-C                                       |
| 953.84                                 | Groupements fonctionnels phosphatés et sulfurés |                                                     |
| 838.45-833.17                          |                                                 |                                                     |
| 665.73- 623.77                         |                                                 |                                                     |

### III.5. Conclusion

Les résultats de l'étude des propriétés physico-chimiques et structurales des deux adsorbants nous conduisent à établir les remarques suivantes :

- ✓ Les deux adsorbants sont faiblement hygroscopiques
- ✓ L'examen des résultats de la fluorescence X a montré que le marc de café présente des quantités non négligeables en matières minérales.
- ✓ L'analyse spectroscopique infrarouge a permis l'identification des groupements fonctionnels constituant les deux adsorbants qui sont en parfaite conformité avec la composition chimique donnée par la littérature. Les principaux groupements sont les groupements hydroxyle méthyles, carboxyles.
- ✓ L'analyse au microscope électronique a montré que le marc de café présente une structure hétérogène.

## IVA. Introduction

Dans ce chapitre, l'étude de l'adsorption d'un pesticide, le diazinon sur deux matériaux a été réalisée, le chapitre est scindé en quatre parties. La méthodologie adoptée est la suivante :

- ✚ Etude paramétrique
- ✚ Etude de l'équilibre
- ✚ Etude cinétique
- ✚ Etude thermodynamique

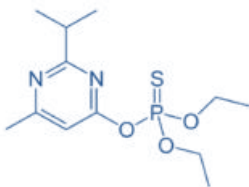
### IVA.1. Matériels et méthodes

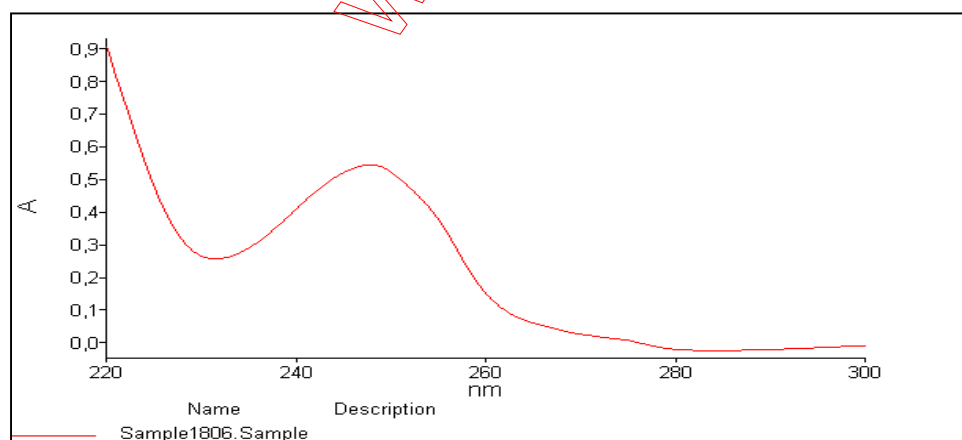
#### IVA.1.1. Présentation du polluant

Le tableau (IV.A.1) donne quelques caractéristiques de ce pesticide. La méthode d'analyse utilisée est le spectrophotomètre UV Visible de marque Lambda 25 de type Perkin Elmer. Le spectre représenté dans la **figure IV.A.1** montre que l'absorption maximale du diazinon est obtenue à  $\lambda_{\max} = 247,98$  nm. La courbe d'étalonnage qui est donnée en **annexe I**.

Le pesticide utilisé dans cette étude est un insecticide organophosphoré « le diazinon » Ses caractéristiques ainsi que ses propriétés physico-chimiques sont présentées sur le **tableau VIA.1**. La demi-vie du diazinon dans le sol varie de 21 à 80 jours, selon le type de sol, sa teneur en eau, l'activité des microorganismes et la concentration du pesticide [FAO/OMS, 1971]. Le diazinon est hydrolysé lentement dans l'eau en isopropyl-2 méthyl-6 hydroxy-4 pyrimidine, une substance moins toxique (FAO/OMS, 1971), la demi-vie du diazinon est de 185 jours dans des eaux neutres à pH 7,4 et de six jours à un pH égal à 10,9 (NASDWH, 1977).

**Tableau IV.A.1 : Fiche technique du diazinon (INERIS,2001)**

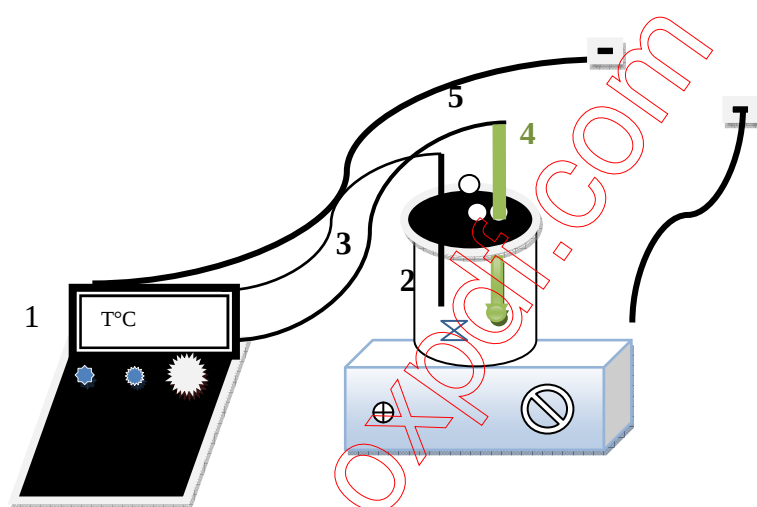
| Diazinon                                            | Nom commercial                                                                                                                                                     |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Formule brute</b>                                | $C_{12}H_{21}O_3N_2PS$                                                                                                                                             |
| <b>Formule chimique</b>                             | Phosphorothionate de O,O-diéthyle et de-(2-isopropyl 6-méthylpyrimidin-4-yle)<br> |
| <b>Propriétés physico-chimiques</b>                 |                                                                                                                                                                    |
| <b>Masse moléculaire</b>                            | 304,35 g/mole                                                                                                                                                      |
| <b>pH</b>                                           | 5,9                                                                                                                                                                |
| <b>Etat physique</b>                                | Liquide huileux                                                                                                                                                    |
| <b>Solubilité à 20 °C</b>                           | 40mg/L                                                                                                                                                             |
| <b>Pression de vapeur</b>                           | $8.10^{-3}$ Pa                                                                                                                                                     |
| <b>Constante d'Henry</b>                            | $1,15.10^{-2}$ Pa m <sup>3</sup> /Mole                                                                                                                             |
| <b>Hydrolyse à pH=7</b>                             | Très stable                                                                                                                                                        |
| <b>Log Kow : Coefficient de partage octanol/eau</b> | 3,81                                                                                                                                                               |



**Figure IVA.1 : Spectre UV-visible du diazinon**

### IVA.1.2. Dispositif expérimental

Dans cette partie, l'étude de l'adsorption du diazinon sur deux types de matériaux a été réalisée. Nous avons procédé à une étude paramétrique pour déterminer les conditions opératoire optimales. Tous les essais ont été réalisés en régime statique suivant un même protocole expérimental (**Figure IVA.2**). Une quantité définie de matériau préalablement séchée, est agitée (agitation magnétique) dans une solution aqueuse de pesticide de concentration donnée pendant un intervalle de temps fixé. Les prélèvements effectués à des temps réguliers sont centrifugés pendant 10mn et filtrés puis analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible. Le pH de la solution a été mesuré à l'aide d'un pH mètre de type (Inolab multilevel I) équipé d'une électrode combinée de marque WTW.



- |                         |              |                          |                          |
|-------------------------|--------------|--------------------------|--------------------------|
| 1- pH mètre             | 2 - Réacteur | 3 - Sonde de température | 4- électrode de verre    |
| 6 -Agitateur magnétique |              | ⊗ - Barreau aimanté      | ○ Orifice de prélèvement |

**Figure VIA.2 : dispositif expérimental**

## IVA.2. Etude paramétrique

### IVA.2.1. Introduction

Nous avons procédé à une étude paramétrique pour déterminer les conditions opératoire optimales. La concentration initiale de la solution est égale à 10 mg/L. L'évolution du rendement d'élimination en fonction du temps de contact est examinée à une température égale à 23°C. L'étude de l'influence des différents paramètres de fonctionnement (vitesse d'agitation, concentration en adsorbant, pH, température....) sur le rendement d'adsorption est réalisée au temps d'équilibre correspondant à chaque système.

Le rendement d'élimination du pesticide est déterminé par la relation suivante :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (\text{IV.A.1})$$

Avec :

$C_0$  : concentration initiale du pesticide (mg/L)

$C_t$  : concentration du pesticide dans la solution à l'instant  $t$  (mg/L).

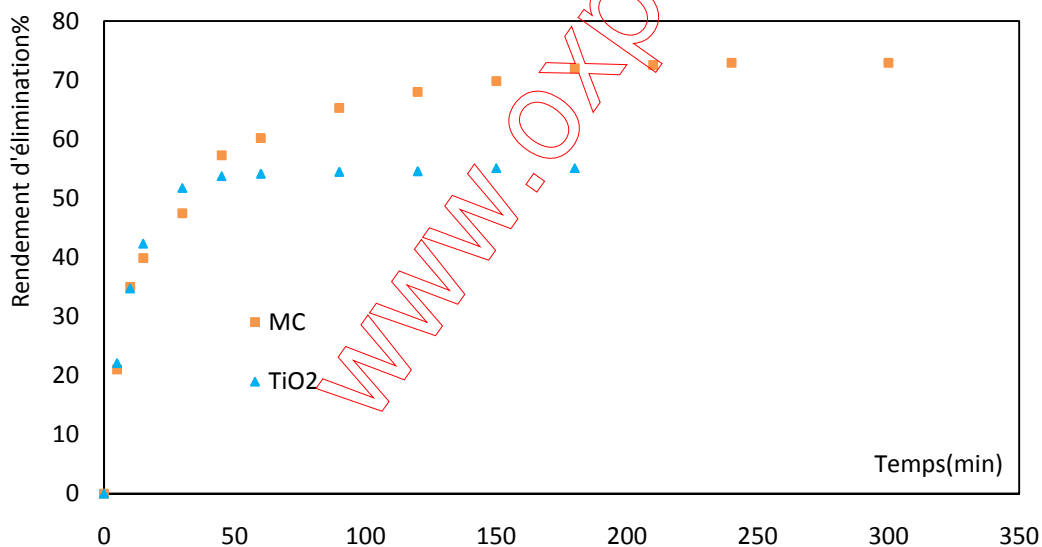
## IVA.2.2. Résultats et interprétations

### IVA.2.2.1. Influence du temps de contact

A chaque essai, une cinétique est réalisée dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre physique de l'opération de fixation du pesticide sur chaque matériau adsorbant considéré.

Les expériences sont réalisées à une vitesse d'agitation de 400tr/min pour le marc de café et de 300 tr/min pour le  $\text{TiO}_2$ , et un pH respectivement égal à 7,5 et à 6,5. Le volume de la solution à traiter est de 1L, les quantités de marc de café et de  $\text{TiO}_2$ , sont fixés respectivement à 1g et 0,2 g.

La **figure IV.A.3**, représentant l'évolution du rendement d'élimination du pesticide par chaque adsorbant en fonction du temps met en évidence deux parties :



**Figure IV.A.3** : cinétique d'adsorption du diazinon sur le marc de café et sur le dioxyde de titane ( $C_0=10\text{mg/L}$  ;  $T=23^\circ\text{C}$ )

- La première partie consiste en une adsorption rapide au bout de 5 à 20 minutes, selon l'adsorbant étudié. Cette phase correspond à un transfert de l'adsorbât de la phase liquide à la surface du matériau. Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de la réaction, peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des

sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps

- La deuxième partie est plus lente entre 20 et 300 min pour le marc de café, 10 à 200 min pour le  $\text{TiO}_2$  traduisant ainsi une adsorption à l'intérieur de l'adsorbant. Cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption. Les rendements d'élimination observés sont de l'ordre de 73% pour le système MC/diazinon et de 55 % pour le  $\text{TiO}_2$ /diazinon.

La première partie montre une adsorption rapide en début du processus avec des rendements d'élimination de 40% pour le marc de café et 42% pour le dioxyde de titane au bout de 20 min. Le temps d'équilibre a été atteint au bout 3heurs pour le dioxyde de titane et de 4 heures pour le marc de café.

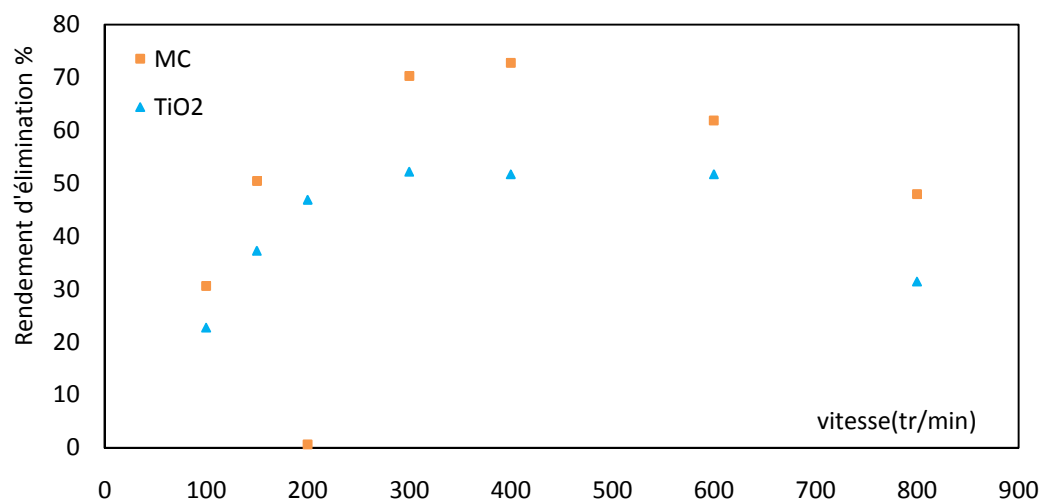
#### IVA.2.2.2. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre essentiel dans le processus d'adsorption solide-liquide. Elle répond aux principaux objectifs suivants:

- la suspension uniforme des particules dans le liquide.
- la réduction de la résistance diffusionnelle autour des particules solides.

L'effet de la vitesse d'agitation du mélange réactionnel sur la cinétique d'adsorption du diazinon par le MC et le  $\text{TiO}_2$  a été étudié dans les conditions opératoires suivantes : Les expériences sont réalisées à une température ambiante de 23°C et un pH égal à 7,5 pour le MC et 6,5 pour le  $\text{TiO}_2$  pour des vitesses d'agitation allant de 200 à 800 tours / min. les masses des adsorbants sont de 1 g pour le MC et de 0,2g pour le  $\text{TiO}_2$ .

La **figure IVA.4** montre une augmentation du pourcentage d'élimination du diazinon pour les deux adsorbants avec l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 400 tr/min pour le marc de café et 300 tr/min pour le dioxyde de titane. Au-delà de ces vitesses nous constatons une diminution des rendements d'élimination du diazinon sur les deux matériaux. Cette diminution peut être attribuée au phénomène de vortex.



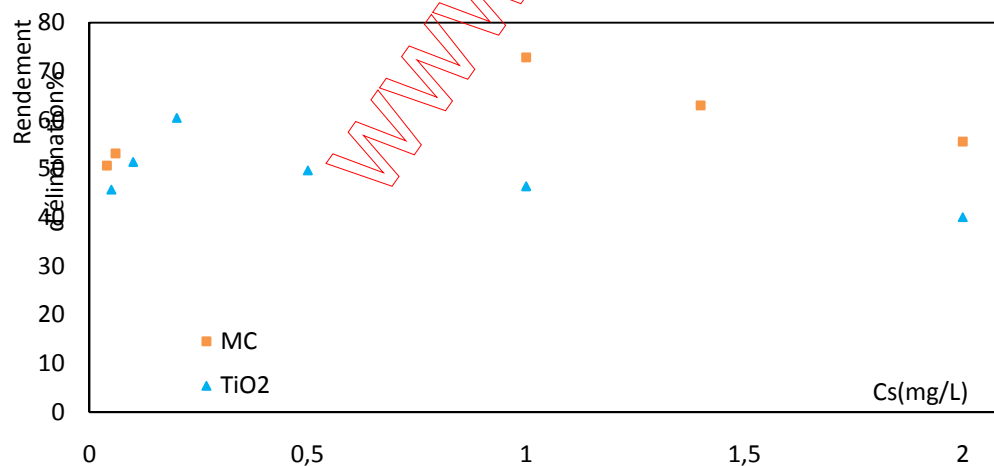
**Figure IVA.4:** influence de l'agitation sur l'adsorption du diazinon sur le marc de café et le dioxyde de titane ( $C_0=10\text{mg/L}$ ;  $T=23^\circ\text{C}$ )

#### IVA.2.2.3. Influence de la concentration de l'adsorbant

L'adsorption a été réalisée en prenant une masse de MC variable de 40mg/L à 4g/L et de 50mg/L à 2g/L de  $\text{TiO}_2$  en maintenant tous les paramètres restants constants.

Le but de cette étude est de déterminer la quantité d'adsorbant nécessaire pour éliminer au maximum le polluant introduit initialement dans le réacteur.

La représentation du rendement d'élimination du diazinon en fonction de la concentration en adsorbant sur la **figure IVA.5** montre que la quantité de diazinon adsorbée à l'équilibre augmente dans le même sens que la quantité de l'adsorbant introduite dans le réacteur.



**Figure IVA.5:** influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du diazinon ( $C_0=10\text{mg/L}$ ;  $T=23^\circ\text{C}$ )

Ce comportement résulte du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée soit grande, ce qui

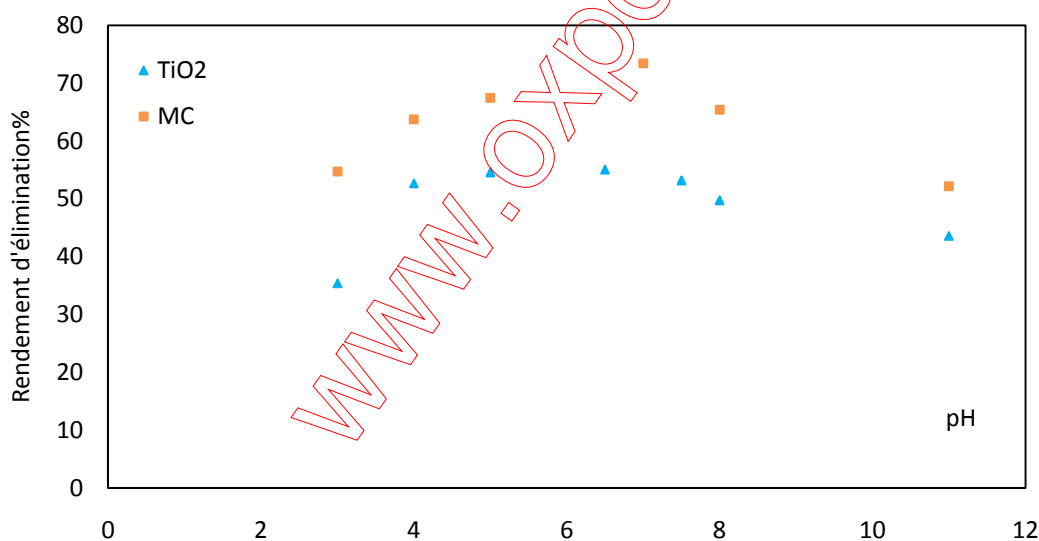
favorise l'adsorption du diazinon. Néanmoins, nous notons une diminution du pourcentage d'adsorption du diazinon à partir de 1g/L pour le marc de café et 0,2g/L pour le dioxyde de titane.

#### IVA.2.2.4. Influence du pH sur l'adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude de l'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable.

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption du diazinon pour chaque adsorbant. La concentration initiale de l'adsorbât égale à 10 mg/L pour le MC et le  $\text{TiO}_2$ , la concentration est respectivement de 1 et 0,2g/L.

Les résultats obtenus sont illustrés par la **figure IVA.6** qui révèle un accroissement des rendements d'élimination du diazinon sur les deux adsorbants avec l'augmentation du pH jusqu'à 6,5 pour le dioxyde de titane et 7,5 pour le marc de café, c'est-à-dire aux  $\text{pH}=\text{pH}_{\text{pzc}}$  de chaque adsorbant (**Mishra et al., 2003**)



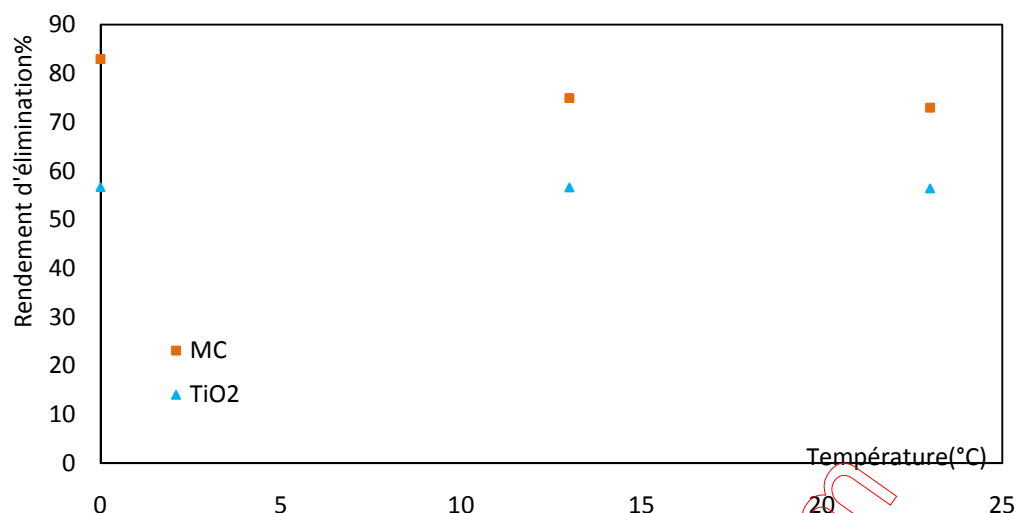
**Figure IVA.6:** influence du pH sur l'adsorption du diazinon sur le marc de café et sur le dioxyde de titane ( $C_0=10\text{mg/L}$  ;  $T=23^\circ\text{C}$ )

#### IVA.2.2.5. Influence de la température

Les expériences ont été réalisées pour des températures allant de  $0,8^\circ\text{C}$  à  $23^\circ\text{C}$  en maintenant les autres paramètres constants.

La **figure IVA.7** montre que la température influe peu sur l'adsorption du diazinon sur le dioxyde de titane. Alors que la diminution de la température favorise la rétention du

diazinon sur le marc de café. Cette différence est due à la nature des interactions existant entre le pesticide et les particules des adsorbants.



**Figure IVA.7:** influence de la température sur l'adsorption du diazinon sur le marc de café et le dioxyde de titane ( $C_0=10\text{mg/L}$ )

En effet, il est reconnu que, la diminution du rendement d'élimination du diazinon avec l'augmentation de la température est principalement due à l'affaiblissement des forces d'adsorption entre les sites actifs et les molécules du diazinon.

Le meilleur rendement d'élimination a été obtenu avec la température de 0,8°C, il est de 83% pour le MC et de 58,09 % pour le TiO<sub>2</sub>.

### IVA.3. Conclusion

La rétention du diazinon en régime statique sur deux adsorbants (une substance organique : le marc de café et une substance minérale : le dioxyde de titane) a été réalisée. L'influence des différents paramètres ont permis de déterminer les conditions optimales de fonctionnement.

L'étude montre que le diazinon peut être adsorbé par le marc de café et le dioxyde de titane.

- ✓ La cinétique d'adsorption est rapide pour les deux matériaux.
- ✓ La vitesse d'agitation influe sur le rendement d'élimination. L'adsorption est maximale à 400tr/min pour le marc de café et de 300 tr/min pour le dioxyde de titane.

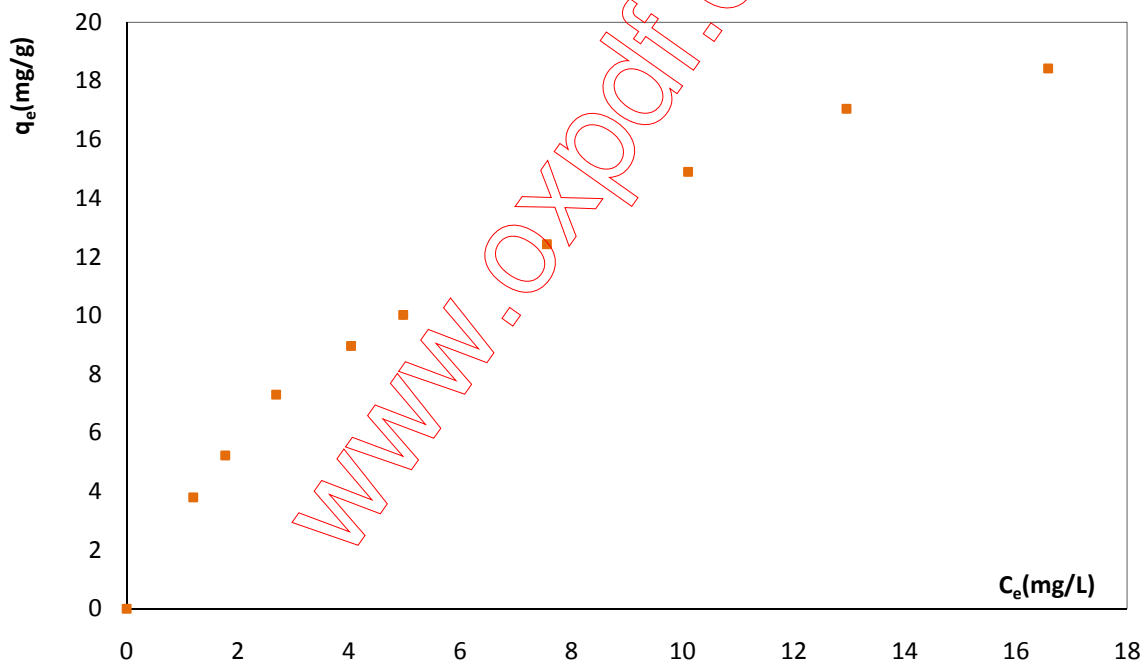
Les meilleurs rendements d'élimination ont été obtenus aux pH du milieu et à basses températures.

#### IVA.4. Etude de l'équilibre d'adsorption

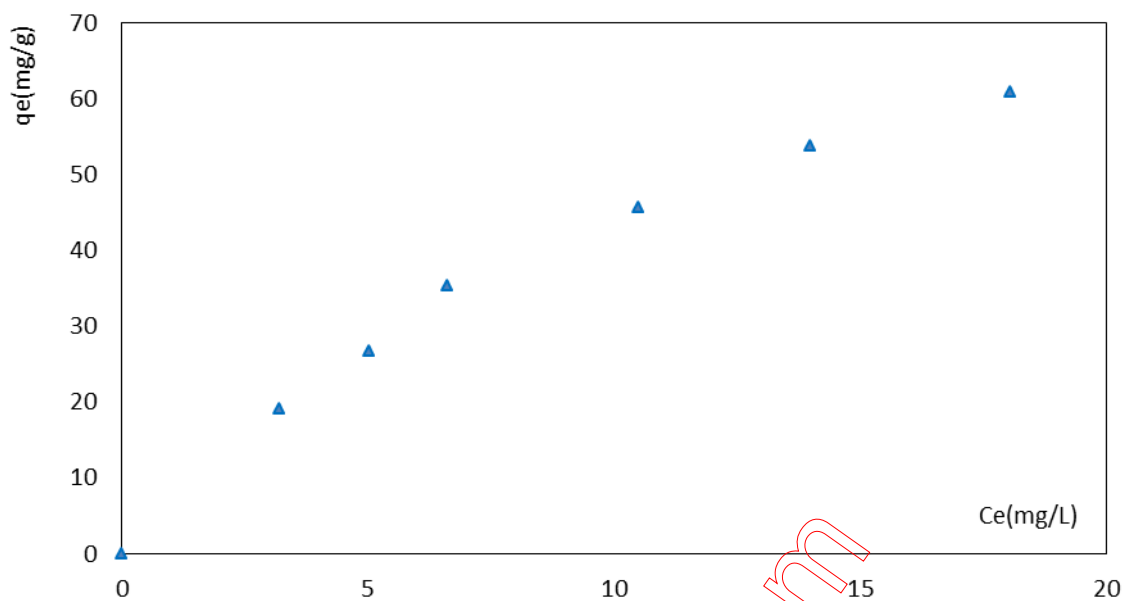
L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant  $q_e$  (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution  $C_e$  (exprimée en mg/L).

La courbe de l'isotherme d'adsorption du système diazinon- marc de café (**Figure IVA.8**) montre que la quantité adsorbée croît quand la concentration initiale en pesticide augmente et l'isotherme est de type L.

L'isotherme d'adsorption du diazinon sur le dioxyde de titane montre une augmentation de la capacité de rétention aux faibles concentrations alors qu'un palier de saturation apparaît lorsque les concentrations augmentent, ce qui se traduit par une isotherme de type L (**Figure IVA.9**).



**Figure IVA.8 :** Isothermes d'adsorption du système : diazinon- marc de café (pH = 7,5 ; T=23°C;  $C_s=1$ g/L)



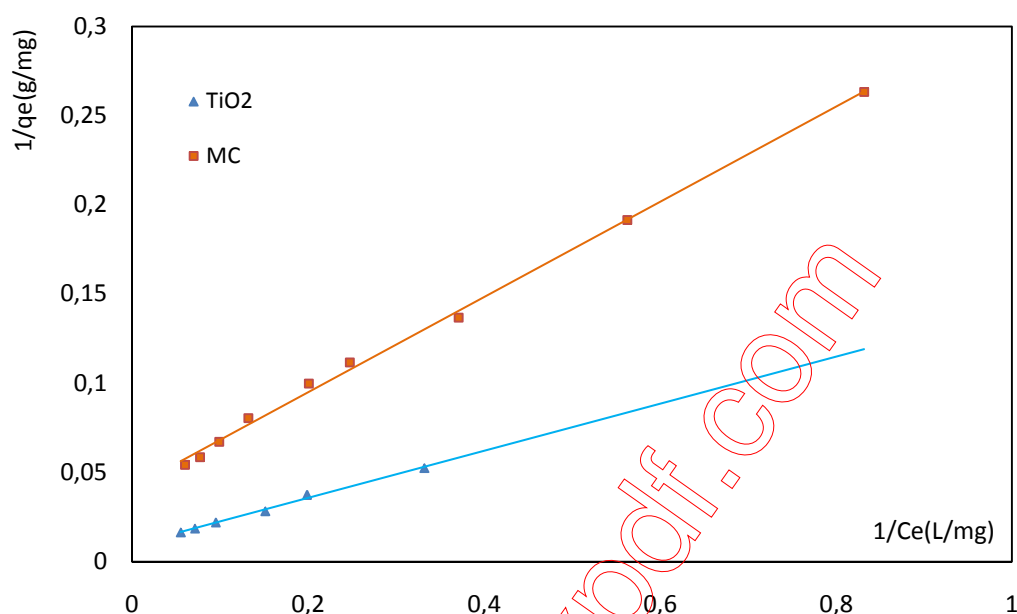
**Figure IVA.9** : Isothermes d'adsorption du système : (a) diazinon- dioxyde de titane (pH = 6,5 ; T=23°C ;  $C_s=0,2\text{g/L}$ )

Pour décrire l'isotherme d'adsorption du diazinon en solution aqueuse sur le marc de café et ou sur le dioxyde de titane, nous avons tracé les transformées linéaires des équations de Langmuir I; Langmuir II et Freundlich (**Figures IVA.10, IVA.11 et IVA.12**) citées au **chapitre-IIA**.

Les paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour chaque système étudié sont regroupés dans le **tableau IVA.2**. Pour chaque système étudié, les constantes de Langmuir ( $K_L$  et  $q_m$ ) et celles de Freundlich ( $K_F$  et  $n$ ) ont été évaluées. Les valeurs élevées des coefficients de régression pour les deux modèles signifient que ces derniers décrivent adéquatement l'adsorption du diazinon sur le marc de café ou sur le  $\text{TiO}_2$ . La détermination des constantes des modèles d'adsorption permet de connaître les propriétés de la surface de l'adsorption. Ainsi l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat est représentée par la constante ( $K_L$ ) de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption.

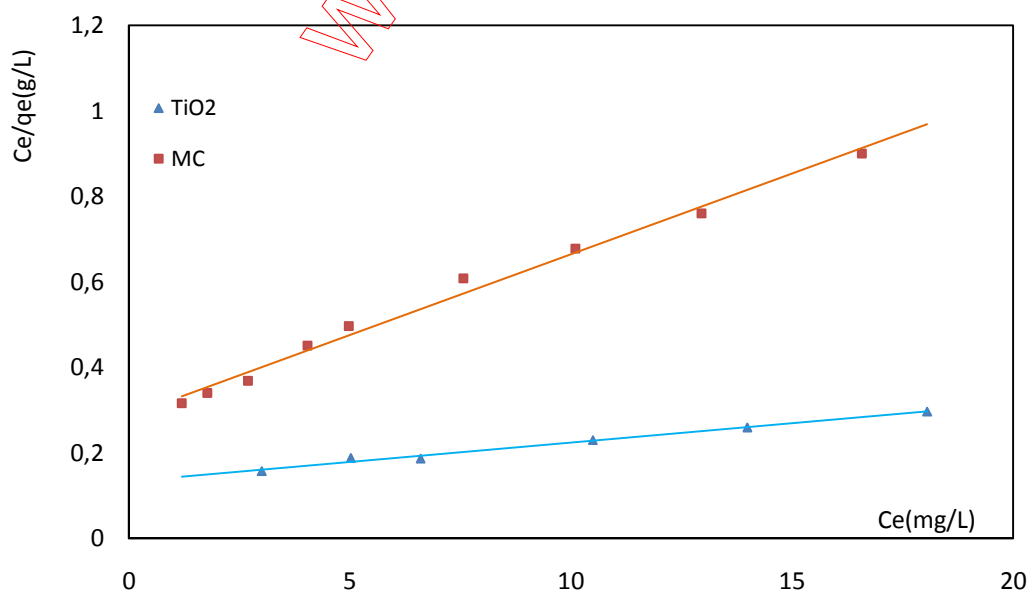
La valeur de la constante de Freundlich ( $n$ ) ou facteur d'hétérogénéité doit être supérieure à 1 pour une adsorption favorable (**Treyball, 1980**) ; (**Vasanth et al., 2005**).

Les équations de Langmuir (II) et Langmuir (I) modélisent correctement les isothermes d'adsorption du diazinon en solution. Les coefficients de corrélation sont de l'ordre de 0,9977 et 0,9900 respectivement pour le marc de café et le dioxyde de titane.

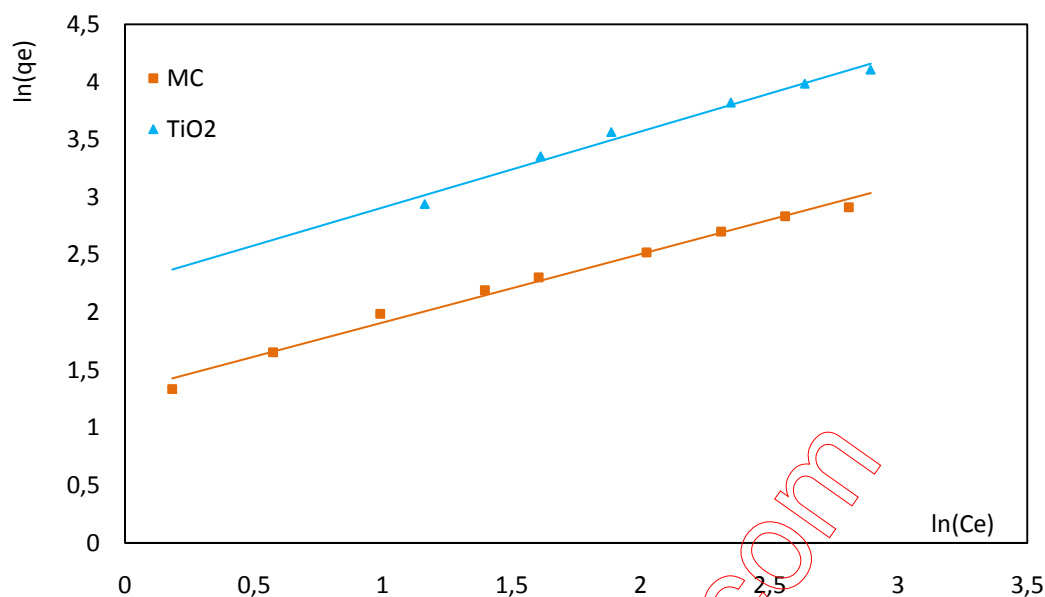


**Figure IVA.10:** Isotherme de Langmuir (II) : pour les systèmes diazinon - marc de café et diazinon-dioxyde de titane à 23°C

Les facteurs de corrélation obtenus avec la transformée linéaire de Freundlich sont de l'ordre de 0,9871 et 0,9897.avec  $n$  paramètre d'intensité supérieur à 1 traduisant ainsi une adsorption favorable.



**FigureIVA.11** : Isotherme de Langmuir(I) : pour les systèmes diazinon-marc de café et diazinon - dioxyde de titane



**Figure IVA.12**: Isotherme de Freundlich : adsorption du diazinon sur le marc de café (pH=7,5 et  $C_s=1\text{g/L}$ ) et sur le dioxyde de titane (pH=6,5 et  $C_s=0,2\text{g/L}$ ) ;  $T=23^\circ\text{C}$

**Tableau IVA.2 : Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich**

| Tableau IV.11.2 : Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich |        |                                           |
|-----------------------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------------|
| Marc de café ( $C_s=1\text{g/L}$ )                                    |        | Dioxyde de titane ( $C_s=0,2\text{g/L}$ ) |
| Langmuir(II)                                                          |        |                                           |
| $K_L$ (l /mg)                                                         | 0,156  | 0,0704                                    |
| $q_m$ (mg/g)                                                          | 24,04  | 107,53                                    |
| $r^2$                                                                 | 0,9977 | 0,9946                                    |
| Langmuir (I)                                                          |        |                                           |
| $K_L$ (l /mg)                                                         | 0,132  | 0,063                                     |
| $q_m$ (mg/g)                                                          | 26,46  | 114,94                                    |
| $r^2$                                                                 | 0,9902 | 0,9899                                    |
| Freundlich                                                            |        |                                           |
| $K_F$ ( $\text{mg}^{1/n} \cdot \text{l}^{1/n}/\text{g}$ )             | 3,78   | 9,13                                      |
| $n$                                                                   | 1,69   | 1,47                                      |
| $r^2$                                                                 | 0,9897 | 0,9871                                    |

## IVA.5. Conclusion

Les isothermes d'équilibre de l'adsorption du diazinon sur le marc de café et sur le dioxyde de titane ont été étudiées à température ambiante et à pH libre. Les meilleures capacités d'adsorption ont été notées avec le système- diazinon-TiO<sub>2</sub>, la capacité ultime d'adsorption  $q_m=114,94$  mg/L pour une concentration en TiO<sub>2</sub> de l'ordre de 0,2g/L.

Les résultats ont montré que les modèles de Langmuir et de Freundlich décrivent parfaitement l'adsorption du diazinon par les deux matériaux.

## IVA.6. Etude cinétique

### IVA.6.1. Introduction

La cinétique de sorption est contrôlée par plusieurs étapes impliquant des phénomènes de diffusion. Quatre étapes peuvent être énumérées (Ruthven, 1984).

1. transfert du pesticide de la phase liquide vers le film liquide entourant la surface de la particule adsorbante (convection),
2. diffusion du pesticide au travers de la couche limite à la surface du grain (diffusion externe),
3. transfert du pesticide de la surface aux sites actifs (diffusion intraparticulaire),
4. fixation des molécules de pesticides aux sites actifs par des phénomènes de complexation, d'adsorption, d'échange d'ions et de précipitation intraparticulaire.

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires citées dans le chapitre de l'étude paramétrique. La capacité de fixation a été déterminée en fonction du temps, en faisant varier la température, la concentration initiale en pesticide, le pH et la concentration en adsorbant. La constante de vitesse d'adsorption et le coefficient de diffusion intraparticulaire sont déduits à partir de modèles simples (modèle à une résistance)

### IVA.6.2. Modèle de Pseudo second ordre

Afin de déterminer la vitesse de la réaction, nous avons testé l'ordre 1 et l'ordre 2. Pour l'ordre 1, les résultats ne sont pas présentés dans cette étude car le tracé a donné des profils non linéaires. Par contre, la loi cinétique d'ordre 2 peut simuler l'évolution temporelle de la quantité fixée de pesticide dans l'adsorbant.

Nous avons appliqué à chacun des systèmes choisis le modèle de cinétique de pseudo second ordre donné par les équations **IIA. 7** et **IIA. 8** ci-dessous :

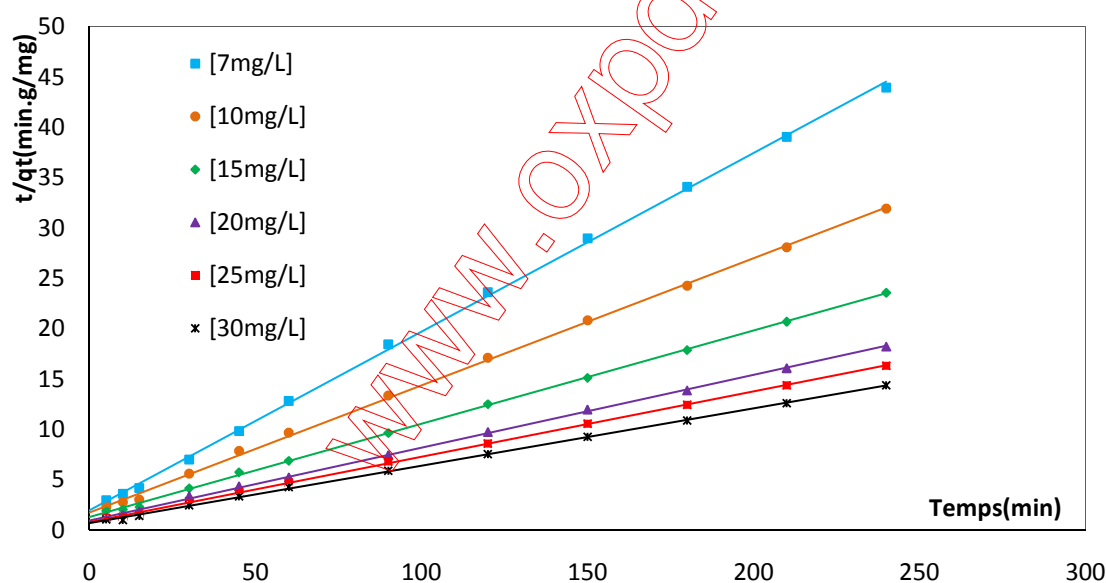
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

$$h = K_2 q_e^2$$

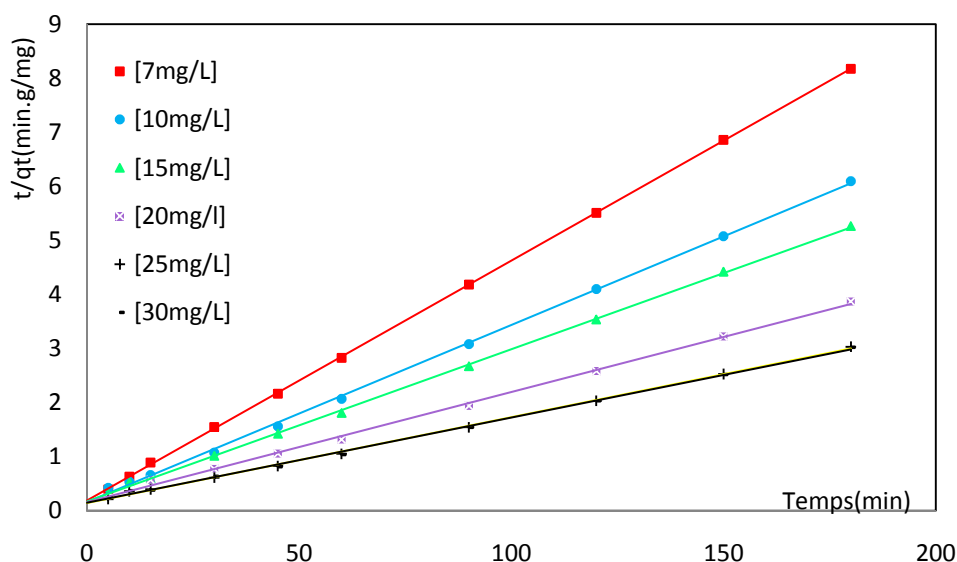
La constante de vitesse d'adsorption du pesticide est déterminée graphiquement en portant  $t/q_t$  en fonction du temps, nous avons obtenu des profils linéaires dont la pente correspond à la capacité de fixation à l'équilibre ( $q_e$ ) et l'ordonnée à l'origine à la vitesse initiale d'adsorption ( $h=K_2q_e^2$ ). Les résultats obtenus sont donnés dans les **tableaux (IVA.3 à IVA.5)** et illustrés par les **figures (IVA.13 à IVA.18)**

#### IVA.6.2.1. Effet de la concentration initiale

L'étude de l'effet de la concentration initiale en diazinon a montré que pour des concentrations allant de 7 à 30 mg/L en diazinon, les valeurs de la capacité de rétention  $q_e$  pour la réaction d'ordre 2 varient de 5,64 à 17,54 mg/g pour le système diazinon-marc de café alors que pour système diazinon-dioxyde de titane, les valeurs varient de 22,52 à 63,69 mg/g.



**Figure IVA.13:** influence de la concentration initiale sur l'application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du diazinon sur le marc de café (pH=7,5 ; T=23°C et  $C_s=1g/L$ )



**Figure IVA.14** : influence de la concentration initiale sur l'application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du diazinon sur le dioxyde de titane (pH=6,5 ; T=23°C et  $C_s=0,2\text{g/L}$ )

Les résultats obtenus dans le **tableau IVA.3** montrent un accroissement de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale du diazinon pour les deux systèmes étudiés.

**Tableau IVA.3** : Résultats d'application du modèle de pseudo-second ordre au système (a) diazinon / marc de café ; (b) au système diazinon/TiO<sub>2</sub>.

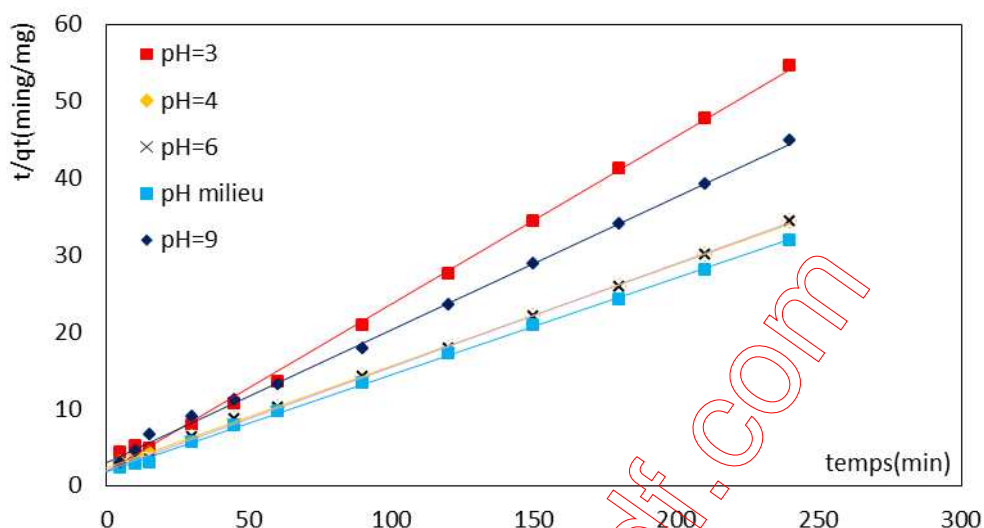
| Modèle du pseudo second ordre                 |                      |        |       |                        |
|-----------------------------------------------|----------------------|--------|-------|------------------------|
| (a) Marc de café ( $C_s=1\text{g/L}$ )        |                      |        |       |                        |
| $C_0\text{(mg/L)}$                            | $h\text{(mg/g.min)}$ | $r^2$  | $q_e$ | $K_2\text{(g/mg.min)}$ |
| 7                                             | 0,505                | 0,9994 | 5,64  | 0,01589                |
| 10                                            | 0,56                 | 0,9992 | 7,93  | 0,009                  |
| 15                                            | 0,77                 | 0,9995 | 10,78 | 0,0066                 |
| 20                                            | 1,04                 | 0,9994 | 13,85 | 0,0054                 |
| 25                                            | 1,24                 | 0,9996 | 15,43 | 0,0052                 |
| 30                                            | 1,46                 | 0,9994 | 17,54 | 0,00475                |
| (b) Dioxyde de titane ( $C_s=0,2\text{g/L}$ ) |                      |        |       |                        |
| $C_0\text{(mg/L)}$                            | $h\text{(mg/g.min)}$ | $r^2$  | $q_e$ | $K_2\text{(g/mg.min)}$ |
| 7                                             | 5,26                 | 0,9999 | 22,52 | 0,01                   |
| 10                                            | 6,28                 | 0,9993 | 30,49 | 0,0069                 |
| 15                                            | 5,75                 | 0,9996 | 35,59 | 0,0046                 |
| 20                                            | 6,36                 | 0,9983 | 49,26 | 0,0026                 |
| 25                                            | 7,11                 | 0,999  | 62,89 | 0,018                  |
| 30                                            | 6,42                 | 0,999  | 63,69 | 0,0016                 |

Il est à noter, cependant que la vitesse initiale (**h**) est plus importante pour le système diazinon- dioxyde de titane 5,26 - 6,42 mg/g.min. Elle est de 6 à 10 fois plus élevée que celle du

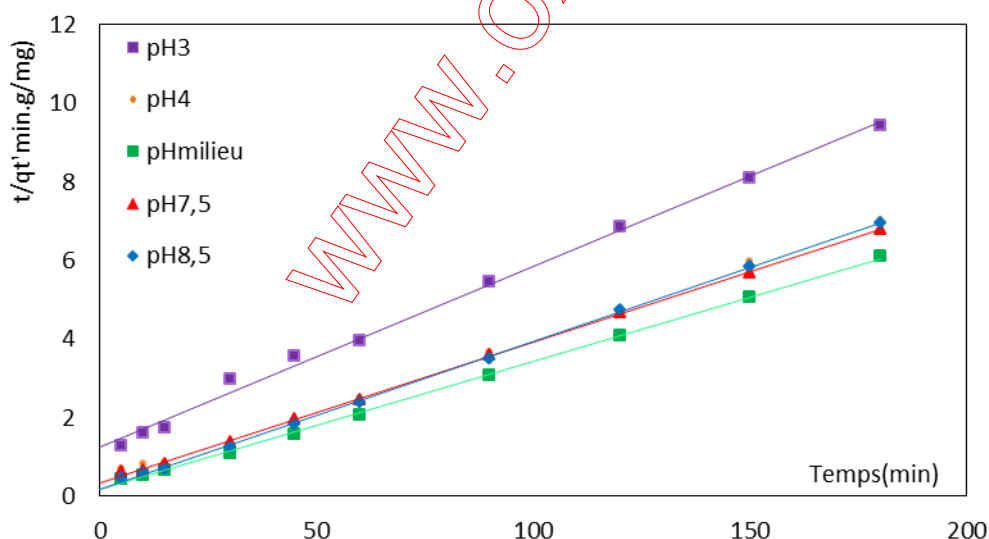
système diazinon-marc de café. Ce phénomène est probablement dû à la différence de structure des adsorbants utilisés.

#### IVA.6.2.2. Effet du pH

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption du diazinon sur chacun des matériaux.



**Figure IVA.15 :** Effet du pH sur application du modèle du Pseudo- second ordre à l'adsorption du diazinon sur le marc de café ( $C_0=10\text{mg/L}$  ;  $T=23^\circ\text{C}$  et  $C_s=1\text{g/L}$ )



**Figure IVA.16:** Effet du pH sur l'application du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption du diazinon sur le dioxyde de titane ( $C_0=10\text{mg/L}$  ;  $T=23^\circ\text{C}$  et  $C_s=0,2\text{g/L}$ )

Les valeurs de la capacité de fixation du diazinon sur le marc de café et sur le dioxyde de titane sont données dans le **tableau IVA.4**, elles varient de 4,59 à 7,93 mg/g pour le

système diazinon- marc de café et de 22,94 à 30,49 mg/g pour le système diazinon- dioxyde de titane.

**Tableau IVA.4: Effet du pH sur la réaction du pseudo 2<sup>nd</sup> ordre**

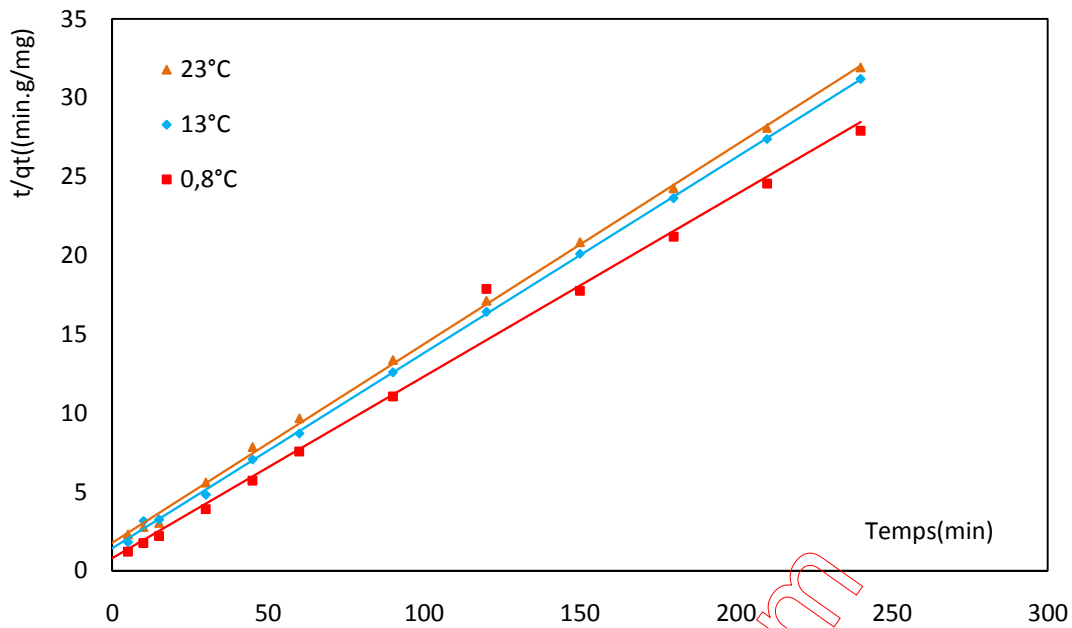
| Modèle du pseudo second ordre         |        |        |        |        |        |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Marc de café $C_s=1\text{g/L}$        |        |        |        |        |        |
| pH                                    | 3      | 4      | 6,5    | 7,5    | 9      |
| $K_2(\text{g/mg.min})$                | 0,0276 | 0,0074 | 0,009  | 0,009  | 0,0098 |
| $q_e(\text{mg/g})$                    | 4,59   | 7,58   | 7,46   | 7,93   | 5,79   |
| $h (\text{mg/g.min})$                 | 0,58   | 0,43   | 0,506  | 0,572  | 0,33   |
| $r^2$                                 | 0,9979 | 0,9996 | 0,9992 | 0,9992 | 0,9984 |
| Dioxyde de titane $C_s=0,2\text{g/L}$ |        |        |        |        |        |
| $K_2(\text{g/mg.min})$                | 0,0012 | 0,0061 | 0,0069 | 0,0041 | 0,0132 |
| $q_e (\text{mg/g})$                   | 22,94  | 26,38  | 30,49  | 27,70  | 26,25  |
| $h (\text{mg/g.min})$                 | 0,61   | 4,24   | 6,28   | 3,15   | 9,11   |
| $r^2$                                 | 0,9963 | 0,9984 | 0,9993 | 0,9995 | 0,9999 |

Nous constatons également qu'à partir de pH égal à 4, les valeurs des capacités de fixation varient peu.

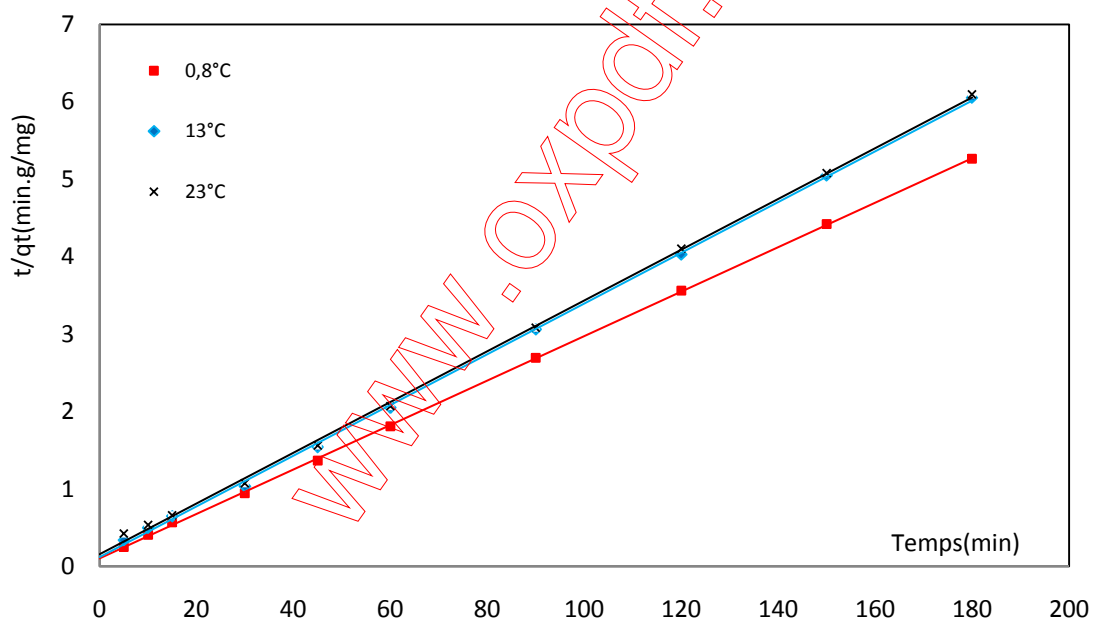
#### IVA.6.3.3. Effet de la température

Le calcul des valeurs des capacités de fixation présentées dans le **tableau IVA.5** révèle que ces dernières augmentent dans le sens inverse de la température de 23°C à 0,8°C.

Les **figures (IVA.17et IVA.18)** représentant l'évolution des quantités adsorbées en fonction du temps montrent une meilleure rétention du diazinon sur le dioxyde de titane aux environs de 0,8°C. Pour le système diazinon–marc de café, la capacité de fixation augmente légèrement quand la température varie de 23 à 0,8°C.



**Figure IVA.17:** Influence de la température sur l'application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du diazinon sur le marc de café à pH=7,5 ; T=23°C et  $C_s=1\text{g/L}$ )



**Figure IVA.18:** Influence de la température sur l'application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du diazinon sur le dioxyde de titane à pH=6,5 ; T=23°C et  $C_s=0,2\text{g/L}$ )

**Tableau IVA.5 : Effet de la température sur la réaction du pseudo 2<sup>nd</sup> ordre**

| Modèle du pseudo second ordre |                                     |        |        |                                            |        |        |
|-------------------------------|-------------------------------------|--------|--------|--------------------------------------------|--------|--------|
| T °C                          | Marc de café (C <sub>s</sub> =1g/L) |        |        | Dioxyde de titane (C <sub>s</sub> =0,2g/L) |        |        |
|                               | 0,8                                 | 13     | 23     | 0,8                                        | 13     | 23     |
| K <sub>2</sub> (g/mg.min)     | 0,0166                              | 0,01   | 0,009  | 0,0101                                     | 0,0088 | 0,0069 |
| q <sub>e</sub> (mg/g)         | 8,67                                | 8,07   | 7,93   | 35,21                                      | 30,58  | 30,49  |
| h(mg/g.min)                   | 1,25                                | 0,705  | 0,57   | 12,58                                      | 8,20   | 6,28   |
| r <sup>2</sup>                | 0,9884                              | 0,9996 | 0,9992 | 0,9991                                     | 0,9995 | 0,9993 |

Les valeurs des coefficients de corrélation obtenus montrent que l'ordre de la réaction n'est pas affecté par la variation de la température (0,9884-0,9996). Les capacités de fixation sont peu affectées par la variation de la température du milieu, les valeurs sont comprises entre 7,93 à 8,67 mg/g pour le système diazinon /marc de café, elles varient de 30,49 à 35,21 mg/g pour le système diazinon /dioxyde de titane. De même, il a été constaté que les valeurs de la constante cinétique, K<sub>2</sub> et des vitesses initiales, h de la réaction augmentent dans le sens inverse de la température.

#### IVA.7. Etude de la diffusion intragranulaire

La diffusion intraparticulaire est décrite par les équations IIA.9 et IIA.10 ci-dessous:

$$q_t = K_i \cdot t^{\frac{1}{2}} + C$$

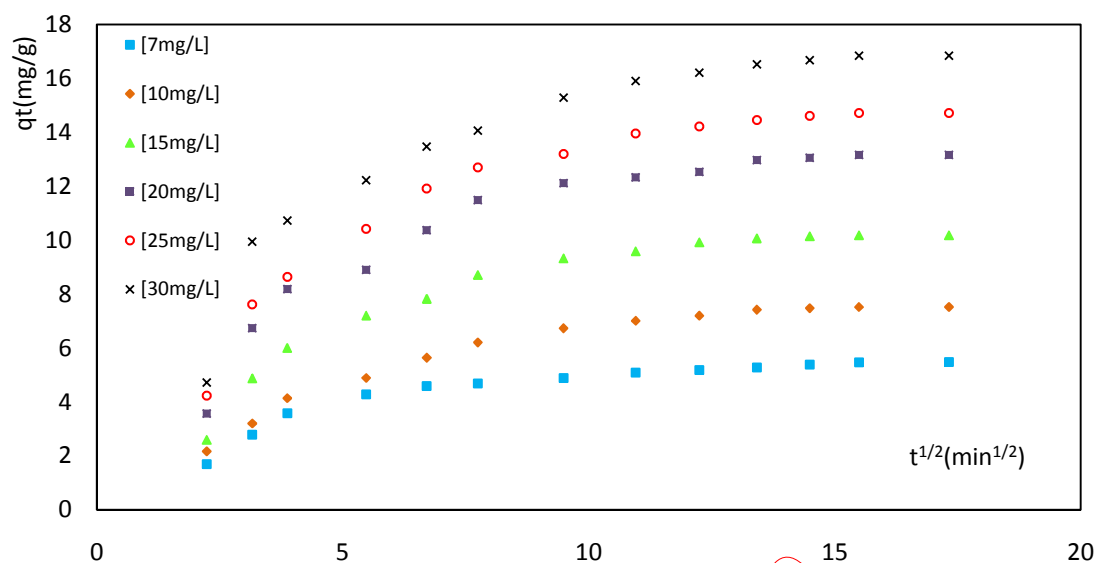
$$\ln\left(\frac{1}{1-F_t^2}\right) = \frac{\pi^2 D_i t}{r_a^2}$$

Ces équations nous permettent de calculer la constante de vitesse de diffusion (K<sub>i</sub>) et le coefficient de diffusion (D<sub>i</sub>). Les travaux antérieurs ont montré que le tracé de q<sub>t</sub> en fonction de la racine carrée du temps présente une multi linéarité (Walker et al., 2003). Il est connu que deux mécanismes de diffusion intraparticulaire sont impliqués dans la vitesse d'adsorption :

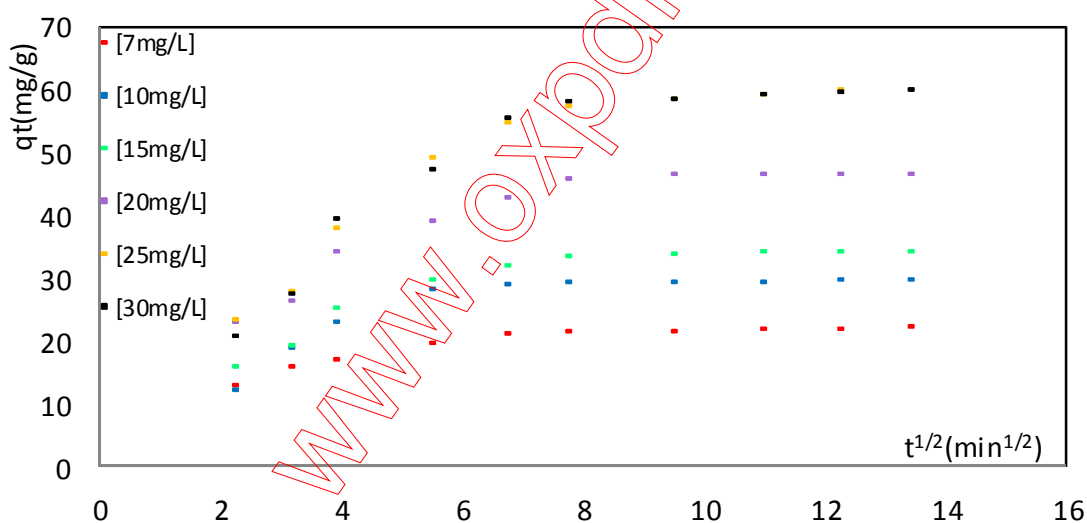
- (a) diffusion sur la surface des pores, connue comme étant la diffusion surfacique,
- (b) diffusion à travers les pores, connue comme étant la diffusion poreuse.

##### IVA.7.1. Effet de la concentration initiale

Dans cette présente étude, l'évolution de la capacité de fixation du diazinon sur le marc café et sur le dioxyde de titane en fonction de la racine carrée du temps pour différentes concentrations initiales a été présentée par les figures (IVA.19 et IVA.20).



**Figure IVA.19:** Application du modèle de diffusion intra particulaire jusqu'à l'équilibre pour l'adsorption du diazinon sur le marc de café (pH=7,5 ; T=23°C et  $C_s=1g/L$ )

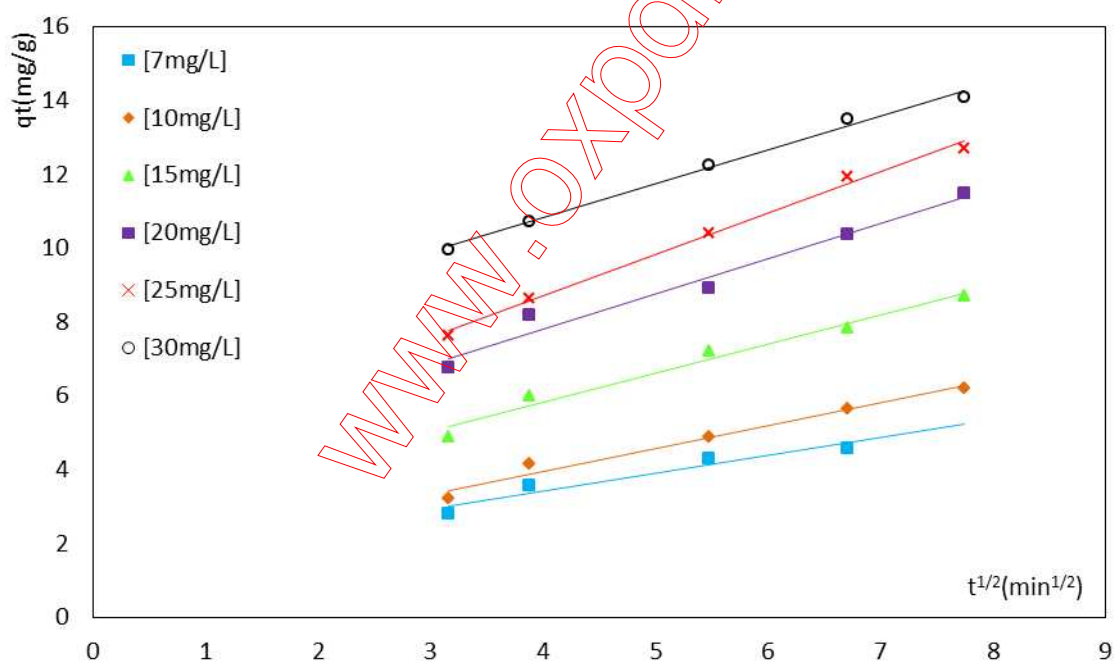


**Figure IVA.20 :** Application du modèle de diffusion intraparticulaire jusqu'à l'équilibre pour l'adsorption du diazinon sur le dioxyde de titane (pH=6,5 ; T=23°C et  $C_s=0,2g/L$ )

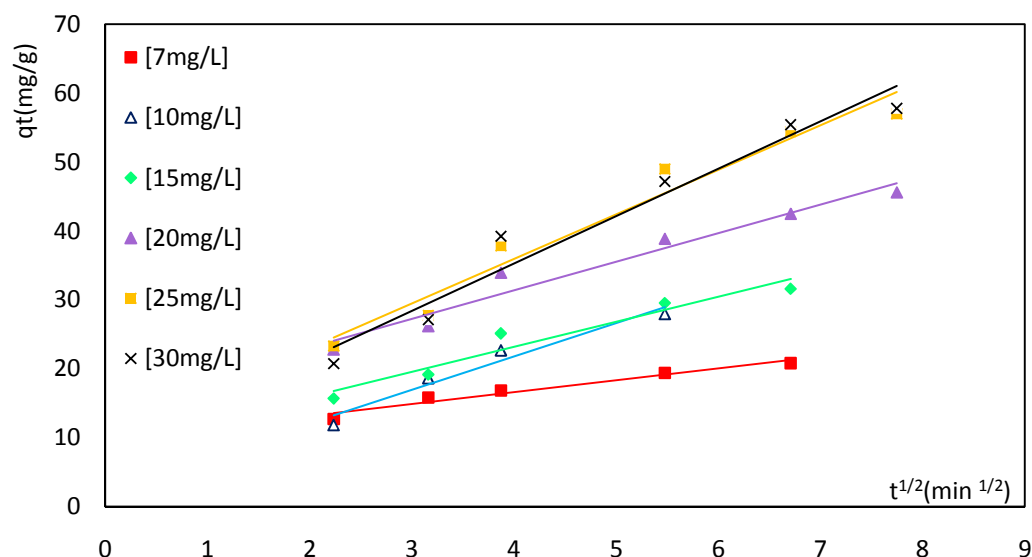
Pour tous les systèmes étudiés, nous observons deux phases distinctes. La première est attribuée à la diffusion dans les macropores ou les mésopores, la deuxième partie, en absence de micropores (ou en très faible quantité) le système tend vers l'équilibre. Ceci est évident

étant donné que la surface spécifique des deux adsorbants est faible (marc de café) à peu élevée (dioxyde de titane) comparativement à celle d'un charbon actif.

En effet, selon (Lorenc-Grabowska ; Gylewicz, 2006) et (Attia et al.,2008), l'adsorption des composés de grandes tailles ou des composés organiques naturels nécessite des adsorbants ayant une large contribution mésopore par rapport au volume poreux. Les valeurs des constantes de vitesse de diffusion ( $K_i$ ) ainsi que les coefficients de corrélation sont calculés par la linéarisation de l'équation IIA.9. Les tracés de ces profils linéaires ne passent pas par l'origine pour les deux adsorbants (Figures IVA.21 et IVA.22). Ceci montre la double nature du phénomène d'adsorption. On s'accorde généralement à penser que l'ordonnée à l'origine est due à la présence d'une résistance de transfert de matière externe (walker et al., 2003). Il conviendra de déterminer pour chaque système à traiter, les constantes de vitesse de diffusion et les coefficients de diffusion intraparticulaire afin de déterminer l'étape prédominante du procédé. L'étude a été réalisée pour les différents paramètres de fonctionnement étudiés précédemment (pH initial de la solution, concentration en adsorbant...).



**Figure IVA.21:** Application du modèle de diffusion intraparticulaire (profil linéaire) pour l'adsorption du diazinon sur le marc de café à pH=7,5 ; T=23°C et  $C_s=1g/L$



**Figure IVA.22 :** Application du modèle de diffusion intraparticulaire (profil linéaire) pour l'adsorption du diazine sur le dioxyde de titane (pH=6,5 ; T=23°C et  $C_s=0,2\text{g/L}$ )

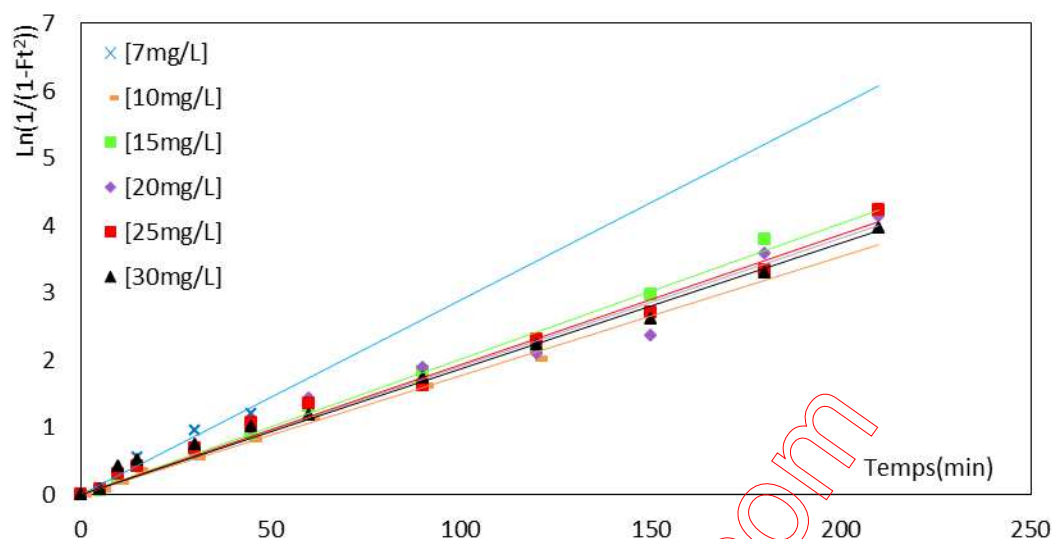
Les valeurs des constantes de vitesse de diffusion calculées augmentent dans le même sens que la concentration initiale en diazine. Pour des concentrations allant de 7 à 30 mg/L, les valeurs de  $K_i$  varient de 0,48 à 1,12  $\text{mg/g.min}^{0,5}$  pour le système diazine/ marc de café, et de 1,7 à 7  $\text{mg/g.min}^{0,5}$  pour l'adsorption du diazine sur le dioxyde de titane. Le **tableau IVA.6** regroupe les paramètres calculés.

**Tableau IVA.6 :** résultats de l'application du modèle de diffusion intra particulaire de Weber et Morris.

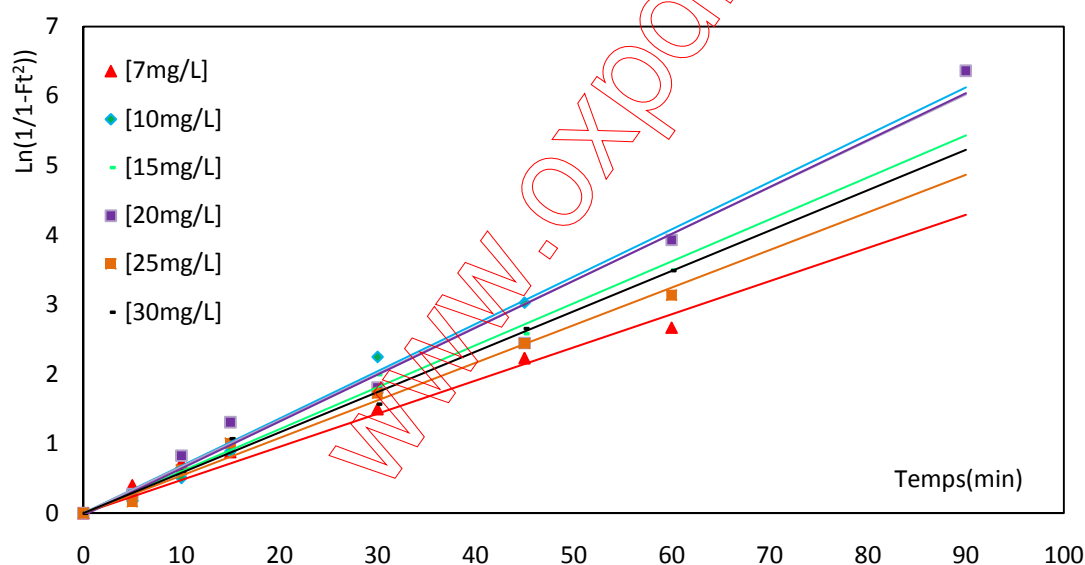
| Marc de café ( $C_s=1\text{g/L}$ ) |        |                              | Dioxyde de titane ( $C_s=0,2\text{g/L}$ ) |                              |
|------------------------------------|--------|------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------|
| $C_0(\text{mg/L})$                 | $r^2$  | $K_i(\text{mg/g.min}^{0,5})$ | $r^2$                                     | $K_i(\text{mg/g.min}^{0,5})$ |
| 7                                  | 0,9238 | 0,4827                       | 0,9587                                    | 1,73                         |
| 10                                 | 0,9664 | 0,6985                       | 0,9563                                    | 3,71                         |
| 15                                 | 0,9747 | 0,7817                       | 0,9402                                    | 4,39                         |
| 20                                 | 0,9685 | 0,9557                       | 0,9569                                    | 4,50                         |
| 25                                 | 0,9942 | 1,118                        | 0,9602                                    | 6,47                         |
| 30                                 | 0,9936 | 0,9149                       | 0,9553                                    | 6,88                         |

Les valeurs des coefficients de diffusion de vitesse ( $D_i$ ) ainsi que les coefficients de corrélation ont été déterminés graphiquement en portant  $\ln(1/(1-Ft^2))$  en fonction du temps.

Les tracés de ces profils linéaires passent par l'origine pour les deux adsorbants (**Figures IVA.23 et IVA.24**).



**Figure IVA.23** : Détermination des coefficients de diffusion pour l'adsorption du diazinon sur le marc de café (pH=7,5; T=23°C et  $C_s=1\text{g/L}$ )



**Figure IVA.24** : Détermination des coefficients de diffusion pour l'adsorption du diazinon sur le dioxyde de titane (pH=6,5; T=23°C et  $C_s=0,2\text{g/L}$ )

De même, les résultats donnant l'évolution des coefficients de diffusion en fonction des concentrations initiales en pesticide sont donnés au **tableau IVA.7**. Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de diffusion vu les valeurs des coefficients de diffusion qui sont comprises entre  $8 \times 10^{-19}$  et  $11,5 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  pour l'adsorption du diazinon sur le dioxyde de titane.

. En augmentant les concentrations de 5 à 30 mg/l, les valeurs des coefficients de diffusion sont comprises  $2,64 \times 10^{-12}$  à  $1,71 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  pour le système diazinon-marc de café.

. Ces résultats montrent que la concentration initiale en pesticide a peu d'effet sur la diffusion intraparticulaire

**Tableau IVA.7: détermination du coefficient de diffusion en fonction de la concentration initiale**

| Détermination du coefficient de diffusion |        |                                             |                                           |                                             |
|-------------------------------------------|--------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Marc de café ( $C_s=1\text{g/L}$ )        |        |                                             | Dioxyde de titane ( $C_s=0,2\text{g/L}$ ) |                                             |
| $C_0(\text{mg/L})$                        | $r^2$  | $D_i \times 10^{+12} (\text{m}^2/\text{s})$ | $r^2$                                     | $D_i \times 10^{+19} (\text{m}^2/\text{s})$ |
| 7                                         | 0,9714 | 2,64                                        | 0,9713                                    | 8,2                                         |
| 10                                        | 0,9934 | 1,76                                        | 0,9655                                    | 9,4                                         |
| 15                                        | 0,9917 | 1,84                                        | 0,9694                                    | 10,3                                        |
| 20                                        | 0,9957 | 1,74                                        | 0,981                                     | 11,5                                        |
| 25                                        | 0,9893 | 1,76                                        | 0,9906                                    | 9,3                                         |
| 30                                        | 0,9873 | 1,71                                        | 0,9912                                    | 9,9                                         |

#### IVA.7.2. Effet du pH

Les résultats de nos essais sont rassemblés dans le **tableau IVA.8** qui montre que les constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire augmentent de 1,9 à 4  $\text{mg/g.min}^{0,5}$  pour le système/diazinon/ dioxyde de titane, alors que pour le système diazinon/marc de café les valeurs de la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire diminuent de 0,85 à 0,5  $\text{mg/g.min}^{0,5}$ .

Par ailleurs, les valeurs des coefficients de diffusion restent faibles et ne dépendent pas du pH du milieu (**Tableau IVA.9**).

Les **figures** qui illustrent les résultats obtenus sont données en **annexe II**.

**Tableau IVA.8 : Résultats de l'application du modèle de diffusion intra-particulaire de Weber et Morris pour l'adsorption du Diazinon en fonction du pH sur le MC et sur TiO<sub>2</sub>**

| Modèle de Weber Morris              |                |                                           |                                            |                                           |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Marc de café (C <sub>s</sub> =1g/L) |                |                                           | Dioxyde de titane (C <sub>s</sub> =0,2g/L) |                                           |
| pH                                  | r <sup>2</sup> | K <sub>i</sub> (mg/g.min <sup>0,5</sup> ) | r <sup>2</sup>                             | K <sub>i</sub> (mg/g.min <sup>0,5</sup> ) |
| 3                                   | 0,945          | 0,8526                                    | 0,9303                                     | 1,919                                     |
| 4                                   | 0,9551         | 0,7445                                    | 0,9672                                     | 3,64                                      |
| 6,5                                 | 0,853          | 0,8176                                    | 0,9563                                     | 3,71                                      |
| 7,5                                 | 0,9664         | 0,6985                                    | 0,8874                                     | 4,02                                      |
| 9                                   | 0,9453         | 0,4945                                    | 0,8544                                     | 4,05                                      |

**Tableau IVA.9 : Détermination du coefficient de diffusion en fonction du pH initial**

| Détermination du coefficient de diffusion |                |                                                        |                                            |                                                        |
|-------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Marc de café (C <sub>s</sub> =1g/L)       |                |                                                        | Dioxyde de titane (C <sub>s</sub> =0,2g/L) |                                                        |
| pH                                        | r <sup>2</sup> | D <sub>i</sub> × 10 <sup>+12</sup> (m <sup>2</sup> /s) | r <sup>2</sup>                             | D <sub>i</sub> × 10 <sup>+19</sup> (m <sup>2</sup> /s) |
| 3                                         | 0,955          | 4,95                                                   | 0,985                                      | 1,23                                                   |
| 4                                         | 0,9856         | 1,7                                                    | 0,9431                                     | 8,00                                                   |
| 6,5                                       | 0,9128         | 1,79                                                   | 0,9655                                     | 9,4                                                    |
| 7,5                                       | 0,9893         | 1,76                                                   | 0,9734                                     | 6,7                                                    |
| 9                                         | 0,9835         | 1,61                                                   | 0,9476                                     | 8,1                                                    |

### IVA.7.3. Effet de la température

Nous remarquons d'après le **tableau IVA.10** que les valeurs des constantes de vitesse de diffusion diminuent quand la température varie de 0,8 à 23°C. Ce qui n'est pas étonnant car nous avons vu précédemment dans l'étude paramétrique et l'étude de l'équilibre

d'adsorption que la température a un effet négatif sur l'adsorption, ce qui a pour conséquence donc, une diminution de la diffusion du diazinon dans l'adsorbant

**Tableau IVA.10 : Résultats de l'application du modèle de diffusion intra-particulaire de Weber et Morris pour l'adsorption du Diazinon en fonction de la température sur le MC et sur TiO<sub>2</sub>.**

| Modèle de Weber Morris              |                |                                           |                                            |                                           |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Marc de café (C <sub>s</sub> =1g/L) |                |                                           | Dioxyde de titane (C <sub>s</sub> =0,2g/L) |                                           |
| T(°C)                               | r <sup>2</sup> | K <sub>i</sub> (mg/g.min <sup>0,5</sup> ) | r <sup>2</sup>                             | K <sub>i</sub> (mg/g.min <sup>0,5</sup> ) |
| 0,8                                 | 0,9206         | 1,06                                      | 0,9832                                     | 4,85                                      |
| 13                                  | 0,9219         | 0,71                                      | 0,9869                                     | 4,32                                      |
| 23                                  | 0,9664         | 0,6985                                    | 0,9563                                     | 3,71                                      |

**Tableau IVA.11 : Détermination du coefficient de diffusion en fonction de la température initiale.**

| Détermination du coefficient de diffusion |                |                                                       |                                            |                                                       |
|-------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Marc de café (C <sub>s</sub> =1g/L)       |                |                                                       | Dioxyde de titane (C <sub>s</sub> =0,2g/L) |                                                       |
| T(°C)                                     | r <sup>2</sup> | D <sub>i</sub> ×10 <sup>+12</sup> (m <sup>2</sup> /s) | r <sup>2</sup>                             | D <sub>i</sub> ×10 <sup>+19</sup> (m <sup>2</sup> /s) |
| 0,8                                       | 0,9766         | 2,00                                                  | 0,9915                                     | 11,4                                                  |
| 13                                        | 0,9634         | 1,88                                                  | 0,9985                                     | 10,5                                                  |
| 23                                        | 0,9893         | 1,76                                                  | 0,9655                                     | 9,4                                                   |

Nous observons par contre, que les valeurs des coefficients de diffusion varient peu dans la gamme des températures étudiées 0,8-23°C (**Tableau IVA.11**).

La variation de la température a peu d'influence sur la diffusion intraparticulaire.

## IVA.8. Evaluation des paramètres thermodynamiques

### IVA.8.1. Energie d'activation

L'énergie d'activation est donnée par la relation d'Arrhenius

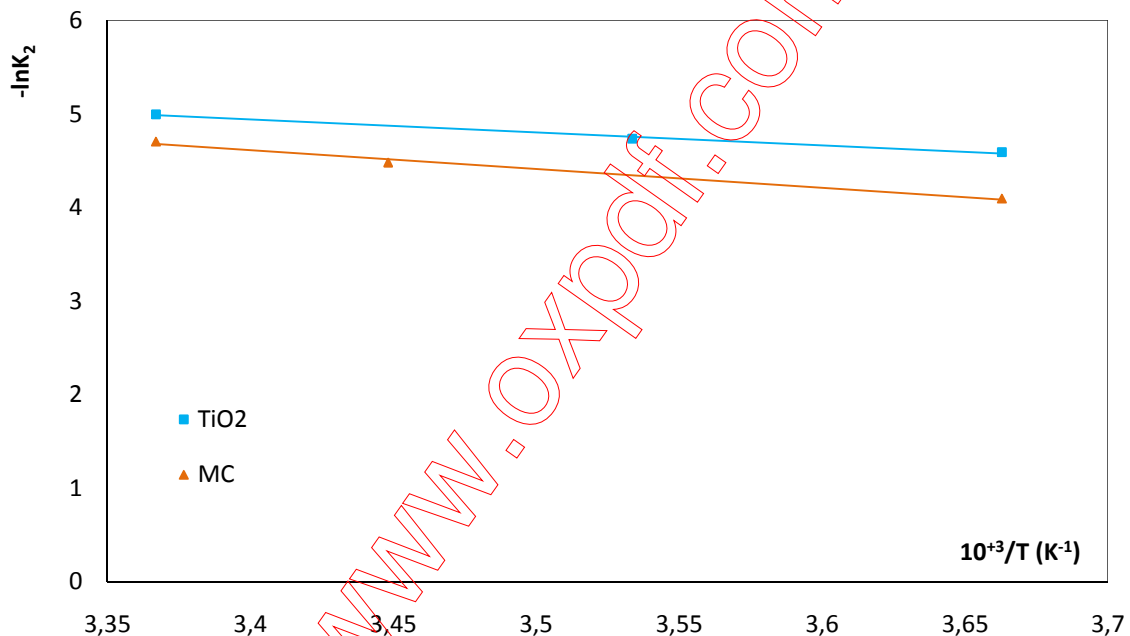
$$K_2 = K_0 \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{IVA.2})$$

$K_0$  : facteur dépendant de la température (g /mg.min)

$E_a$  : Energie d'activation (J/mole)

$R$  : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)

Le tracé des graphes  $\ln K_2$  en fonction de  $1/T$  (**Figure IVA.25**) nous permet de déterminer les valeurs de l'énergie d'activation  $E_a$ . Le **tableau IVA.12** présente les résultats obtenus pour les deux systèmes étudiés.



**Figure IVA.25** : détermination de l'énergie d'activation des systèmes diazinon/marc de café et diazinon/dioxyde de titane

Pour les différents systèmes étudiés, la valeur de l'énergie d'activation est faible. Elle est égale à -18,75 et -11,57 KJ/mole respectivement pour le marc de café et le dioxyde de titane. En général, pour des valeurs d'énergie d'activation comprises entre 5 et 40 KJ/mole, le procédé d'adsorption est contrôlé par la diffusion (**Ofama et Ho, 2007**) ; (**Chu et Chen, 2002**).

#### IVA.8.2. Energie libre ( $\Delta G^\circ$ ), chaleur d'adsorption ( $\Delta H^\circ$ ) et entropie ( $\Delta S^\circ$ )

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre  $\Delta G^\circ$ , la chaleur d'adsorption,  $\Delta H^\circ$  et l'entropie  $\Delta S^\circ$  peuvent être estimée en utilisant la constante d'équilibre  $K_c$  à différentes températures. La constante d'équilibre  $K_c$  est déterminée par la relation suivante :

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{IVA.3})$$

Avec :  $C_0$  : concentration initiale du pesticide (mg/L)

$C_e$  : concentration du pesticide dans la solution à l'équilibre (mg/L)

L'expression de  $\Delta G^\circ$  est donnée par l'expression

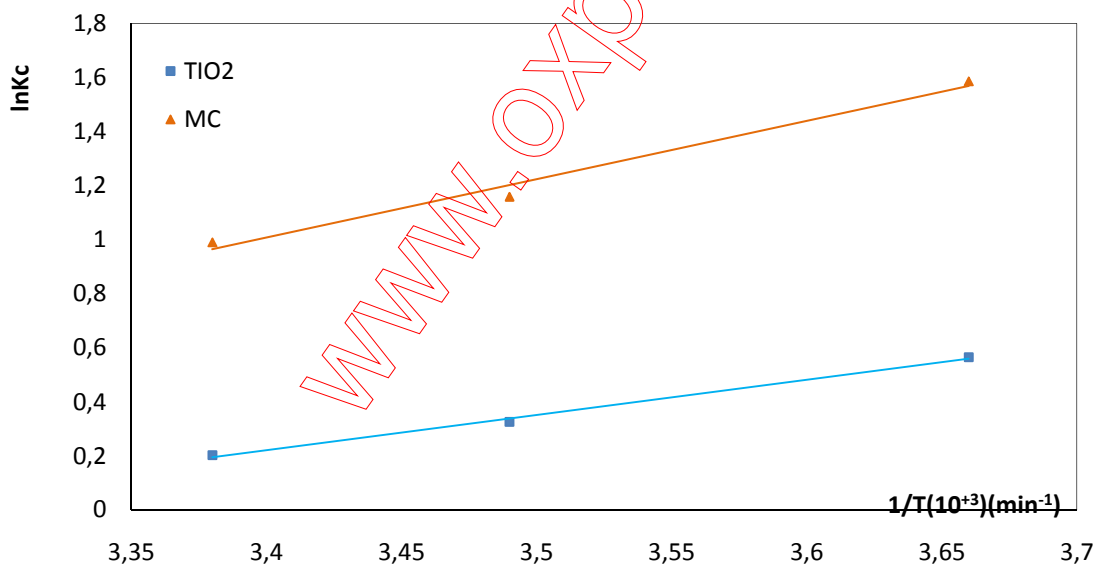
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{IVA.4})$$

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et de  $\Delta S^\circ$  sont données par la relation de Vanthoff

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{IVA.5})$$

$\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont obtenues en traçant la droite  $\ln K_c$  en fonction de  $1/T$  (Figure IVA.26 )

Où : R est la constante des gaz parfaits, T, température (K).



**Figure IVA.26** : détermination de l'Enthalpie et de l'Entropie d'adsorption des systèmes diazinon/marc de café et diazinon/dioxyde de titane

**Tableau IVA.12 : Paramètres thermodynamiques**

| T (°C)            | $\Delta G^\circ$ (KJ/mole) | $\Delta H^\circ$ (KJ/mole) | $\Delta S^\circ$ (KJ/mole) | r <sup>2</sup> | E <sub>a</sub> (KJ/mole) | r <sup>2</sup> |
|-------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------|--------------------------|----------------|
| Marc de café      |                            |                            |                            |                |                          |                |
| 0,8               | -3,59                      | -17,93                     | -0,0526                    | 0,9990         | -18,75                   | 0,9852         |
| 13                | -2,76                      |                            |                            |                |                          |                |
| 23                | -2,44                      |                            |                            |                |                          |                |
| Dioxyde de titane |                            |                            |                            |                |                          |                |
| 0,8               | -4,02                      | -10,89                     | -0,0349                    | 0,9404         | -11,57                   | 0,9919         |
| 13                | -3,23                      |                            |                            |                |                          |                |
| 23                | -2,87                      |                            |                            |                |                          |                |

Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  (**Tableau IVA.12**) montrent que les différentes adsorptions observées sont spontanées (**Ozcan et al. 2005**).

Des valeurs comprises entre 0 et - 20Kj/mole (**Belkici et al., 2006 ; Serpeur et al., 2007**) indiquent une adsorption en multicouches. D'autre part, les valeurs négatives de  $\Delta H^\circ$  confirment la nature exothermique des différentes adsorptions étudiées et celles de  $\Delta S^\circ$  traduisent une augmentation de l'ordre à l'interface solide/liquide dans chaque système étudié. La structure de l'adsorbant est non modifiée, ceci est confirmé par les faibles valeurs d'entropie  $\Delta S^\circ$  obtenues pendant l'adsorption.

#### **IVA.9. Conclusion**

Sur la base des résultats obtenus, il s'avère que l'ordre deux est bien adapté aux deux systèmes étudiés. L'étude expérimentale a permis de mettre en évidence l'effet des paramètres physicochimiques sur la réaction d'ordre deux. Le calcul des vitesses initiales montre que le système  $TiO_2$ /diazinon présente les plus grandes valeurs. De même, cette étude nous a permis également de montrer que :

- ✓ les capacités d'adsorption les plus élevées sont obtenues avec le  $TiO_2$ /diazinon.
- ✓ l'augmentation de la température défavorise la diffusion intraparticulaire.
- ✓ Pour les mécanismes et les fonctions responsables de la fixation du pesticide sont difficiles à retenir et à mettre en évidence d'autant plus que la rétention n'est pas influencée uniquement par les phénomènes d'adsorption mais également par la formation de complexes, la précipitation, la formation de sels... Toutefois, l'étude réalisée dans ce présent document laisse supposer que globalement le phénomène d'adsorption du pesticide étudié sur les deux matériaux choisis n'est pas régi par la diffusion intraparticulaire.

## IVB. Introduction

Ce travail a porté sur l'étude de la dégradation photolytique d'un pesticide, le diazinon. L'étude a été menée en suivant l'influence de quelques paramètres afin d'optimiser les conditions opératoires, ces paramètres sont :

- Temps de photolyse;
- Position de la lampe;

### IVB.1. Dispositif expérimental

#### IVB.1.1. Réacteur photochimique

Le dispositif expérimental utilisé est constitué d'un réacteur en verre de forme parallélépipédique de dimensions  $(40 \times 3 \times 4,5) \text{ cm}^3$ , la source d'irradiation est assurée par une lampe UVC placée au-dessus du réacteur afin d'avoir un maximum d'échange entre la source l'irradiation et le mélange réactionnel, d'un réservoir de capacité de 500ML et d'une pompe péristaltique de type Watson Marlowe 313s assurant la circulation du fluide du réservoir vers le réacteur. L'installation fonctionne en circuit fermé. La solution à traiter est aspirée du réservoir en continu à l'aide d'une pompe péristaltique vers le réacteur avec un débit fixé (ml/min) où elle est irradiée par une lampe UV.

La conductivité et le pH sont déterminés à l'aide d'un pH mètre de type (Inolab multilevel I) équipé d'une électrode combinée de marque WTW. La conductivité spécifique a été mesurée à l'aide d'un conductimètre de marque WTW de la série Inolab® Cond 720, avec une sonde de type Tetra® Con 325/pt.

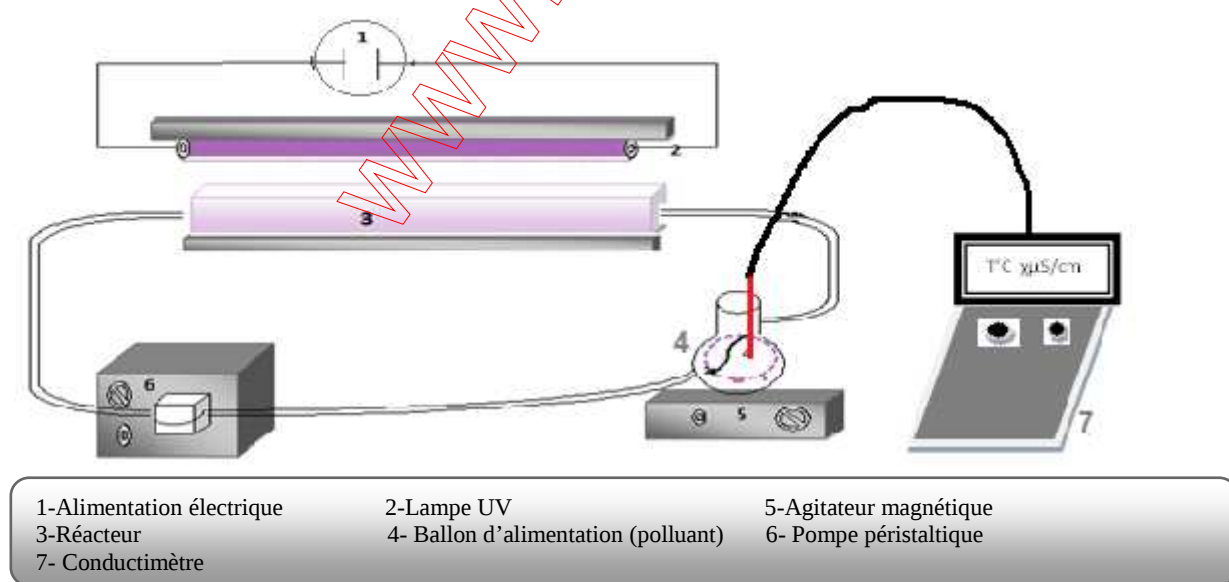


Figure IVB.1 : Dispositif expérimental.

#### IVB.1.2. Source d'irradiation

L'irradiation a été effectuée à l'aide d'une lampe UVC de type GBX11 30 W en quartz à double culot aux iodures métalliques, cette lampe émet un rayonnement monochromatique, ayant une émission intense avec un pic à 254nm.

Ses principales caractéristiques sont résumées dans le **tableau IVB.1** :

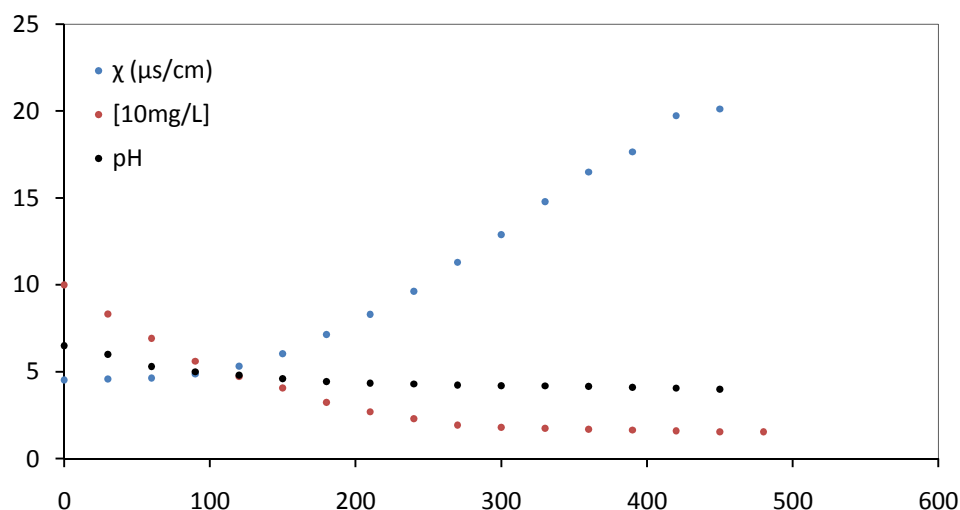
**Tableau IVB.1. Caractéristiques de la lampe**

| Puissance de la lampe (W) | Diamètre (mm) | Durée de vie (h) | Position de fonctionnement | $\lambda$ max (nm) |
|---------------------------|---------------|------------------|----------------------------|--------------------|
| 30                        | 25            | 8000             | Quelconque                 | 254                |

## IVB.2. Etude cinétique

### IVB.2.1. Effet du temps de photolyse

Afin de déterminer la cinétique de dégradation du diazinon nous suivons l'évolution temporelle de la concentration du polluant, du pH et de la conductivité de la solution. L'examen qualitatif de la **figure IVB.2** montre que la dégradation de l'insecticide étudié est rapide au début d'expérience, avec une pente très accentuée pendant les 150 premières minutes, pour atteindre un palier au bout de 500 min d'irradiation. D'après la **figure IVB.2**, on estime les taux d'élimination du pesticide à environ 53% au bout de 2h de temps, 67% après 3 h de temps, et plus de 80% après 7heures d'irradiation. Avec un tel rendement, le procédé photolytique de traitement affirme son efficacité. Nous remarquons également que la conductivité augmente en fonction du temps, ce qui est probablement dû à la minéralisation du composé étudié. Par ailleurs, l'examen de la **figure IV.B.2** révèle une faible diminution de pH du milieu au bout de 100 min de photolyse, ce qui pourrait s'expliquer par l'hydrolyse du diazinon.

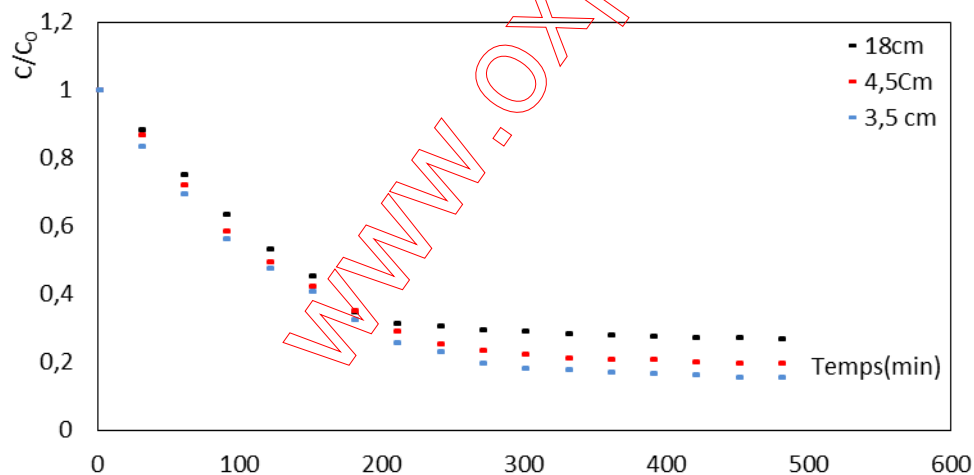


**Figure IVB.2 :** évolution temporelle de la concentration en diazinon du pH et de la conductivité de la solution au cours de la photodégradation (pH=6,5 ; C=10mg/L ; Q=212ml/min),

#### IVB.2.2. Effet de la position de la lampe

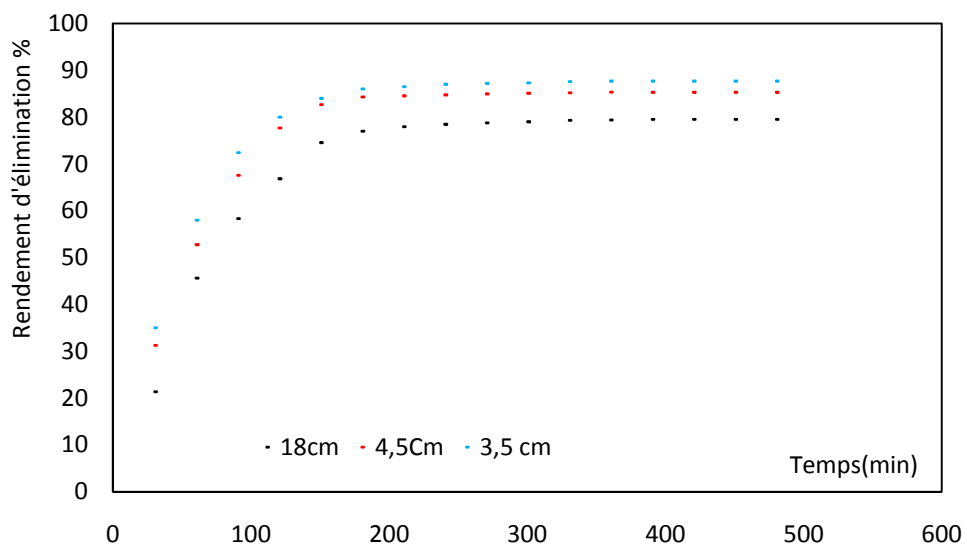
La lampe est positionnée à différentes hauteurs au-dessus du réacteur. La distance entre la lampe et réacteur varie entre 3,5 et 18cm. Les autres paramètres de fonctionnement sont maintenus constants (pH, concentration initiale en polluant et le débit d'alimentation).

Le tracé de la variation de la concentration réduite  $C/C_0$  en fonction du temps (**Figure IVB.3**) donne une allure exponentielle dont le profil est celui d'une réaction du 1<sup>er</sup> ordre.



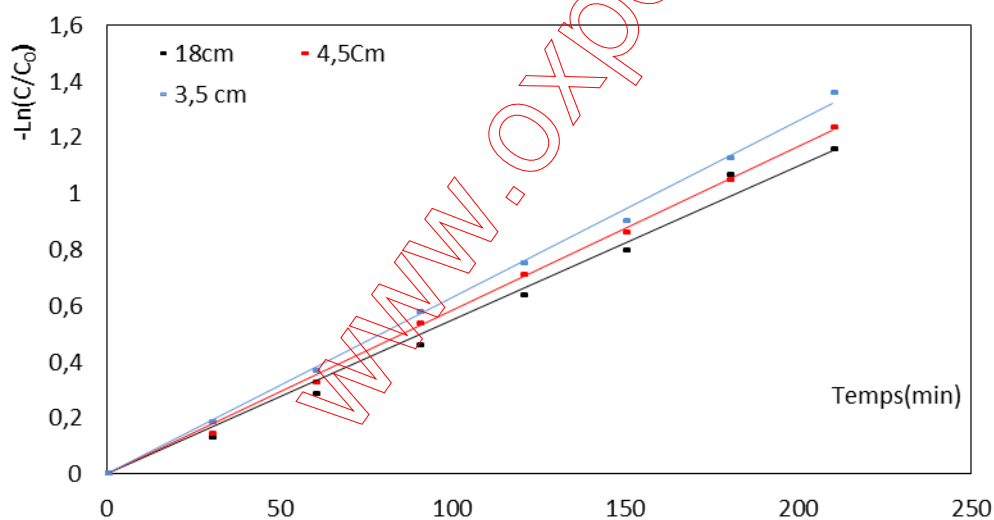
**Figure IVB.3:** Effet de la distance de la lampe sur la dégradation du diazinon

La **figure IVB.4** montre que le meilleur taux de dégradation est obtenu pour une distance égale à 3,5 cm par rapport au réacteur, il est égal à 84,5%.



**Figure IVB.4:** Effet de la distance de la lampe sur le rendement d'élimination du diazinon

Les valeurs des constantes cinétiques (**K**) d'ordre 1 présentées dans le **tableau IVB.2** déterminées par la linéarisation à partir des courbes de la **figure IVB.5** augmentent de 0,0055 à 0,0063  $\text{min}^{-1}$  lorsque la distance entre la lampe et le réacteur varie de 18 à 3,5 cm et les rendements de dégradation passent de 73,24% à 84,5%.



**Figure IVB.5 :** Linéarisation de la concentration réduite en fonction du temps à différentes distances de la lampe.

**Tableau IVB. 2 : Valeurs des constantes apparentes et rendement d'élimination du diazinon pour différentes distances de la lampe**

| Distance de la lampe (cm) | Rendement de dégradation (%) | K(min <sup>-1</sup> ) | r <sup>2</sup> |
|---------------------------|------------------------------|-----------------------|----------------|
| 18                        | 73,24                        | 0,0055                | 0,9908         |
| 4,5                       | 80,3                         | 0,0058                | 0,9983         |
| 3,5                       | 84,5                         | 0,0063                | 0,9976         |

### IVB.3. Conclusion

De ces essais, préliminaires, il en découle que la dégradation du diazinon dépend du temps d'exposition et de la position de la lampe par apport au réacteur. Cependant d'autres paramètres tels que le pH, la concentration du polluant et le débit de circulation peuvent influencer sur la photolyse du diazinon et donc doivent être pris en considération. De même, l'analyse des produits s'impose, lors de la photolyse du diazinon.

Cette étude comporte trois volets. Le premier volet est consacré à l'étude bibliographique portant sur les pesticides et leurs procédés de traitement dans les eaux, le deuxième volet traite de l'adsorption de l'insecticide choisi, deux matériaux adsorbants ont été utilisés,

L'étude des propriétés physico-chimiques et structurales des deux matériaux a été réalisée et a montré que ces derniers possèdent des groupements fonctionnels (hydroxyle, carboxyle,...) responsables de la fixation du pesticide par un mécanisme d'adsorption physique qui implique l'échange d'ions, probablement la complexation et la précipitation.

Les essais d'adsorption du diazinon en mode batch nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et au couple adsorbât / adsorbant. L'étude de l'équilibre d'adsorption a été examinée. Les résultats obtenus ont montré l'efficacité du marc de café comparativement au  $\text{TiO}_2$  dont l'efficacité ne dépasse pas les 58%. En effet, les rendements d'élimination du Diazinon atteignent les 83% avec le marc de café. Il a été montré que le pH optimal pour le système insecticide- $\text{TiO}_2$  est de l'ordre de 6,5, alors qu'il est compris entre 7 et 8 pour le système Diazinon-marc de café. Pour les deux systèmes étudiés, la cinétique d'adsorption suit l'ordre deux. De même, l'augmentation de la température diminue l'efficacité d'adsorption.

Le troisième volet concerne la photodégradation du pesticide en étudiant sa photolyse et quelques paramètres qui influent sur le traitement tels que le temps d'irradiation et la distance de la lampe par rapport au réacteur. Pour cela en optimisant les deux paramètres, les rendements d'élimination obtenus sont de l'ordre de 85%. Ces résultats semblent être prometteurs.

En conclusion pour ce troisième volet, Il est très important de connaître les produits de dégradation formés par le diazinon, une fois entré dans l'environnement pour évaluer leurs toxicités pour la santé de l'homme et l'environnement. En effet, dans certains cas le produit dégradé peut représenter la partie active du composé parent et être ainsi plus toxique pour l'environnement ou alors le produit de dégradation s'accumule en quantité plus importante dans l'environnement ce qui le rend plus toxique que son composé parent. Ceci nécessite donc des méthodes d'analyse plus précises (HPLC).

**Acero J.L, Benitez F.J, Gonzalez M and Benitez R., 2002.** Kinetics of fenuron decomposition by single-chemical oxidants and combined systems. *Ind Eng Chem Res*, 41, 4225-4232.

advanced oxidation process. In : Hrubec J (Ed), *The Handbook of Environmental Chemistry(5) Part C, Quality and treatment of drinking water , Part II*, Berlin : Springer.

**Alphyt Algerie SGP – SOMINES Algérienne des phytosanitaires, 2007** Santander Investment Services SA Ciudad Grupo Santander Edificio Amazonia – Plta 2 – 8321 Avda de Cantabria s/n 28660 Boadilla del Monte Madrid, Spain 7

**Amadou, C., 2004.** La lutte chimique contre les criquets au sahel collection acridologie opérationnelle. Rapport mensuel sur la sécurité alimentaire au sahel et en afrique.

**Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., and Marotta, R., 1999.** Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catal Today*, 53, 51-59.

**Aslan, S., Turkman, A., 2004.** Simultaneous biological removal of endosulfan (alpha+beta) and nitrates from drinking waters using wheat straw as substrate. *Environ. Int*; 30,449-455.

**Attia, A. A., Girgis, B. S., Kedr, S. A., 2003.** Capacity of activated carbon derived from pistachio shells by  $H_3PO_4$  in the removal of dyes and phenolics. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 611-619.

**Bailey, S.E., Olin, T.J., R. M. Bricka, R.M., et Adrian, D.D., 1999.** *Water Research* 33(11): A.2469-2479.

**Bakaoui, A., Yacoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Ayele, J., 1997.** Application de nouveau charbon actif préparé à partir des grignons d'olive pour lutter contre la pollution des eaux par les pesticides. Rencontre internationale sur les fluorures, les nitrates et les pesticides dans les eaux du bassin méditerranéen/ Kenitra, Maroc, book of abstract, p 47.

**Belkci, Z., Seki, Y., Yurdakoc, M.K., 2006.** Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF. *J. Hazard. Mater.* B133, 233-242.

**Benrachedi, K., Mekarzia, A., Messaoud Bouregghda, M.Z., 2001.** Valorisation du marc de café dans le domaine du traitement des effluents liquides = Valorisation of coffee grounds: Processing of liquid effluents. vol. 54, n°610, pp. 19-27 Département de Traitement des Fluides Industriels, Faculté des sciences de l'Ingénieur, Université Boumerdès, 3500, Algérie.

**Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., 1984.** Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research*, 18, 1501-1507.

**Bonny, S. 1996.** Les biotechnologies en agriculture : perspectives et enjeux. *Futuribles*, 211, 51-76.

**Boonamnuayvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W., 2004.** The preparation and characterisation of activated carbon from coffee residue, *J. Chem. Eng. Japan*, 37 (12), 1504-1512.

**Bossana, D., Worthamb, H., Masclet, P. 1995.** *Chemosphere* 30, 21-29.

**Boussahel, R et al., 2001.** Recherche et dosage des pesticides presents dans l'eau en vue de leur élimination, thèse de l'université de limoges, n° 17.

**Bouvier, G., 2005.** Contribution à l'évaluation de l'exposition de la population francilienne aux pesticides. Thèse doctorat, université Rene Descartes, Paris-5.

**Bouziani, M., 2007.** Santé Maghreb.com

**Brillas E, Casado J and Sauleda R., 1998** Degeadation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton and peroxi-coagulation processes. J Electrochem Soc, 145, 759-765.

**Buxton, G.U., Greenstock, C.L., Helman, W. P., ROSS A,B.,1988.** Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$ ) in aqueous solution. J. phys. Chem. Ref. Data, 17, 2, 513-759.

**Calvet, R., Tercé, M, Arvieu ., 1980.** J. C. Ann. Agron. 31, 33-62.

**Chu, H. C., Chen, K. M., 2002.** Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. Process Biochem. 37, 595-600.

**Clifford, D., Lin ,C.C., 1991.** Arsenic (III) and arsenic (V) removal from drinking water in San Ysidro, New Mexico, EPA/600/S2-91/011, U.S. EPA, Cincinnati.

**Colin-Cruz, A., Barrera-Diaz, C., Jiménez Maleon, M.C.M., Cheick., Fall., 2003.** Activated Carbon from Sewage Suldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4; Granada (Spain) ; 21-25 Septembre.

**Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., 2005.** Adsorption of phenol by activated carbons – a critical review. Chemosphere, 58, p. 1049-1070.

**Deguine, J. et Ferron, P. 2004.** Protection des cultures et développement durable : bilan et perspectives. Courrier de l'environnement de l'INRA n°52, 57-65.

**Dossier phytocultures \_INPV.pdf, 2004.** Plan National de Mise en œuvre (PNM) Algérie – Convention de Stockholm Pr Directives et règlements européens.  
<http://eurlex.europa.eu/fr/legis/index> [www.patato2008.org](http://www.patato2008.org)

**Dubin M.M., 1979.** Surface and porosity of adsorbents, Uspekki Khim, 24, 3.

**Ecobichon, D.J., 1996.** Toxic effects of pesticides. In : Casarett and Doull's Toxicology : the Basic Science of Poison, Ed. Amdur, M.O., Doull, J., Klaassen, C.D. New York. 5th ed., Mc Graw-Hill, New York. Chap. 22, 643-689.

**Edeline, F., 1998.** "L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux" Ed. Cebedoc Sprl, Liège.

**El Merabet, KH., Charlet, P et Lalère, B., 2008.** L.N.E, Rapport du ministère de la santé : les pesticides dans l'eau potable. Laboratoire National de Métrologie et d'Essais centre de métrologie scientifique et industrielle

**El Qada, E.N., Allen, S.J., Walker, G.M., 2007.** Kinetic Modeling of the Adsorption of Basic Dyes onto Steam-Activated Bituminous Coal, Ind. Engineering Chemistry Research, 46, 4764-4771.

**Elbakouri, H., 2006.** Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat, université Abdelmalek Esaadi, Tanger, Maroc.

Elsevier. 1996. Chap. 20, 541-550.

**FAO / OMS. 1970.1971.** Evaluation of some pesticide residues in food. Série de l'OMS sur les additifs alimentaires, n° 42, Organisation mondiale de la santé, Genève.

**Figueiredo, S. A. ,Boaventura, R. A. and Loureiro, J. M. (2000).** Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental. Separation and Purif. Technol. 1, 129-141.

**Flogeac ,K., 2004.** Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques. Université de Reims Champagne-Ardenne.

**Forman, S., Novák, J., Tykva, R., Kás. J., Wimmer, Z., Ruml, T., 2002** "Evaluation of toxicity of pesticides and their biodegradation products using human cells", Chemosphere, 46, pp: 209-217

**Freundlich, H. 1909.** Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft ,Leipzig, Germany.

**Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974.** A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, Colloid Interface Science, 47, 755–765.

**Guide des pesticides, Agence de l'eau Seine Normandie, 2006.**

[www.eau-seine-normandie.fr/...et.../pesticides.pdf](http://www.eau-seine-normandie.fr/...et.../pesticides.pdf)

**Guillard, C., M., Herrmann, J-M., Agüera, A., Tejedor, A., Piedra, L., Fernandez-Alba, A., 2001,** "Analyse des métabolites de dégradation photocatalytique de divers pesticides dans les eaux de la région d'Almeria (Espagne) ", Actes du 30<sup>ème</sup> congrès du groupe français des pesticides, pp : 29-37.

**Guittonneau ,S., Momege, S., Schafmeier, A., Viac et Meallier, P.O., 1994.** Etude comparative de la dégradation du bromoxynil et du bromoxynil heptanoate par photolyse UV et par oxydation chimique ( $H_2O_2/UV$  ;  $O_3$  ;  $Cl_2$ ) Revue des sciences de l'eau, 8(1995) 201-216.

**Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., 2007a.** Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, Hazardous Materials, 147, 381-394.

**Hameed, B.H., et M. I. El-Khaiary., 2008.** Journal of Hazardous Materials 154(1-3): 237 244.

**Hamsas, S., 2008.** Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur les grignons d'olives valorisés. Etude dynamique. Mémoire de magistère, Université M'hamed Bougara, Boumerdes.

**Hirbec, M., 2008.** Terre en tête 2008. 5<sup>ème</sup> Biennale de l'environnement pour un développement durable Initiative du Conseil Général de la Seine-Saint-Denis, Dossier Faut-il interdire les pesticides ? Parc de la Bergère, Bobigny (Seine-Saint-Denis).

**Ho, Y.S., Mc Kay, G., 1998.** A Two-Stage Batch Sorption Optimized Design for Dye Removal to Minimize Contact Time, Process Safety Environment Protection, 76, 313.

**Ho, Y.S., Mc Kay, G., 1999.** Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochemistry, 34 (5), 451-465.

**Ho, Y.S., Mc Kay, G., 2000.** The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Research, 34 (3), 735-742.

**Hoigné J., 1998.** Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and

**Hong et al., 1996.** Effects of aerosols on tropospheric photolysis rates in clear and cloudy atmospheres. Division of engineering and applied science, California institute of technology, Pasadena.

**INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques), 2001.** pesticides dans l'air ambiant INRA. Paris, 230 p.

**International Program on Chemical Safety (IPCS), 1986.** Environmental Health Criteria 63 : *Organophosphorus Insecticides : A General Introduction*. World Health Organization (WHO). Geneva. 181 pages.

**Jiguo Wu, Chongyu Lan and Gilbert Yuk Sing Chan., 2009.** Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates. Department of Environmental Science Health, School of Public Health and Tropical Medicine, Southern Medical University, Guangzhou 510515, PR China/ volume 76, Pages 1308-1314

**Kannan, N., Sundaram, M. M., 2001.** Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study. Dyes and Pigments. 51, 25-40.

**Katsumata, H., Nakao, H., Ferdoush, F., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K., Yobiko, Y., 2008.** Degradation of diazinon in aqueous solution by V(IV)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. Technology Research Institute of Osaka Prefecture, Environmental Chemistry Group

**Krou, N'guessan Joachim., 2010.** Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.

**Kumar, A., Kumar, S., Gupta, D.V., 2007.** Adsorption of phenol and 4- nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, Hazardous Materials, 147, 155-166.

**Kumar, K.V., 2007.** Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods, *Hazardous Materials*, 142,564-567.

**Lagergren, S., 1898.** K Sven Vetenskapsakad Handl, 24, 1.

**Lauwrys, R., 1993.** Industrial Chemical Exposure : Guidelines for Biological Monitoring. 2e édition. 318 pages.

**Le Cloirec, P., 1998.** Les composés organiques volatils dans l'environnement. , Lavoisier, Tec et Doc, Paris.

**Lemaire, F., 2004.** Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchées en C<sub>6</sub> sur la zéolithe ZSM-5. Thèse de doctorat, Université de Bou.

**Lepoivre, P. 2003.** Phytopathologie. Ed. De Boeck Université. 430 p.

**Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknects, S., Barthes, V., Krimissa, M., 2007.** Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement – *Applied Geochemistry*, 22, 249-275.

**Lorenc-grabowska, E., Gryglewicz, G., 2006.** Adsorption characteristics of congo red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes and Pigments*. 68, 1-7.

**Marchat, D., 2005.** Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique étude cinétique et thermodynamique, thèse de doctorat, université de Limoges.

**Masschelein, W, J., 1996.** "Processus unitaires du traitement de l'eau potable " Ed. CEBEDOC Sprl, Liège.

**Metivier, H., Le Cloirec, P., 2001.** Procédés de traitement d'eau par adsorption sur tissus de carbone activé Couplage ultrafiltration-adsorption.243 p.Université de Nantes, Nantes, France.

**Meyer, A., Chrisman. J., Moreira, J.C., Koifman, S., 2003** "Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil", *Environmental Research*, 93, pp: 264-271

**Mishra, S. K., Kanungo, S. B., Rajeev, R. 2003.** Adsorption of sodium dodecyl Benzensulfonate onto coal. *J. Colloid and Inter Sc.* 267, 42-48.

**Mickel,G., 2003.** La qualité de l'eau et l'assainissement en France (rapport), rapport de l'OPECST n° 215.

**Mohan, S. V., Ramaraiah, S. V., Sarma, P. N., 2008.** Biosorption of direct azo dye from aqueous phase onto *Spirogyra* sp. 102: Evaluation of kinetics and mechanistics aspects. *Biochem. Eng.* accepted manuscript.

**Moreno- Castillac, C., 2004.** Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, p. 83-94.

**Moussaoui et al., 2001.** Utilisation, évaluation et impacts des pesticides en Algérie. Ecole nationale polytechnique.

**Naib, N., 2006.** "Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience", Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes.

**NASDWH. National Academy of Sciences. Drinking water and health, 1977.** Vol. 1. U.S. National Research Council, Washington, DC

**Nicole I, De Laat J, Dore M, Duguet J.P and Bonnel C., 1990.** Use of UV radiation in watertreatment : measurment of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. Wat Res,24, 157-168.

**Oerke, E.C. et Dehne, H.W. 1997.** Global crop production and the efficacy of crop protection: Current situation and future trends. Eur. J. Plant Pathol., **103**, 203-215.

**Ofomaja, A.E., Ho, Y.S., 2007.** Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. Dyes and Pigments. 74, 60-66.

**Ofomaja, A.O., 2008.** Biochemical Engineering Journal 40(1): 8-18.

**ORP, Observatoire des Résidus de Pesticides, septembre 2010**  
<http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/>

**ORSB, Observatoire Régional de Santé de Bretagne, 2001.** Effets chroniques des pesticides sur la santé : état actuel des connaissances :  
<http://www.observatoirepesticides.gouv.fr/>

**Ozcan, A.S., Ozcan, A., 2004.** Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. Colloid Interf. 276, 39-4.

**Pavias, D. L. Lampman, G. M., Kaiz, G. S., 1987.** Introduction to spectroscopy : a guide for students of organics chemistry. W. B. Saunders Company.

**Peternele. W.S., Winkler-Hechen Leitner. A. A., Gomeze Peneda., 1999.** Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. Bioresource technology, vol,68, PP 95-100.

**Pflieger, M., 2009.** Thèse de doctorat " Etude de la dégradation photochimique des pesticides adsorbés à la surface de particules atmosphériques " Université de Provence.

**Projet pops-Algérie, 2006**

**Rengoat, J., 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, université de Toulouse.

**Riba, G. et Silvy, C. 1989.** Combattre les ravageurs des cultures : enjeux et perspectives. Ed.

**Rudzinski, W., Plazinski, W., 2007.** Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models, Journal of Applied

**Rujira, D., Niramol, S., Paitip, T., Nakbanpote, W., 2007.** Adsorption of reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin. *J. Hazard. Mater.* 145, 250-255.

**Ruthven, D. M., 1984.** Principals of adsorption and adsorption processes. Ed. Willey, New York.

**Sancha, A.M., O’Ryan, R., Perez, O., 2000.** The removal of arsenic from drinking water and associated costs: the Chilean case. *Interdisciplinary perspectives on drinking water risk assessment and management*, (Proceedings of the Santiago Symposium, September 1998), IAHS publ. 260, p. 17-25.

**Sarkar, M., Acharya, P.M., Bhattacharya, B., 2003.** Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, 266, 28-32.

**Schwarzenbach, R.P., Geschwend, M. P., 2003.** Environmental organic chemistry. John Wiley Sons, Inc., 278.

**Serpen, A., Ataç, B., Gokmen, V., 2007.** Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin. *J. Food Eng.* 82, 342-350.

**Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Malli D., Prasad, B., Mishra, I.M., 2006.** Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104.  
*Surface Science*, 253, 5827-5840.

**Tahiri, H., Serpone, N., LeVan, Mao R., 1996.** Application of concept of relative photonic efficiencies and surface characterization of a new titania photocatalyst designed for environmental remediation. *Laboratory of Pure and Applied Studies in Catalysis, Environment and Materials, Department of Chemistry and Biochemistry, Concordia University, Montreal, Que. H3G 1M8, Canada*, Pages 199-203

**Temple, W., Smith, N.A., 1996.** Insecticides In : *Human Toxicology*, J. Descotes (ED).

**Testud F. L'amitrazé. In : Testud F, Garnier R, Delemotte B, eds., 2001.** Toxicologie humaine des produits phytosanitaires. Paris : Eska - Lacassagne:125-129.

**Treyball, R.E., 1980.** Mass transfer. operation 3<sup>rd</sup> Ed. Newyork. MC. Graw Hill.

**UIPP, Union des Industries de la Protection des Plantes, 2006.** Dossier d’informations sur les produits de protection des plantes.

<http://www.uipp.org/index.php>

**UIPP, Union des Industries de la Protection des Plantes, 2008.** Rapport d’activité 2007-2008.

<http://www.uipp.org/index.php>

**Van Bemmlen, J.M., 1888.** Die Adsorption Verbindungen und das Adsorption vermo“gen der Ackererde. *Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen*, 35, 69–136.

**Vasanth Kumar, K., Swanesan, S., Ranq, M., 2005.** Adsorption of malachite green onto pithophora sp., fresh water algae: Equilibrium and kinetic modelling. *Process Biochem.*140, 2865-2872.

**Walker, G.M., Hansen, L., Hanna, J.A., Allen, S. J., 2003.** Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents. *Wat. Res.* 37, 2081-2089.

**Weber, J.R., Morris, J.C., 1963.** Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of Sanitary Engineering Division*, 89 (SA2), 31.

**Yuanyuan, Z., Zhiyong, X., Fang Ch. , Yiqiang, Ge., Jihong, Wu and Xiaosong, Hu., 2009.** Degradation behavior and products of malathion and chlorpyrifos spiked in apple juice by ultrasonic treatment. <sup>a</sup>College of Food Science and Nutritional Engineering, Key Laboratory of Fruits and Vegetables Processing, Ministry of Agriculture, Engineering Research Centre for Fruits and Vegetables Processing, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100083, China.

**Zawlotzki guivarch. E., 2004.** "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques" , thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée.

**Zekkour, H., et Béron, P., 2001.** Procédé innovateur de contrôle de la formation de composés organochlorés. *Vecteur et environnement*, 34, 6, pp 42-49.

**Zuhra Memon,G., M.I. Bhanger, Mubeena Akhtar, Farah N. Talpur, Jamil R. Memon., 2007.** Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent National Center of Excellence in Analytical Chemistry, University of Sindh, Jamshoro-76080, Pakistan

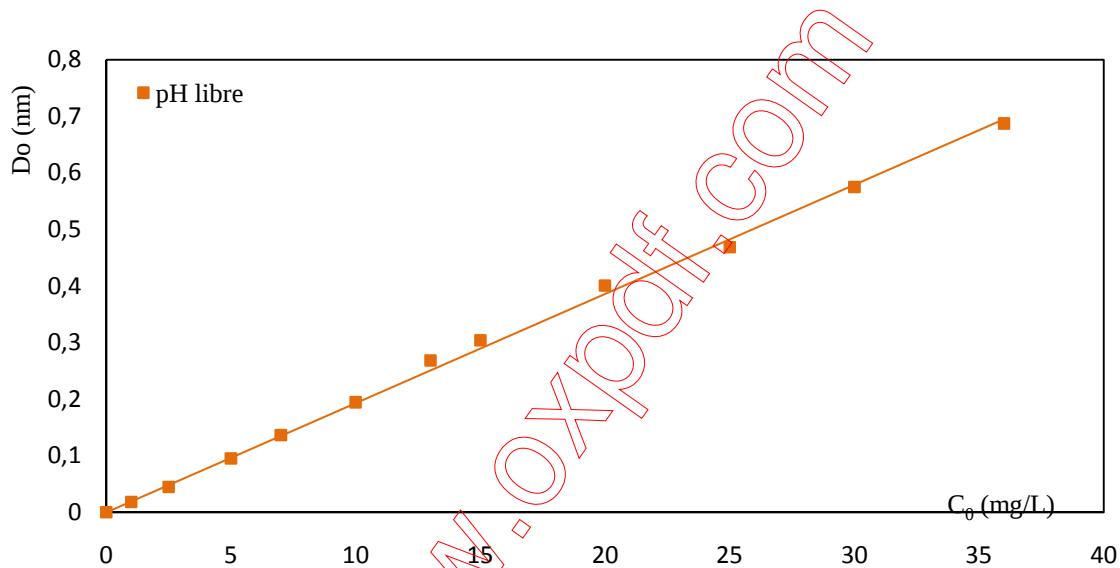
## Annexe. I

### 1. Courbe d'étalonnage du diazinon

#### 1.1. Méthode de la droite d'étalonnage

Cette méthode consiste à mesurer la densité optique des solutions contenant des quantités connues et croissantes de l'élément à doser M. On trace la droite d'étalonnage  $D = f$  (concentration du diazinon). On détermine ensuite la densité optique de la solution de concentration inconnue. Cette valeur, portée sur le graphique, permet de déterminer la concentration de la substance inconnue.

La solution de référence a été préparé à partir de du flacon commercial de concentration de 600mg/ML. La **figure 1** représente la courbe d'étalonnage tracée à partir des absorbances relevées à  $\lambda_{\max} = 247,96 \text{ nm}$ . L'équation de la droite est de la forme :



**Figure 1 :** Courbe d'étalonnage du diazinon

$$\text{Abs} = a \cdot [C]$$

Avec :

Abs : Absorbance

C : concentration en polluant (mg/L)

a : pente de la droite

$$a \approx 0,0193$$

$$R^2 = 0,9982$$

#### 1.2. Etalonnage de la pompe

L'étalonnage de la pompe a été effectué par des prélèvements d'eau à la sortie du réservoir en fonction du temps. Le débit volumique est calculé à partir de l'expression:

$$Q = \frac{V}{t}$$

Avec V : le volume prélevé en mL

t : le temps de prélèvement en min

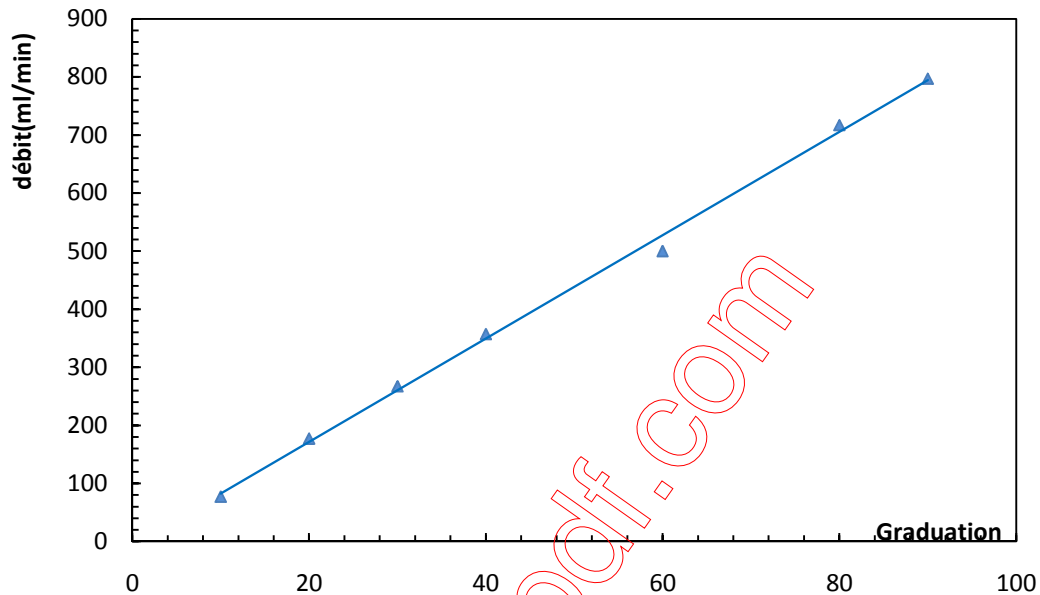


Figure 2 : Courbe d'étalonnage de la pompe

L'expression de la droite moyenne est donnée par :

$$Q = a \times graduation + b$$

$$a = 8,9039 ; b = -6,6108 \text{ et } R^2 = 0,9976$$

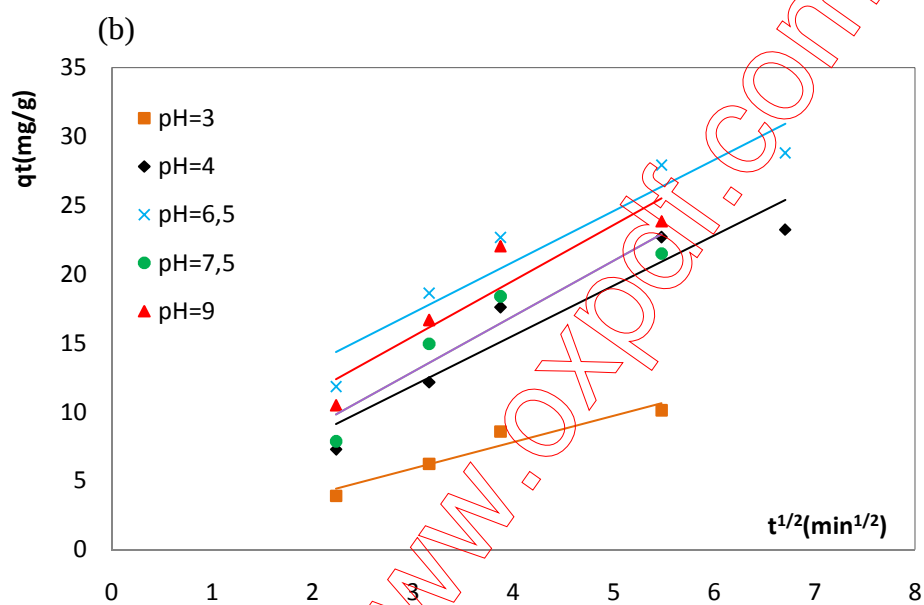
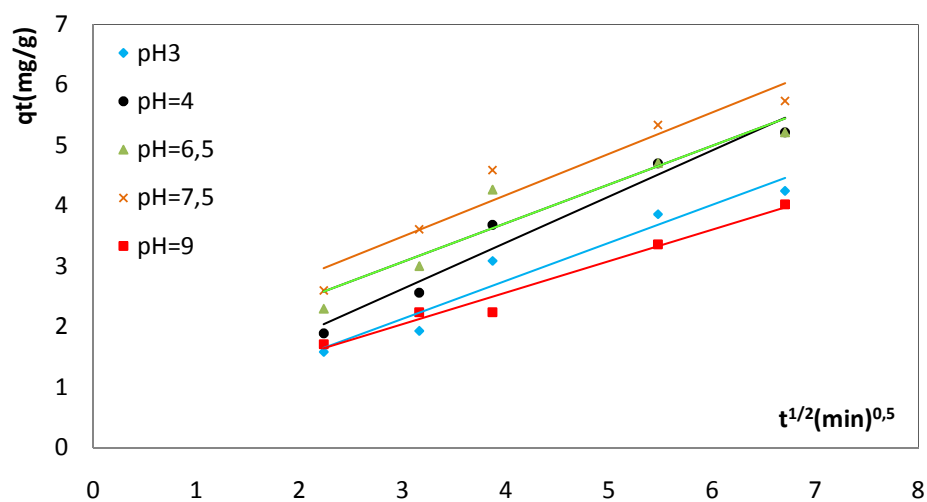
## Annexe II

### Modèle de diffusion intraparticulaire

#### 1. Détermination de la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire

##### 1.1. Effet du pH

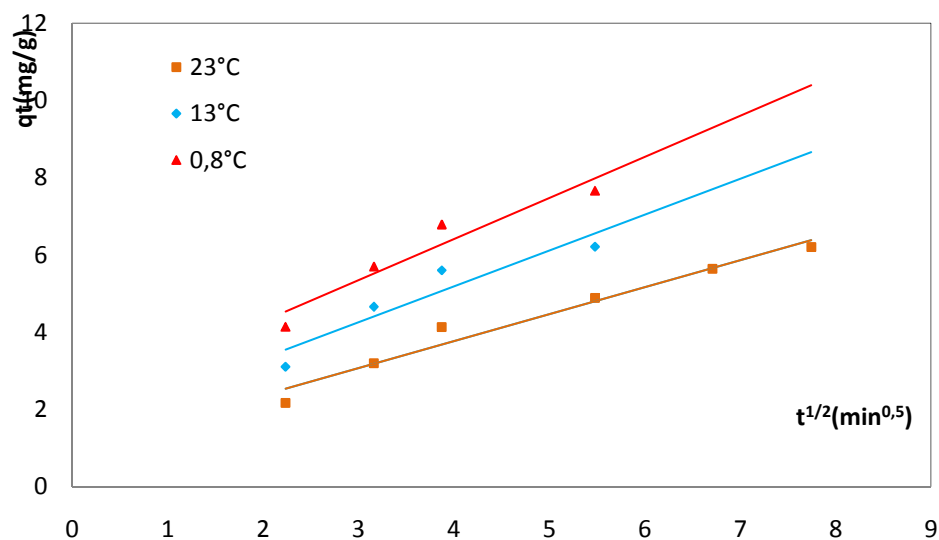
(a)



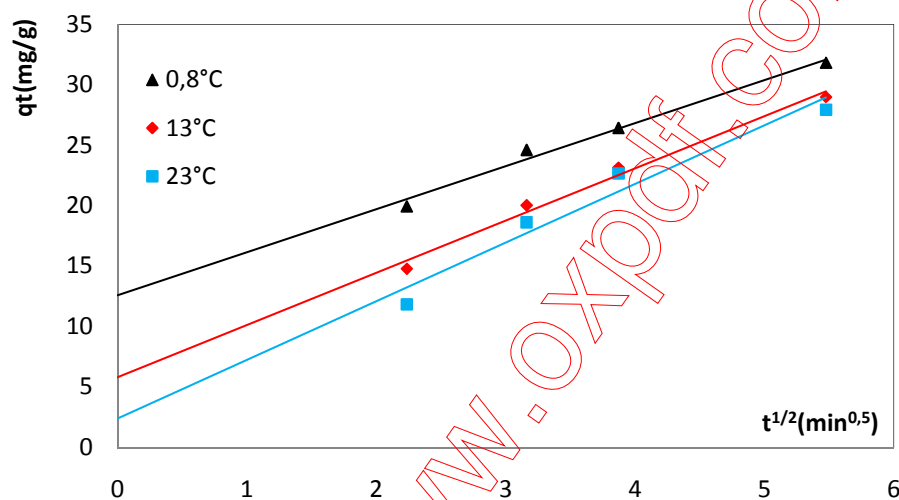
**Figure 1 :** Application du modèle de diffusion intra particulaire de Weber et Morris pour (a) : système diazinon/marc de café ; (b) : système diazinon/dioxyde de titane.

## 1.2.Effet de la température

(a)



(b)

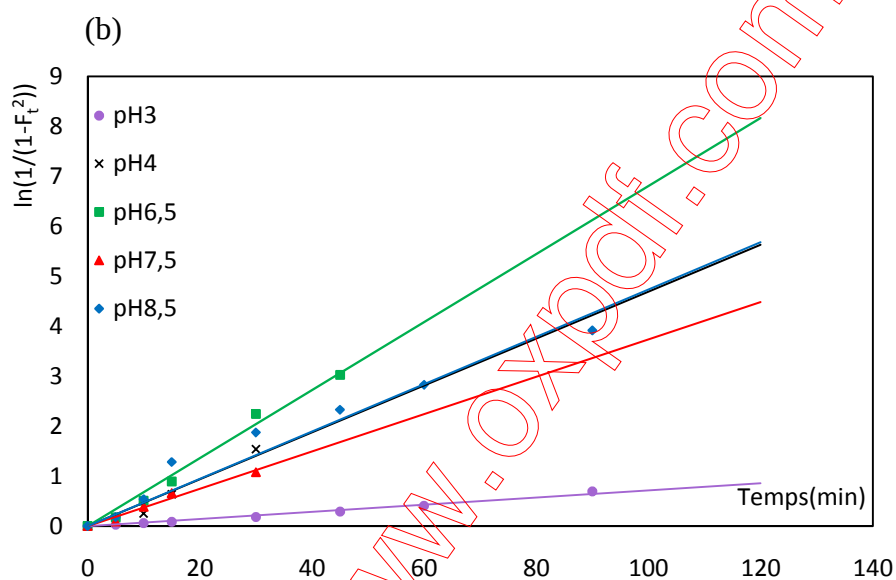
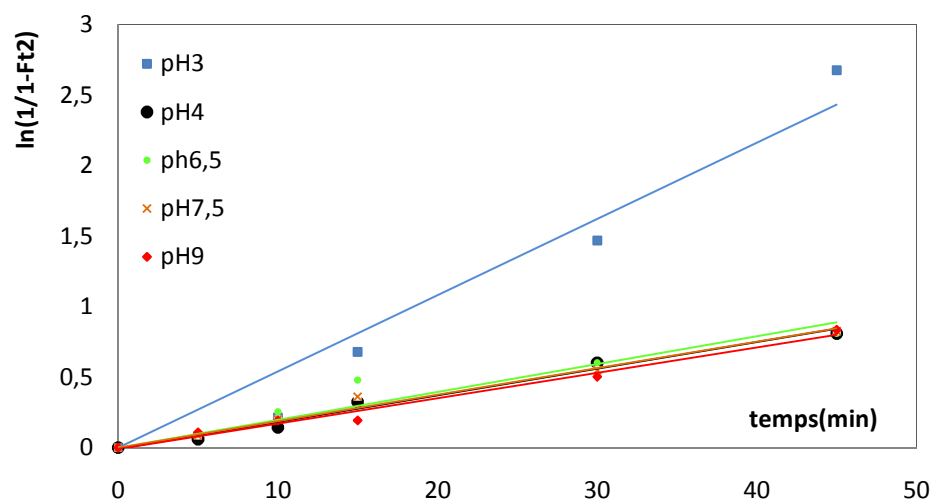


**Figure 2 :** Application du modèle de diffusion intra particulaire de Weber et Morris pour  
(a) : système diazinon/marc de café ; (b) : système diazinon/dioxyde de titane

### 1.3.Détermination du coefficient de diffusion

#### 1.3.1. Effet du pH

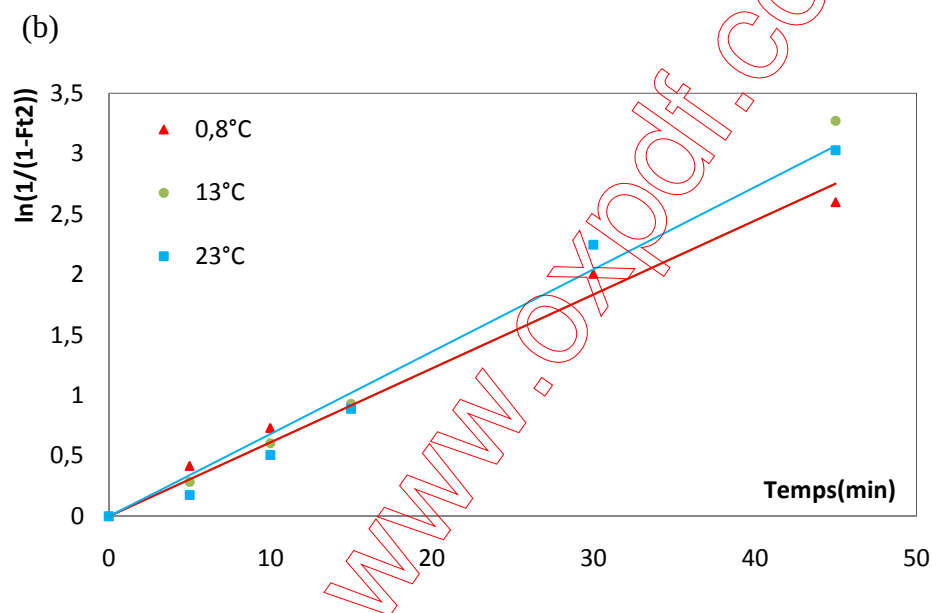
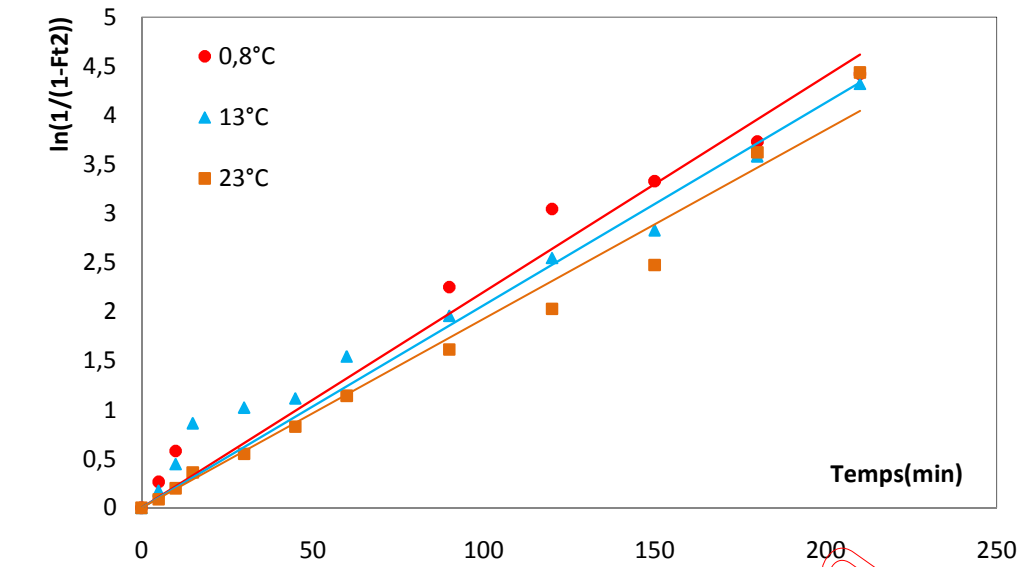
(a)



**Figure 3** : Détermination du coefficient de diffusion pour  
 (a) système diazinon/marc de café ; (b) système diazinon/dioxyde de titane.

### 1.3.2. Effet de la température

(a)



**Figure 4 :** Détermination du coefficient de diffusion pour (a) : système diazinon/marc de café ; (b) : système diazinon/dioxyde de titane.

www.oxpdf.com