

REPIBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B)

**FACULTE DE GENIE MECANIQUE
ET DE GENIE DES PROCEDES**



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

En : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

Par : M^{me} BENSAADI Zohra épouse OUZNADJI

Thème

**Elimination par des procédés mixtes de quelques composés
difficilement biodégradables contenus dans les rejets**

Soutenue publiquement : le 24 / 11 / 2016, devant le jury composé de :

Mme. A. BENMAILI

Professeur, à USTHB

Présidente

Mme. N. YEDDOU

Professeur, à USTHB

Directrice de thèse

Mme. Z. SADAOUI

Professeur, à USTHB

Examinatrice

Mr. O. KADDOUR

Professeur, à UMBB

Examineur

Mr. A. CHEGROUCHE

Directeur de Recherche, au CRND

Examineur

Mr. M. NEDJIOUI

Professeur, à UFY Médéa

Examineur

AVANT PROPOS

J'aborde cette partie avec enthousiasme puisqu'elle représente la fin de ce travail de thèse et la possibilité de remercier Madame **N.YEDDOU**, directrice de la thèse, Professeur à la Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés (USTHB) laboratoire du Génie de la Réaction. L'intérêt qu'elle a porté à mon travail et la confiance qu'elle m'a constamment témoignée ont été pour moi très motivants. Je lui exprime toute ma gratitude.

Je remercie Madame le Professeur **A.BENMAILI** de l'honneur qu'elle me fait en présidant le jury de thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance envers tous les membres de jury, Madame le Professeur **Z.SADAOUI**, Monsieur **A.CHEGROUCHE**, Directeur de recherche, Monsieur le Professeur **M.NEDJHIOUI** et Monsieur le Professeur **O.KADDOUR**.

J'adresse également mes remerciements à tous les membres du laboratoire de la faculté des sciences (UMBB) en particulier, **Farida, Karim, Taous** et **Ratiba** pour leur aide et leur disponibilité. Mes remerciements s'adressent également Monsieur **M.N.SAHMOUNE**, Maître de conférences qui ma aider à accéder au laboratoire de recherche au niveau de l'Université de Boumerdes.

Je tiens à remercier particulièrement **Hiba** et **Amel** pour leur bonne humeur et leur sympathie.

Pour finir, je tiens à remercier mon mari qui ma aidé, soutenu et encouragé pendant toutes ces années.

A

La mémoire de mes **parents**,
de mes frères **Mouloud** et **Mustapha**
A mon mari et ma nièce **Lamia Samah**
A toute ma famille

Résumé

Notre étude consiste en élimination de deux pesticides (le diazinon et la métribuzine) dans un milieu aqueux par différents procédés : l'adsorption sur la bentonite activée, l'électrosorption à l'aide d'électrodes d'aluminium et la photocatalyse hétérogène sur un système UV /TiO₂.

Au préalable, la bentonite est traitée chimiquement et caractérisée par les différentes méthodes physicochimiques, l'analyse élémentaire et l'analyse structurale (spectroscopie infrarouge, diffraction X, Fluorescence X, microscopie électronique à balayage et BET), avant et après adsorption. Les essais effectués en mode batch ont montré que l'adsorption du diazinon et de la métribuzine (monosoluté et mixture) sont affectés par différents paramètres : la concentration initiale, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant et la température du milieu. Les meilleurs rendements d'éliminations ont été obtenus à pH acide et à température ambiante (293°K). L'étude d'équilibre était modélisée par les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevitch, avec une prédominance d'un modèle par rapport à un autre selon le système étudié. Les résultats ont montré que la cinétique est contrôlée par le model pseudo second ordre pour les deux pesticides en monosoluté et en mixture. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption du diazinon, seule et en mélange est un processus spontanée et exothermique.

L'étude par électrocoagulation couplée à l'adsorption est réalisée dans un réacteur électrochimique constitué de deux électrodes métalliques (Al) planes est influencée par les paramètres suivants ; le temps de contact, la surface des électrodes, la distance inter électrodes, la présence de l'électrolyte et la DDP. Les résultats obtenus ont montré que l'élimination du diazinon suit une cinétique d'ordre deux et l'étude thermodynamique d'adsorption peut être décrite par le modèle de Langmuir.

D'autre part, nous avons testé la dégradation des deux insecticides par photocatalyse hétérogène en utilisant le système UV/ TiO₂. Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que le rendement d'élimination du diazinon en mixture est de 100 %.

L'étude des facteurs tels que, la concentration initiale, la masse et la nature du catalyseur, le pH de la solution et la température influent positivement sur le processus photocatalytique de la dégradation du diazinon et de la métribuzine. Les cinétiques d'élimination sont décrites par le modèle de pseudo second ordre, la dégradation du diazinon dans le mélange suit le mécanisme de Langmuir – Hinshelwood. Nous avons pu conclure que la photocatalyse hétérogène sur le TiO₂ est un procédé efficace pour le traitement des pesticides dans nos conditions expérimentales.

Mots clés : diazinon, métribuzine, bentonite, adsorption, électrocoagulation, dégradation, photocatalyse hétérogène, TiO₂, cinétique, Langmuir-Hinshelwood, thermodynamique.

Abstract

The aim of this study was the evaluation of two pesticides (diazinon and metribuzin) in an aqueous solution by various methods: adsorption on activated bentonite, electrosorption using aluminum electrodes and heterogeneous photocatalysis system (UV/TiO₂).

Previously, the bentonite is chemically treated and the surface characteristics were investigated using the Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy (SEM) and the BET surface area, before and after adsorption. The effect of various operating parameters such as the initial concentration, the solution pH, the adsorbent dosage and the temperature have been studied in a batch mode process. The best yields were obtained at acid pH and room temperature (293 K). Equilibrium data were analyzed by the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin–Radushkevitch isotherm models, with a predominance of one model over another depending on the system studied. It was found that the overall adsorption data in single and binary systems were best described by the pseudo second order kinetic model. Thermodynamics studies revealed the spontaneous and exothermic nature of diazinon sorption process.

The study of electrocoagulation coupled to the adsorption has been carried out in a batch electrochemical reactor using aluminum electrode. The effect of various parameters including the contact time, the surface of the electrodes, the interelectrode distance, the presence of the electrolyte and the DDP, on the diazinon removal efficiency was examined. The pseudo second order kinetic model adequately describes the kinetic data. The adsorption equilibrium data for diazinon were analyzed in terms of the Langmuir model.

Furthermore, we tested the degradation of two pesticides by heterogeneous photocatalysis using UV / TiO₂ system. The effect of different parameters as the initial concentration, the TiO₂ dose, the solution pH and temperature were investigated. The results allowed us to show that the removal efficiency of diazinon in the mixture was 100%.

Under the operating conditions, the diazinon photodegradation in binary system follows a pseudo second order kinetic. The Langmuir-Hinshelwood model is successfully used to fit the experimental data.

Keywords: diazinon, metribuzin, bentonite, adsorption, electrocoagulation, degradation, heterogeneous photocatalysis, TiO₂, kinetics, Langmuir-Hinshelwood, thermodynamics.

ملخص

تهدف الدراسة المنجزة إلى معالجة المياه الملوثة بنوعين من المبيدات ديازينون و الم تريبوزين اعتمادا على عدة طرق منها الادمصاص على البنونيت المفعّل. الادمصاص الكهربائي بالاعتماد على أقطاب الألمنيوم و تقنية التحفيز الضوئي. تمت معالجة البنونيت كيميائيا و تم وصفها بطرق فيزيو كيميائية مختلفة , التحليل العنصري و التحليل البنوي , مطياف الأشعة تحت الحمراء, حيود الأشعة مضان الأشعة السينية , مجهر المسح الالكتروني و BET قبل و بعد الادمصاص. بينت تجارب الادمصاص المنجزة تأثره ذا الأخير بمختلف الأبعاد التجريبية (تركيز الملوث , pH المحلول , كتلة الجسم الماز و الحرارة) .

تم الحصول على أحسن النتائج لحذف الملوث عند pH حامضي و درجة حرارة معتدلة 298 K. تم وصف دراسة ادمصاص الملوثين بنماذج مختلفة (فراندليش , لانغمير , تامكين , دوبينين, روتسوكوفيتش) مع تفاوت فعالية نموذج على الآخر حسب نوع الملوث المدروس.

بينت النتائج أن حركية التفاعل من الدرجة الثانية بالنسبة لكل من المبيدين على حدى و في المزيج و أثبتت الدراسة الديناميكية الحرارية أن ادمصاص الديازينون وحده و في المزيج تلقائي و ناشر للحرارة. دراسة التخثير الكهربائي المرفقة مع الادمصاص و التي تمت في مفاعل كهروكيميائي متكون من قطبين من الالمنيوم تتأثر بالعوامل التالية , الوقت, مساحة الأقطاب , المسافة بين القطبين , تواجد الإلكتروليت, و الفرق في الكمون. النتائج المتحصل عليها أثبتت أن حذف الديازينون يتبع الحركية من الدرجة الثانية و الدراسة الديناميكية الحرارية للادمصاص تتبع نموذج لانغمير.

من جهة أخرى قمنا بتجربة تفكيك مبيدين باستعمال طريقة التحفيز الضوئي غير المتجانس استنادا لنظام UV/TiO₂. النتائج المتحصل عليها اثبتت ان حذف الديازينون في المزيج قد بلغ 100% الأبعاد التجريبية كتركيز المحلول , الكتلة و طبيعة المحفز , pH لمحلول و الحرارة أثرت ايجابا على طريقة التحفيز الضوئي لتفكيك الديازينون و الم تريبوزين حركيات الحذف المتحصل عليها موصوفة بنموذج الحركية من الدرجة الثانية , تفكيك الديازينون في المزيج يتبع الية لانغمير هانشوود و من هذا نستخلص ان التحفيز الضوئي على TiO₂ طريقة ناجعة لمعالجة المبيدات حسب شروطنا التجريبية .

لكلمات المفتاحية : ديازينون , الم تريبوزين , البنونيت, الادمصاص, التخثير الكهربائي, التفكيك, التحفيز الضوئي غير المتجانس TiO₂, حركة لانغمير هانشوود, الديناميكية الحرارية.

NOMENCLATURE

a_T	: Constante de Temkin (L/g)
a_i	: Activité de l'espèce i
B_N	: Nombre de Biot
b	: Constante de Langmuir (L/mg)
b_T	: Variation de la chaleur d'adsorption (J/mol)
C	: Consommation énergétique (J)
C_e	: Concentration du pesticide dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).
C_0	: Concentration initiale du pesticide (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).
d_p	: Diamètre des particules adsorbants (m).
e^-	: Electron
h^+	: Lacune électronique (trous positif)
E	: Energie moyenne d'adsorption (J/mol)
E_{ex}	: Energie d'excitation (J)
h	: Vitesse initiale d'adsorption selon le modèle de pseudo second ordre (mg/g.min)
H	: Humidité (%)
I	: Intensité (A)
K_1	: Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).
K_2	: Constante de vitesse de second ordre (g/mg.min)
K_{app}	: Constante apparente de dégradation (h^{-1})
K_i	: Constante de vitesse de diffusion ($mg/g.min^{0.5}$)
K_r	: Constante intrinsèque de vitesse de la réaction (mg/L.min)
K_f	: constante de Freundlich
K_{L-H}	: Constante d'équilibre d'adsorption (L/mg)
q_{max}	: Capacité ultime d'adsorption (mg/g).
q_t	: Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).
q_e	: Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
M_0	: masse de la bentonite avant séchage (g)
M_1	: masse de la bentonite après séchage (g)

$\frac{1}{n}$: Affinité du soluté pour l'adsorbant
P	: Pression d'équilibre d'adsorption (Pa)
P_0	: Pression de vapeur d l'adsorbant (Pa)
S	: Surface externe de l'adsorbant (m^{-1}).
R	: Constante des gaz parfait (J/mol K)
R_L	: Facteur de séparation
r_0	: vitesse de dégradation du polluant (mg/L min)
T°	: Température de la solution (K)
U	: Tension imposé (V)
V	: Volume de la phase liquide (L)
V_a	: Volume de gaz adsorbé (ml)
V_m	: Volume de gaz nécessaire pour saturer une monocouche (ml)
ΔG°	: Enthalpie libre standard (KJ/mol)
ΔH°	: Enthalpie standard (KJ/mol)
ΔS°	: Entropie standard (KJ/mol K)

Lettres grecques :

β	: Coefficient de transfert de matière externe (m/s)
ε	: Porosité des particules adsorbantes
γ	: Tension de surface ou interfacial (J/m^2)
Γ	: Une concentration de surface (mol/m^2)
ρ_{app}	: Masse volumique apparente de l'adsorbant (kg/m^3),

ABREVIATION

AMPA	: Acide alpha-amino-3-hydroxy-5-méthyl-4-isoxazolepropionique
BC	: Bande de conduction
BI	: Bande interdite
BV	: Bande de valnce
CAG	: Charbon actif en grain
DDP	: Différence de potentiel
DOM	: Matière organique dissoute

EC : Electrocoagulation
EDTA : Acide ethylenediaminetetraacetique

HDTMA : Hexadecyltrimethylammonium
ODTMA : Octadecyl trimethylammonium
OPs : Organophosphorés.
OTMA : Octyl trimethylammonium
TMA : Tetramethylammonium

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	Exemples de pesticides	5
Tableau I.2	Propriété physico-chimique du diazinon	9
Tableau I.3	Propriété physico-chimique de la métribuzine	10
Tableau I.4	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	12
Tableau I.5	Signification du facteur de séparation R_L	14
Tableau I.6	Importance des termes enthalpique et entropique de l'énergie libre d'adsorption	22

Chapitre II

Tableau II.1	Caractéristiques physico-chimiques la bentonite	51
Tableau II.2	Composition chimique de la bentonite	52
Tableau II.3	Le pourcentage d'oxyde de la bentonite brute	52
Tableau II.4	Identification des spectres IR	57
Tableau II.5	Paramètres des différents modèles d'adsorption du diazinon et de la métribuzine sur la bentonite activée	76
Tableau II.6	Paramètres obtenus selon le modèle pseudo second ordre (diazinon)	84
Tableau II.7	Paramètres obtenus selon le modèle pseudo second ordre (métribuzine)	84
Tableau II.8	Paramètres de la diffusion intraparticulaire (diazinon)	90
Tableau II.9	Evaluation des constantes de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de la métribuzine	90
Tableau II.10	Valeurs des coefficients de transfert de matière et du nombre de Biot (diazinon)	92
Tableau II.11	Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du diazinon et de la métribuzine par la bentonite activée	93
Tableau II.12	Les paramétrés des différents modèles d'adsorption du mélange par la bentonite activée	105
Tableau II.13	Les paramètres d'adsorption du diazinon et de la métribuzine relatif à la cinétique de pseudo second ordre (Variation de la concentration)	108

Tableau II.14	Les paramètres d'adsorption du diazinon et de la métribuzine relatif à la cinétique de pseudo second ordre (Variation de la masse de l'adsorbant)	109
Tableau II.15	Les paramètres d'adsorption du diazinon et de la métribuzine relatif à la cinétique de pseudo second ordre (Variation du pH de la solution)	109
Tableau II.16	Les paramètres d'adsorption du diazinon et de la métribuzine relatif à la cinétique de pseudo second ordre (Variation de la température)	110
Tableau II.17	Evaluation des constantes de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de deux pesticides (Variation de la concentration)	112
Tableau II.18	Evaluation des constantes de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de deux pesticides (Variation de la masse de l'adsorbant)	112
Tableau II.19	Evaluation des constantes de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de deux pesticides (Variation du pH)	113
Tableau II.20	Evaluation des constantes de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de deux pesticides (Variation de la température du milieu)	113
Tableau II.21	Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la métribuzine et du diazinon par la bentonite activée	116
Tableau II.22	Les paramètres des différents modèles d'adsorption du diazinon en présence de la métribuzine	128
Tableau II.23	Les paramètres de Pseudo-second ordre des deux pesticides (Variation de la concentration)	133
Tableau II.24	Les paramètres de Pseudo-second ordre des deux pesticides (Variation de la masse de TiO ₂)	133
Tableau II.25	Les paramètres de Pseudo-second ordre des deux pesticides (Variation de pH)	134
Tableau II.26	Les paramètres de Pseudo-second ordre des deux pesticides (Variation de la température)	134
Tableau II.27	Les paramètres de Pseudo-second ordre des deux pesticides (Variation de la nature de l'adsorbant)	135
Tableau II.28	Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la métribuzine et du diazinon par le dioxyde de titane	136
Chapitre III		
Tableau III.1	Les paramètres de dégradation du diazinon et de la métribuzine relative à la cinétique de pseudo second ordre (Variation de la concentration)	153

Tableau III.2	Les paramètres de dégradation relative à la cinétique de pseudo second ordre (diazinon) et du premier ordre (métribuzine),(Variation de la masse de l'adsorbant)	153
Tableau III.3	Les paramètres de dégradation relative à la cinétique de pseudo second ordre (diazinon) et du premier ordre (métribuzine),(Variation du pH de la solution)	153
Tableau III.4	Les paramètres de dégradation relative à la cinétique de pseudo second ordre (diazinon) et du premier ordre (métribuzine),(Variation de la température)	154
Tableau III.5	Les paramètres de dégradation relative à la cinétique de pseudo second ordre (diazinon) et du premier ordre (métribuzine), (Nature de catalyseur)	154
 Chapitre IV		
Tableau IV.1	Les paramètres des différents modèles d'adsorption du diazinon par la bentonite activée (coagulation-adsorption)	161
Tableau IV. 2	Les paramètres obtenus selon le modèle pseudo second ordre (Coagulation-adsorption)	164
Tableau IV.3	Les paramètres des différents modèles d'adsorption du diazinon par la bentonite activée (électrosorption)	173
Tableau IV.4	Les paramètres obtenus selon le modèle pseudo second ordre (électrosorption)	174

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	Mécanismes de transferts et de transformations des pesticides dans l'environnement	7
Figure I.2	Structures chimiques du diazinon	8
Figure I.3	Structures chimiques de la métribuzine	10
Figure I.4	Processus physico-chimiques du phénomène photocatalytique	30
Figure I.5	Principe de la coagulation, Flocculation	39
Figure I.6	Théorie de la Double Couche, potentiel zêta	40
Figure I.7	Principe du procédé d'électrocoagulation	44

Chapitre II

Figure II.1	Processus physico-chimiques du phénomène photocatalytique	51
Figure II. 2	Principe de la coagulation, Flocculation	53
Figure II.3	Théorie de la Double Couche, potentiel zêta	54
Figure II.4	Principe du procédé d'électrocoagulation	54
Figure II.5	Principe du procédé d'électrocoagulation	55
Figure II.6	Spectre Infrarouge de la bentonite activée	55
Figure II.7	Spectre Infrarouge de la bentonite contaminée par le diazinon	55
Figure II.8	Spectre Infrarouge de la bentonite contaminée par la métribuzine	56
Figure II.9	Spectre Infrarouge de la bentonite contaminée par le diazinon et la métribuzine	56
Figure II.10	Visualisation de la bentonite brute par le MEB	58
Figure II.11	Visualisation de la bentonite activée par le MEB	58
Figure II.12	Visualisation de la bentonite contaminée par le diazinon par le MEB	59
Figure II.13	Visualisation de la bentonite contaminée par la métribuzine par le MEB	59
Figure II.14	Visualisation de la bentonite contaminée par diazinon et la métribuzine par le MEB	60
Figure II.15	La variation du pourcentage d'élimination du diazinon ($C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.2$) et de la métribuzine($C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$) en fonction du temps à $T=20^\circ\text{C}$ et $C_s=3\text{g/L}$ (monosoluté)	62

Figure II.16	Effet de la concentration initiale du diazinon sur la capacité d'adsorption en fonction du temps (pH=5.2, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)	63
Figure II.17	Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de la métribuzine en fonction du temps (pH=4.5, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)	64
Figure II.18	La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction de la concentration initiale (pH=5.2, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)	64
Figure II.19	La variation du pourcentage d'élimination de la métribuzine en fonction de concentration initiale (pH=4.5, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)	64
Figure II.20	Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du diazinon en fonction du temps ($C_0=10\text{mg/L}$, pH=5.2 et $T=20^\circ\text{C}$)	65
Figure II.21	Effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption de la métribuzine en fonction du temps ($C_0=4\text{mg/L}$, pH=4.5 et $T=20^\circ\text{C}$)	66
Figure II.22	La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction de la masse de l'adsorbant ($C_0=10\text{mg/L}$, pH=5.2 et $T=20^\circ\text{C}$)	66
Figure II.23	La variation du pourcentage d'élimination de la métribuzine en fonction de la concentration de l'adsorbant ($C_0=4\text{mg/L}$, pH=4.5 et $T=20^\circ\text{C}$)	66
Figure II.24	Effet du pH sur la capacité d'adsorption du diazinon en fonction du temps ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)	68
Figure II.25	Effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption de la métribuzine en fonction du temps ($C_0=4\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)	68
Figure II.26	La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction du pH ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)	68
Figure II.27	La variation du pourcentage d'élimination de la métribuzine en fonction du pH de la solution ($C_0=4\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)	69
Figure II.28	Effet de la température sur la capacité d'adsorption du diazinon en fonction du temps ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et pH=5.2)	70
Figure II.29	Effet de la température sur la capacité d'adsorption de la métribuzine en fonction du temps ($C_0=4\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et pH=4.5)	71
Figure II.30	La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction de la température ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et pH=5.2)	71
Figure II.31	La variation du pourcentage d'élimination de la métribuzine en fonction de la température en fonction de la température ($C_0=4\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et pH=4.2)	71
Figure II.32	Isotherme d'adsorption du diazinon (pH=5.2) et de la métribuzine (pH=4.5), sur la bentonite activée (monosoluté pour $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)	73

Figure II.33	Isotherme d'adsorption du diazinon (pH=5.2) et de la métribuzine (pH=4.5) sur la bentonite activée selon le modèle de Langmuir à T=20°C et C _s =3g/L (monosoluté)	74
Figure II.34	Isotherme d'adsorption du diazinon(pH=5.2) et de la métribuzine (pH=4.5) sur la bentonite activée selon le modèle de Freundlich à T=20°C et C _s =3g/L (monosoluté)	74
Figure II.35	Isotherme d'adsorption du diazinon (pH=5.2) et de la métribuzine (pH= 4.5) sur la bentonite activée selon le modèle de Temkin à T=20°C et C _s =3g/L (monosoluté)	75
Figure II.36	Isotherme d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée selon le modèle de Dubinin-Radushkevich à pH=5.2 ; T=20°C et C _s =3g/L	77
Figure II.37	Les isothermes d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée à pH=5.2, T=20°C et C _s =3g/L	77
Figure II.38	Influence de la concentration initiale sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée (pH=5.2, T=20°C et C _s =3g/L)	79
Figure II.39	Influence de la concentration initiale sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée (pH=4.5, T=20°C et C _s =3g/L)	79
Figure II.40	Influence de la masse d'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée (C ₀ =10mg/L, T=20°C et pH =5.2)	80
Figure II.41	Influence de la masse de l'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée (C ₀ =7mg/L, T=20°C et pH =4.5)	80
Figure II.42	Influence du pH de la solution sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée (C ₀ =10mg/L, T=20°C et C _s =3g/L)	81
Figure II.43	Influence du pH de la solution sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée (C ₀ =7mg/L, T=20°C et C _s =3g/L)	81
Figure II.44	Influence de la température sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée (C ₀ =10mg/L, pH=5.2 et C _s =3g/L)	82
Figure II.45	Influence de la température sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée (C ₀ =7mg/L, pH=4.5 et C _s =3g/L)	83
Figure II.46	Application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée (T=20°C, pH=5.2 et C _s =3g/L)	86

Figure II.47	Application du modèle de la diffusion intraparticulaire d'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée ($T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=4.5$ et $C_S=3\text{g/L}$)	87
Figure II.48	Application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée ($T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5.2$ et $C_0=10\text{mg/L}$)	87
Figure II.49	Application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée ($C_0=7\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$ et $T=20^{\circ}\text{C}$)	87
Figure II.50	Application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée ($C_0=10\text{mg/L}$, $T=20^{\circ}\text{C}$ et $C_S=3\text{g/L}$)	88
Figure II.51	Application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée ($C_0=7\text{mg/L}$, $T=20^{\circ}\text{C}$ et $C_S=3\text{g/L}$)	88
Figure II.52	Application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée ($C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.2$ et $C_S=3\text{g/L}$)	88
Figure II.53	Application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée ($C_0=7\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$ et $C_S=3\text{g/L}$)	89
Figure II.54	Détermination de l'enthalpie et de l'entropie d'adsorption du diazinon ($C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.2$) et de la métribuzine ($C_0=4\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$) sur la bentonite activée ($C_S=3\text{g/L}$)	93
Figure II.55	Effet de la concentration initiale du mélange sur la capacité d'adsorption en fonction du temps ($C_S=3\text{g/L}$, $\text{pH}=5.4$ et $T=22^{\circ}\text{C}$)	96
Figure II.56	La variation du pourcentage d'élimination en fonction de la concentration initiale du diazinon dans le mélange ($C_S=3\text{g/L}$, $\text{pH}=5.4$ et $T=22^{\circ}\text{C}$)	97
Figure II.57	Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du diazinon dans le mélange en fonction du temps ($C_0=21\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.4$ et $T=22^{\circ}\text{C}$)	98
Figure II.58	Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption de la métribuzine dans le mélange en fonction du temps ($C_0=7\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.4$ et $T=22^{\circ}\text{C}$)	98
Figure II.59	Le pourcentage d'élimination du diazinon ($C_0=21\text{mg/L}$) et de la métribuzine ($C_0=7\text{mg/L}$) en fonction de la masse ($\text{pH}=5.4$ et $T=22^{\circ}\text{C}$)	98
Figure II.60	Effet du pH sur la capacité d'adsorption du diazinon dans le mélange en fonction du temps ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=22^{\circ}\text{C}$)	99
Figure II.61	Effet du pH sur la capacité d'adsorption de la métribuzine dans le mélange en fonction du temps ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=22^{\circ}\text{C}$)	99
Figure II.62	La variation du pourcentage d'élimination du diazinon ($C_0=21\text{mg/L}$) et de la métribuzine ($C_0=7\text{mg/L}$) en fonction du pH ($C_S=3\text{g/L}$ et $T=22^{\circ}\text{C}$)	100

Figure II.63	La variation de la capacité d'adsorption du diazinon dans le mélange en fonction du temps ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_s =3\text{g/L}$ et $\text{pH} =5.4$)	101
Figure II.64	La variation de la capacité d'adsorption de la métribuzine dans le mélange en fonction du temps ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_s =3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5.4$)	101
Figure II.65	La variation du pourcentage d'élimination du diazinon ($C_0=21\text{mg/L}$) et de la métribuzine ($C_0=7\text{mg/L}$) en fonction de la température ($C_s=3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5.4$)	101
Figure II.66	Isotherme d'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ($\text{pH}= 5.4$, $C_s =3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	102
Figure II.67	Isotherme d'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ($\text{pH}= 5.4$, $C_s =3\text{g/L}$ et $T=18^\circ\text{C}$)	103
Figure II.68	Isotherme d'adsorption du mélange sur la bentonite activée selon le modèle de Freundlich à $\text{pH}= 5.4$ et $C_s =3\text{g/L}$	104
Figure II.69	Isotherme d'adsorption du mélange sur la bentonite activée selon le modèle de Temkin à $\text{pH}= 5.4$ et $C_s =3\text{g/L}$	104
Figure II.70	Influence de la concentration sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ($C_s =3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5.4$)	106
Figure II.71	Influence de la masse d'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ($C_0=21\text{mg/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH} =5.4$)	106
Figure II.72	Influence de la masse d'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de la métribuzine dans le mélange sur la bentonite activée ($C_0=7\text{mg/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH} =5.4$)	106
Figure II.73	Influence du pH sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ($C_0=21\text{mg/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $C_s =3\text{mg/L}$)	107
Figure II.74	Influence du pH sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de la métribuzine dans le mélange sur la bentonite activée ($C_0=7\text{mg/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $C_s =3\text{mg/L}$)	107
Figure II.75	Influence de la température sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ($C_0=21\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.4$ et $C_s =3\text{mg/L}$)	107
Figure II.76	Influence de la température sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de la métribuzine dans le mélange sur la bentonite activée ($C_0=21\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.4$ et $C_s =3\text{mg/L}$)	108
Figure II.77	Détermination de l'enthalpie et de l'entropie de l'adsorption du diazinon/ métribuzine, $T= [3,12, 18 \text{ et } 22^\circ\text{C}]$ ($C_0=21/7\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.4$ et $C_s =3\text{g/L}$)	114

Figure II.78	Détermination de l'enthalpie et de l'entropie de l'adsorption du diazinon/ métribuzine, T= [22, 29, 35 et 46°C] ($C_0=21/7\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.4$ et $C_S=3\text{g/L}$)	114
Figure II.79	Effet la concentration initiale du diazinon en présence de la métribuzine sur la capacité d'adsorption en fonction du temps ($\text{pH}=5$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	117
Figure II.80	Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du diazinon dans mélange en fonction du temps ($\text{pH}=5$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	118
Figure II.81	Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du diazinon dans le mélange en fonction temps ($\text{pH}=5$, $C_0=21\text{mg/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	118
Figure II.82	Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption de la métribuzine dans le mélange en fonction temps ($\text{pH}=5$, $C_S=7\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	119
Figure II.83	Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du diazinon dans le mélange en fonction du temps ($\text{pH}=5$, $C_0=21\text{mg/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	119
Figure II.84	Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption de la métribuzine dans le mélange en fonction du temps ($\text{pH}=5$, $C_0=7\text{mg/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	119
Figure II.85	Effet du pH sur la capacité d'élimination du diazinon dans le mélange en fonction du temps($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	121
Figure II.86	Effet du pH sur la capacité d'élimination de la métribuzine dans le mélange en fonction du temps($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	121
Figure II.87	Effet du pH sur le rendement d'élimination du diazinon en fonction de temps($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	121
Figure II.88	Effet du pH sur le rendement d'élimination de la métribuzine en fonction de temps($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	122
Figure II.89	Effet de la température sur la capacité d'adsorption du diazinon dans le mélange($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)	123
Figure II.90	Effet de la température sur la capacité d'adsorption de la métribuzine dans le mélange($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)	123
Figure II.91	Effet de température sur le rendement d'élimination du diazinon en fonction du temps($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)	123
Figure II.92	Effet de température sur le rendement de la métribuzine d'élimination en fonction du temps ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)	124
Figure II.93	Effet de la nature de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du diazinon en fonction du temps($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)	124

Figure II.94	Effet de la nature de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption de la métribuzine en fonction du temps($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)	125
Figure II.95	Effet de la nature de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du diazinon en fonction du temps($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)	125
Figure II.96	Effet de la nature de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption de la métribuzine en fonction du temps($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)	125
Figure II.97	Modélisation des isothermes d'adsorption du diazinon en présence de la métribuzine sur le TiO_2 selon l'équation de Langmuir ($\text{pH}=5$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	127
Figure II.98	Modélisation des isothermes d'adsorption du diazinon en présence de la métribuzine sur le TiO_2 selon l'équation de Freundlich ($\text{pH}=5$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	127
Figure II.99	Modélisation des isothermes d'adsorption du diazinon en présence de la métribuzine sur le TiO_2 selon l'équation de Temkin ($\text{pH}=5$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	127
Figure II.100	Influence de la concentration initiale du diazinon en présence de la métribuzine sur l'application du modèle pseudo second ordre ($\text{pH}=5$, $T=22^\circ\text{C}$ et $C_S=0.3\text{g/L}$)	129
Figure II.101	Influence de la masse du dioxyde de titane sur l'application du modèle pseudo second ordre pour le diazinon ($\text{pH}=5$, $T=22^\circ\text{C}$ et $C_0=21\text{mg/L}$ de diazinon et 7mg/L de la métribuzine)	129
Figure II.102	Influence de la masse du dioxyde de titane sur l'application du modèle pseudo second ordre pour la métribuzine ($\text{pH}=5$, $T=22^\circ\text{C}$ et $C_0=21\text{mg/L}$ de diazinon et 7mg/L de la métribuzine)	130
Figure II.103	Influence du pH de la solution sur l'application du modèle pseudo second ordre pour le diazinon ($C_0=21\text{mg/L}$ de diazinon et 7mg/L de métribuzine ; $T=22^\circ\text{C}$ et $C_S=0.3\text{g/L}$)	130
Figure II.104	Influence du pH de la solution sur l'application du modèle pseudo second ordre pour la métribuzine ($C_0=21\text{mg/L}$ de diazinon et 7mg/L de métribuzine ; $T=22^\circ\text{C}$ et $C_S=0.3\text{g/L}$)	131
Figure II.105	Influence de la température sur l'application du modèle pseudo second ordre pour le diazinon ($C_0=21\text{mg/L}$ de diazinon et 7mg/L de métribuzine; $\text{pH}=5$ et $C_S=0.3\text{g/L}$)	131

Figure II.106	Influence de la température sur l'application du modèle pseudo second ordre pour la métribuzine ($C_0=21\text{mg/L}$ de diazinon et 7mg/L de métribuzine; $\text{pH}=5$ et $C_S=0.3\text{g/L}$)	131
Figure II.107	Influence de la nature de l'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour le diazinon ($C_0=21\text{mg/L}$ de diazinon et 7mg/L de métribuzine; $\text{pH}=5, T=22^\circ\text{C}$ et $C_S=0.3\text{g/L}$)	132
Figure II.108	Influence de la nature de l'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour la métribuzine ($C_0=21\text{mg/L}$ de diazinon et 7mg/L de métribuzine, $\text{pH}=5, T=22^\circ\text{C}$ et $C_S=0.3\text{g/L}$)	132
Figure II.109	Détermination de l'enthalpie diazinon / métribuzine sur le TiO_2 ($C_0=21/7\text{mg/L}$, $\text{pH}=5$ et $C_S=0.3\text{g/L}$)	135
Chapitre III		
Figure III.1	Réacteur photocatalytique	138
Figure III.2	Rendement de la photodégradation en fonction du temps ($T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$, $C_S=0.3\text{g/L}$)	139
Figure III.3	Effet de la concentration initiale sur la dégradation photocatalytique du diazinon et de la métribuzine ($C_S=0.3\text{g/L}, T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)	139
Figure III.4	Rendement de la photocatalyse du diazinon dans le mélange en fonction du temps pour les différentes masses de TiO_2 ($C_0=21\text{mg/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)	140
Figure III.5	Rendement de la photocatalyse de la métribuzine dans le mélange en fonction de temps pour les différentes masses de TiO_2 ($C_0=7\text{mg/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)	140
Figure III.6	Effet de la masse du catalyseur sur la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange ($C_0=21\text{mg/L}, T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)	141
Figure III.7	Effet de la masse du catalyseur sur la dégradation photocatalytique de la métribuzine dans le mélange ($C_0=7\text{mg/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)	141
Figure III.8	Rendement de la photodégradation du diazinon dans le mélange en fonction du temps ($C_0=21\text{mg/L}, C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	143
Figure III.9	Rendement de la photodégradation de la métribuzine dans le mélange en fonction du temps ($C_0=7\text{mg/L}, C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	143
Figure III.10	Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange ($C_0=21\text{mg/L}, C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	143
Figure III.11	Effet du pH sur la dégradation photocatalytique de la métribuzine dans le mélange ($C_0=7\text{mg/L}, C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	144

Figure III.12	Le rendement d'élimination sur la photodégradation du diazinon dans le mélange($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)	145
Figure III.13	Le rendement d'élimination sur la photodégradation de la métribuzine dans le mélange($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)	145
Figure III.14	Effet de la température sur la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)	145
Figure III.15	Effet de la température sur la dégradation photocatalytique de la métribuzine dans le mélange($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)	146
Figure III.16	Rendement d'élimination du diazinon pour différents catalyseurs en fonction de temps($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)	147
Figure III.17	Rendement d'élimination de la métribuzine pour différents catalyseurs en fonction de temps($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)	147
Figure III.18	Effet de la nature de catalyseur sur la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)	148
Figure III.19	Effet de la nature de catalyseur sur la dégradation photocatalytique de la métribuzine dans le mélange($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)	148
Figure III.20	Isotherme de la photodégradation du diazinon en présence de la métribuzine selon Langmuir- Hinshelwood ($C_0=21/7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)	149
Figure III.21	Cinétique de second ordre de la dégradation photocatalytique du diazinon en présence de la métribuzine à $\text{pH}= 5$, 0.3 g/L de TiO_2 à 22°C	151
Figure III.22	Cinétique de second ordre de la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange ($C_0=21 \text{ mg/L}$ de diazinon , 7mg/L de métribuzine, $\text{pH}= 5$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T= 22^\circ\text{C}$)	151
Figure III.23	Cinétique de second ordre de la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange ($C_0=21 \text{ mg/L}$ de diazinon , 7mg/L de métribuzine, $T= 22^\circ\text{C}$ et 0.3 g/L de TiO_2)	151
Figure III.24	Cinétique de second ordre de la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange ($C_0=21 \text{ mg/L}$ de diazinon , 7mg/L de métribuzine, $\text{pH}= 5$ et 0.3 g/L de TiO_2)	152
Figure III.25	Cinétique de second ordre de la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange ($C_0=21 \text{ mg/L}$ de diazinon, 7mg/L de métribuzine, $\text{pH}= 5$ et $T=22^\circ\text{C}$)	152

Chapitre IV

Figure IV.1	La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction du temps ($C_0 = 10\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $C_S=0.1\text{g/L}$)	157
Figure IV.2	La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction du temps $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 300\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $C_S=0.1\text{g/L}$)	158
Figure IV.3	La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction de la masse de l'adsorbant ($C_0= 10\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 300\text{mg/L}$)	159
Figure IV.4	Evolution de la concentration résiduelle du diazinon en fonction de la concentration en $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$ introduite au cours du procédé de coagulation floculation ($\text{pH}=3.5$ et $T=20^\circ\text{C}$)	159
Figure IV.5	Isotherme d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée Selon le modèle de Langmuir à $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 300\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $C_S=0.1\text{g/L}$	160
Figure IV.6	Isotherme d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée Selon le modèle de Freundlich à $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 300\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $C_S=0.1\text{g/L}$	161
Figure V.7	Isotherme d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée selon le modèle de Temkin à $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 300\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $C_S=0.1\text{g/L}$	161
Figure IV.8	Influence de la concentration du coagulant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée ($C_S=0.1\text{g/L}$, $C_0=10\text{mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=3.5$)	162
Figure IV.9	Influence de la concentration initial sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activé ($C_S=0.1\text{g/L}$, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 300\text{mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=3.5$)	163
Figure IV.10	Influence de la masse d'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée ($C_0=10\text{mg/L}$, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 300\text{mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=3.5$)	163
Figure IV.11	Dispositif expérimental (électrosorption)	165
Figure IV.12	Capacité d'adsorption du diazinon par procédé de couplage électrocoagulation/adsorption en fonction du potentiel ($C_S=0.1\text{g/L}$, $C_0=10\text{mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=3.5$)	166
Figure IV.13	Capacité d'adsorption du diazinon par procédé de couplage électrocoagulation/adsorption en fonction de la masse de la bentonite ($\text{DDP}=5\text{V}$, $d=3\text{cm}$, $C_0=10\text{mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=3.5$)	167

Figure IV.14	Capacité d'adsorption du diazinon par procédé de couplage électrocoagulation/adsorption en fonction de la distance inter électrode (DDP=5V, C _S =0.1g/L, C ₀ =10mg/L, T=20°C et pH =3.5)	168
Figure IV.15	Capacité d'adsorption du diazinon par procédé de couplage électrocoagulation/adsorption en fonction de la surface des électrodes (DDP=5V, C _S =0.1g/L, d=3cm, T=20°C et pH =3.5)	168
Figure IV.16	Capacité d'adsorption du diazinon par procédé de couplage électrocoagulation/adsorption en fonction de la concentration de l'électrolyte support (DDP=5V, C _S =0.1g/L, d=3cm, T=20°C et pH=3.5)	169
Figure IV.17	Capacité d'adsorption du diazinon par procédé de couplage électrocoagulation/adsorption en fonction de la concentration (DDP=5V, C _S =0.1g/L, d=3cm, T=20°C et pH=3.5)	170
Figure IV.18	La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction du temps (DDP=5V, C _S =0.1g/L, d=3cm, T=20°C et pH=3.5)	170
Figure IV.19	Capacité d'adsorption du diazinon par procédé de couplage 1électrocoagulation-adsorption en fonction de la nature de la bentonite (DDP=5V, C _S =0.1g/L, d=3cm, T=20°C et pH=3.5)	171
Figure IV.20	Isotherme d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée selon le modèle de Langmuir pour DDP=5V, d=3cm, S=15/4 cm, [NaCl] =0.1M et C _S =0.1g/L	172
Figure IV.21	Isotherme d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée selon le modèle de Freundlich pour DDP=5V, d=3cm, S=15/4 cm, [NaCl] =0.1M et C _S =0.1g /L	172
Figure IV.22	Détermination de la constante de vitesse selon le modèle de Ho et Mckay (1998) à T=20°C et pH=3.5	173

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
I.1-LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES	3
I.1.1- Introduction	3
I.1.2- Historique et définition	3
I.1.3- Classification	3
I.1.4- Effet des pesticides sur la santé et l'environnement	5
I.1.4.1- Effet sur la sante	5
I.1.4.2- Effet sur l'environnement	6
I.1.5- Règlementation	7
I.1.6- Les pesticides étudiés	8
I.1.6.1- Le diazinon	8
I.1.6.2- La métribuzine	9
I.1.7- Conclusion	10
I.2- Adsorption	11
I.2.1- Généralités sur l'adsorption	11
I.2.1.1- Type d'adsorption	11
I.2.2- Modélisation de l'équilibre d'adsorption	13
I.2.2.1- Modèle de Langmuir	13
I.2.2.2- Isotherme de Freundlich	14
I.2.2.3- Isotherme de Temkin	15
I.2.2.4- Isotherme de Dubinin - Radushkevich (D-R)	16
I.2.4- Cinétique d'adsorption	17
I.2.4.1- Modèle du pseudo second ordre	17
I.2.4.2- Modèles de diffusion	18
I.2.5- Aspects thermodynamiques de l'adsorption	21
I.2.6- Conclusion	22
I.2.7- Travaux antérieurs	23
I.2.7.1- Introduction	23
I.2.7.2- Conclusion	28
I.3- La photodégradation	29
I.3.1- Introduction	29
I.3.2- Les méthodes photolytiques	29
I.3.2.1- Photolyse directe et indirecte	29
I.3.2.2- La photocatalyse	29
I.3.2.3- Principe de la photocatalyse	30
I.3.2.4- Photocatalyse homogène (système $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$): procédé photo-Fenton	31
I.3.2.5- Photocatalyse hétérogène	31
I.3.3- Le photocatalyseur	32

I.3.3.1- Le dioxyde de titane TiO ₂	32
I.3.4- Mécanisme réactionnel de la photocatalyse	32
I.3.5- Cinétiques de dégradation	35
I.3.5.1- Modélisation de la cinétique photocatalytique	35
I.3.6- Travaux antérieurs	36
I.4- Procédé de coagulation – floculation	39
I.4.1- Introduction	39
I.4.1.2- Principe et mécanisme de la coagulation	39
I.4.1.3- La floculation	41
I.4.1.4- Les avantages et les inconvénients de la coagulation-floculation	42
I.4.2- Procédé d'électrocoagulation	42
I.4.2.1- Introduction	42
I.4.2.2- Principe du procédé d'électrocoagulation	43
I.4.2.3- Nature des électrodes	45
I.4.2.4- Avantages et inconvénients	46
I.4.2.5- Conclusion	47

CHPITRE II

II.1- Introduction	48
II.2- Présentation de l'adsorbant	48
II.2.1- Généralités	48
II.2.2- Prétraitement des adsorbants	48
II.2.2.1- Prétraitement physique	48
II.2.2.2- Prétraitement chimique	48
II.2.3- Caractérisation	49
II.2.3.1- Caractéristiques physiques	49
II.2.3.2- Caractérisation physicochimique	51
II.2.4- Conclusion	60
II.3- Adsorption de pesticides sur la bentonite activée	61
II.3.1- Introduction	61
II.3.2- Matériels et méthode	61
II.3.2- Résultats et discussions	61
II.3.2.1- Effet du temps de contact	62
II.3.2.2- Effet de la concentration en fonction du temps de contact	63
II.3.2.3- Effet de la masse de l'adsorbant en fonction du temps de contact	65
II.3.2.4- Effet du pH en fonction du temps de contact	67
II.3.2.5- Effet de la température en fonction du temps de contact	70
II.3.4- Etude de l'équilibre d'adsorption	72
II.3.5- Etude cinétique	78
II.3.5.1- Effet de la concentration initiale	79
II.3.5.2- Effet de la masse de l'adsorbant	80
II.3.5.3- Effet du pH	81
II.3.5.4- Effet de la température	82

II.3.6- Etude de diffusion intragranulaire et extragranulaire	85
II.3.6.1- Diffusion intragranulaire	85
II.3.6.2- Diffusion extragranulaire	91
II.3.7- Evaluation des paramètres thermodynamiques	92
II.3.8- Etude comparative de l'adsorption du diazinon et de la métribuzine sur la bentonite activée	94
II.4- Etude d'adsorption d'une mixture de pesticides	95
II.4.1- Résultats et discussions	95
II.4.1.1- Effet de la concentration initiale en fonction du temps de contact	95
II.4.1.2- Effet de la masse de l'adsorbant en fonction du temps de contact	97
II.4.1.3- Effet du pH de la solution en fonction du temps	99
II.4.1.4- Effet de la température en fonction du temps de contact	100
II.4.2- Etude de l'équilibre d'adsorption	102
II.4.2.1- Détermination de type d'adsorption	102
II.4.2.2- Modélisation des isothermes	103
II.4.3- Etude cinétique	105
II.4.3.1- Modèle de Pseudo second ordre	105
II.4.3.2- Modèle de diffusion intraparticulaire	111
II.4.4- Evaluation des paramètres thermodynamiques	114
II.4.5- Conclusion	116
II.5- Adsorption du diazinon et de la métribuzine par le TiO ₂	117
II.5.1- Etude paramétrique	117
II.5.1.1- Influence de la concentration initiale du diazinon en présence de la métribuzine	117
II.5.1.2- Influence de la masse du catalyseur	118
II.5.1.3- Influence du pH de la solution	120
II.5.1.4- Influence de température	122
II.5.1.5- Influences de la nature du catalyseur	124
II.5.2- Etude des isothermes d'adsorption	126
II.5.2.1- Détermination de type d'adsorption	126
II.5.2.2- Modélisation des isothermes	126
II.5.3- Cinétique d'adsorption	128
II.5.3.1- Cinétique du pseudo second ordre	129
II.5.4- Evolution des paramètres thermodynamique	135
II.5.5- Conclusion	136

CHPITRE III

III -Dégradation photocatalytique simultanée du diazinon et d la métribuzine	137
III.1- Introduction	137
III.2-Réacteur photocatalytique	137
III.3 - Etude paramétrique	138
III.3.1- Effet de la concentration initiale	138

III.3.2- Effet de la masse de catalyseur (TiO ₂)	140
III.3.3- Effet du pH de la solution	142
III.3.4- Effet de la température	144
III.3.5- Effet de la nature du catalyseur	146
III.4- Etude du modèle cinétique Langmuir –Hinshelwood	148
III.5- Modèles cinétiques de dégradation	150
III.6- Conclusion	154
CHPITRE IV	
IV.1- Procédé de coagulation -floculation-adsorption et d'électrosorption	156
IV.1.1- Introduction	156
IV.1.2- Etude de l'élimination du diazinon par coagulation couplée à l'adsorption	156
IV.1. 3- Etude paramétrique	156
IV.1.3.1- Effet de la concentration du coagulant	157
IV.1. 3.2- Effet de la concentration avec le temps de contact	157
IV.1. 3.3- Effet de la de la masse de l'adsorbant	158
IV.1. 4- Etude de l'équilibre d'adsorption	160
IV.1.4.1- Modélisation des isothermes	160
IV.1.5- Etude cinétique	162
IV.1.5.1- Modèle de Pseudo second ordre	162
IV.1.6- Conclusion	162
IV.2- Procédé d'électrocoagulation/Adsorption	164
IV.2.1- Introduction	164
IV.2.2- Dispositif expérimental	165
IV.2.3- Résultats et interprétations	166
IV.2.3.1- Influence de la différence de potentiel (DDP)	166
IV.2.3.2- Influence de la masse de bentonite	167
IV.2.3.3- Influence de la distance inter-électrode	167
IV.2.3.4- Influence de la surface des électrodes	168
IV.2.3.5- Influence de l'électrolyte support	169
IV.2.3.6- Influence de la concentration initiale du diazinon	169
IV.2.3.7- Influence de la nature de la bentonite	170
IV.2.4- Etude de l'équilibre d'adsorption	171
IV.2.4.1- Introduction	171
IV.2.4.2- Résultats et discussion	171
IV.2.5- Etude cinétique	173
IV.2.5.1- Modèle du Pseudo second ordre	173
IV.2.6- Consommation d'énergie et consommation d'électrode	174
IV.2.7- Conclusion	175
CONCLUSION GENERALE	176
REFERENCES	178
ANNEXES	191

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les progrès dans la protection des plantes ont largement contribué à l'augmentation des rendements et à la régularité de la production. Faciles d'accès et d'emploi, relativement peu chers, les produits phytosanitaires de synthèse se sont révélés très efficaces et fiables dans un nombre important de cas. L'agriculture, plus que d'autres, développait des systèmes de production fondés sur l'utilisation de ces produits ; elle apparaît actuellement très dépendante des pesticides. Mais aujourd'hui l'utilisation systématique de ces produits est remise en question, avec la prise de conscience croissante des risques qu'ils peuvent générer pour l'environnement, voire pour la santé de l'homme.

Il existe plus de 110 000 substances chimiques mises sur le marché, qui entrent dans la composition de nombreuses formulations industrielles et interviennent dans les pratiques agricoles et les activités ménagères. Certaines de ces substances, lorsqu'elles se retrouvent dans l'eau, sont qualifiées de micropolluants.

Parmi ces derniers, les produits phytosanitaires ou encore pesticides (insecticides, herbicides, fongicides, etc.), sont des composés chimiques [1] dont l'utilisation a permis d'améliorer les rendements et la diversité des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle liée à l'accroissement de la population mondiale. Cependant, cette utilisation a provoqué des effets indirects et néfastes sur l'environnement. Ainsi, et malheureusement, des études ont montré la présence de résidus de pesticides dans les aliments [2] ainsi que la contamination des eaux souterraines et superficielles [3]. Une partie importante de ces produits sont disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, retombent avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols d'où ils sont ensuite drainés jusqu'aux milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration) [4].

L'élimination des pesticides représente aujourd'hui un enjeu important pour préserver la qualité de l'eau. La panoplie des procédés existants permet de bien adapter le traitement en fonction de la nature de la pollution. Parmi les principales techniques d'éliminations utilisées nous citons : l'oxydation avancée, la dégradation photochimique, la coagulation-floculation, l'électrocoagulation et l'adsorption.

Les travaux de la thèse sont présentés à travers quatre chapitres. Quatre procédés sont testés : l'adsorption de deux pesticides, le diazinon et la métribuzine sur la bentonite activée, la photodégradation, la coagulation – adsorption et l'électrosorption.

Le premier chapitre porte sur :

- ❖ La présentation des pesticides, propriétés physicochimiques et impacts environnementaux
- ❖ Généralités sur le phénomène d'adsorption.
- ❖ Une synthèse bibliographique sur les travaux antérieurs portant sur l'adsorption des pesticides.
- ❖ L'électrosorption et les procédés d'oxydation avancée.

Le second chapitre porte sur :

- ❖ La présentation et la caractérisation de la bentonite,
- ❖ L'étude en batch de l'adsorption du diazinon et de la métribuzine en monosolutés et mélanges sur la bentonite activée et le dioxyde de titane et comporte :
 - ✓ Matérielles et méthodes,
 - ✓ Une étude paramétrique qui consiste à l'optimisation des paramètres d'étude,
 - ✓ Une étude de l'équilibre d'adsorption : application des modèles d'isothermes d'adsorption et une étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des pesticides.

Le troisième chapitre est consacré aux essais de la dégradation photocatalytique du diazinon et de la métribuzine en mixture.

Le quatrième chapitre présente les résultats des essais d'optimisation des procédés de coagulation-adsorption et l'électrosorption du diazinon en monosoluté. Enfin, une conclusion synthétisant les principaux résultats obtenus lors de l'élimination des deux pesticides par les différents procédés étudiés.

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1-Les produits phytosanitaires

I.1.1- Introduction

L'utilisation des pesticides engendre un certain nombre de risque à l'égard de la composition chimique de l'air, de l'eau et du sol qui se traduit par des pollutions dont les conséquences toxiques (pour l'homme) et écotoxicologiques (pour les organismes vivant autre que l'homme) peuvent être préjudiciables à la qualité de l'environnement [5].

I.1.2- Historique et définition

Les pesticides, encore appelés produits phytosanitaires, sont des substances chimiques, utilisées pour la croissance, la protection et la conservation des végétaux. Dès la fin de la seconde guerre mondiale, ces produits furent très employés dans le secteur agricole non seulement afin d'augmenter les rendements de production mais également dans le but de protéger les plantes tout au long de leur développement.

Les pesticides regroupent toute substance destinée pour protéger les cultures contre leur ennemis ou bien utilisés pour l'assainissement des locaux, matériels et véhicules qui sert pour l'élevage des animaux domestiques ou encore dans la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale [5,6].


Un pesticide est composé d'un ensemble de molécules. Il contient :

- Un ou plusieurs principes actifs qui donnent au pesticide son effet toxique;
- Un diluant, qui est une matière solide (solvant) incorporé à une préparation et destiné à en abaisser la concentration en matières active. Ce sont le plus souvent des huiles végétales dans le cas des solvants, de l'argile ou du talc dans le cas des solides.

I.1.3- Classification

On classe les produits antiparasitaires d'après la nature de l'espèce nuisible que l'on veut contrôler en herbicides, fongicides, molluscicides, nématicides, rodenticides ou corvicides [7].

Le premier système de classification repose sur le type de parasites à contrôler. Il existe principalement trois grandes familles d'activités qui sont les insecticides, les herbicides et les fongicides.

 Les insecticides : Ils forment le groupe de pesticides qui représente le plus de risques pour l'homme. Ce groupe comporte plusieurs familles homogènes de point de vu chimique : les organochlorés, les organophosphorés, carbamates, les produits extraits de plantes comme la roténone ou le pyrèthre, les pyréthrinoides de synthèse comme le fluvalinate, les

médiateurs chimiques (phéromones, répulsifs, inapétant), en plus des produits inorganiques tels que les acylurées ou les dérivés d'hétérocycles comme l'hexythiazox [8].

✚ Les herbicides : Ils représentent les pesticides les plus utilisés dans le monde, toutes cultures confondues. Ils sont destinés à éliminer les végétaux rentrant en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. C'est pourquoi, ils sont aussi bien utilisés pour l'entretien des voiries que pour le jardinage des particuliers. Les herbicides possèdent différents modes d'action sur les plantes, ils peuvent être des perturbateurs de la régulation des hormones, «l'auxine» (principale hormone agissant sur l'augmentation de la taille des cellules), de la photosynthèse ou encore des inhibiteurs de la division cellulaire, de la synthèse des lipides, de cellulose ou des acides aminés [9].

✚ Les fongicides : servant à combattre la prolifération des champignons phytopathogènes. Ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux. Les plus anciens fongicides connus sont des sels cupriques, le soufre et certains de ses dérivés minéraux. Depuis plusieurs décennies, les composés organiques représentent la part la plus importante : carbamates (carbendazine, mancozèbe,), triazole (bromuconazole, triticonazole, ...), dérivés du benzène (chlorothalonil, quintozone), dicarbiximides (filpel, iprodione, ...).

Les pesticides peuvent être également classés en fonction de leur nature chimique en molécules inorganiques, organométalliques et organiques. Les pesticides organiques, de loin les plus nombreux, appartiennent à plus de 80 familles chimiques. Ces familles sont définies par un groupe d'atomes qui constituent une structure de base. **Le tableau I.1** présente quelques exemples choisis de pesticides et rend compte de la grande diversité des molécules. La présence de certains groupements fonctionnels et ou atomes confère aux pesticides certaines propriétés physico-chimiques (insolubilité, hydrophobie, solubilité, persistance) [10].

différents métabolites susceptibles d'engendrer d'autres répercussions sur l'organisme humain. Néanmoins, les effets indirects des pesticides sur les organismes vivants sont plus importants que leur toxicité directe. Ils peuvent être divisés en deux catégories : d'une part les effets chroniques sur la santé et d'autre part les effets écologiques [11]. Les pesticides et leurs sous-produits ont été également identifiés en tant qu'agents susceptibles de porter atteinte au processus de fertilité masculine, via une toxicité testiculaire [12]. Des études faites sur des rats ont clairement montré les effets nocifs du méthyl-parathion sur le système de reproduction [13]. Il a été remarqué que chez les femmes exposées à des pesticides, le risque de mortalité intra-utérin augmentait et que la croissance fœtale diminuait.

I.1.4.2- Effet sur l'environnement

Les recherches consacrées à la dispersion des pesticides dans l'environnement ont prouvé la présence de ces produits dans plusieurs points de la biosphère qui n'ont subi aucun traitement [14,15]. Les phénomènes de transfert qui affectent les produits phytosanitaires sont très complexes et les réactions possibles de l'écosystème à leur présence sont largement méconnues [16]. Les mécanismes de dispersion sont variés. Lors de l'application qui s'effectue généralement sous forme de «spray», une fraction importante des produits phytosanitaires déposés sur les plantes ou le sol ruisselle puis s'infiltrer pour atteindre et contaminer respectivement les eaux de surface, puis les eaux souterraines (**Figure I.1**). Une part importante des produits phytosanitaires se retrouve dans l'atmosphère sous l'action de divers phénomènes physico-chimiques ou climatiques :

- ✚ Ils dérivent par le vent lors de l'application : Ce phénomène est lié essentiellement au mode d'application ;
- ✚ La volatilisation après le traitement : C'est une des causes principales de fuite des pesticides hors de la zone cible, notamment quand les traitements visent la surface du sol ou celle des végétaux ;
- ✚ L'érosion éolienne des particules de sol sur lesquelles les pesticides sont absorbés [17].



Figure I.1: Mécanismes de transferts et de transformations des pesticides dans l'environnement [18]

Une récente étude a montré que les pesticides peuvent altérer les écosystèmes aquatiques et ce, à des niveaux de contamination parfois inférieurs aux seuils de risque déterminés dans des systèmes artificiels [19].

I.1.5- Règlementation

L'intérêt public concernant les résidus de pesticides dans les produits de consommation n'a cessé d'augmenter ces vingt-cinq dernières années et a conduit les autorités législatives à mettre en place des réglementations strictes ainsi que des suivis de la qualité des produits de consommation.

Ces actions sont menées dans le but d'éviter les risques pour le consommateur mais aussi pour réguler le marché international [20]. Il existe des normes sur les taux de pesticides autorisés dans l'eau ou les aliments d'origines diverses [21,22].

Au niveau réglementaire en France ou en Europe, il est obligatoire d'évaluer les risques des pesticides pour l'applicateur, le consommateur et l'environnement (directive91/414CEE).

L'autorisation de mise sur le marché de toute préparation contenant des pesticides ne sera délivrée que si les risques sont acceptables (l'acceptabilité étant définie par rapport à des seuils admissibles préalablement déterminés, pour un usage donné) [23].

Les autorités européennes (Directive 98/83/CE) indiquent que pour les pesticides et produits apparentés (les insecticides, les herbicides, les fongicides,.....), les valeurs des concentrations maximales dans l'eau potable distribuée doivent être inférieures à:

- 0,1 µg/L par pesticide et par produit de dégradation
- 0,5 µg/L pour l'ensemble des pesticides et produits de dégradation

Les autorités ont élaboré en 2000 un rapport sur l'état et l'avenir de l'environnement. Ce dernier constituait une base de réflexion pour un large débat 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 prévu pour dix années (2003à2013) préconise d'éliminer durant cette période l'ensemble des stocks de déchets spéciaux y compris les déchets contaminés par les polychlorobiphényle et les pesticides périmés [24].

I.1.6- Les pesticides étudiés

I.1.6.1- Le diazinon

Le diazinon ($C_{12}H_{21}N_2O_3PS$) a été initialement développé par JR Geigy (actuelle Novartis) au début des années 1950; c'est un insecticide organophosphoré (**Figure I.2**), utilisé pour lutter contre les insectes nuisibles dans le sol, ainsi que les insectes suceurs et les acariens dans une grande variété de cultures. Le diazinon est appliqué contre les ectoparasites tels que la gale du mouton. Il est utilisé aussi dans les maisons contre les cafards, et les fourmis.

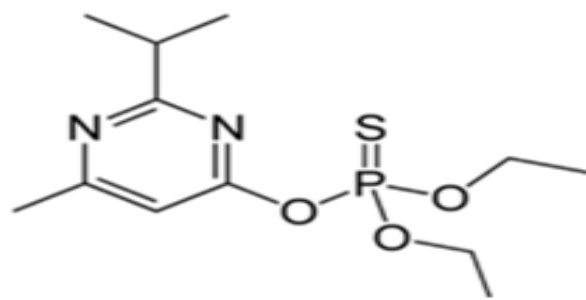


Figure I.2 : structure chimique du diazinon.

Tableau I.2: Propriété physico-chimique du diazinon [25]

Masse moléculaire	304,35 g/mol
pH	5,9
état physique	Liquide huileux
Solubilité à 20°C	40mg/l
Pression de vapeur	$8 \cdot 10^{-3}$ Pas
Constante d'Henry	$1,15 \cdot 10^{-2}$ Pas m ³ /Mole
Hydrolyse à pH=7	Très stable
Log Kow : Coefficient de partage octanol/eau	3,81

✚ Effets sur la santé

Le diazinon est un insecticide toxique avec une DL 50 de 350 à 400 mg / kg pour l'homme. Comme d'autres pesticides organophosphorés, le diazinon affecte le système nerveux par l'inhibition de l'acétylcholinestérase, une enzyme nécessaire à un fonctionnement correct du système nerveux. Le diazinon est facilement absorbé par la peau, et agit en synergie avec d'autres produits chimiques.

L'exposition au diazinon peut causer des maux de tête, vertiges, sueurs profuses, trouble de vision, nervosité, nausées, vomissements, diminution du rythme cardiaque, crampes abdominales, diarrhée, perte de coordination, une respiration lente et faible, fièvre, perte de conscience et un coma. Il peut provoquer aussi une irritation des yeux et de la peau.

✚ Effets écologiques

Le diazinon est hautement toxique pour les abeilles. Les oiseaux en particulier les canards et les oies qui sont très sensibles à l'empoisonnement au diazinon, de même que les insectes et les acarides prédateurs ou parasites, les microbes de sol, les poissons et les invertébrés aquatiques.

I.1.6.2- La métribuzine

la métribuzine (C₈H₁₄N₄OS) est un herbicide (**Figure I.3**) sélectif de la famille des triazine (triazinone) utilisé dans la lutte contre les mauvaises herbes dicotylédones et graminées qui infestent diverses cultures, dont les cultures de pommes de terre, de tomates, de soja etc..

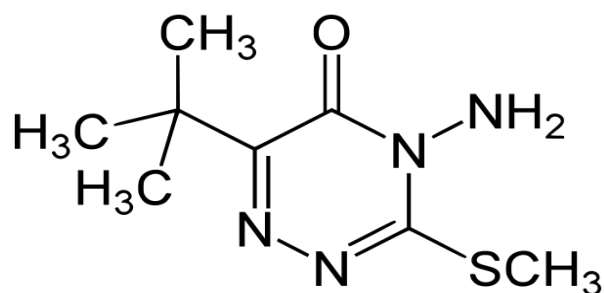


Figure I.3 : structure chimique de la métribuzine

Tableau I.3 : Propriété physico-chimique de la métribuzine

Masse moléculaire	214.3 g/mol
Solubilité dans l'eau à 20°C	1.2 g/L
Densité relative	1.26 g/ml
état physique	Solide cristalline blanche
Pression de vapeur à 20°C	< à $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pas
Température de fusion	125.5-126.5 °C

I.1.7- Conclusion

La synthèse bibliographique sur les pesticides avec leurs présences dans l'environnement et leurs toxicités sur la santé humaine et sur l'environnement, nous amène à rechercher un procédé de traitement adéquat pour réduire la concentration de deux pesticides le diazinon et de la métribuzine. Nous présenterons dans ce qui suit des généralités sur l'adsorption, la coagulation/floculation, l'électrocoagulation et la photodégradation.

I.2- Adsorption

I.2.1- Généralités sur l'adsorption

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse est la désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes, qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions. Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface Γ (mol/m²) qui est une grandeur d'excès donnée par l'équation de Gibbs suivante :

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left[\frac{\delta \gamma}{\delta \ln a_i} \right]_{T,P} \quad (\text{I.1})$$

Avec :

R = constante des gaz (8.314J/mol K) ,

T = la température absolue(K),

γ = la tension de surface ou interfacial (J/m²)

a_i = l'activité de l'espèce i.

Γ est positive si le soluté s'accumule sur la surface (adsorption positive) et négative si la surface est appauvrie en soluté (adsorption négative).

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique
- Les propriétés des molécules adsorbées avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution, donc désorbés.

I.2.1.1- Type d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption qui se différencient par les énergies mises en jeu et par leur nature

- L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals
- L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée

➤ **Adsorption chimique ou chimisorption**

La chimisorption implique un réarrangement d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide qui interagissent avec pour conséquence la formation d'une liaison chimique qui peut être covalent, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électrons. Ces forces attractives de nature chimique provoque un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption est favorisé à haute température.

➤ **Adsorption physique ou physisorption**

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles d'ordre de quelques Kilocalories par mole. La désorption peut être totale [26]. Ce type d'adsorption est favorisé à basse température.

Tableau I .4: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [27]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température de l'adsorbat	Destruction de l'individualité des molécules
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche
Réversibilité	Réversible	Réversible et irréversible
Nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique

I.2.2- Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interface liquide/solide, on exprime la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (q_e), en fonction de la concentration restante dans la solution à l'équilibre (C_e). Une fonction de ce type représente une isotherme d'adsorption et définit l'équilibre thermodynamique à une température constante [28].

Le bilan matière utilisé pour représenter l'équilibre d'adsorption est donné par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (\text{I.2})$$

V: volume de la phase liquide (L)

C_0 : concentration initiale dans la phase liquide (mg/L)

C_e : concentration dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

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

m : masse d'adsorbant (g)

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption [29]. Parmi les modèles les plus utilisés, les isothermes de Langmuir et de Freundlich (1906) sont couramment utilisées pour la détermination de la capacité maximum d'adsorption des matériaux et la constante d'adsorption qui caractérise les interactions adsorbant-adsorbat. Le premier est basé sur un modèle thermodynamique de l'adsorption. Le deuxième bien qu'empirique, donne le plus souvent une très bonne représentation des résultats expérimentaux. Par ailleurs, d'autres modèles utilisés dans le domaine de l'adsorption des gaz sur les solides ont été transposées à la phase liquide telle que l'équation de Temkin qui permet la détermination de deux paramètres : la constante d'équilibre adsorbat-adsorbant et l'énergie d'adsorption [30].

I.2.2.1- Modèle de Langmuir

Basé sur une adsorption monomoléculaire, il décrit une seule constante d'équilibre, mais adapté à des interactions chimiques au niveau de sites spécifiques et limités du matériau adsorbant. Dans la théorie initiale, Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption, et que l'adsorption est réversible.

Par la suite, d'autres hypothèses de validité se sont greffées pour simplifier l'équation [31] :

- Chaque site ne peut adsorber qu'un ion
- Il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent et La constante d'adsorption est dépendante du site d'adsorption

L'équation de ce modèle est de la forme [32]:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{I.3})$$

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{I.4})$$

L'équation ainsi obtenu est celle d'une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m b}$.

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g),

b : La constante de Langmuir (L/mg).

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L , défini par Weber et al. (1974) [33] et repris par Ozcan (2006) [34].

Tableau I.5: Signification du facteur de séparation R_L

Valeur de R_L	Type de l'isotherme
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 1$	Irréversible

I.2.2.2- Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été suffisamment représenté au cours des études d'adsorption des pesticides [35,36]. La relation empirique de l'isotherme de Freundlich [37] est de la forme:

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.5})$$

La linéarisation de l'équation par passage à une échelle logarithmique donne les constantes de Freundlich (K_f et n) :

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.6})$$

K_f : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption

n : Constante dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température

Il est généralement admis [38] que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$).

I.2.2.3- Isotherme de Temkin

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre les molécules adsorbées [39].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln a_T C_e \quad (\text{I.7})$$

a_T : Constante de Temkin (L/g),

b_T : Variation de la chaleur d'adsorption (J/mol),

R: Constante de gaz parfait (8.314 J/ mol k),

T : Température en (K).

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln a_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (\text{I.8})$$

I.2.2.4- Isotherme de Dubinin - Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (cité par KENNEDY et al., 2007) [40] ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir.

Cette isotherme suppose une surface hétérogène et est exprimée comme suit :

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{I.9})$$

Ou

$$\varepsilon : \text{le potentiel de Polanyi} \quad \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{I.10})$$

β : une constante liée à l'énergie d'adsorption par $(\text{mol}^2 \text{Kj}^{-2})$,

T : température (K).

L'isotherme de D-R peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{I.11})$$

β est calculé à partir de la pente du tracé de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 et l'énergie moyenne d'adsorption E (J mol^{-1}) peut être obtenue à partir des valeurs de β [41] en employant l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{\beta^{0,5}} \quad (\text{I.12})$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D-R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [39].

- $E < 8 \text{ KJ mol}^{-1}$: physisorption domine le mécanisme de sorption.
- E est entre 8 et 16 Kj mol^{-1} : l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16 \text{ KJ mol}^{-1}$: la sorption est dominée par diffusion intra particule [42].

I.2.4- Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption liquide /solide permet de mettre en évidence l'intervention des mécanismes diffusionnels. En effet la cinétique d'adsorption peut être contrôlée par trois étapes impliquant des phénomènes de diffusion, si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité [33].

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant : diffusion externe
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant : diffusion intra-particulaire
- La réaction d'adsorption (et de désorption) : réaction de surface

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitant). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs [43,44] considèrent que seules les diffusions de film externe et intra-particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

La modélisation des cinétiques de sorption des pesticides est représentée par les modèles suivants :

- le modèle du second ordre ;
- le modèle de transfert de matière externe ;
- le modèle de transfert de matière intraparticulaire ;

I.2.4.1- Modèle du pseudo second ordre

L'équation de pseudo second ordre est suggéré par certains auteurs comme plus appropriée pour d'écrire certaines cinétique d'adsorption .L'équation différentielle qui régit la cinétique est de la forme suivante [45-50]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.13})$$

L'intégration de l'équation (I.13) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.14})$$

La vitesse initiale d'adsorption, h (mg/g.min) quand $t=0$, peut être définie comme suit l'équation (I.15)

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{I.15})$$

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

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g),

q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg/g).

I.2.4.2- Modèles de diffusion

Pour décrire la cinétique d'adsorption, des modèles de diffusion ont été établis tels que :

- le modèle de transfert de matière externe.
- le modèle de transfert de matière intraparticulaire.

➤ **Modèle de transfert de matière externe**

Le transport de matières par diffusion à travers une barrière a été quantifié par Fick dès 1855 [51]. Sous l'effet de l'agitation, la diffusion du soluté de la solution vers le film peut être négligée. Le transfert de masse externe sera donc limité à la diffusion à travers le film liquide jusqu'à la surface de la particule. Cependant, des hypothèses simplificatrices doivent être prises en considération telles que :

- la concentration du soluté à la surface de la particule est négligeable à $t=0$,
- l'épaisseur de la couche limite est constante,
- la diffusion intraparticulaire est négligeable,
- le gradient de concentration est constant et, est proportionnel à l'écart entre les concentrations de la solution homogène et de la solution à l'interface liquide-solide.

Spahn et Schlunder, (1975) [52]. on établi l'expression mathématique (I.16) décrivant le transfert de matière à travers le film liquide par l'équation :

$$\frac{dC_t}{dt} = -\beta S(C_t - C_{st}) \quad (\text{I.16})$$

Avec C_{st} concentration du soluté à l'interface liquide-solide (mg/L)

L'expression de C_{st} à partir de l'équation (I.16)

$$C_{st} = C_t + \frac{1}{\beta S} \frac{dC_t}{dt} \quad (\text{I.17})$$

L'équation générale du bilan massique dans le cas d'une sphère de rayon initial r_0 est donnée par l'expression (I.17) [53,54].

$$\varepsilon \frac{\partial C_r}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_r}{\partial t} = D_i \left[\frac{\partial^2 C_r}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_r}{\partial r} \right] \quad (\text{I.18})$$

Avec ε porosité du matériau adsorbant, ρ_p masse volumique de l'adsorbant et D_i coefficient de diffusion.

Les conditions aux limites adoptées sont représentées par les équations (I.16), (I.17) et (I.18)

$$D_i \left(\frac{\partial C_r}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \beta (C_t - C_{st}) \quad (\text{I.19})$$

$$\frac{\partial C_r}{\partial r} = 0 \quad \text{à } r=0 \quad (\text{I.20})$$

$$C_r = 0 \quad \text{à } t=0 \quad \text{pour } 0 \leq r \leq r_0 \quad (\text{I.21})$$

L'équilibre est défini par l'isotherme de Langmuir dont la forme différentielle. Il est exprimée selon l'équation (I.22).

$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial C_r} \left(\frac{KC_r}{1+bC_r} \right) \frac{\partial C_r}{\partial t} \quad (\text{I.22})$$

L'équation (I.16) devient l'équation :

$$C_s \frac{dq_t}{dt} = \beta S (C_t - C_{st}) \quad (\text{I.23})$$

Avec C_s la concentration de l'adsorbant dans la phase liquide

En supposant que $bC_r \geq 1$ et K constant, l'équation (I.22) devient :

$$\frac{dq_t}{dt} = K \frac{dC_{st}}{dt} \quad \text{quand } t=0, q_t=0 \quad (\text{I.24})$$

En combinant les équations (I.23) et (I.24) et après intégration, nous obtenons l'équation (I.25) traduisant l'évolution de la concentration du soluté en fonction du temps.

$$\frac{C_t}{C_i} = \frac{1}{1+KC_s} + \frac{KC_s}{1+KC_s} \exp \left[-\frac{1+KC_s}{KC_s} \beta S t \right] \quad (\text{I.25})$$

Sous sa forme simplifiée :

$$\text{Ln} \left[\frac{C_t}{C_i} - \frac{1}{1+KC_s} \right] = \text{Ln} \left[\frac{KC_s}{1+KC_s} \right] - \frac{1+KC_s}{KC_s} \beta S t \quad (\text{I.26})$$

Dans ce modèle, McKay, (1991) [54] prend en considération la porosité de l'adsorbant dans le calcul de la surface externe.

$$S = \frac{6C_s}{d_p \rho_{app} (1-\varepsilon)} \quad (\text{I.27})$$

En portant $\text{Ln} \left[\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1+C_s K} \right]$ en fonction du temps, connaissant S , la pente de la

droite obtenue conduit au coefficient de transfert de matière β Où :

C_t : concentration au temps t (mg/L),

β : coefficient de transfert externe (m/s),

S : surface externe par unité de volume de la solution à traiter (m^{-1}),

ρ_{app} : masse volumique apparente de l'adsorbant (kg/m^3),

d_p : diamètre moyen de la particule (m) ,

K : Constante de Langmuir ($K=q_{\max} b$) (L/g).

➤ **Modèle de diffusion intraparticulaire**

Théoriquement, la diffusion intraparticulaire obéit à des relations mathématiques complexes, qui diffèrent selon la forme et la géométrie de la particule.

Conformément aux travaux de Weber et Morris (1963)[55], l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire présentée simplement, y compris dans la bibliographie récente [56, 57, 58], par l'équation (I.28):

$$q_t = K_i t^{1/2} + C \quad (\text{I.28})$$

K_i : coefficient de vitesse de diffusion ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$),

C : Constante due à la présence d'une résistance dans le film liquide.

Si la diffusion intra-particulaire se produit, alors q_t en fonction de $t^{1/2}$ est linéaire et si la droite passe par l'origine, alors le processus est limité seulement par la diffusion. Lorsque les droites

ne passent pas par l'origine, cela montre que la diffusion n'est pas le seul facteur limitant [59-62].

I.2.5- Aspects thermodynamiques de l'adsorption

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre le minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{I.29})$$

ΔG^0 : l'énergie de Gibbs (Kj /mol),

ΔH^0 : variation de l'enthalpie (Kj /mol),

ΔS^0 : variation de l'entropie (Kj/mol K),

T : la température absolu (K),

R : la constant des gaz parfait (8.314J /mol K)

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique, qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante, et un terme entropique, qui exprime la modification des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat – adsorbant envisagé. Les grands types de situations possibles sont indiqués dans le tableau suivant :

Tableau I.6: Importance relative des termes enthalpique et entropique de l'énergie libre d'adsorption

	Espèce chimique adsorbée		
	Ions	Molécules non ionisées	
		Molécules polaires	Molécules non polaires
Terme enthalpique	+++++	+++,,+	+
Terme entropique	+	++,+++	+++++
Caractère hydrophile	+++++	+++,,+	0
Caractère hydrophobe	0	++,+++	+++++

Pour les ions (**Tableau I.6**), l'adsorption sur les surfaces est due à des interactions électrostatiques, le terme enthalpique est donc plus grand. En revanche, pour les molécules non polaires, les interactions sont dues aux forces de dispersion de London-Van des Waals. Le terme entropique est plus petit pour les ions que pour les molécules non polaires, relativement au terme enthalpique. Les molécules non ionisées mais polaires sont intermédiaires entre les ions et les molécules non polaires. Pour les caractères hydrophile et hydrophobe, le premier est déterminé par les caractéristiques électriques des molécules qui déterminent aussi les énergies d'interaction comme elles déterminent les énergies d'hydratation qui sont grandes. Le caractère hydrophobe est associé à l'absence de charges et de moments électriques, donnant lieu à des enthalpies d'adsorption très petites.

I.2.6- Conclusion

La contamination des eaux naturelles par des micropolluants organiques tels que les pesticides, nécessite le recours à des procédés très performants, comme l'adsorption. L'étude de ce procédé sur l'élimination de deux pesticides diazinon et la métribuzine par la bentonite activée de Mostaganem a fait l'objet de notre travail. La cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption seront examinées pour identifier

les mécanismes de rétention. L'influence de la concentration initiale en adsorbat, la masse de l'adsorbant, le pH et la température du milieu sur le traitement seront également examinées.

I.2.7- Travaux antérieurs

I.2.7.1- Introduction

Les procédés d'adsorption tendent à se développer rapidement et sont de plus en plus utilisés pour l'élimination de composés organiques dissous, voire semi- colloïdaux. L'adsorbant le plus courant est le charbon actif, utilisé aussi bien sous forme de granulé que de poudre. En pratique, il reste un adsorbant de choix pour son efficacité. Cependant, il a l'inconvénient de présenter une performance limitée face aux composés polaires et nécessite une régénération complexe et coûteuse [63]. Ceci a emmené divers chercheurs à trouver des matériaux adsorbants économiques et efficaces. Dans ce contexte, nous présentons la synthèse des principales études réalisées sur l'élimination des pesticides.

Kyriakopoulos et. al., (2004) [64] ont étudié plusieurs résines polymériques pour l'élimination de l'atrazine et de l'aminotriazole dans des solutions aqueuses. Ils constatèrent que l'amberlite XAD-7 était capable d'adsorber l'aminotriazole pour des valeurs de pH compris entre 2 et 11. Pour l'adsorption de l'atrazine, l'Amberlite XAD-4 s'est montrée être plus efficace à pH 3.

L'élimination de l'atrazine a également été étudié par Alam et. al. (2000) [65] en utilisant divers adsorbants peu onéreux. Ils observèrent que les meilleurs adsorbants étaient de 10 g/L wood-charcoal après 45 min de temps de contact.

González-Pradas et. al., (1999) [66] ont également étudié l'élimination de l'atrazine ainsi que l'élimination de l'isoproturon d'une eau par adsorption sur la sépiolite à 25 °C. Ils ont observé des efficacités d'élimination d'environ 37% pour l'isoproturon et de 78% pour l'atrazine. Les mêmes auteurs ont également réussi à éliminer 78% de l'atrazine en utilisant la kerolite préchauffée à 600°C [67].

Clausen et Fabricius, (2001) [68] ont utilisé des oxydes ferreux, incluant la goethite pour étudier l'élimination des différents pesticides ioniques et non ioniques. Ils constatèrent une faible capacité d'adsorption des pesticides non ioniques comme l'atrazine ou l'isoproturon, tandis que l'adsorption des pesticides ioniques était significative sur les oxydes ferreux.

Villa et al., (1999) [69] ont trouvé que l'hydrotalcite pouvait absorber des quantités suffisantes de glyphosate, malgré la faible capacité d'adsorption des pesticides hydrophobes.

L'élimination de l'atrazine a également été étudiée par Lemić et al., (2006) [70] en utilisant des zéolites organiques. La capacité d'adsorption de ces matériaux était de 2 µmol/g.

Les travaux de SEGHAIRI et al., (2004) [71] ont montré que la bentonite est un adsorbant adéquat pour l'élimination des substances humiques. Il a été constaté que le traitement de la bentonite par l'acide sulfurique à 100°C, favorise l'adsorption des substances humiques. La capacité maximale de fixation obtenue est de 27,69 mg/g et 1,15 mg/g respectivement avec la bentonite traitée et non traitée. Le rendement d'élimination sont égaux à 89% à 22%, respectivement et un rapport H₂SO₄/ bentonite égal à 0,2 et un temps d'activation d'une heure.

Dtufouka et al., (2008) [72] se sont intéressés à la biodégradation du diazinon par des microorganismes, ils ont étudié l'effet du pH sur la dégradation du diazinon dissout dans l'éthanol en absence et en présence de microorganismes dans le milieu de culture.

L'analyse chromatographique a permis de suivre l'évolution de la concentration du CO₂ pendant la période d'incubation. Leurs résultats démontrent que durant la dégradation du diazinon la concentration du dioxyde de Carbone CO₂ augmente, en présence des microorganismes, pendant la période d'incubation. Ils ont montré que le pH du milieu de culture en présence de microorganismes diminue pendant l'incubation, lorsque le pH initial est supérieur ou égal à 3,2, en absence de microorganismes le pH du milieu reste constant. Ils ont conclu que ces derniers ne sont pas capables de dégrader le diazinon, par leur métabolisme, mais modifier les propriétés chimiques du milieu qui à son tour déclenche la dégradation de l'insecticide.

Mariusz et al., (2009) [73] ont montré qu'avant 14 jours, les souches bactériennes *Serratia Sp* et *Pseudomonas Sp* ont permis d'éliminer 80 à 90% de diazinon (50 mg/l) utilisé comme unique source de Carbone dans le milieu de culture. Ils ont remarqué que la biodégradation de l'insecticide est affectée par la variation de pH, après ajout de glucose dans le sol stérilisé (100 mg/Kg). La constante de vitesse varie entre 0,032 et 0,085 jour⁻¹. De même, ils constatent que le rendement d'élimination obtenu dans le sol non stérilisé est de 2% avec une constante de vitesse égale à 0,014 jour⁻¹ sur une période de 7 jours.

Les auteures Mahsa et al., (2008) [74] ont utilisé des solvants non polaires pour éliminer deux pesticides organophosphorés, le diazinon et le Fenitrothium à température ambiante. La caractérisation des deux adsorbants de silices mésopores le MCM-41 et MCM-

48 avant et après adsorption des deux pesticides étudiés comportant l'analyse élémentaire et structurale (UV visible, la spectroscopie infrarouge IRTF, la diffraction X et le BET). Leurs résultats ont montré que l'adsorption par le MCM-48 est plus efficace avec le diazinon qu'avec le Fenitrothium. L'extraction des adsorbants par des solvants polaires ont été analysés par RMN et ont montré que l'adsorption des deux insecticides sur les mésopores été destructive.

Les travaux de Azejjel et al., (2010) [75] ont porté sur l'effet des cosolvants (méthanol, l'hexane et la matière organique dissoute (DOM)) sur l'adsorption de l'herbicide ethofumesate par la bentonite (SC) et l'argile (NSC) brute et traitée par addition des ions ammonium quaternaire à longue chaîne (tetramethylammonium TMA, octyl trimethylammonium OTMA et octadecyl trimethylammonium ODTMA). Ils ont montré que le coefficient d'adsorption K_F de Freundlich, en milieux aqueux, pour les argiles traitées par (TMA, OTMA et ODTMA) augmente de [8,5, 98 et 1100 fois (SC)] et de [2, 12, 290 fois (NSC)] par rapport à la bentonite et l'argile non traitée. Ils ont remarqué que l'adsorption de l'herbicide dépend de la nature des cosolvants. Il a été constaté qu'en présence du méthanol et l'hexane, la capacité d'adsorption diminue, près de 3 et 25% ont été adsorbés. La présence de matière organique dans l'eau n'a aucun effet sur l'adsorption. Leurs résultats ont montré que l'adsorption de l'ethofumesate par des argiles cationiques organiques dans l'eau peut être changée de façon significative en présence des différents cosolvants.

Bojemueller et al., (2000) [76], ont étudié l'adsorption de l'herbicide (métolachlore) sur une bentonite activée thermiquement. L'effet de la température (350-550 °C) et du temps de calcination (1,2 et 12h) été étudié. Ils ont montré que pour un temps de calcination de 3 heures, la surface spécifique de la bentonite été de 18 m²/g à 550°C, pour un temps de 12 heures et à haute température (450, 500 et 550°C), la surface de la bentonite calcinée et non calcinée reste similaire (24 m²/g).

Le volume des mésopores dont le diamètre est inférieur à 2 nm des échantillons calcinés été très faible (< 0,2μL). Pour les mésopores de diamètres (2-5 nm), le volume augmente brusquement pour une température de calcination supérieure à 450°C. Ils constatèrent que le traitement chimique de la bentonite améliore l'adsorption du métolachlore en milieux aqueux.

Nemeth et al.,(2002) [77], ont étudié le comportement de l'adsorption de six pesticides l'acétochlore, l'atrazine, le carbendazime, le diazinon, l'imidaclopride et l'isoproturon sur un sol agricole, en mode batch. Les isothermes d'adsorption ont été décrits par l'équation non linéaire de Freundlich ($n < 1$) pour les six pesticides. Les auteurs ont

montré que le pourcentage d'adsorption augmente avec la diminution de la concentration initiale des pesticides. Leurs résultats démontrent que l'adsorption dépend de la nature du sol étudié et des propriétés des pesticides. Par ailleurs ils constatèrent que le carbendazime et le diazinon sont mieux adsorbés que l'acétochlore, l'imidaclopride, l'isoproturon et l'atrazine. Cette grande capacité d'adsorption du diazinon et du carbedazime est due à leurs hydrophobicité et leurs solubilités dans l'eau.

Ioannidou et al. , (2010) [78] Suggèrent que le charbon activé préparé à partir des résidus agricoles (noyaux d'olives, épis de maïs, tiges de colza et les tiges de soja), traités physiquement sont des adsorbants adéquats pour l'élimination du pesticide (Bromopropylate). Les adsorbants été caractérisés par la spectroscopie infrarouge IRTF, la diffraction X (DRX) et le microscope électronique a balayage (MEB). Leurs résultats ont montré que la meilleure capacité d'adsorption été obtenue pour les épis de maïs et les rendements d'élimination étaient de 90 à 100% pour un temps d'équilibre de 75- 135 minutes. Pour tous les charbons activés l'étude menée à température ambiante a montré que la cinétique d'adsorption est d'ordre 2 et est décrite par le modèle de Langmuir.

Les travaux de Al-qodah et al., (2007) [79] consistaient à étudier l'élimination d'un pesticide (Deltamethrin) par la cendre de schiste traitée par l'acide Chlorhydrique (2N) à 50°C pendant 25 minutes. Les auteurs ont constaté que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, la masse de l'adsorbant et la vitesse d'agitation et diminue avec l'augmentation de la température. L'adsorption est décrite par les modèles de Langmuir et Freundlich avec un coefficient de corrélation >0,97. La capacité d'adsorption du pesticide diminue [10.96 ,10.74 et 8.25 mg/g] avec l'augmentation de la température [25 ,35 et 40°C°] respectivement. L'étude thermodynamique a montré que le processus été exothermique.

L'adsorption de l'aniline, du phénol et des chlorophénols a été étudiée par Yildiz et al., (2006) [80] en utilisant la bentonite brute et activée par HNO₃, EDTA et HDTMA comme adsorbant. Par ailleurs ils constatent que l'analyse de ces adsorbants par chromatographie en phase gazeuse, montre une meilleure capacité d'adsorption avec les complexes organiques-argile (EDTA-bentonite et HDTMA-bentonite) que celles HNO₃-bentonite et la bentonite brute. Ils suggèrent l'emploi du complexe HDTMA-bentonite comme adsorbant pour l'élimination des polluants organiques.

Xianjia et al., (2009) [81] ont étudié l'adsorption de l'endrin, un pesticide organochloré non ionique par la montmorillonite et la kaolinite.

L'influence du pH, de la concentration et l'interaction de l'hydroxyde d'aluminium sur l'adsorption a été étudiée. Les résultats ont permis de conclure que l'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration ionique, et que l'interaction de l'ion hydroxyde diminue l'adsorption de l'endrine par la montmorillonite. L'isotherme de sorption du pesticide par les deux adsorbants était linéaire.

La cinétique d'adsorption et de désorption du carbofuran en mode batch et en continu a été étudiée par Couso et al., (2011) [82], en utilisant deux adsorbants. La capacité d'adsorption du pesticide dépend de la teneur du Carbone organique dans le sol et de l'argile. L'équilibre est mieux décrit par l'équation de Freundlich. Les résultats de sorption conduits en mode batch et en continu montrent que le rendement d'élimination est supérieur à 80%. Les auteurs signalent que la vitesse d'adsorption est combinée par la diffusion intraparticulaire dans les deux cas étudiés. Ils ont conclu que la désorption du carbofuran est relativement faible pour des sols contenant plus de 4% de Carbone organique, au-dessous de ce pourcentage la désorption augmente rapidement jusqu'à 100%.

Hameed et al., (2009) [83] ont utilisé un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes pour l'élimination d'un pesticide de 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^{er} ordre a été appliqué pour l'adsorption du dichlorophenoxyacetic-2-4acide (2,4-D) avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0,986$.

Jiguo et al., (2009) [84] 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-methyl et le parathion. Le diazoxon a été complètement décomposé par ozonation en 30 min.

Katsumata et al., (2008) [85] 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.

Traore et al. , (2007) [86] ont étudié la cinétique de la dégradation de endosulfane en solution aqueuse par oxydation photocatalytique et par photolyse. L' α -endosulfane et le β -endosulfane ont été sélectionnés pour leur étude. Leurs dégradations dans l'eau de forage et dans l'eau déionisée ont été respectivement effectuées dans un réacteur muni d'une lampe basse pression de 6 watts ou par exposition à la lumière solaire. La photodégradation dans l'eau de forage est plus rapide que celle observée dans l'eau déionisée. Leurs résultats ont montré qu'une stabilité relative des isomères d'endosulfane sous irradiation solaire avec des temps de demi-vie été de 770 h pour α endosulfane et 407 h pour β endosulfane. L'utilisation du photocatalyseur ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) a accéléré la dégradation de l'endosulfane. Les auteurs soulignent également que sous irradiation solaire, les temps de demi-vie passent à 56,34 minutes et à 41,74 minutes respectivement pour l' α et le β endosulfane.

I.2.7.2- Conclusion

D'après Les chercheurs, des techniques nouvelles et innovantes pour réduire la concentration de pesticide demeure d'actualité. Par ailleurs, une réévaluation de l'efficacité des argiles traitées chimiquement et physiquement, moins coûteux, présentent l'avantage d'être efficaces pour l'élimination de certaines classes de pesticides.

I.3- La photodégradation

I.3.1- Introduction

Les recherches relatives à la photocatalyse ont commencé au début des années 1970 [87]. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie, qui offre le plus grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage. Elle permet la dégradation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement. Son application dans le domaine de l'environnement, a été développée pour le traitement de l'eau. De nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés et divers composés aromatiques [88.89], les pesticides [90], les colorants [91] et les acides aliphatiques [92.93].

I.3.2- Méthodes photolytiques

I.3.2.1- Photolyse directe et indirecte

Le processus photochimique est basé sur une interaction entre la lumière et la matière, la lumière se manifestant par une radiation électromagnétique.

Lorsqu'un rayon de lumière passe au travers d'une matière ou une solution, il peut être transmis, dispersé ou absorbé. Seul le dernier processus et sous certaine condition peut amener à une réaction chimique. La photolyse directe par absorption de la lumière par la molécule peut être envisagée bien que la lumière solaire dans la troposphère ait un spectre d'émission situé dans l'UV proche et le visible ($\lambda > 290$ nm) et que les pesticides absorbent souvent à des longueurs d'ondes différent [94].

La photolyse indirecte ou induite provient de l'absorption de la lumière par une molécule, autre que le pesticide, qui peut alors, soit transmettre l'énergie reçue au produit phytosanitaire et provoquer sa transformation, soit réagir avec lui, soit encore former par oxydation des espèces qui agissent à leur tour sur le pesticide. L'aptitude à la photodégradation dépend des caractéristiques chimiques des composées.

I.3.2.2- La photocatalyse

Le terme photocatalyse a été introduit dans les années 30 [95]. Il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photocatalyseur [96].

La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide,

les photocatalyseurs engendrent la formation de réactifs, capables de décomposer par oxydo réduction des substances organiques ou inorganiques.

Lors d'une réaction photocatalytique, la lumière remplace le catalyseur. La **figure I.4** résume l'ensemble des processus physico-chimiques qui se créent au cours du phénomène photocatalytique

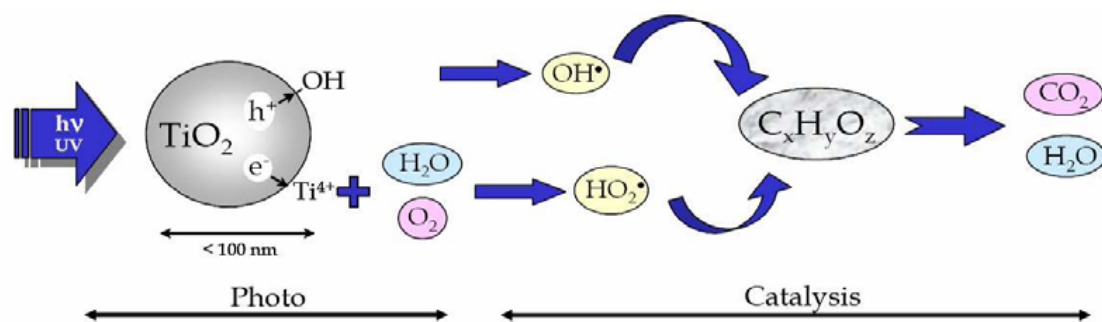


Figure I.4: Processus physico-chimiques du phénomène photocatalytique.

I.3.2.3- Principe de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse consiste à éclairer un semi-conducteur avec une source de lumière ultraviolette. Cette configuration entraîne une réaction physico chimique qui détruit la plupart des polluants non biodégradables présents dans l'eau en les transformant en CO_2 et H_2O [97-99].

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure [100]. Les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [101].

1-Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite ;

2-Adsorption en surface de catalyseur ;

3-Réaction de la molécule adsorbée ;

4-Désorption des produits de réaction ;

5-Transfert de produits de la couche limite vers la solution. les étapes 1 et 5 correspondent à des processus de transferts de matière vers les grains de catalyseur. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion.

Les étapes 2, 3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique [102] peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction

catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont absorbés les réactifs.

I.3.2.4- Photocatalyse homogène (système H_2O_2 / Fe^{2+} /UV) : procédé photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur). Il consiste au couplage entre la réaction de Fenton et la photochimie.

Plusieurs travaux [98,103,104,105] ont montré que l'efficacité du procédé photo-Fenton dépendait du rapport entre les concentrations du peroxyde d'hydrogène et du fer qui sont les seuls réactifs utilisés dans ce système. La combinaison du peroxyde d'hydrogène et du rayonnement UV avec les ions ferreux ou ferriques est un processus basé sur le concept où les sels de fer servent de photocatalyseur et le peroxyde d'hydrogène d'oxydant. Ce couplage permet de produire plus de radicaux hydroxyles en comparaison des systèmes $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ seul ou UV/ H_2O_2 . De ce fait, il favorise une minéralisation plus rapide d'une grande variété de polluants organiques.

I.3.2.5- Photocatalyse hétérogène

Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. L'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur, caractérisé par une bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés : TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CdS , ZnS , etc.[106]. Le TiO_2 est de loin le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire la dégradation d'un certain nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants [107]. Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux [108,109].

La photocatalyse hétérogène implique les photos réactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photo catalyseur ou à une semi-conductrice photosensibilisateur.

I.3.3- Le photocatalyseur

Parmi les catalyseurs les plus communément rencontrés :TiO₂, ZnO et CdS, l'utilisation des semi-conducteurs TiO₂ et de ZnO comme photocatalyseur a été de grand intérêt vu leur rendement élevé, stabilité photochimique, leur inertie de point de vu chimique et biologique, leur nature non toxique et leur faible coût, particulièrement quand la lumière du soleil est employée comme source d'irradiation [97, 99,110, 111].

I.3.3.1- Le dioxyde de titane TiO₂

L'oxyde de titane est le photocatalyseur qui a été le plus étudié dans la littérature. Il peut permettre d'obtenir de très hauts rendements dans les réactions de dégradation photocatalytique des composés organiques [112-116].

Ces dix dernières années, le nombre de travaux sur TiO₂ comme photocatalyseur a fortement augmenté, grâce aux avantages considérables que présente ce composé, il est biologiquement et chimiquement inerte, résiste à la corrosion chimique et il permet de travailler à température et à pression ambiantes, sans ajout d'espèces chimiques [117].

➤ Caractéristiques de TiO₂

Le TiO₂ existe sous plusieurs formes allotropiques selon la température de prétraitement et dont les principales sont l'anatase, brookite et rutile. L'anatase (structure tétragonale) est prédominant lorsque la température est inférieure à 600°C. A mesure que la température augmente, la forme brookite instable (structure orthorhombique) se forme. La forme rutile (structure tétragonale) devient prédominante autour de 900°C.

De point de vue activité photocatalytique, l'anatase est celui qui donne les meilleurs résultats. Le dioxyde de titane pris comme modèle DEGUSSA P25 est un mélange de 80 % et 20% respectivement d'anatase et de rutile [118,119].

Cette différence observée au niveau de l'activité, certains auteurs l'ont attribuée à un degré d'hydroxylation élevé de la surface de l'anatase par rapport au rutile [120,121].

Les structures (rutile et anatase) possède un réseau tétraédrique, ou chaque ion Ti⁴⁺ est au centre d'un octaèdre formé par six ions O²⁻, ces deux structures diffèrent l'une de l'autre, par la distorsion et l'enchaînement de chaque octaèdre. Pour le rutile, chaque octaèdre d'oxygène, est en contact avec dix autres, alors que dans la structure anatase, chaque octaèdre d'oxygène possède huit voisins [123].

I.3.4- Mécanisme réactionnel de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur (généralement le dioxyde de titane TiO_2) par un rayonnement lumineux (UV ou visible). Sous l'action des photons, le semi-conducteur (ou catalyseur) produit des radicaux libres très oxydants permettant la destruction des composés adsorbés à sa surface [122]. Le semi-conducteur TiO_2 convertit l'énergie photonique en énergie chimique par réaction d'oxydoréduction.

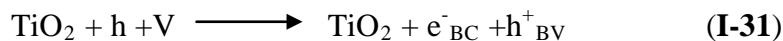
Le processus de dégradation des polluants peut être décrit en quatre étapes successives :

➤ **Première étape : Activation du TiO_2**

L'étape d'activation de la photocatalyse correspond à la formation de paire trou-électron au sein de l'oxyde métallique. Pour mettre en place une paire trou-électron, il est nécessaire de fournir de l'énergie pour que l'électron puisse surmonter l'espace énergétique ou bande interdite (BI) et passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). L'irradiation est la méthode la plus simple pour activer ce dernier. L'énergie d'excitation (E_{ex}) est donnée par la relation (I.30)

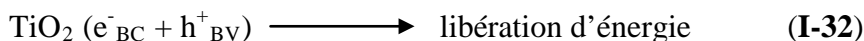
$$E_{ex} = h_{ex} \cdot C / \lambda_{ex} \quad (\text{I.30})$$

Quand l'énergie du photon est plus importante que celle de la bande interdite, il y a formation de couples trou-électron. Dans le cas de l'anatase, l'énergie du photon doit être supérieure ou égale à 3.23 eV, une irradiation de longueur d'onde λ_{ex} inférieure à 384 nm est nécessaire pour une activité photocatalytique. Pour le rutile, E_{ex} est supérieure ou égale à 3,02 eV, soit une irradiation de longueur d'onde λ_{ex} inférieure à 401 nm pour permettre la mise en place de sites actifs [124]. Il s'établit alors un transfert de charge entre ces paires électron-trou et les espèces adsorbées à la surface du TiO_2 .



➤ **Deuxième étape : Séparation des électrons et des trous**

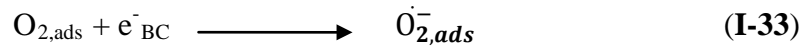
La durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur.



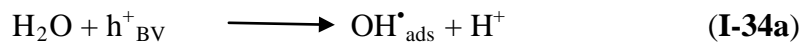
Dès lors, en absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut éviter cette recombinaison.

➤ **Troisième étape : Réactions d'oxydation et de réduction**

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes $O_{2,ads}^{\bullet-}$ [123], la réaction de l'oxygène adsorbé avec les électrons générés à la surface, après irradiation, du semi-conducteur est plutôt lente et pourrait devenir l'étape limitante. Cette réaction est importante pour réduire la recombinaison entre électrons et trous.



D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R^{\bullet} en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^-_{ads} et les produits organiques R_{ads} adsorbés à la surface du semi-conducteur.

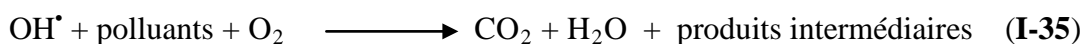


➤ **Quatrième étape : Dégradation des molécules organiques**

Les radicaux générés (OH^{\bullet} , O_2^{\bullet} , R^{\bullet}) sont très oxydants et peuvent décomposer des substances (polluants réfractaires, pesticides,...etc) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone, des produits intermédiaires [123].

La quantité de polluant minéralisé dépend de la technique de photocatalyse utilisée (volume traité, surface de catalyseur, source et puissance UV et concentrations des polluants).

Il apparaît des produits de dégradation intermédiaires de nature différente selon les composés initiaux. Il est possible d'écrire la réaction de la photocatalyse comme étant :



Finalement, un polluant contenu dans une phase liquide va, suite à une succession de processus d'adsorption et de désorption, être dégradé par le photocatalyseur activé par UV et les radicaux générés (OH^\bullet , O_2^\bullet , R^\bullet). Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse est caractérisé par deux processus; l'un chimique et l'autre physique :

Le processus chimique consiste en une réaction chimique de dégradation; le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu [124].

I.3.5- Cinétiques de dégradation

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels.

La photocatalyse avec TiO_2 est une méthode adaptée à la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse [125].

Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre 1 avec une vitesse qui a pour équation:

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_{app}t \quad (\text{I.36})$$

Où

r : Vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L h)

K_{app} : Constante apparente de dégradation (h^{-1})

C: Concentration de la solution (mg/L)

t: Temps d'irradiation (h)

L'intégration de cette équation (avec la limitation: $C = C_0$ quand $t = 0$) aboutit à l'équation suivante:

$$\text{Ln} \left[\frac{C_0}{C} \right] = K_{app}t \quad (\text{I.37})$$

Le tracer de $\text{Ln} (C_0/C)$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à K_{app} .

I.3.5.1- Modélisation de la cinétique photocatalytique

Le processus d'oxydation photocatalytique est un mécanisme complexe et il est difficile de déterminer les cinétiques de réaction à partir des étapes élémentaires. La vitesse

de la réaction photocatalytique dépend en grande partie de l'irradiation et des propriétés du photocatalyseur, qui contrairement aux réactions de catalyse thermique sont beaucoup plus complexes. Une variété de modèles a été développée pour décrire la cinétique de l'oxydation photocatalytique.

➤ **Modèle de Langmuir-Hinshelwood**

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood [124,126] est le plus utilisé pour décrire l'oxydation photocatalytique de la majorité des polluants.

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- ✚ l'adsorption des espèces suit le modèle de Langmuir.
- ✚ les étapes d'adsorption et désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique,
- ✚ la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Le modèle Langmuir-Hinshelwood est relié à la concentration initiale en polluant par l'équation :

$$r_0 = \frac{KK_{L-H}C_A^0}{1 + KC_A^0} \quad (\text{I.38})$$

Avec

C_A^0 : Concentration initiale en polluant (mg/L),

r_0 : la vitesse initiale de dégradation (mg/L.h),

K_{L-H} : la constante de l'équilibre de l'adsorption (L/mg),

K : une constante qui dépend d'autres facteurs qui influencent le processus (mg/L.h).

La transformation linéaire peut s'écrire [I.39]:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{KK_{L-H}C_A^0} \quad (\text{I.39})$$

I.3.6- Travaux antérieurs

La dégradation photocatalytique du diazinon en présence et en absence du dioxyde de Titane (TiO_2) a été étudiée par Vasilis et al., (2003) [127], à pH égale à 6 et à température ambiante en milieux aqueux, pour une concentration initiale de 20 mg/l, les résultats obtenus montrent qu'en présence de TiO_2 , la dégradation est totale au bout de 30 min avec formation

de plusieurs intermédiaires identifiés par la spectroscopie de masse GC/(ion-trap) et HPLC/electrospray- QTOF. L'absence de TiO₂ révèle une dégradation minimale de diazinon.

Yuanyuan Zhang et al.,(2009) [128] 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 de façon significative sur la dégradation du diazinon, et la dégradation du diazinon suit la cinétique du 1^{er} ordre. Sept produits de dégradation ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse. La toxicité dans le jus de pomme a été atténuée.

Chiron et. al., (2000) [129] ont étudié en détail les procédés d'oxydation avancée pour l'élimination des pesticides dans les eaux usées. Ils ont conclu que les procédés photochimiques et d'ozonation semblent être efficaces pour ces applications et que les produits dégradés formés durant l'oxydation avancée sont souvent plus polaires et biodégradables que les composés initiaux. Cependant, comme ces procédés ont des coûts de construction et d'exploitations supérieurs aux procédés d'oxydation simple, ils ne sont pas utilisés d'emblée pour la dégradation des pesticides.

L'oxydation d'effluents toxiques a également été étudiée par Zaror, (1997) [130] par des méthodes d'ozonation couplée à l'adsorption sur charbon actif. Il a été montré que la présence de charbon améliore la sélectivité de l'ozone. Cependant, aucune amélioration notable sur la globalité du procédé n'a pu être mise en avant. Sánchez-Polo,(2006) [131] a utilisé la même technique pour comparer l'efficacité du charbon actif couplé à l'ozone afin d'améliorer la transformation de l'ozone en radicaux hydroxydes. Ils ont observé que dans le lac de Zurich, un système de type O₃/CAG avait la même efficacité qu'un système O₃/H₂O₂. Leur résultats montrent également que la présence de CAG permet l'élimination de micropolluants de type hydrophiles et hydrophobes, la réduction de la concentration en CO₃²⁻/HCO³⁻ ainsi qu'une baisse de la concentration en matières organiques solubles présentes dans le système.

Faria et. al. (2006) [132] étudièrent l'effet du charbon actif sur la décomposition de l'ozone hétérogène. Ils utilisèrent plusieurs types de charbon avec des états de surface et des textures différentes. Ils conclurent que la décomposition de l'ozone est améliorée en présence de charbon actif ayant une grande surface d'échange et une forte basicité. Durant l'ozonation ils observèrent que le charbon était légèrement oxydé, mais aucune désactivation du charbon n'a été enregistrée.

L'ozonation catalytique a également été étudiée dans les procédés de traitement d'eau.

De nombreux catalyseurs ont été testés afin d'éliminer certains types de pesticides. Barrett et McBride,(2005) [133] ont étudié la dégradation par oxydation du glyphosate et de l'AMPA en utilisant l'oxyde de manganèse à différentes températures. Ils ont trouvé que la dégradation du glyphosate était plus rapide que celle de l'AMPA, et que les deux composés se dégradent plus rapidement à 50°C. Ils conclurent que l'addition de sulfate avait peu d'effet sur les vitesses de dégradation tandis que l'addition de cuivre inhibait la dégradation.

Centi et Perathoner,(2003) [134] ont utilisé une technique de catalyse hétérogène avec une membrane catalytique contenant du Pd-Cu. Leur objectif était de développer une nouvelle technologie permettant l'élimination des nitrates et des pesticides issus des cultures agricoles.

Sánchez-Polo et. al.,(2006) [131] ont étudié récemment des aérogels en charbon dopé utilisés comme catalyseur durant l'ozonation. Ils ont trouvé que la présence des aérogels en charbon dopé en Mn(II) améliore la transformation de l'ozone en radicaux hydroxydes, tandis que la présence de CO(II) et de Ti(IV) ne présentait aucune activité dans le procédé.

I.4- Procédé de coagulation – floculation

I.4.1- Introduction

Pour éliminer les particules colloïdales, on a recours aux procédés de coagulation floculation. La coagulation facilite l'élimination des colloïdes en les rassemblant sous forme de floes dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et/ou filtration [135].

C'est un traitement physique qui permet d'éliminer tous ou une partie de polluants, les fractions floculables des matières organiques, de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux matières en suspension et les macromolécules colloïdales.

Les colloïdes portent une charge électrique négative qui empêche les particules de s'agglomérer pour former des particules plus volumineuses (floes) et faciliter leur élimination par sédimentation et filtration [136].

La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération pour permettre leur rencontre.

La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par décantation et/ou filtration [137].

I.4.1.2- Principe et mécanisme de la coagulation

Le principe de la coagulation (**Figure I.5**) est de neutraliser les charges des particules afin de favoriser la formation d'un agglomérat. On introduit dans l'eau à traiter un coagulant, le plus souvent des sels d'aluminium ou de fer. L'ajout de coagulant permet de réduire la turbidité et la couleur [138].

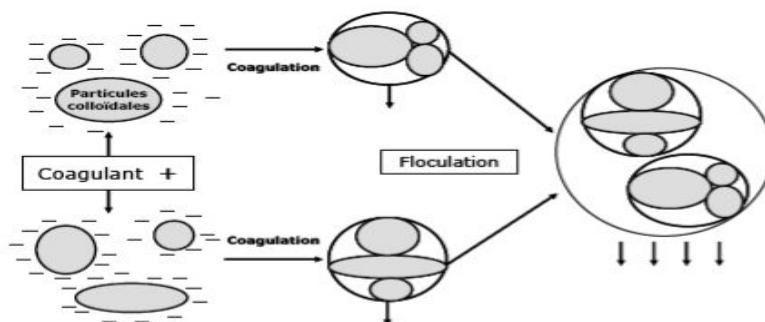


Figure I.5 : Principe de la coagulation, Floculation [139]

Les colloïdes possèdent une charge de surface (caractérisée par le potentiel zêta) majoritairement négative et par conséquent les répulsions électrostatiques favorisent un système colloïdal stable [140,141]. Le colloïde s'entoure d'une double couche :

- ✚ une couche fixe ou couche de Stern à la surface immédiate de la particule au cœur de laquelle seuls les ions spécifiquement adsorbés peuvent pénétrer.
- ✚ une couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman, déformable et mobile, influencée par la force ionique de la solution.

Les particules colloïdales sont soumises à deux types de force, qui conditionnent la stabilité de la suspension : les forces de répulsion liées aux charges superficielles des colloïdes et les forces d'attraction de type Van der Waals liées à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu. La résultante de ces forces favorise ou non la rencontre des particules.

Le rôle du coagulant est donc de déstabiliser la suspension colloïdale en pénétrant la double couche pour s'adsorber dans la couche de Stern. Le coagulant cationique, en s'adsorbant, augmente le potentiel zêta des particules (initialement négatif) pour le faire tendre vers la valeur zéro et augmente en parallèle la force ionique du milieu, favorisant la compression de la double couche (**Figure I.6**) [141].

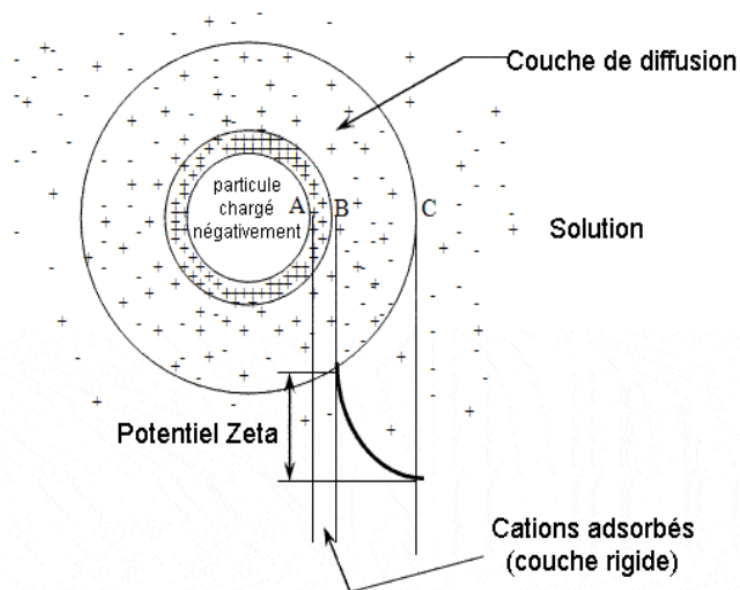


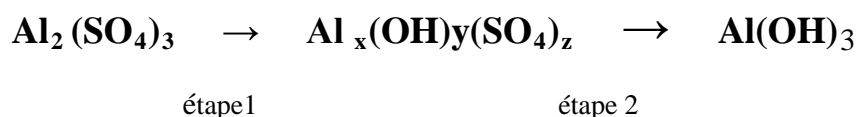
Figure I.6 : Théorie de la Double Couche, potentiel zêta

Les principaux coagulants employés sont le sulfate d'aluminium, les sels de fer (sulfate ferrique ou chlorure ferrique), la chaux, ou les polymères organiques qui une fois introduits dans la solution, forment des produits d'hydrolyse. Ils sont disponibles

commerciallement en solutions concentrées, nécessitant une dilution avant addition aux eaux polluées ou en poudre, qui doivent être dissoutes avant usage.

L'emprisonnement et l'adsorption des colloïdes sur des floccs d'aluminium se font lorsque des quantités suffisantes sont ajoutées. Il se forme ainsi, en fonction du pH, un précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$. Le pH de l'eau à traiter doit se situer dans une plage optimum de 7,9 où on a une coexistence entre les formes coagulantes et la forme flocc. Le précipité formé, appelé flocc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne.

La mise en solution se déroule en deux étapes. Dans le cas du sulfate d'aluminium Les réactions peuvent être représentées de la façon suivante:



La première étape est une phase d'hydrolyse. Des intermédiaires polychargés positifs se forment. Ces composés présentent un atome d'aluminium dont le nombre d'oxydation est très grand. Les formes Al^{+4} , Al^{+5} et Al^{+7} sont rencontrées.

Cette étape dépend de la température et nécessite un pH compatible avec l'existence des intermédiaires polychargés. Le temps de formation de ces intermédiaires est de l'ordre de 0,5 s.

La seconde étape permet la formation du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$. Elle dépend de l'agitation du milieu. Ce précipité est l'élément qui assure le pontage et la coalescence entre les colloïdes déstabilisés: c'est la forme flocculante. Tout coagulant présente successivement les deux formes actives coagulantes et flocculantes. Le maintien de cette dernière dépend du pH du milieu. Le pH permet de définir les zones optimales de coagulation-flocculation.

Le choix du coagulant peut varier avec la température saisonnière. Le sulfate d'aluminium est un coagulant généralement utilisé pour une température d'eau supérieure à 12°C.

I.4.1.3- La flocculation

La flocculation est le processus physico-chimique au cours duquel des matières en suspension dans un liquide s'agglomèrent pour former des particules plus grosses, généralement très poreuses, nommées floccs. Les floccs sédimentent plus rapidement que les particules primaires dont ils sont formés. La flocculation peut avoir lieu naturellement

ou peut être accélérée par l'ajout d'un floculant. Le taux d'agglomération des particules dépend de la probabilité des contacts et de l'efficacité de ces derniers.

I.4.1.4- Les avantages et les inconvénients de la coagulation-floculation

Plusieurs avantages et inconvénients accompagnent l'utilisation des procédés de coagulation-floculation

✚ Avantages

-L'applicabilité de ces procédés dans le traitement des eaux usées industrielles et domestiques. Elle s'étend en outre à plusieurs autres domaines telle que : l'élimination des métaux lourds, des huiles et des graisses, du phosphate des eaux de lavage et d'autres type d'effluent.

-La disponibilité d'agents chimiques ;

-Les systèmes de coagulation-floculation chimique sont généralement automatisés et demandent donc peu de surveillance et d'entretien. Une main-d'œuvre hautement qualifiée n'est souvent pas nécessaire;

-Un système chimique de traitement primaire requiert moins d'espace et les coûts d'installation sont moins importants;

✚ Inconvénients

Puisqu'il y a plusieurs réactions en compétition dans ce type de système chimique et plusieurs degrés d'alcalinité en plus des autres facteurs influençant le procédé, il est particulièrement difficile d'établir les bons dosages. Beaucoup d'essais à l'échelle laboratoire sont donc nécessaires pour trouver un traitement optimal. Une surdose de coagulant chimique peut diminuer l'efficacité du système;

-Les coagulants utilisés sont souvent corrosifs, des normes de sécurité doivent être respectées afin que les travailleurs manipulent ces substances avec précaution;

-La présence d'aluminium résiduel peut entraîner des problèmes importants pour la santé comme l'Alzheimer et autres pathologies de ce genre. Il est donc toxique pour les écosystèmes. Le fer aussi est toxique pour la faune. Cette toxicité génère plusieurs inquiétudes au niveau du grand public;

-Pour les pays en voie de développement, les coagulants chimiques peuvent être trop coûteux.

I.4.2- Procédé d'électrocoagulation

I.4.2.1- Introduction

L'électrocoagulation a été découverte au XIXème siècle. Elle a rapidement disparu jugée trop peu efficace, pour renaître dans les années 90. Il a été prouvé que cette technique

offre la simplicité, l'efficacité, la compatibilité environnementale, la sécurité et la sélectivité, pour un faible coût.

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux, tels que rencontrés dans des rejets liquides contenant des métaux lourds, des émulsions, des suspensions....L'eau comportant des nitrates, des fluorures, du plomb,...peut être probabilisée par ce procédé [142,143].

Le procédé d'électrocoagulation crée, au sein de l'eau que l'on souhaite épurer, des floccs d'hydroxydes métalliques par électrodissolution d'anodes solubles suite au passage du courant (le fer et l'aluminium sont les matériaux d'anode les plus utilisés).

I.4.2.2- Principe du procédé d'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) [144].

A des valeurs de pH proches de la neutralité ou légèrement acide (4 à 7), l'aluminium et le fer dissous sous forme cationique, réagissent avec l'eau pour former des complexes de type $[\text{Al}_2(\text{OH})_5]^+$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, ou des hydroxydes peu solubles $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce sont ces dernières formes qui jouent le rôle de coagulant [145].

Les cations coagulants et les hydroxydes métalliques vont alors interagir avec les particules colloïdales chargées négativement et permettent ainsi la neutralisation de leur charge et leur coagulation [146-147]. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées (**Figure I.7**). Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floccs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [144].

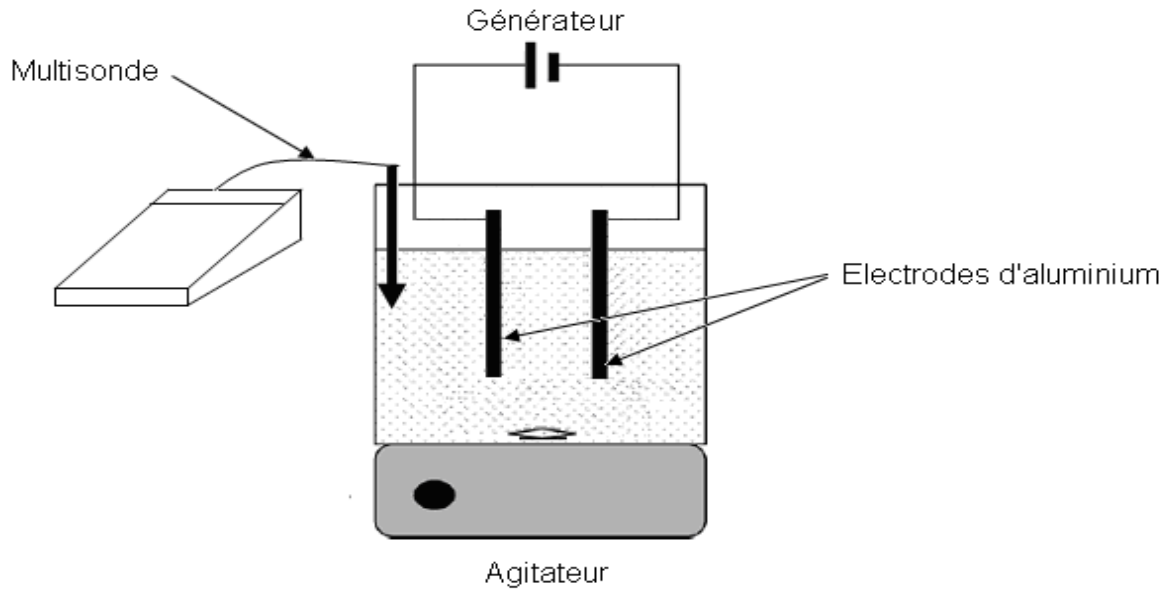
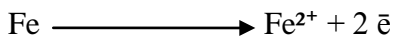


Figure I.7 : Principe du procédé d'électrocoagulation

Les principales réactions mises en jeu dans le procédé d'électrocoagulation à un courant continu sont les suivantes :

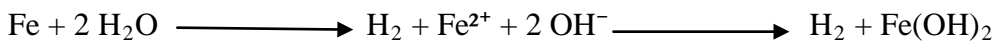
Anode de Fer :



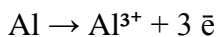
Cathode (fer ou autre):



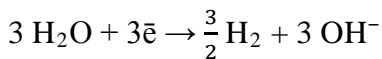
Bilan de l'électrocoagulation :



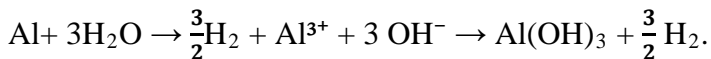
L'anode d'Aluminium :



A la cathode Aluminium ou autre :



Bilan de l'électrocoagulation :

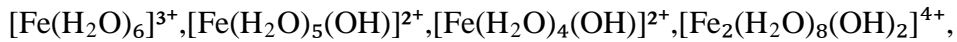


Les ions tels que Al^{3+} ou Fe^{2+} subiront immédiatement d'autres réactions spontanées pour produire les hydroxydes et/ou polyhydroxydes.

Par exemple, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^-]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, et les produits d'hydrolyse peuvent former beaucoup d'espèces monomériques et polymères comme $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_7(\text{OH})_{17}]^{4+}$, $[\text{Al}_{18}(\text{OH})_{20}]^{4+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{O})_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$,



De même, les ions ferriques peuvent former des ions monomériques et polymères tel que :



La différence entre l'EC et la coagulation chimique réside principalement dans la source des coagulants, qui sont générés électrochimiquement (in situ) dans l'une, et ajoutés directement sous forme de composés chimiques dans l'autre.

En outre, les procédés classiques basés sur la coagulation chimique n'ont besoin que d'énergie mécanique pour réaliser l'agitation tandis que l'EC consomme aussi de l'énergie électrique essentiellement pour dissoudre l'anode sacrificielle. Au voisinage de la cathode, la réduction du solvant (eau) provoque la formation du gaz hydrogène. Ce dégagement de gaz se présente sous formes de bulles, estimées à un diamètre d'environ 10 à 100 μ m [150], et contribuent fortement à l'agitation du milieu. Dans certains cas, lorsque l'installation est conçue dans le but de réaliser une floculation après électrocoagulation, ces bulles adhèrent aux solides formés en solution (adsorbant- polluant) et favorisent leur flottation

I.4.2.3- Nature des électrodes

Les électrodes les plus couramment utilisés sont celles de l'aluminium et de fer, grâce à leur prix abordable et à leur forme ionique qui présente une valence élevée [151].

Cependant, des essais ont été conduits sur d'autres types d'électrodes, tels que, le plomb, le titane, l'acier, l'inox, le platine, le zinc, le nickel et le manganèse [145].

Différents types de connexion

Connexion mono polaire en série [152].

Connexion mono polaire en parallèle [153].

Connexion bipolaire en série [154].

Ces trois modes de connexions diffèrent par leurs expressions de tension électrique et d'intensité de courant dans la cellule d'électrolyse.

Si l'on compare les circuits électriques associés aux divers modes de connexions, on constate que l'intensité qui parcourt chacune des électrodes est identique, en mode en série, alors qu'en mode parallèle, elle dépend de la résistance de chaque cellule individuelle (composée de deux électrodes). Pour travailler en mode parallèle, il faudrait disposer d'un générateur permettant de délivrer un courant élevé, sous une faible tension alors qu'en mode en série, il faudrait un générateur permettant d'imposer des intensités relativement faibles et des tensions plus élevées.

Brett & Brett (1993) [155] conseillent d'utiliser le mode bipolaire en série car il ne nécessite que deux connexions électriques quel que soit le nombre d'électrodes. Ce mode de connexion permet de travailler à de faibles densités de courant et de générer de manière plus efficace et plus rapide les espèces coagulantes [156, 157,151].

I.4.2.4- Avantages et inconvénients

Le processus d'électrocoagulation est basé sur des principes scientifiques valides, impliquant des réponses des contaminants de l'eau aux champs électriques forts et aux réactions électriquement induites d'oxydation et de réduction. Ce processus peut éliminer plus de 99% de quelques cations de métaux lourds et semble également pouvoir électrocuter des micro-organismes dans l'eau. Il peut également précipiter les colloïdes chargés et enlever des quantités significatives d'autres ions, colloïdes et émulsions.

✚ Avantages

Les réalisations existantes sont très nombreuses et en général petites. Leur avantage est qu'elles nécessitent peu de maintenance, peu de suivi par l'opérateur et demandent peu d'énergie. La dépense d'énergie est variable d'une application à l'autre, elle est souvent comprise entre 0,5 et 4Kwh par mètre cube d'eau traitée. L'avantage de cette technique est souvent moins cher que la plupart des autres technologies avec en plus des résultats conséquents et surs.

-L'eau à traiter par électrocoagulation donne une eau agréable au goût, claire, sans couleur et inodore.

- Les bulles de gaz qui sont produites pendant l'électrolyse peuvent porter le polluant jusqu'au-dessus de la solution où il peut plus facilement être concentré, rassemblé et enlevé.

-Les processus électrolytiques dans la cellule de l'électrocoagulation sont commandés électriquement et sans les pièces mobiles, de ce fait exige moins d'entretien.

-L'électrocoagulation peut être conduite convenablement dans des espaces ruraux ou l'électricité n'est pas disponible avec des panneaux solaires attachés au dispositif d'électrocoagulation.

-L'électrocoagulation exige un équipement simple et est facile à utiliser avec la latitude opérationnelle suffisante pour manipuler la plupart des problèmes produits.

-L'électrocoagulation produit un effluent dont le contenu en matières dissoutes (TDS) est moins important par rapport aux traitements chimiques. Si cette eau est réutilisée, le niveau bas de TDS contribue à un coût inférieur de rétablissement de l'eau.

Inconvénients

- L'utilisation de l'énergie électrique, assez coûteuse et le coût des électrodes consommables constituent un désavantage pour le procédé EC.

- La présence importante d'ions calcium et hydrogénocarbonate provoque l'apparition d'un dépôt de tartre au niveau de la cathode, augmentant ainsi, la résistance de la cellule. Pour faire face à ce problème, la manière la plus simple est de réaliser une inversion périodique de la polarité.

Les principaux paramètres qui influencent la technique d'électrocoagulation sont le pH et la conductivité du milieu. Elle est efficace lorsque le pH est compris entre 6,5 et 7,5. Elle décroît au pH supérieur à 9 et inférieur à 5 [158-160].

I.4.2.5- Conclusion

Dans cette revue bibliographique, nous nous sommes intéressés à deux procédés de traitements tels que la coagulation floculation et l'électrocoagulation. Ces procédés seront couplés à l'adsorption pour l'élimination du diazinon.

CHAPITRE II
LE PROCEDE D'ADSORPTION

II-Procédé d'adsorption

II.1- Introduction

Lors de ce travail, la bentonite dont le constituant majoritaire est la montmorillonite est testée comme matériau adsorbant. Les travaux réalisés jusqu'à présent montrent que cette argile possède, à l'état brut, des propriétés absorbantes vis-à-vis de diverses structures organiques. L'étude de l'adsorption des pesticides en mode batch a été réalisée par l'analyse de l'élimination du diazinon seul, de la métribuzine et ensuite de la mixture sur la bentonite activée.

II.2- caractérisation de la bentonite

Pour comprendre le comportement du polluant vis-à-vis de l'adsorbant, une caractérisation de ce dernier par les différentes techniques a été effectuée avant et après adsorption. L'adsorbant sélectionné est la bentonite du gisement de M'zila (Mostaganem).

II.2.1- Présentation de l'adsorbant

L'adsorbant qui fait l'objet de notre travail est connu sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites).

La montmorillonite est de structure $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al, Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n \cdot (80\%)$, elle change de composition d'une bentonite à une autre [161].

L'origine de la bentonite est issue de l'altération et la transformation hydrothermale des tufs volcaniques [162].

En Algérie, les gisements de bentonite se trouvent dans l'Oranie, on relève en particulier la carrière de Maghnia dont les réserves sont estimées à un million de tonne et celle de Mostaganem avec des réserves de deux millions de tonnes [163].

Une des propriétés de la bentonite est sa capacité à interagir avec les espèces chimiques présentes dans une solution aqueuse. Ces dernières peuvent être ioniques ou moléculaires, vont pouvoir s'adsorber sur la surface externe ou interne des particules d'argile.

Il est important de noter que les molécules et les cations organiques peuvent être adsorbés par la bentonite. Dans le cas des molécules organiques, cela donne lieu à de nombreuses applications dans le domaine pharmaceutique et des traitements des eaux [164].

II.2.2- Prétraitement des adsorbants

II.2.2.1- Prétraitement physique

Ce prétraitement consiste à laver la bentonite plusieurs fois à l'eau distillée. Elle est ensuite séchée à l'étuve à une température de 100 °C, puis broyée et tamisée.

II.2.2.2- Prétraitement chimique

L'activation avec les acides augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption [165].

Afin de générer une forme plus réactive de la bentonite, la poudre obtenue précédemment est mise en contact avec une solution d'acide sulfurique avec un rapport H₂SO₄ /bentonite. Le rapport bentonite /volume de la solution est de l'ordre de 5 g/L.

Ce traitement se poursuit pendant une durée de 2 heures sous agitation continue de 300 tours/min à température égale à 87°C.

La bentonite activée est filtrée puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition des traces d'acide [71]. le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus de réaction avec le chlorure de baryum (BaCl₂). La bentonite est ensuite séchée à 110°C, finement broyée et tamisée.

L'activation de la bentonite est réalisée pour différentes concentrations d'acide sulfurique, le meilleur rendement pour l'adsorption est obtenu pour une concentration de 0,06 N.

II.2.3- Caractérisation

II.2.3.1- Caractéristiques physiques

L'humidité, la surface spécifique S et le potentiel zêta de la bentonite ont été déterminés sur une poudre de granulométrie comprise entre 80 et 200 µm.

La granulométrie de la bentonite est obtenue par tamisage, nous recueillons les particules de granulométrie comprise entre 80 et 200 µm.

L'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, elle est déterminée par le séchage de la bentonite dans une étuve à 110°C, elle est calculée par la relation suivante :

$$H = \frac{(M_0 - M_1)100}{M_0} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

H : humidité en pourcentage massique (%)

M₀ : masse de la bentonite avant le séchage (g)

M_1 : masse de la bentonite après le séchage (g)

La surface spécifique est déterminée par la méthode de Brunauer Emmett et Teller (BET) [166] à l'aide de l'appareil (Quantachrome Instruments Nova 2000). La mesure de la surface et de la porosité de la bentonite brute et activée a été caractérisée par adsorption et désorption physique d'azote à 77,35 K, l'équation II.2 de BET permet de déterminer le volume de gaz adsorbé en monocouche V_m .

$$\frac{P}{P_0} \frac{1}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.2})$$

V_a : Volume de gaz adsorbé sous la pression P (ml),

V_m : Volume de gaz nécessaire pour saturer une monocouche, exprimé en (ml),

P : Pression d'équilibre d'adsorption (Pa),

P_0 : Pression de vapeur de l'adsorbant (Pa),

C : constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

Une fois le volume V_m connu (l'inverse de la pente de l'isotherme **figure II.1**, la surface spécifique des échantillons est obtenue par l'équation :

$$S = \frac{6,023 \cdot 10^{23} V_m A_m}{22414} \quad (\text{II.3})$$

A_m : L'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée

S : Surface spécifique exprimé en cm^2/g .

Sachant que l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée est de l'ordre de $16,2 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$, l'équation se résume à $S = 4,35 V_m$ à température égale à 77,35 K. L'équation **II.3** nous a permis d'accéder à la surface spécifique de la bentonite brute et celle de la bentonite activée.

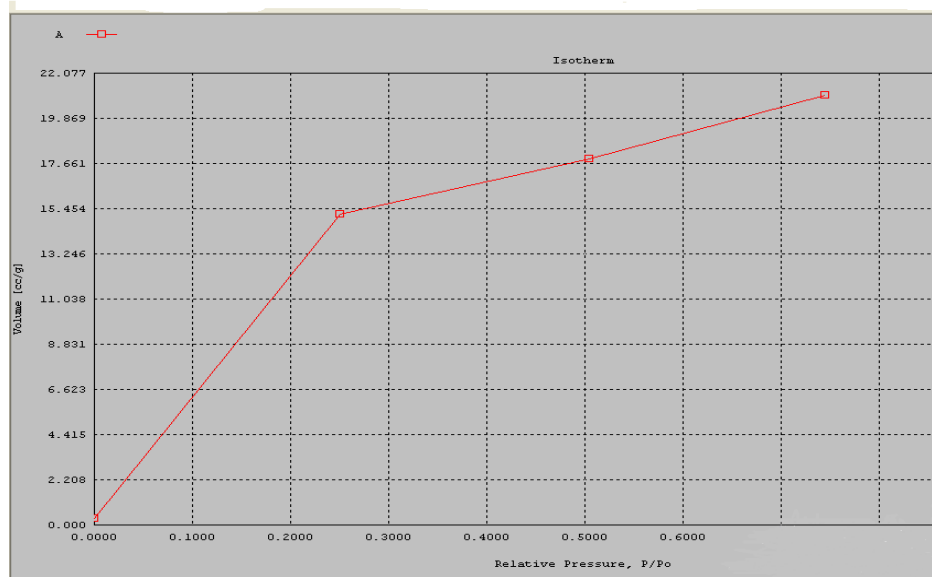


Figure II.1: le volume moyen en fonction de la pression relative

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques la bentonite

Paramètres	Bentonite brute	Bentonite activée
pH au point zéro charge (pH _{pzc})		5.5
Humidité h (% massique)	3.24	5.10
Granulométrie d _p (μm)	80 – 200	80 -200
Surface spécifique (m ² /g)	4.6	25.91

II.2.3.2- Caractérisation physicochimique

Analyse quantitative

L'analyse quantitative par fluorescence X a été effectuée à l'aide d'un appareil Philips de type Magi X. le spectre de fluorescence X de l'élément à analyser est tracé en fonction de l'angle 2θ . L'analyse par fluorescence X a permis de mettre en évidence la présence des éléments en phase adsorbée. Cependant, cette technique ne nous permet pas de faire une identification structurale de la nature de l'espèce adsorbée.

Tableau II.2 : Composition chimique de la bentonite

Eléments	Bentonite non activée % massique	Bentonite activée % massique	Bentonite contaminée (diazinon) % massique
Na	3.962	0.273	1.133
Mg	2.090	1.381	1.098
Al	4.542	5.251	5.377
Si	20.912	26.843	25.408
P	0.019	0.006	0.022
S	0.076	0.022	0.028
Cl	1.089		0.965
K	1.244	1.349	1.314
Ca	2.043	0.398	0.388
Ti	0.142	0.183	0.179
Mn	0.037		
Fe	1.464	1.229	1.369
Zn	0.003		
Rb	0.007	0.007	0.006
Sr	0.022	0.010	0.009
Zr	0.012	0.014	0.011
Y		0.003	0.003
Ce		0.019	
PAF*	62.336	63.012	62.69

PAF* : la perte au feu

Les valeurs des différents constituants de la bentonite brute et activée sont illustrées par les **tableaux II.1 et II.2**.

Les constituants de la bentonite brute en oxydes évalués en pourcentage massiques sont présentés dans le **tableau II.3**.

Tableau II.3: Le pourcentage d'oxyde de la bentonite brute

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	
% massique	47	9.5	2.4	31	1	0.39	0.33	0.18	38.15

Il ressort de l'examen des résultats de la composition chimique de la bentonite de Mostaganem qu'elle présente un silicate à tendance aluminique avec une forte teneur en SiO_2 . Le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ de la bentonite égal à 4.947, est en accord avec celui de la bentonite compris entre 2 et 5,5 [167].

Analyse structurale

Des analyses supplémentaires par diffraction X, par spectroscopie infrarouge et par microscope électronique ont été effectuées sur la bentonite.

➤ Analyse par diffraction rayons X

La résolution structurale consiste à déterminer les positions atomiques dans la maille et cela à partir de la mesure des intensités diffractées ; ainsi, on peut décrire la façon dont les atomes sont arrangés et le lien qui existe entre eux à l'aide des différentes considérations que l'on peut faire à partir des distances interatomiques et des angles de valence. Un diffractomètre par rayons X est utilisé dans cette analyse afin de déterminer les différentes proportions de minéraux constituant les différents échantillons.

Dans la **figure I.1** Le spectre révèle la présence de pic intense caractéristique du quartz, d'illite, de sépiolite et des pics moins important marquant la présence de calcite et d'albite [168]. Le spectre de diffraction de la bentonite activée (**Figure II.2**) marque la présence de pic intense caractéristique du quartz et d'amphibole. D'autre pics ont une intensité faible tel que l'oxyde de manganèse(IV), periclase et calcium magnésium. Sur le diffractogramme de la bentonite contaminée par le diazinon (**Figure II.3**), le spectre révèle la présence du tecto-alumotrisilicate de potassium, du quartz et du sericite.

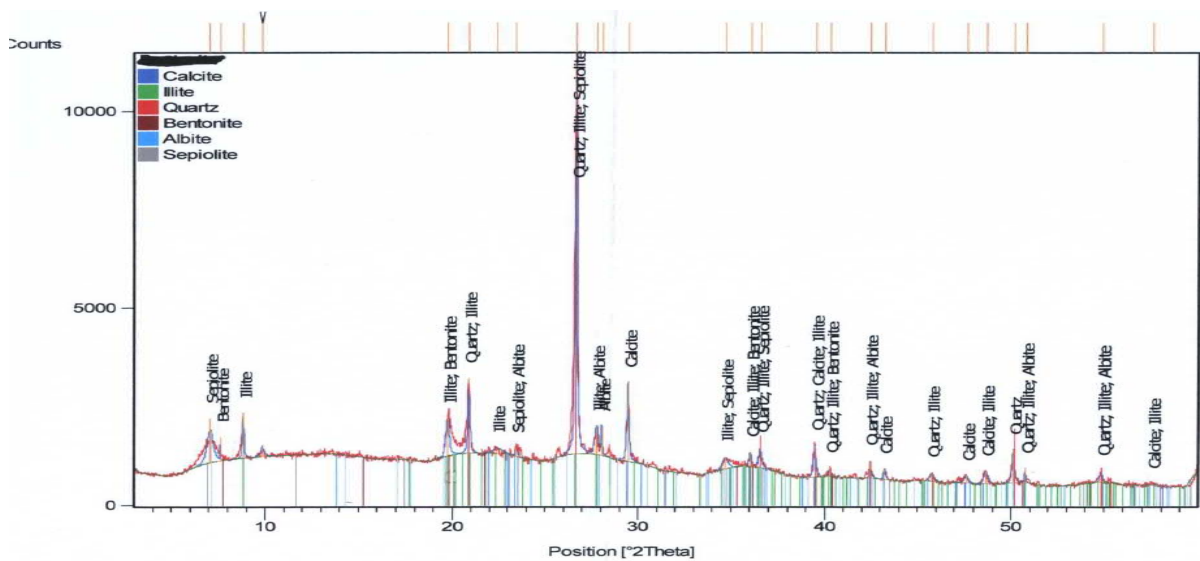


Figure II.2 : Diffractogramme de la bentonite brute

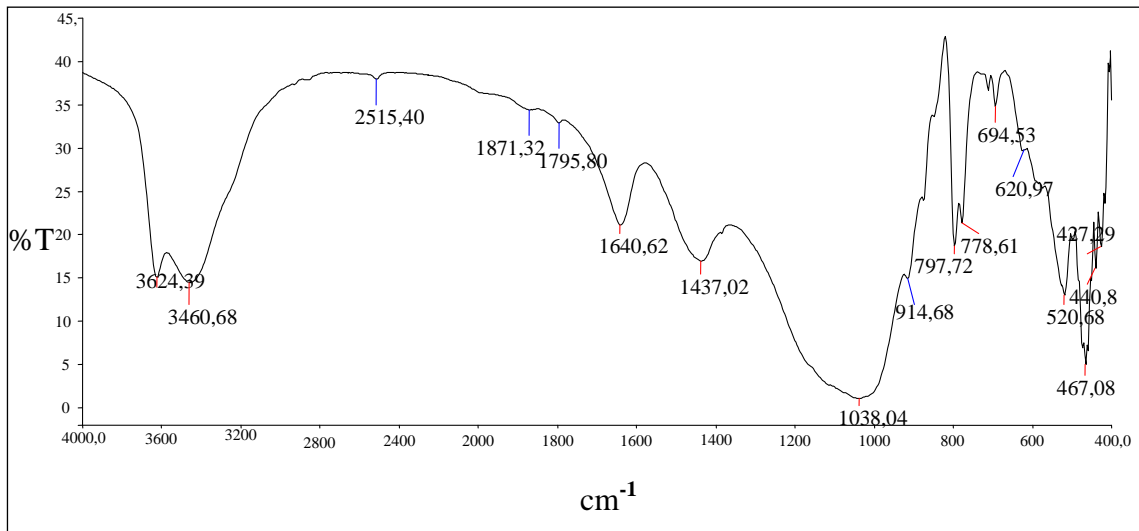


Figure II.5: Spectre Infrarouge de la bentonite brute

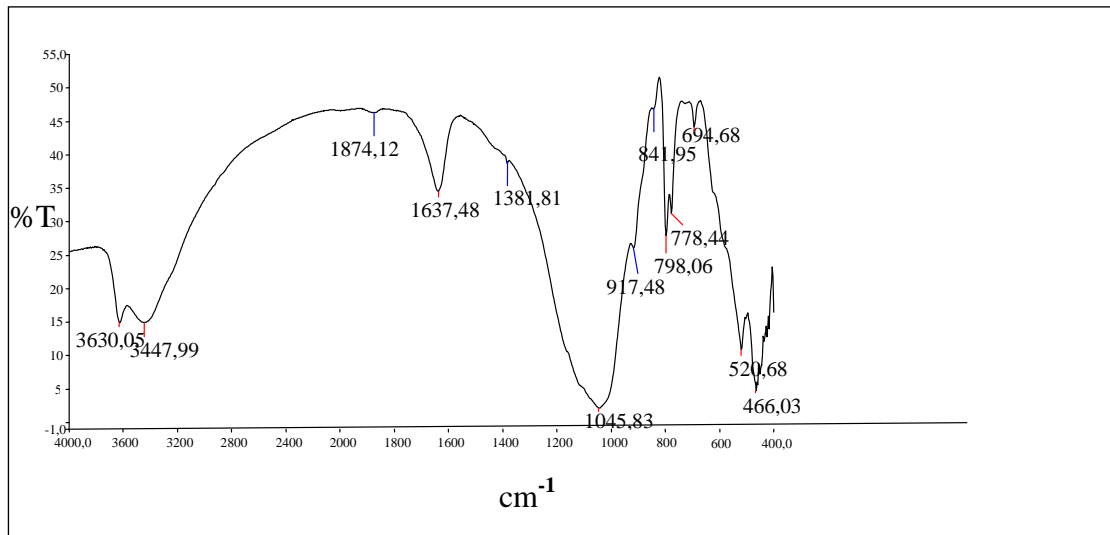


Figure II.6: Spectre Infrarouge de la bentonite activée

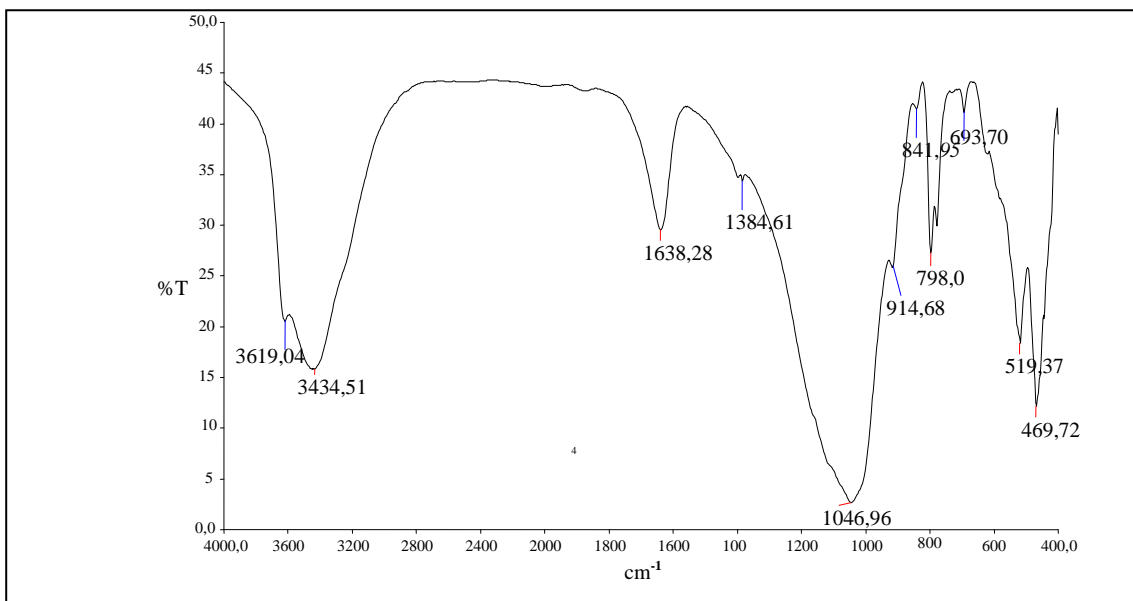


Figure II.7: Spectre Infrarouge de la bentonite contaminée par le diazinon

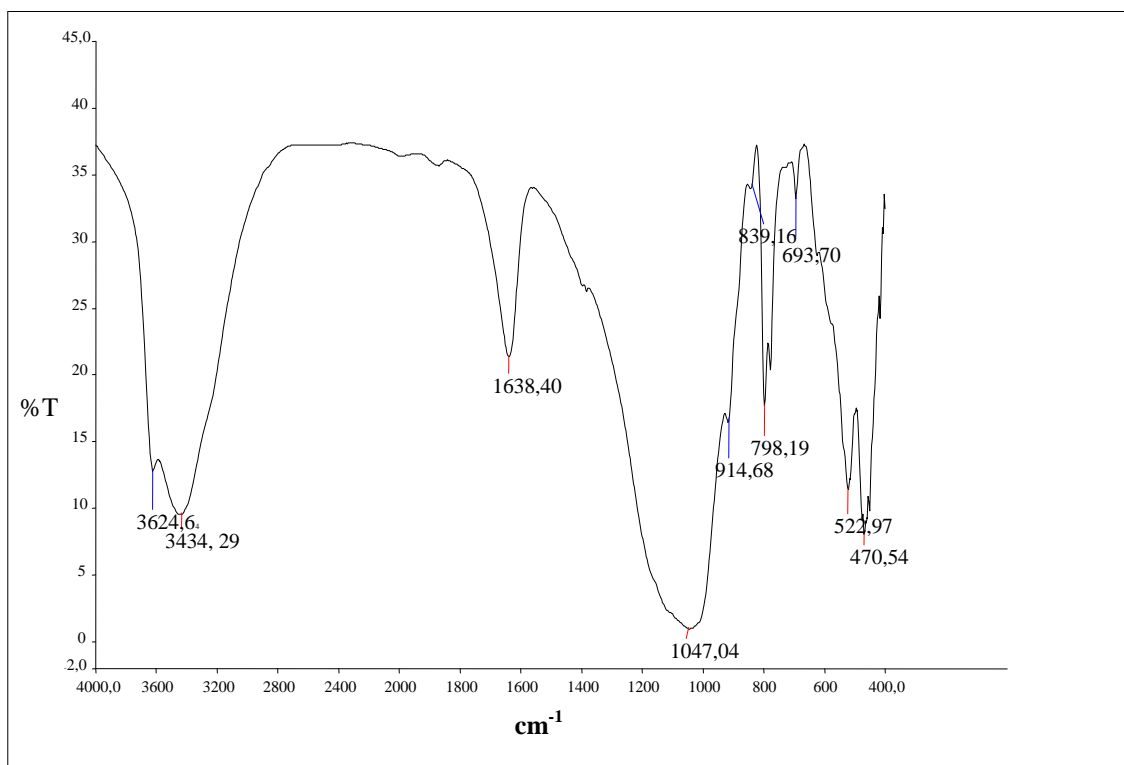


Figure II.8: Spectre Infrarouge de la bentonite contaminée par la métrébuzine

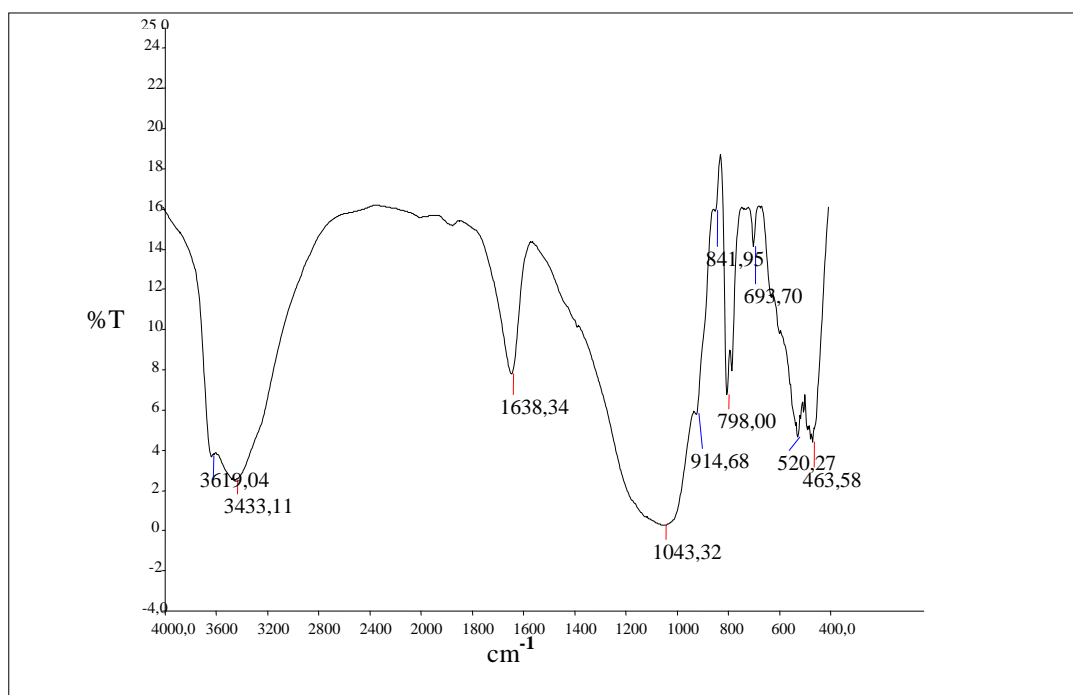


Figure II. 9: Spectre Infrarouge de la bentonite contaminée par le diazinon et la métrébuzine

L'analyse de la bentonite par infrarouge est basée sur l'adsorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge (nombre d'ondes 400 à 4000cm⁻¹). Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre (SCHIMADZU IPRIR THYS.2).

Les spectres obtenus présentent de nombreuses bandes d'adsorption qui sont spécifiques à divers groupements atomiques, cette technique peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels.

La bande la plus intense de la liaison Si-O apparaît dans le spectre à 1038 cm^{-1} , généralement elle est située à 1100 cm^{-1} , ce déplacement vers les basses fréquences est dû à la présence d'ions trivalents Al^{3+} en sites tétraédriques, substitués au silicium et d'ions Mg^{2+} en sites octaédriques [169].

Deux pics à 466 cm^{-1} et 520 cm^{-1} sont relatifs à la déformation angulaire des groupements Si-O-Al et Si-O-Mg [170].

Tableau II.4 : Identification des spectres IR

Bandes d'adsorption (cm^{-1})	groupements	identification
3630-3448	O-H	Groupement carboxylique, Groupement alkyl ou aryl
1637	H-O-H	Molécule d'eau
1038	Si-O	Silicate
914-693	SiO_2	Quartz
1384	$CaCO_3$	Calcite
520	Si-O-Al	Silicate d'Aluminium
466	Si-O-Si	Silice
2515-1437	CH_2	Liaison CH_2

➤ **Analyse par microscope électronique**

Le microscope électronique à balayage (MEB) (JQEL JEM 100B) a été effectué sur la bentonite pure, activée et contaminée pour étudier la morphologie, la texture et la porosité de l'adsorbant. Les images sont prises en mode électrons rétrodiffusés (backscattered electrons ; BSE). Il permet la mise en évidence du contraste chimique et celui dû au relief, les grossissements et les échelles sont indiqués en bas de chaque image. L'examen par microscope électronique à balayage révèle que les bentonites possèdent une structure hétérogène. **La figure II.10** montre la présence de trous sur la surface indiquant que notre bentonite présente une porosité et un assemblage d'agrégats qui est due à la présence d'impuretés.

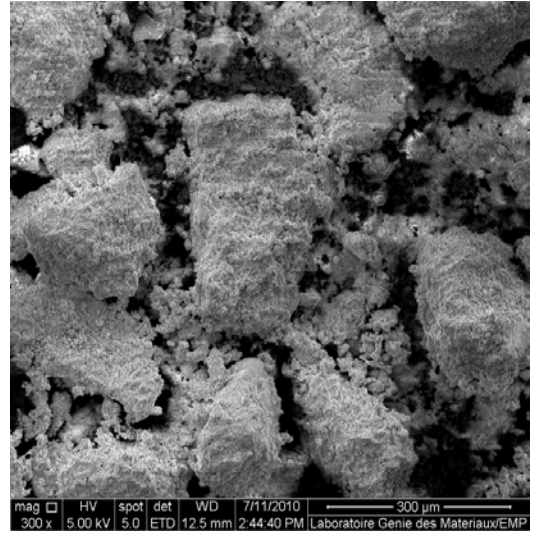
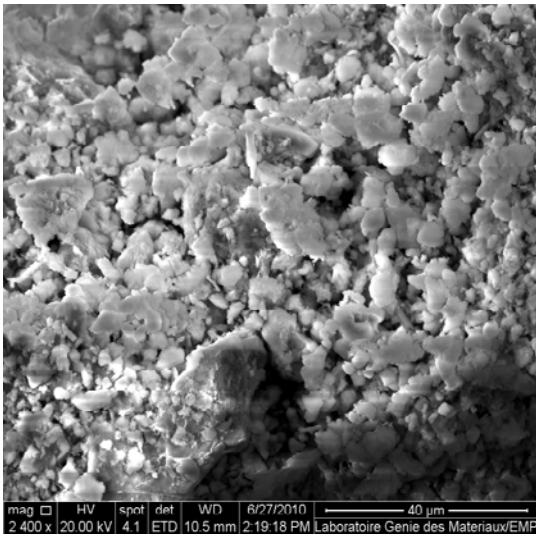


Figure II.10: Visualisation de la bentonite brute par le MEB

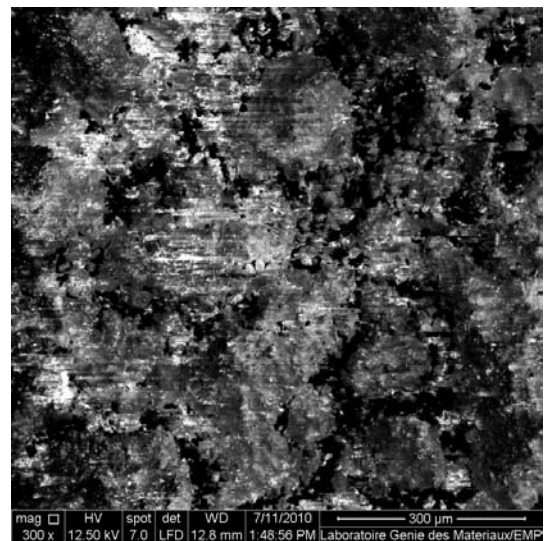
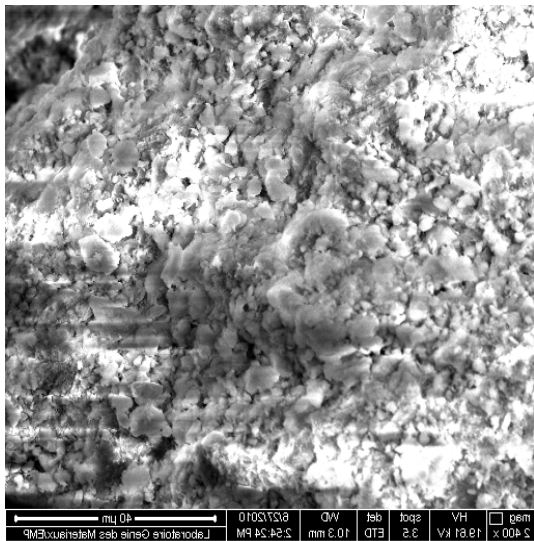


Figure II. 11 : Visualisation de la bentonite activée par le MEB

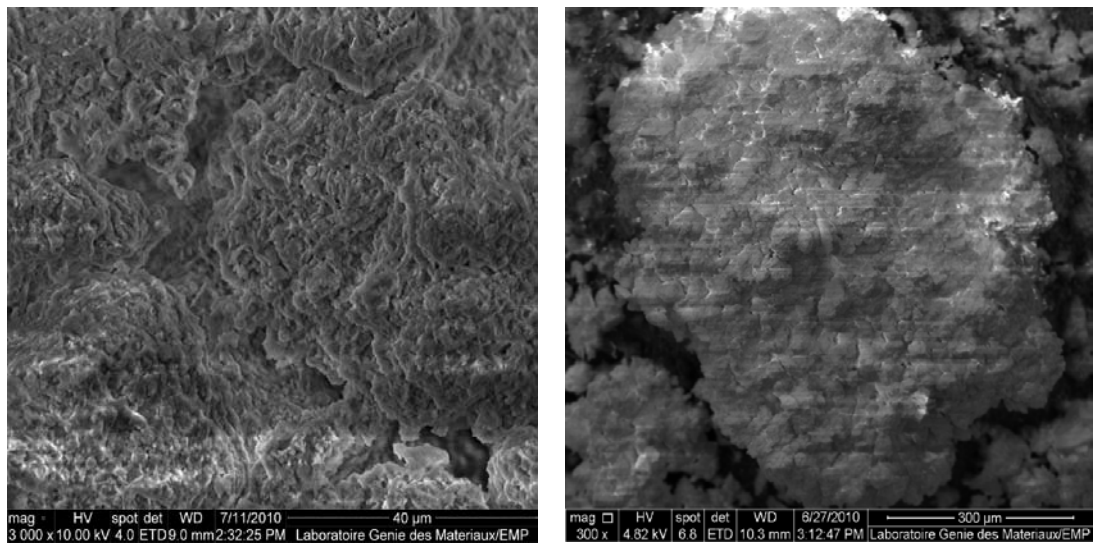


Figure II.12: Visualisation de la bentonite contaminée par le diazinon par le MEB

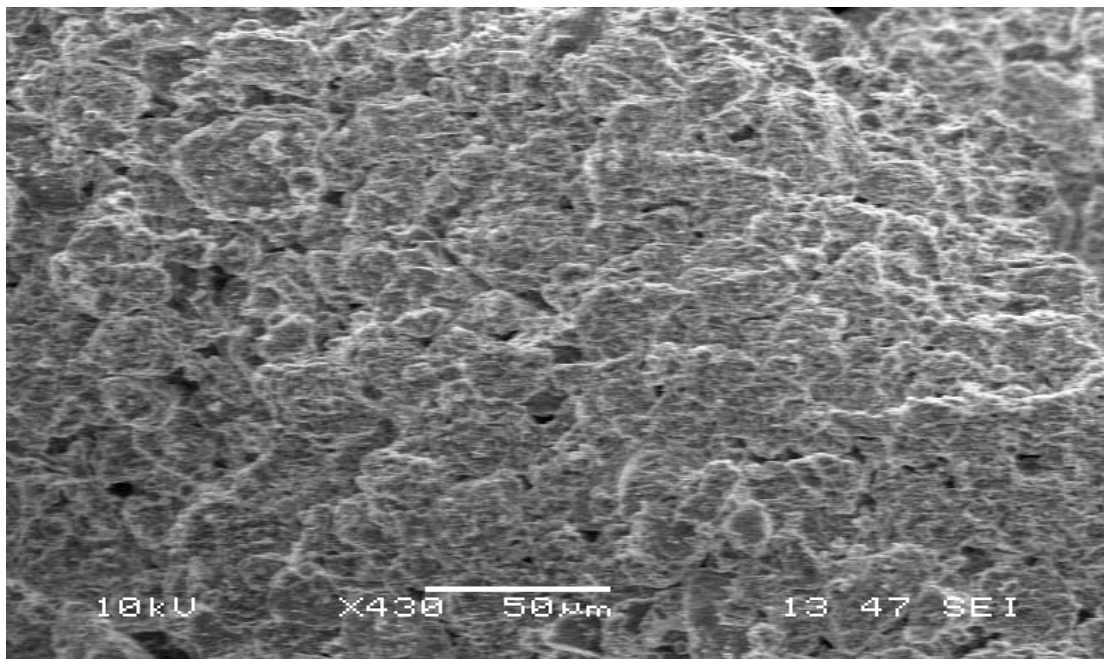


Figure II.13: Visualisation de la bentonite contaminée par la métribuzine par le MEB

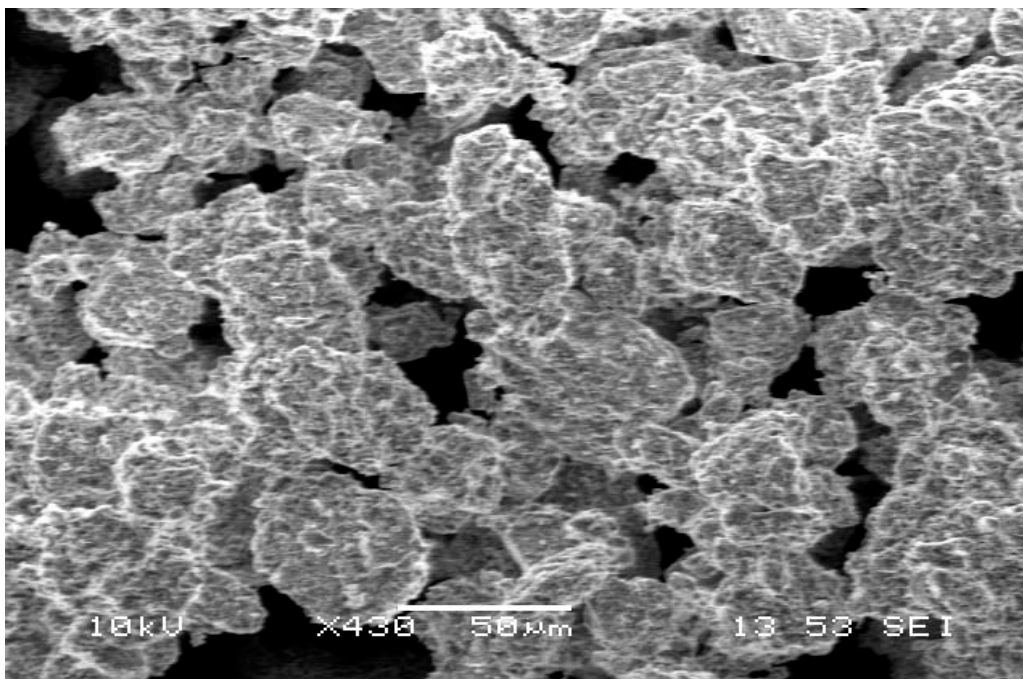


Figure II.14: Visualisation de la bentonite contaminée par diazinon et la métribuzine par le MEB

II.2.4- Conclusion

Les essais de caractérisation réalisés sur la bentonite de Mostaganem ont permis de constater que :

- la surface spécifique de l'adsorbant possède une faible porosité,
- l'analyse spectroscopique infrarouge a permis de mettre en évidence les différents modes de vibration des liaisons dans la structure de la bentonite,
- L'analyse élémentaire a montré que le matériau présente un silicate à tendance aluminique avec une forte teneur en SiO_2 ,
- L'examen par microscope à balayage électronique a révélé que la bentonite possède une structure hétérogène. Ce qui rend possible l'adsorption du diazinon et de la métribuzine,
- Le spectre de la diffraction X a montré la présence du quartz, de la calcite et d'illite dans les échantillons de la bentonite.

II.3- Adsorption de pesticides sur la bentonite activée

II.3.1- Introduction

Dans ce chapitre nous étudierons l'influence de divers paramètres physicochimiques sur la cinétique d'adsorption de deux pesticides (le diazinon et la métribuzine) sur la bentonite activée. A l'issue de cette étude nous essayerons d'interpréter nos résultats à l'aide de différentes approches théoriques, de déterminer la nature des interactions entre molécules et les énergies mises en jeu au moyen des isothermes d'adsorption.

II.3.2- Matériel et méthode

L'adsorption est effectuée par la mise en contact de la solution diluée de pesticides avec une quantité déterminée de bentonite activée, en mode batch, à la température ambiante (20°C). Le réacteur est relié à un pH mètre de type Hanna. Après un temps d'agitation (agitation magnétique), les échantillons sont prélevés puis filtrés. Les filtrats sont analysés par un spectrophotomètre à UV Visible de marque Shimadzu UV1240, la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de chaque pesticide est obtenue par balayage. Elle est de l'ordre de 247nm pour le diazinon et 293nm pour le métribuzine.

Le rendement d'élimination des pesticides est déterminé par la relation suivante :

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Avec :

C_0 : concentration initiale du pesticide (mg/L)

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

II.3.3-Résultats et interprétations

Une étude comparative du comportement cinétique des bentonites brute et activée a été réalisé en batch avec une concentration initiale de 10mg/L et 7mg/L respectivement pour le diazinon et la métribuzine. Les résultats ont montré que les cinétiques d'adsorption des deux pesticides sont plus importante dans le cas de la matrice argileuse activée par rapport à la matrice argileuse brute. Le mécanisme d'adsorption se fait donc par des liaisons intermoléculaires (liaisons d'hydrogènes) d'une part, et par échange

ionique entre la partie hydrophile de la bentonite activée et la partie hydrophobe du pesticide.

ADSORPTION EN MONOSOLUTE

II.3.3.1-Effet du temps de contact

L'étude cinétique de l'adsorption de pesticides sur la bentonite activée, a été réalisé dans les conditions optimales de température de 20°C et un pH égal à 5.2 pour le diazinon et 4.5 pour la métribuzine.

Cette étude implique que la détermination du temps de contact, correspond à l'établissement d'un équilibre d'adsorption. Ce dernier se manifeste par un état de saturation de la surface adsorbant de l'argile.

L'analyse par spectroscopie UV/Visible nous a permis de déterminer les concentrations résiduelles du diazinon et de la métribuzine lors des prélèvements effectués à différents instants. A l'équilibre, les courbes (**Figure II.15**) se présentent sous forme d'un palier montrant que la rétention du soluté est maximale au bout de 30 min.

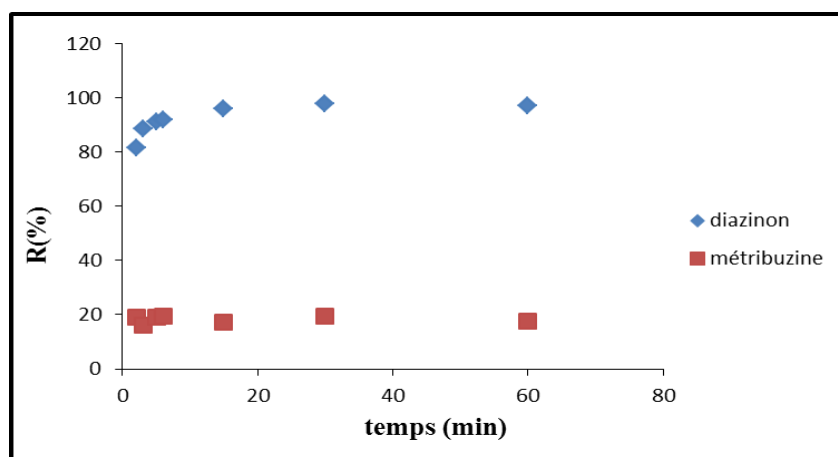


Figure II.15 : La variation du pourcentage d'élimination du diazinon ($C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.2$) et de la métribuzine ($C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$) en fonction du temps à $T=20^\circ\text{C}$ et $C_s=3\text{g/L}$ (monosoluté)

La **figure II.15** représente l'évolution du rendement d'élimination des deux pesticides en fonction du temps de contact. D'après les résultats, on remarque que le diazinon et la métribuzine (monosoluté) s'adsorbent avec la même cinétique, en deux parties :

- La première partie est rapide (2min) au cours de laquelle plus de 80% de rendement d'élimination de diazinon a été atteint contre seulement 18.94 % pour la métribuzine.

- Au cours de la seconde partie, il y a un pseudo équilibre, les cinétiques d'adsorption deviennent très lentes à cause d'une diffusion lente des deux pesticides dans les pores de la bentonite activée. Cette partie correspond à l'établissement d'un équilibre entre la vitesse d'adsorption et de désorption. Les rendements d'élimination sont de 97.71 % pour le diazinon et de 19.43 pour la métribuzine respectivement pour une concentration en pesticides de 10 mg/L et de 7mg/ L et un temps de contact de 30min. Ces deux valeurs seuils, représentent la capacité ultime d'adsorption, et traduisent un recouvrement total de la surface de l'adsorbant.

II.3.3.2- Effet de la concentration en fonction du temps de contact

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale du diazinon et de la métribuzine sur la bentonite activée nous avons réalisé une série d'expériences dans lesquelles nous avons fait varier la concentration initiale du diazinon dans une gamme allant de 10 à 20 mg/L tout en maintenant constant le pH à 5.2 et celle de la métribuzine de 4 à 15 mg/L à pH acide de 4.5, la masse de l'adsorbant est de 3g et la température ambiante de 20°C.

Les figures II.16 à II.19 représentent la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination pour chaque pesticide en fonction des concentrations initiales

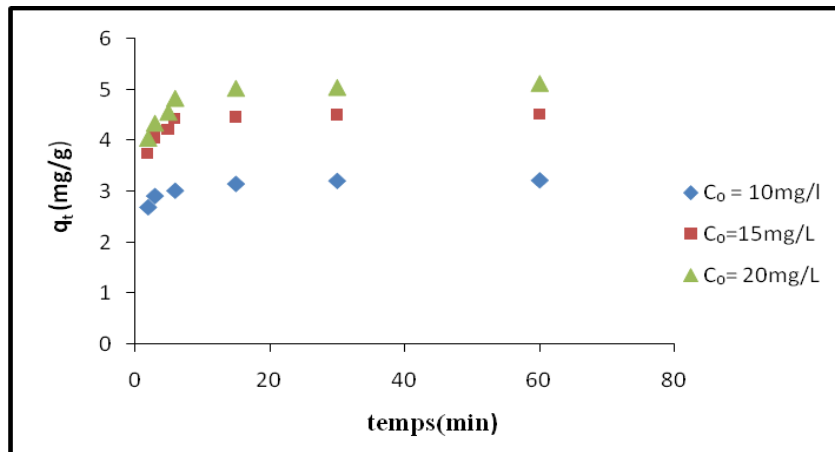


Figure II.16: Effet de la concentration initiale du diazinon sur la capacité d'adsorption en fonction du temps (pH=5.2, $C_S=3$ g/L et T=20°C)

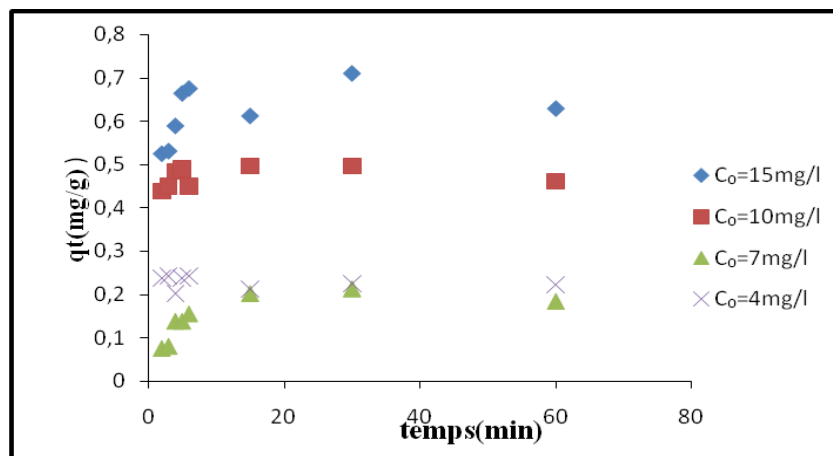


Figure II.17 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de la métribuzine en fonction du temps (pH=4.5, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)

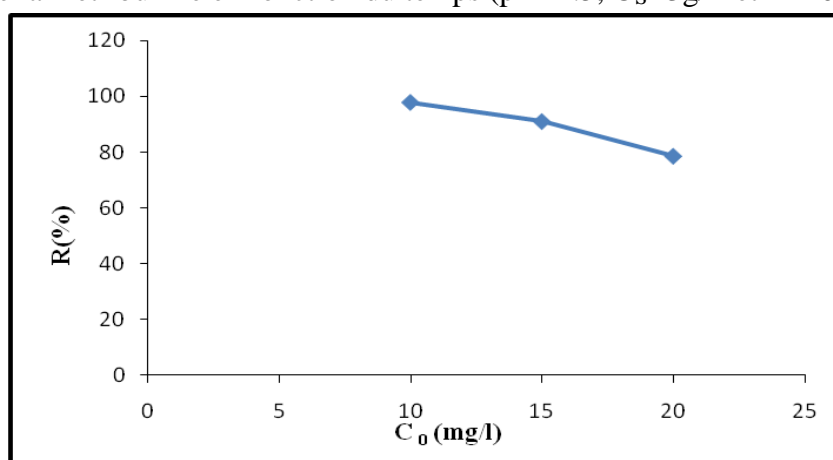


Figure II.18: La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction de la concentration initiale (pH=5.2, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)

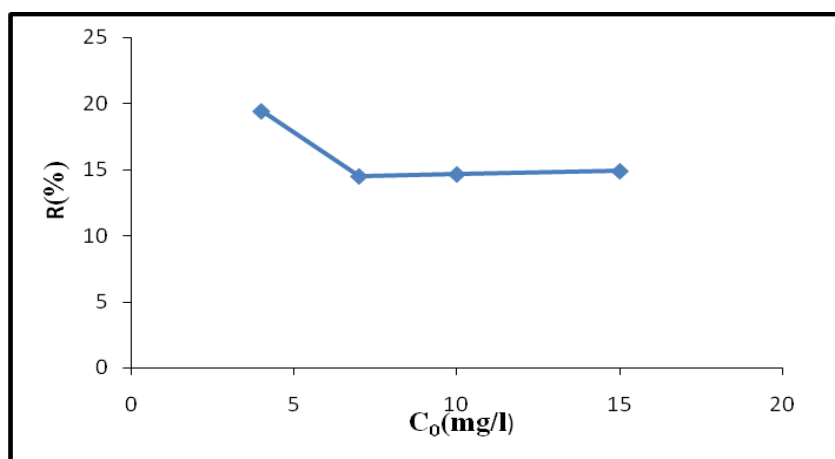


Figure II.19: La variation du pourcentage d'élimination de la métribuzine en fonction de concentration initiale (pH=4.5, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)

Les **figures II.16** et **II.17** montrent que la cinétique d'adsorption du diazinon et de la métribuzine est rapide pendant les deux premières minutes. L'équilibre d'adsorption est

affecté par la concentration initiale du diazinon, la quantité adsorbée à la surface de la bentonite activée est proportionnelle à la concentration initiale. Les résultats ont montré que pour une concentration de 10 mg/L, l'équilibre est atteint au bout de 15 min alors que pour les concentrations de 15 et 20 mg/L l'équilibre d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée est établi pour un temps de 30 min.

Lemic et al [70], ont étudié l'adsorption du diazinon sur une zéolithe, ils ont montré que l'équilibre a été atteint au bout de 2 heures.

De même, Les résultats d'adsorption du diazinon montrent qu'un rendement d'élimination de 97.71% est atteint (**Figure II.18**). Ce taux diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du diazinon. Dans le cas de la métribuzine, un taux d'élimination de 19.44% du pesticide est atteint pour une concentration de 4mg/l. L'augmentation de la concentration initiale du pesticide ne conduit à aucune variation significative du taux d'adsorption de la métribuzine (**Figure II.19**), ceci est probablement dû à la saturation des sites superficiels de l'adsorbant, le rendement d'élimination reste constant. La diminution de la concentration initiale de 15 à 4mg/L induit un accroissement du pourcentage d'élimination de 14.89 à 19.44%.

II.3.3.3- Effet de la masse de l'adsorbant en fonction du temps de contact

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons déterminé le rendement d'élimination et la capacité d'adsorption des deux pesticides, pour des masses d'adsorbants comprises entre 1 et 4 g/L à T= 20°C, une concentration initiale égale à 10 et 4 mg/L et à pH égal a 5.2 et 4.5 respectivement pour le diazinon et la métribuzine.

Les **figures (II.20-II.23)** représentent le pourcentage et la capacité d'adsorption des deux pesticides (monosoluté) en fonction de la masse de la bentonite activée.

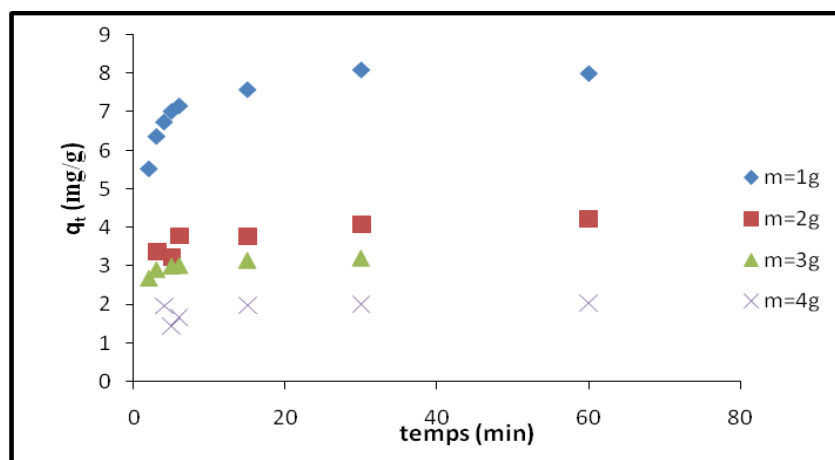


Figure II.20 : Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du diazinon fonction du temps ($C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.2$ et $T=20^\circ\text{C}$)

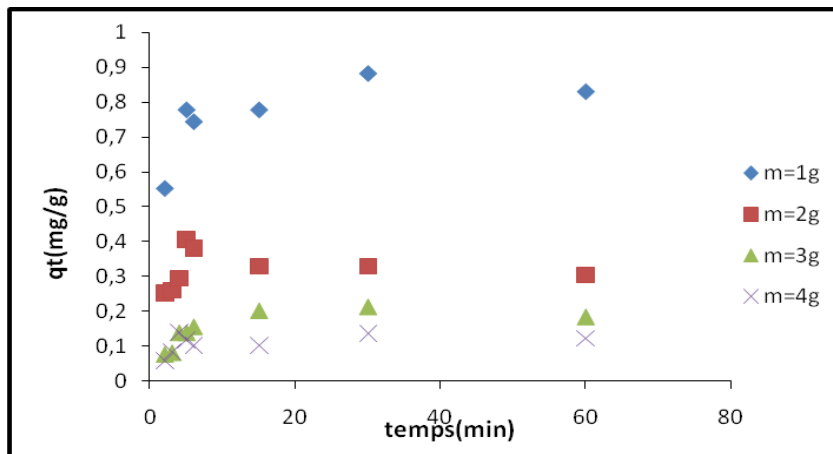


Figure II.21: Effet de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption de la métribuzine en fonction du temps ($C_0=4\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$ et $T=20^\circ\text{C}$)

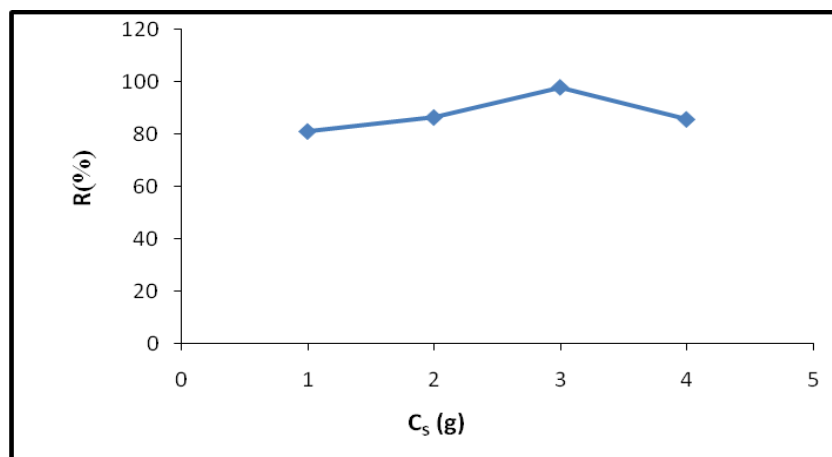


Figure II.22 : La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction de la masse de l'adsorbant ($C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.2$ et $T=20^\circ\text{C}$)

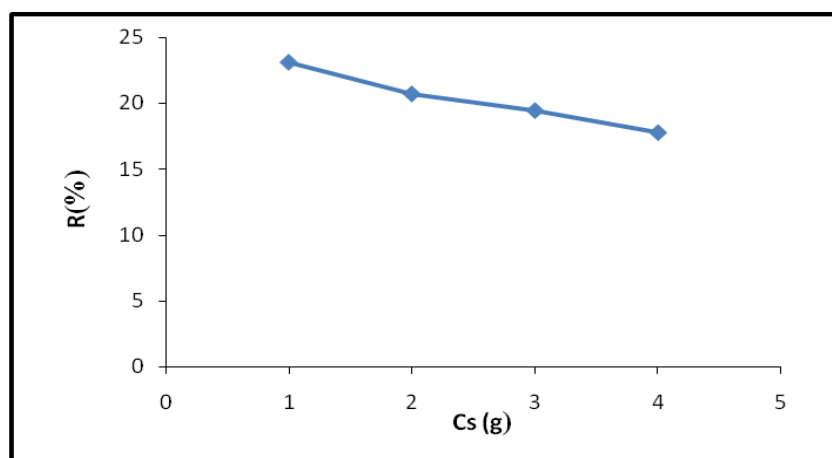


Figure II.23 : La variation du pourcentage d'élimination de la métribuzine en fonction de la concentration de l'adsorbant ($C_0=4\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$ et $T=20^\circ\text{C}$)

Les **figures II.20** et **II.21** montrent que la capacité d'adsorption du diazinon et de la métribuzine est inversement proportionnelle à la masse de la bentonite activée.

Le rendement d'élimination augmente de 80.84% pour une masse de 1g/L à 97.72% pour une masse de 3g/L (**Figure II.22**). L'augmentation du pourcentage peut être expliquée par l'augmentation de la surface de l'adsorbant, qui peut être attribuée à l'équilibre entre l'adsorbat et l'adsorbant [171].

Les quantités de diazinon fixées doivent être en accord avec les doses de l'adsorbant en solution pour assurer un nombre équivalent de sites d'adsorption. Au-delà d'une masse de 4g/L, le rendement diminue légèrement, indiquant probablement la présence d'autre type d'interaction (répulsion) entre le diazinon et la bentonite activée.

En maintenant une concentration initiale de la métribuzine égale 4mg/L, nous avons constaté (**Figure II.23**) qu'une augmentation de la masse de la bentonite activée de 1 à 4g induit une diminution du rendement de 23.1 à 17.77 %.

II.3.3.4- Effet du pH en fonction du temps de contact

L'élimination des composés organiques des solutions aqueuses par adsorption dépend du pH de la solution. C'est un paramètre important pour contrôler le processus d'adsorption [172]. Il agit à la fois sur la solubilité et sur l'état d'ionisation de l'adsorbant.

L'influence du pH initial des solutions a été étudiée, pour le diazinon et la métribuzine, respectivement dans l'intervalle pH 3-7 et 1-10. Ces derniers ont été ajustés par des solutions de HCl ou de NaOH 0.1M. Des échantillons de bentonite activée de masse égale à 3g/L ont été mélangés avec des volumes de 1000 mL de solution de diazinon (10 mg/L) ou de la métribuzine (4mg/L) à température (20°C).

La quantité du diazinon et de la métribuzine retenue sur la bentonite activée ainsi que les rendements d'éliminations, sont illustrés sur les **figures II.24 à II.26**.

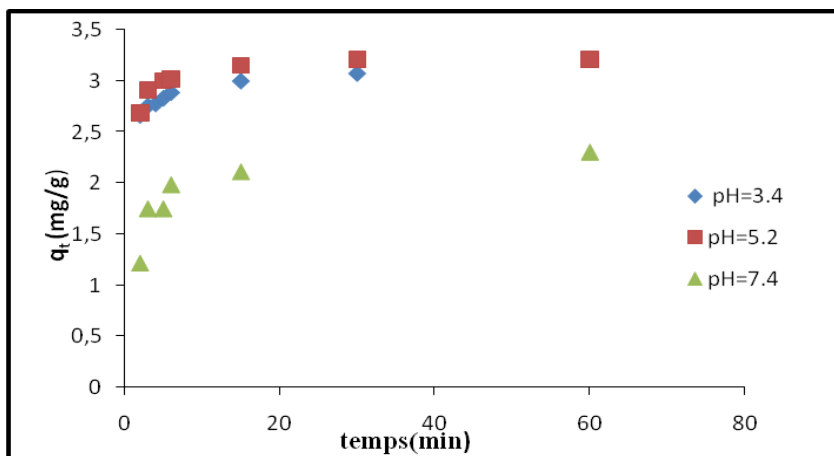


Figure II.24 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du diazinon en fonction du temps ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)

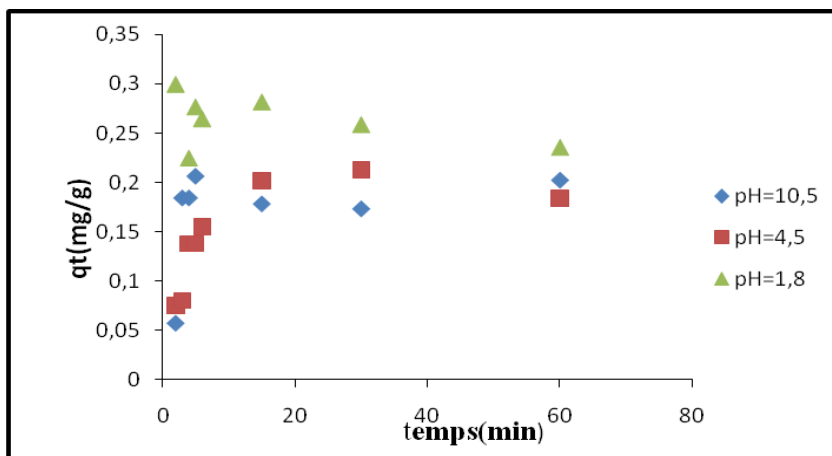


Figure II.25: Effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption de la métribuzine en fonction du temps ($C_0=4\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)

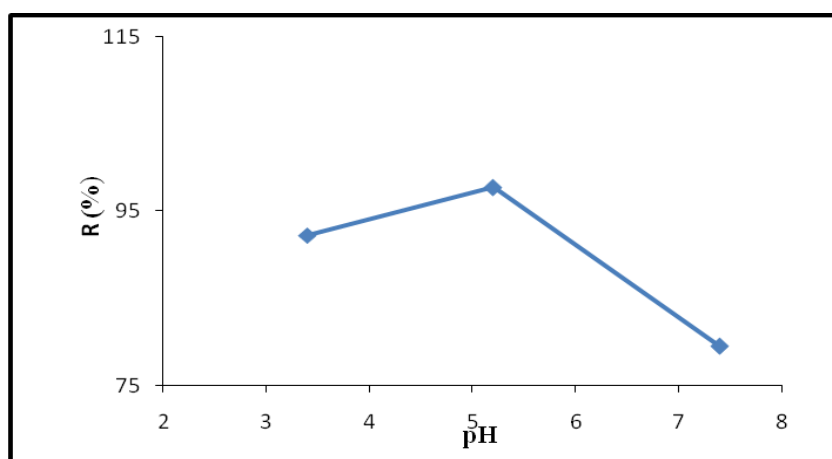


Figure II.26 : La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction du pH ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)

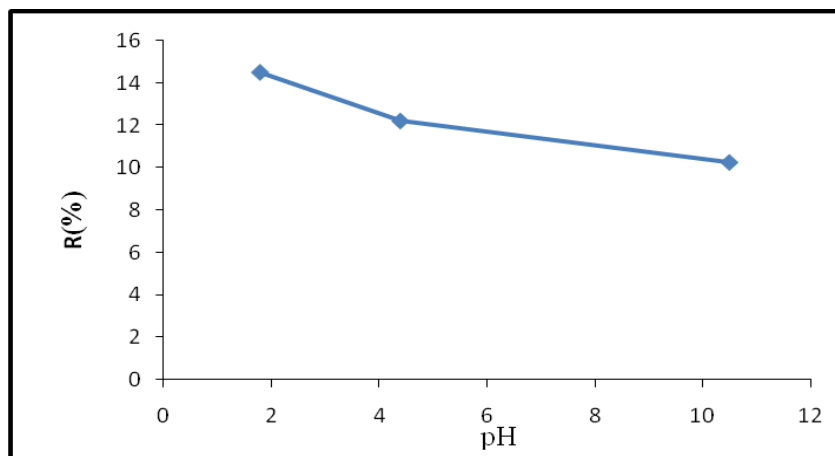


Figure II.27: La variation du pourcentage d'élimination de la métribuzine en fonction du pH de la solution ($C_0=4\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=20^\circ\text{C}$)

Nous remarquons que Le pH peut affecter la stabilité structurale du diazinon et de la métribuzine. **Les figures II.26 et II.27** montrent clairement que l'adsorption est influencée par l'interaction entre le pesticide et la surface adsorbante. Il a été observé que le profil de l'adsorption du diazinon en fonction du pH de la solution peut être décrit en considérant le pH_{PZC} de la bentonite activée ($\text{pH}=5.5$) et le pka (2.6) du diazinon. Le point de charge zero (PZC), correspond à la valeur du pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle. Pour un $\text{pH}>\text{pH}_{\text{PZC}}$, la charge globale de la surface est négative et elle est positive lorsque le $\text{pH}<\text{pH}_{\text{PZC}}$.

Le diazinon en solution aqueuse se déprotone à pH supérieur au pka . Par conséquent, la molécule du diazinon a une forte densité pour les valeurs de pH élevées [173]. Pour des valeurs de pH inférieures au pH_{PZC} , la bentonite possède une charge nette positive (Si-OH_2^+ ou Al-OH_2^+) et serait par conséquent sujette à attirer des espèces anioniques électrostatiquement [74].

A pH 7.4, la charge de la surface de l'adsorbant est négative. Les sites chargés négativement réduisent l'adsorption du diazinon anionique en raison de la répulsion électrostatique.

L'attraction électrostatique est le mécanisme le plus répondu pour ce type d'adsorption. Dans le présent travail, la valeur du pH_{ZPC} de la bentonite activée est de 5.5, lorsque le pH est inférieur à 5.5, la bentonite est chargée positivement, par conséquent, elle a tendance à attirer de manière électrostatique les espèces anioniques du diazinon dissout [74,174].

Des résultats similaires ont été obtenus par la littérature [174,175] pour l'adsorption du diazinon par charbon actif.

De même, nous constatons que la variation du pH de 1.8 à 10.5 réduit le pourcentage d'élimination de la métribuzine de 14.5 à 10.2%, Ceci est dû à l'existence des forces répulsives entre la métribuzine et la surface de la bentonite activée.

II.3.3.5- Effet de la température en fonction du temps de contact

Afin d'étudier l'effet de la température, des expériences ont été réalisées en considérant l'intervalle de températures 11- 40°C dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment pour chaque pesticides.

L'étude de l'influence de ce paramètre, nous a permis de tracer les courbes représentées ci-dessous (Figures II.28 à II.31) et de remarquer que l'effet de la température sur la rétention des deux pesticides s'explique par le fait qu'une augmentation de la température de 11 à 20°C conduit à une augmentation du rendement d'élimination de 93.62 à 97.72% pour le diazinon et de 12.33 à 14.66% pour la métribuzine.

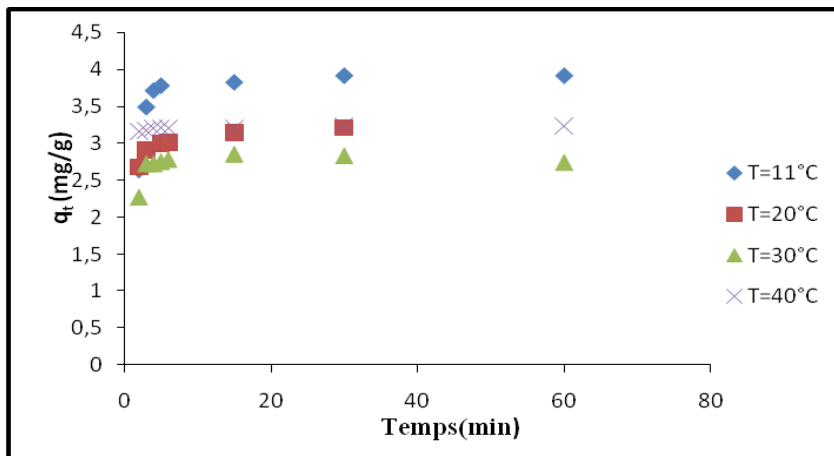


Figure II.28 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du diazinon en fonction du temps ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5.2$)

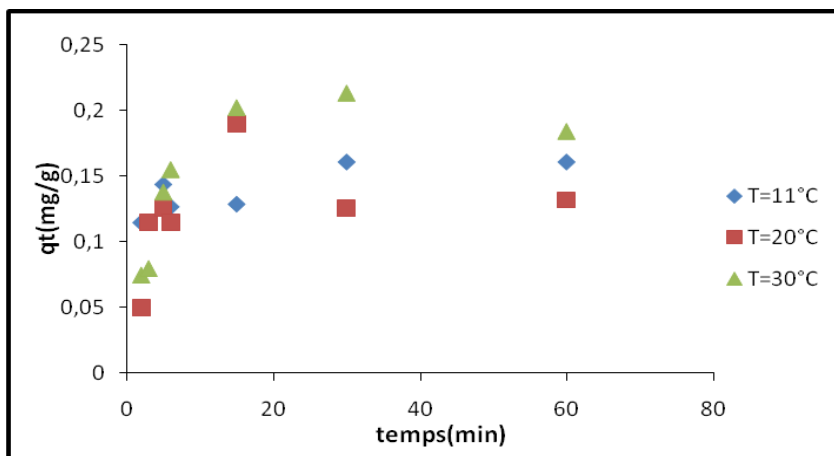


Figure II.29 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption de la métribuzine en fonction du temps ($C_0=4\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $\text{pH}=4.5$)

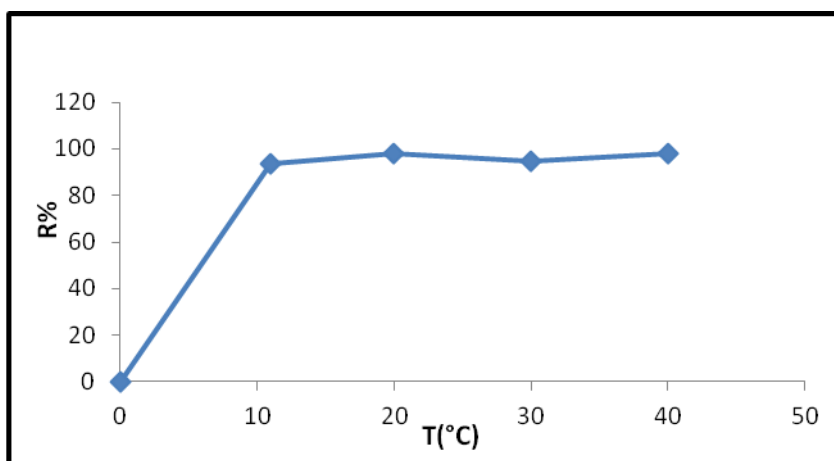


Figure II.30 : La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction de la température ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5.2$)

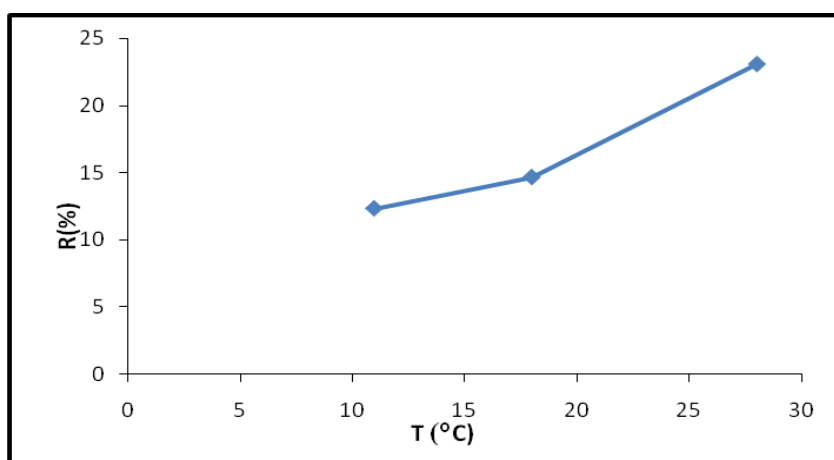


Figure II.31: La variation du pourcentage d'élimination de la métribuzine en fonction de la température ($C_0= 4\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $\text{pH}= 4.2$)

Les résultats de l'effet de la température dans l'intervalle [11°C-40°C] ont montré que le processus d'adsorption pour le système diazinon – bentonite activée (**Figure II.30**) est exothermique et s'accompagne donc d'un dégagement de chaleur comme c'est le cas pour la majorité des processus d'adsorption où les hautes températures provoquent un déplacement inverse de l'équilibre d'adsorption et favorise par la même la désorption. Il a été montré que le temps d'équilibre est indépendant de la température [179,180]. Le meilleur rendement a été obtenu à une température égale à 20°C. Pour les températures de 30 et 40°C le taux d'élimination est de 94,47 à 97,71%, respectivement.

Par ailleurs, nous remarquons, que l'adsorption de la métribuzine (**Figure II.31**) est favorisée par l'élévation de la température de 10 à 30°C, ce qui indique que ce processus est endothermique. L'augmentation de la température fournit de l'énergie pour les particules ioniques ce qui permet de surpasser les forces de répulsion avec les supports jusqu'à une certaine limite, au-delà de laquelle, la température devient inefficace (état de saturation).

II.3.4- Etude de l'équilibre d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant et un adsorbat, elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e . Pour optimiser le modèle d'adsorption il est important de déterminer les concentrations à l'équilibre. Différents modèles sont généralement appliqués pour déterminer la capacité d'adsorption à l'équilibre.

Dans notre étude, la relation entre la capacité d'adsorption q_e et la concentration de la solution à l'équilibre C_e (**Figure II.32**) est décrite par les modèles: Langmuir, Freundlich et Temkin pour les deux pesticides étudiés.

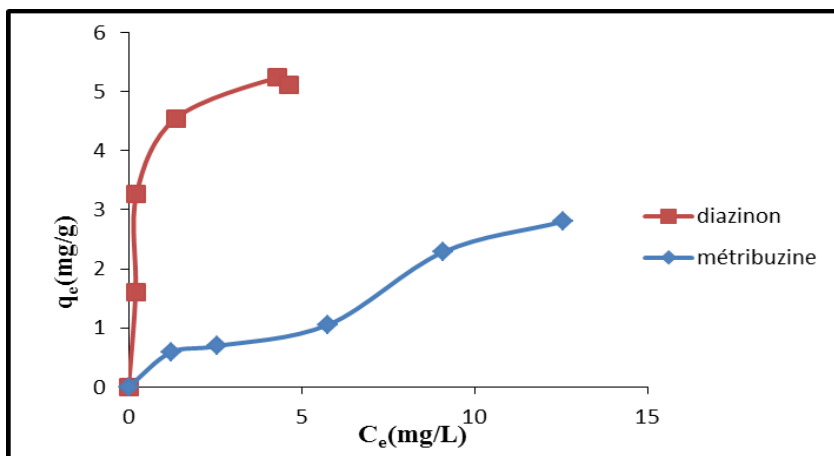


Figure III.32 : Isotherme d'adsorption du diazinon(pH=5.2) et de la métribuzine(pH=4.5), sur la bentonite activée (monosoluté pour $C_S=3g/L$ et $=20^{\circ}C$)

La forme de l'isotherme est de type L (courbe diazinon) selon la classification de Giles et al. [176]. La forme L ou Langmuir isotherme signifie qu'il n'y'a pas de compétition entre le solvant et l'adsorbant à occuper les sites de l'adsorbant. Cette isotherme se rencontre aussi bien en physisorption qu'en chimisorption. Ce type d'isotherme présente, aux faibles concentrations, une partie linéaire où la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration de l'adsorbant [177]. Initialement l'allure de la courbe indique qu'une grande quantité du pesticide est adsorbée à de concentrations faibles au moment où les sites actifs sont disponibles ; quand la concentration augmente, il devient de plus en plus difficile au pesticide de trouver des sites vacants et la formation de monocouche intervient alors [178].

Sur la même figure nous remarquons que le processus d'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée peut être de type(S2). L'occupation des sites d'adsorbant se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque le solvant est fortement adsorbé, et lorsqu'il y a une forte interaction à l'intérieur de la couche adsorbant. On considère par ailleurs qu'il existe une forte compétition entre les molécules d'eau et les molécules de la métribuzine pour les sites d'adsorption.

L'adsorption devient plus aisée au fur et à mesure que la concentration en solution augmente. Ainsi la saturation est atteinte lorsque tous les sites récepteurs de l'adsorbant sont occupés, formant une seule couche d'adsorbant [179].

Par ailleurs, dans les isothermes de type S2 la présence de point d'inflexion peut révéler

l'existence d'au moins deux mécanismes d'adsorption. Le premier intervient quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée, le second quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée [180].

Pour décrire l'isotherme d'adsorption des deux pesticides en solution aqueuse (monosoluté) sur la bentonite activée, nous avons tracé les transformées linéaires des équations de Langmuir, Freundlich et Temkin (Figures II.33 à II.35).

La détermination des constantes des modèles d'adsorption permet de connaître les propriétés de la surface d'adsorption. Ainsi l'affinité de l'absorbant vis-à-vis de l'adsorbat est représentée par les constantes b et n de Langmuir et de Freundlich.

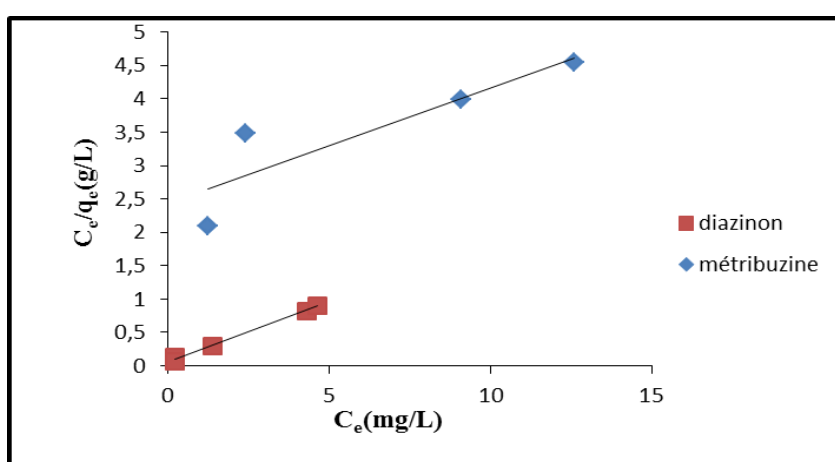


Figure II.33: Isotherme d'adsorption du diazinon (pH=5.2) et de la métribuzine (pH=4.5) sur la bentonite activée selon le modèle de Langmuir à $T=20^{\circ}\text{C}$ et $C_s=3\text{g/L}$, (monosoluté)

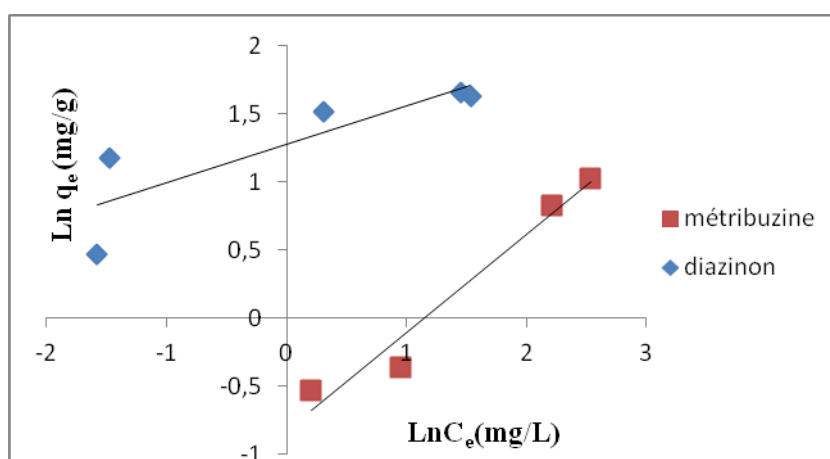


Figure II.34: Isotherme d'adsorption du diazinon (pH=5.2) et de la métribuzine (pH=4.5) sur la bentonite activée selon le modèle de Freundlich à $T=20^{\circ}\text{C}$ et $C_s=3\text{g/L}$, (monosoluté)

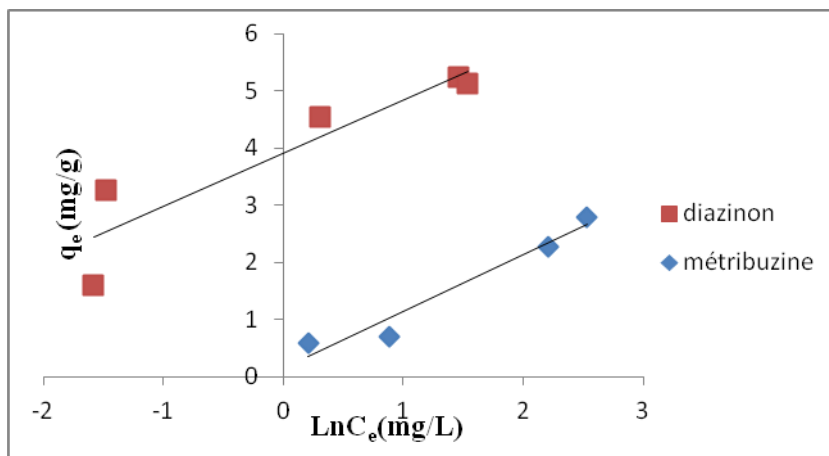


Figure II.35 : Isotherme d'adsorption du diazinon (pH=5.2) et de la métribuzine (pH= 4.5) sur la bentonite activée selon le modèle de Temkin à $T=20^{\circ}\text{C}$ et $C_s = 3\text{g/L}$, (monosoluté)

D'après les valeurs recueillies dans le **tableau II.5**, pour les différents modèles mathématiques étudiés, la valeur élevée du coefficient de régression ($r^2=0.996$) signifie que le modèle de Langmuir décrit adéquatement l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée.

Ainsi, les molécules du diazinon paraissent être adsorbées en monocouches sans qu'il ait d'interaction.

Lemic et al. [70] ont utilisé les organo-zéolithes comme adsorbants pour éliminer le diazinon, la capacité maximale d'adsorption obtenue est de $1.35\mu\text{g/g}$. Moussavi et al [171] ont observé une capacité maximale de 250 mg/g pour l'adsorption du diazinon sur charbon actif préparé à partir de déchets agricoles.

Pour le système métribuzine – bentonite, l'isotherme d'adsorption obéit au modèle de Freundlich. Par ailleurs, la valeur du facteur d'hétérogénéité trouvée, n est supérieure à l'unité ($n=1.44$), l'adsorption de la métribuzine est donc favorable [181,182].

Tableau II.5: Paramètres des différents modèles d'adsorption du diazinon et de la métribuzine sur la bentonite activée

Equations	Modèles	Diazinon	métribuzine
$q_e = q_{max} \frac{bC_e}{1 + bC_e}$ $R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$	Langmuir b (L/mg) q _{max} (mg/g) R _L r ²	3.11 5.56 0.03 0.996	0.07 5.81 0.67 0.784
$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	Freundlich K _F (L/g) n r ²	3.58 3.57 0.733	0.44 1.44 0.961
$q_e = \frac{RT \ln a_T C_e}{b_T}$	Temkin a _T (L/g) b _T (J/mol) r ²	4.2 2613.51 0.851	1.17 254.6 0.950
$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon)$	Dubinin-Radushkevich q _m (mg/g) β(mol ² /J ²) r ²	5.20 0.01 0.797	

Afin de déterminer l'énergie libre d'adsorption pour le système diazinon– bentonite activée, nous avons étudié le modèle de Dubinin-Radushkevich.

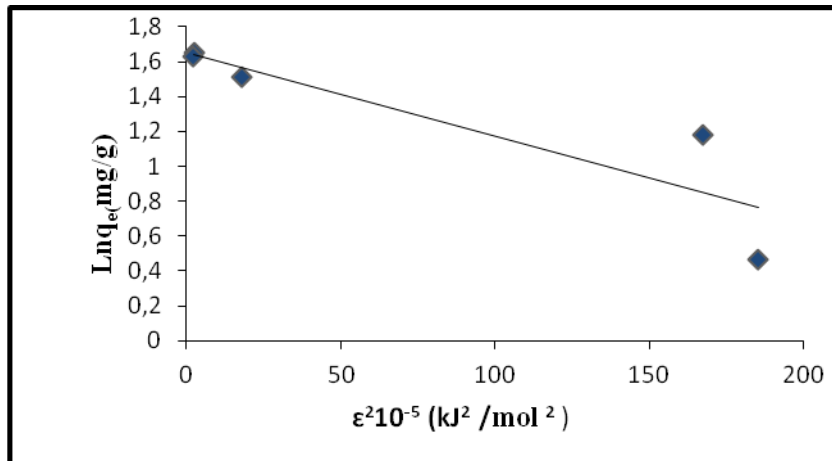


Figure II.36 : Isotherme d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée selon le modèle de Dubinin-Radushkevich à pH=5.2 ,T=20°C et $C_s=3\text{g/L}$

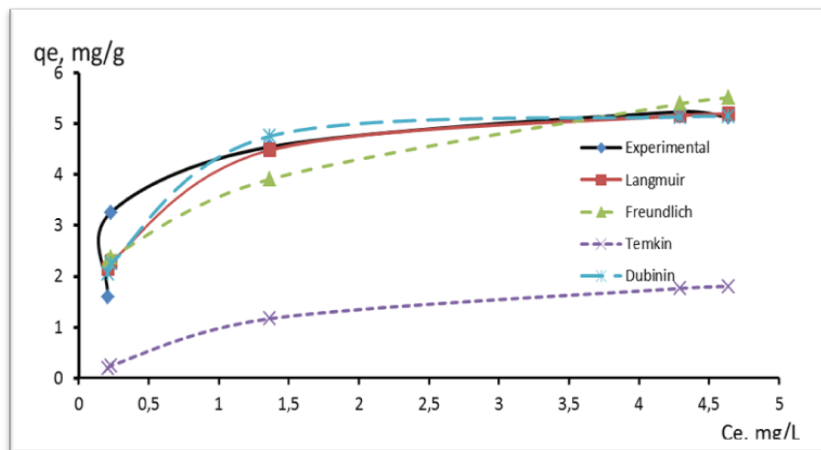


Figure II.37 : Les isothermes d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée à pH=5.2 ,T=20°C et $C_s =3\text{g/L}$

Le tracé de la courbe $\ln q_e$ en fonction du potentiel de Polanyi (ϵ^2) est représenté par la **figure II.36**. Le facteur de porosité β est inférieur à l'unité ($\beta=0.01$) indiquant que l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée [183,184] est significative.

La valeur de l'énergie libre d'adsorption du modèle de Dubinin-Radushkevich est inférieure à 10 J/mol indiquant ainsi que le procédé d'adsorption du diazinon par la bentonite activée est de type physisorption [48]. Ce modèle d'adsorption physique se produit à travers un mécanisme de remplissage des volumes des pores. L'énergie d'adsorption est inversement proportionnelle au taux d'occupation des volumes des pores.

II.3.5- Etude cinétique

La cinétique d'adsorption est principalement régie par le transfert de masse du pesticide à l'interface solide/liquide.

L'étude cinétique de l'adsorption des deux pesticides (métribuzine et diazinon) sur la bentonite activée a permis de mettre en évidence l'intervention des mécanismes diffusionnels. Ces derniers ont fait l'objet d'un travail considérable en terme de modélisation [185,52].

La cinétique est décrite comme étant l'intervention simultanée des deux mécanismes diffusionnels externe et interne. La diffusion intraparticulaire est décrite par le modèle établi par J.C. Morris et W.J. Weber [186]. L'ordre d'une réaction d'adsorption peut être de premier ordre de Lagergren [47], ou bien du deuxième ordre exprimé par Y.S. Ho et G. Mc Kay [187].

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 la métribuzine et du diazinon sur la bentonite activée.

Le pseudo-second ordre a été examiné en traçant t/q_t en fonction du temps [188], selon l'équation II.5.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{II.5})$$

McKay et Ho ont présenté un modèle permettant de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [22].

$$h = K_2 q_e^2 \quad (\text{II.6})$$

La constante de vitesse d'adsorption (K_2) du pesticide est déterminée graphiquement, 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 II.6 et II. 7 et illustrés par les figures (II.37 à II. 45).

L'effet des paramètres, tel que la concentration initiale, le pH, la masse de l'adsorbant et la température sur la vitesse d'adsorption a fait l'objet de notre étude.

II.3.5.1- Effet de la concentration initiale

Les données expérimentales pour la cinétique d'adsorption des deux pesticides sur la bentonite activée pour différentes concentrations initiales ont été enregistrées pendant 60 min à pH égal à 5.2 et 4.5 respectivement pour le diazinon et la métribuzine à la température ambiante de 20°C.

Pour des concentrations initiales allant de 10 à 20mg/L en diazinon , les capacités de fixation selon l'ordre deux, varient de 3.25 à 5.18 mg/g .Pour le système métribuzine - bentonite activée, les valeurs sont comprises entre 0.24 et 0.64 mg/g pour des concentration initiale en métribuzine variant de 4 à 15mg/L (Figures II.38et II.39).

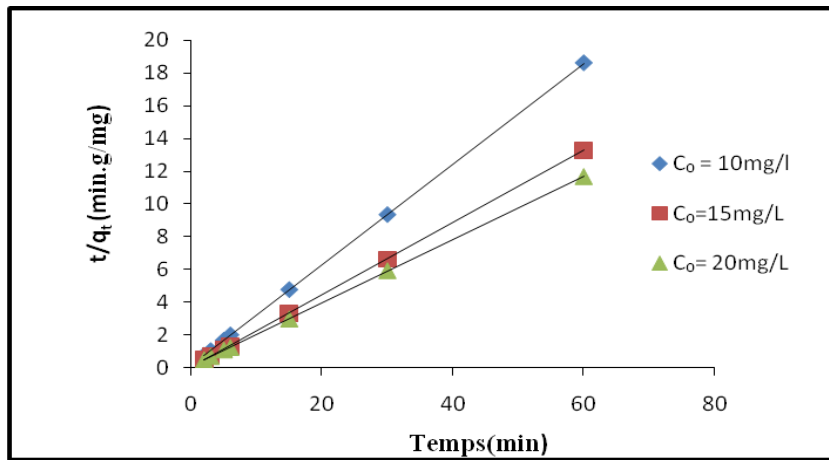


Figure II.38 : Influence de la concentration initiale sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée (pH=5.2 ; T=20°C et $C_S = 3$ g/L)

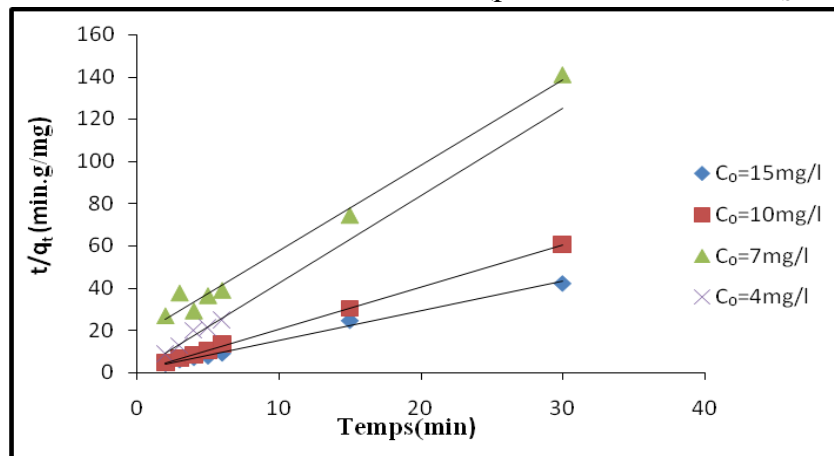


Figure II.39:Influence de la concentration initiale sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée (pH=4.5 ; T=20°C et $C_S = 3$ g/L)

II.3.5.2- Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la concentration en adsorbant a été examiné pour des doses initiales allant de 1 à 4g/L. La température de la solution est de 20°C ,les pH du diazinon et de la métribuzine sont respectivement 5.2 et 4.5.

Le calcul des valeurs des capacités d'adsorption présentées dans les **tableaux II.6** et **II.7** révèle que ces derniers augmentent de 2.04 à 8.2 mg/g et de 0.91 à 0.14 mg/g respectivement pour le diazinon et la métribuzine, avec la diminution de la masse de l'adsorbant.

Nous notons également une augmentation des constantes de vitesse avec l'augmentation de la masse de la bentonite activée, ce qui implique un accroissement du nombre de sites actifs(Figures II.40 et II.41).

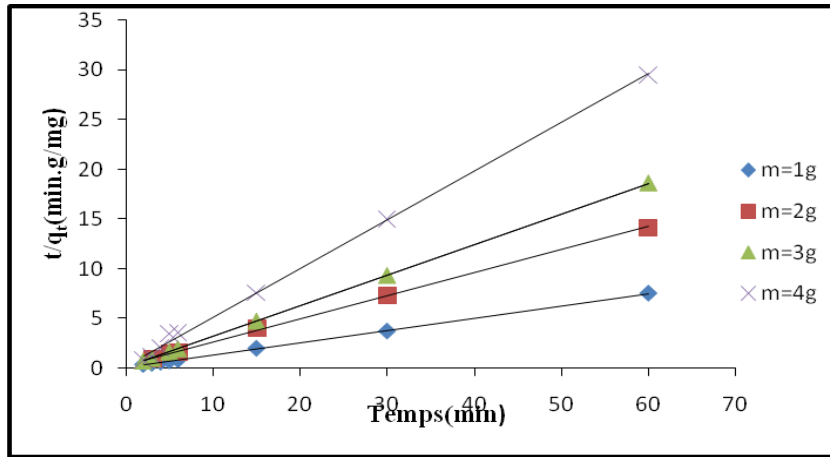


Figure II.40 : Influence de la masse de l'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée ($C_0=10\text{mg/L}$; $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5.2$)

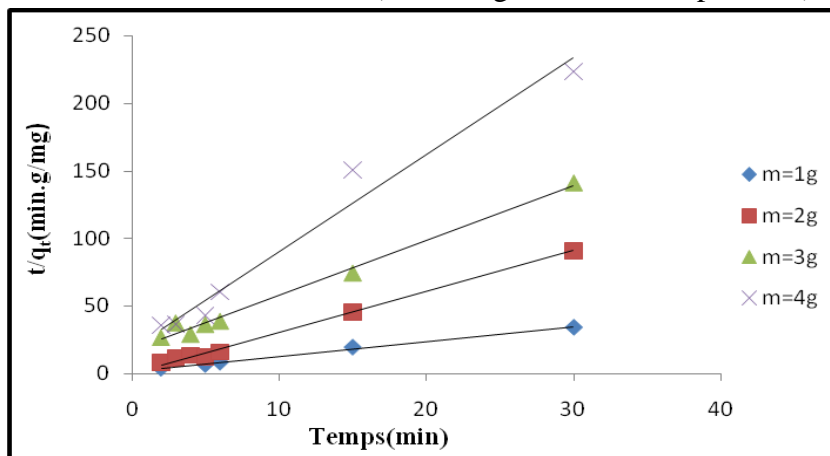


Figure II.41 : Influence de la masse de l'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée ($C_0=7\text{mg/L}$; $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=4.5$)

II.3.5.3- Effet du pH

Les figures II.42 et II.43 montrent que l'application du modèle cinétique de pseudo - second ordre pour différents valeurs de pH et le tracé des droites $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t nous permet de calculer les constantes de vitesse K_2 , les quantités adsorbées et les coefficients de régression r^2 . L'examen de l'influence du pH pour les deux pesticides étudiés en monosoluté (Tableaux II.6 et II.7) montre que les valeurs de la constante de vitesse K_2 et les capacités de fixation q_e diminuent, respectivement pour le pH allant de 3.4 à 7.4 pour le diazinon et de 1.8 à 10.5 pour la métribuzine.

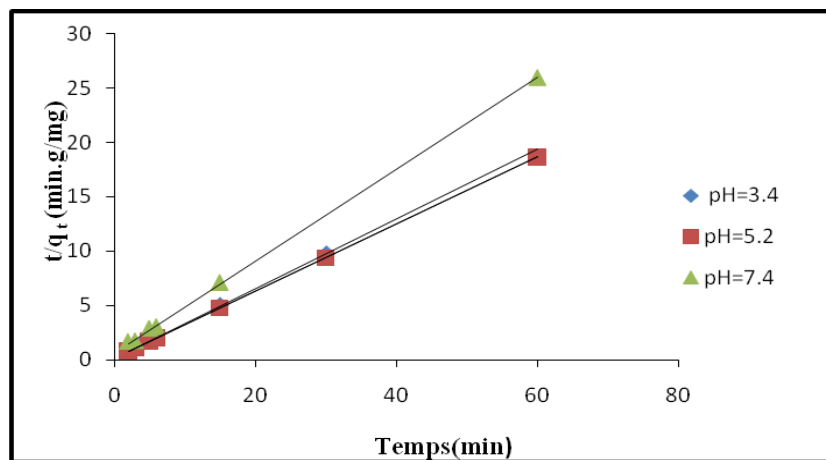


Figure II.42 : Influence du pH de la solution sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée ($C_0=10\text{mg/L}$; $T=20^\circ\text{C}$ et $C_S=3\text{g/L}$)

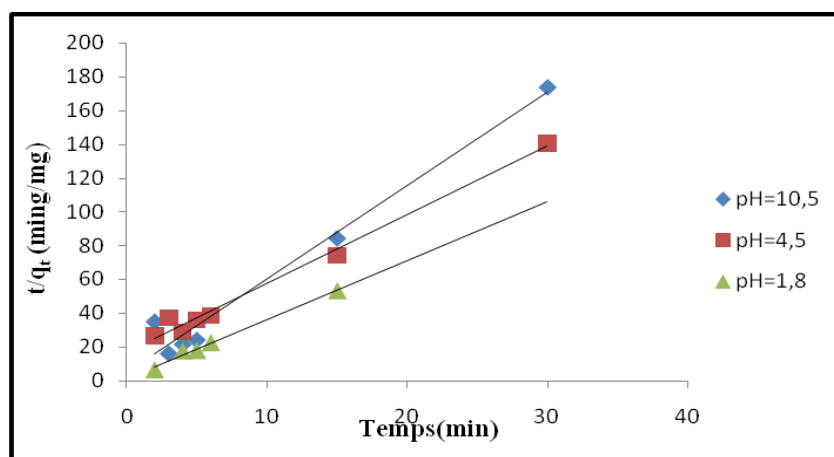


Figure II.43 : Influence du pH de la solution sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée ($C_0=7\text{mg/L}$; $T=20^\circ\text{C}$ et $C_S=3\text{g/L}$)

II.3.5.4- Effet de la température

Afin d'étudier l'effet de la température sur l'adsorption des pesticides, des expériences ont été réalisées en considérant des températures, comprise entre 11 et 40°C (Figures II.44 et II.45).

L'étude de l'influence de ce paramètre, nous a permis de calculer les capacités de fixation des deux pesticides et de remarquer aussi, que l'effet de la température sur la rétention de ces derniers s'explique par le fait qu'une augmentation de la température conduit à une élévation moyennement considérable de la capacité d'adsorption quand la température varie de 11 à 30°C pour le système métribuzine - bentonite activée et diazinon-bentonite activée.

De même, il a été constaté que la vitesse initiale d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température. En effet, les coefficients de régression sont élevés (0,984-0,988) pour la métribuzine et (0,999-1) pour le diazinon pour toute la gamme des températures étudiées.

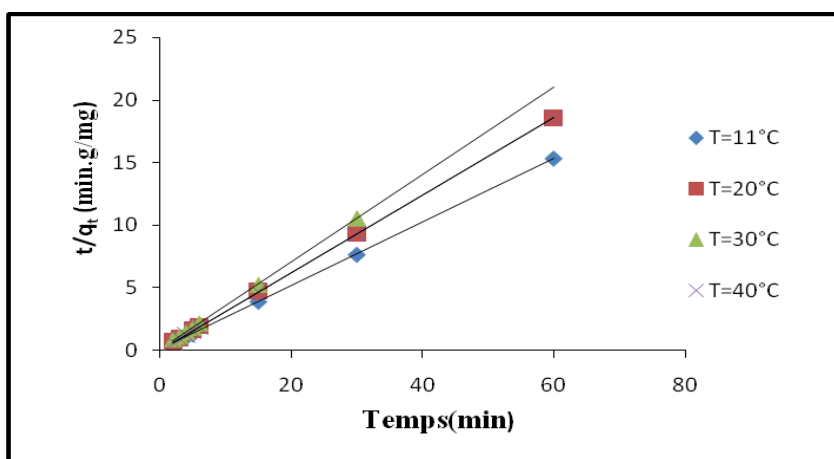


Figure II.44: Influence de la température sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée ($C_0=10\text{mg/L}$; $\text{pH}=5.2$ et $C_S=3\text{g/L}$)

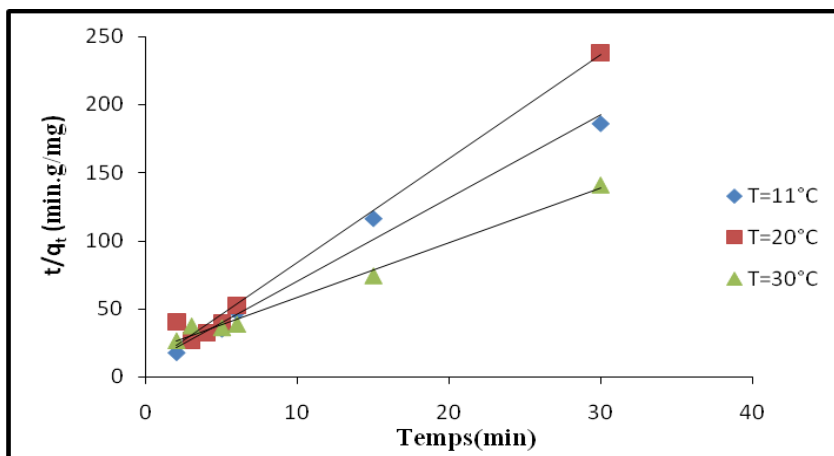


Figure II.45 : Influence de la température sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée ($C_0=7\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$ et $C_S=3\text{g/L}$)

Le modèle pseudo second ordre a été utilisé pour décrire le mécanisme d'adsorption [189]. Les valeurs des paramètres cinétiques ainsi que les coefficients de régression (r^2) sont répertoriés dans les **tableaux III.6** et **III.7**.

Pour tous les paramètres étudiés, concentration initiale, pH de la solution, masse de l'adsorbant et la température, les coefficients de régression linéaire r^2 sont proches de l'unité, on peut conclure que le modèle du pseudo second ordre est plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption des deux pesticides sur la bentonite activée. Cela signifie que l'étape qui contrôle la vitesse est la chimisorption.

Des résultats similaires ont été obtenus par Mall et al. ; 2007 [190].

Tableau II.6: Paramètres obtenus selon le modèle pseudo second ordre (diazinon)

Paramètres	K_2 (mg/g min)	q_e (mg/g)	h (mg/g min)	r^2
C₀ (mg/L)				
10	0.76	3.25	8.00	1
15	0.71	4.57	14.71	1
20	0.35	5.18	9,50	1
C_s (g /L)				
1	0.15	8.20	9.52	0.999
2	0.69	4.31	8.14	0.999
3	0.76	3.25	8.00	1
4	0.95	2.04	3.95	0.998
pH				
3,4	0.87	3.41	10.10	0.999
5,2	0.76	3.25	8	1
7,4	0.28	2.36	1.58	0.999
T°C				
11	0.56	3.95	8.77	0.999
20	0.76	3.25	8.00	1
30	1.48	2.87	12.19	0.999
40	4.34	3.24	45.46	1

Tableau II.7 : Paramètres obtenus selon le modèle pseudo second ordre (métribuzine)

Paramètres	K_2 (g/mg. min)	q_e (mg/g)	h (mg/g.min)	r^2
C₀(mg/L)				
4	0.97	0.25	0.06	0.988
7	0.96	0.24	0.06	0.988
10	6.62	0.50	1.67	0.999
15	142.98	0.64	58.75	0.996
C_s (g /L)				
1	0.80	0.91	0.66	0.998
2	29.75	0.33	3.28	0.995
3	0.97	0.25	0.06	0.988
4	2.78	0.14	0.05	0.975
pH				
1.8	8.25	0.29	0.68	0.992
4.5	0.97	0.25	0.06	0.988
10.5	6.15	0.18	0.20	0.973
T°C				
11	3.92	0.16	0.11	0.984
20	7.63	0.13	0.13	0.988
30	0.97	0.25	0.06	0.988

II.3.6- Etude de diffusion intragranulaire et extragranulaire

II.3.6.1- Diffusion intragranulaire

Le modèle cinétique pseudo-second ordre ne peut pas indiquer le mécanisme de diffusion qui est associée à l'adsorption. Par conséquent, le modèle intégré de diffusion intraparticulaire développé par Weber et Morris [55] a été utilisé pour explorer les possibilités de la résistance à la diffusion intraparticulaire. Ce modèle repose sur une approche théorique développée, pour des particules sphériques d'adsorbant. Cette approche a été reprise dans la littérature récente par Srivastava et al., 2006 [56]; conformément à leurs travaux, l'expression cinétique de la diffusion intraparticulaire est présentée par l'équation :

$$q_t = K_i \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{II.7})$$

K_i : la constante de la diffusion intraparticulaire en ($\text{mg/g min}^{1/2}$)

Ces travaux montrent que la capacité d'adsorption q_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_i). Si la droite passe par l'origine, la loi prédit que la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante [54]. D'après J.C. Morris et W.J. Weber [55], le contrôle cinétique de la sorption relève d'un phénomène de diffusion intraparticulaire.

Nous avons représenté les capacités d'adsorption du diazinon et de la métribuzine en fonction de la racine du temps pour les différents paramètres : la concentration initiale, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution et la température. Des essais de corrélation des résultats expérimentaux avec le modèle de diffusion intraparticulaire sont représentés dans les **figures II.46 à II.53**. La détermination de la pente à l'origine permettra d'avoir accès à la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire dans la globalité du solide. Les valeurs de K_i sous différentes conditions sont déterminées par les pentes des différentes courbes expérimentales.

D'après les **figures II.46, II.48, II.50 et II.52**, on peut observer deux parties linéaires correspondant à deux phases distinctes. Ce type de forme multilinéaire, de la diffusion intraparticulaire, a été également observé par Salman et Hameed [174], dans l'adsorption de l'acide 2,4- dichlorophenoxyacétique et du pesticide carbofuran par le charbon active provenant des tiges de bananes activé et Hameed et al [191] dans l'adsorption 2,4-Du pesticide par le charbon activé provenant des noyaux de dattes .

Les deux paliers dans la diffusion intraparticulaire montrent que le procédé d'adsorption est contrôlé par une adsorption à la surface et une diffusion intraparticulaire. La partie initiale de la courbe indique une adsorption graduelle, la seconde partie représente l'étape finale d'équilibre, la diffusion intraparticulaire diminue à cause de la faible concentration du soluté dans la solution. Les valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire K_i et les coefficients de régression linéaire sont représentés dans le **tableau II.8**. De même, il a été observé que les graphes (**Figures II.47, II.49, II.51 et II.53**) ne sont pas linéaires sur tout l'intervalle de temps. Cette non linéarité a été observée par des auteurs G.S. Gupta et al [192], Y.S. Ho et G.Mc Kay [187]. Elle a été expliquée, par l'influence des autres phases de diffusion qui sont susceptibles d'intervenir sur la cinétique de sorption. Il est clair qu'au début du processus d'adsorption, les graphes présentent une allure plus ou moins linéaire. On peut projeter des droites qui passent par l'origine. Nous pouvons conclure que la diffusion intraparticulaire a un effet limitant à la première phase de l'adsorption.

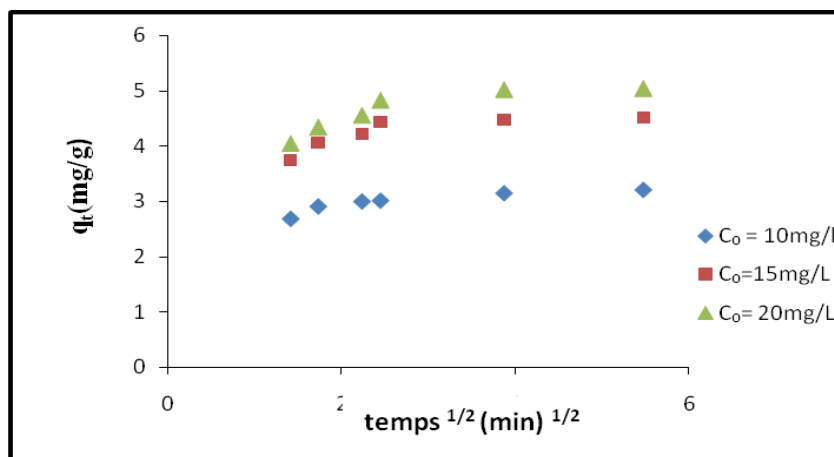


Figure II.46 : Application du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée ($T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.2$ et $C_S=3\text{g/L}$)

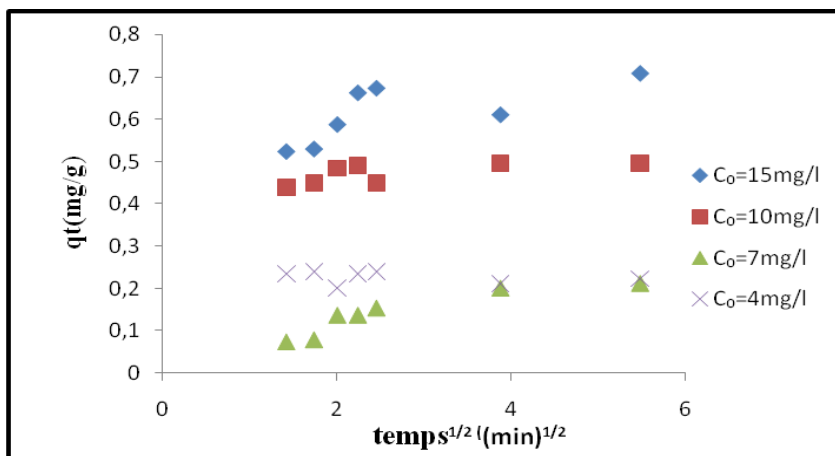


Figure II.47 : Application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée ($T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=4.5$ et $C_S=3\text{g/L}$)

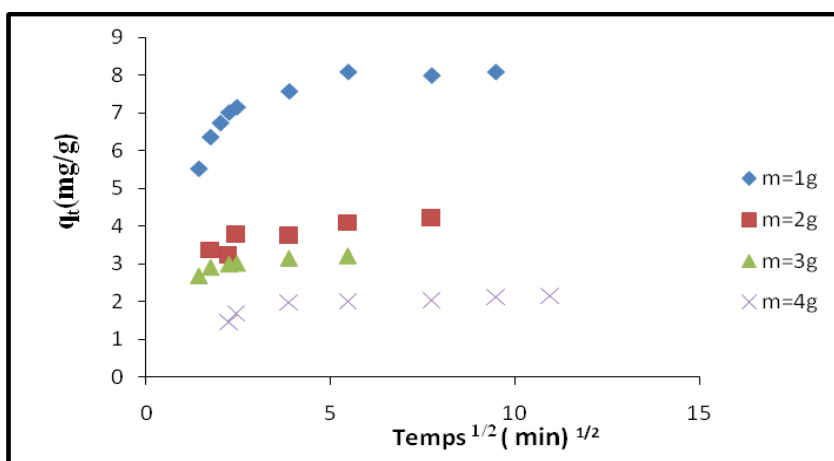


Figure II.48: Application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée ($T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5.2$ et $C_0=10\text{mg/L}$)

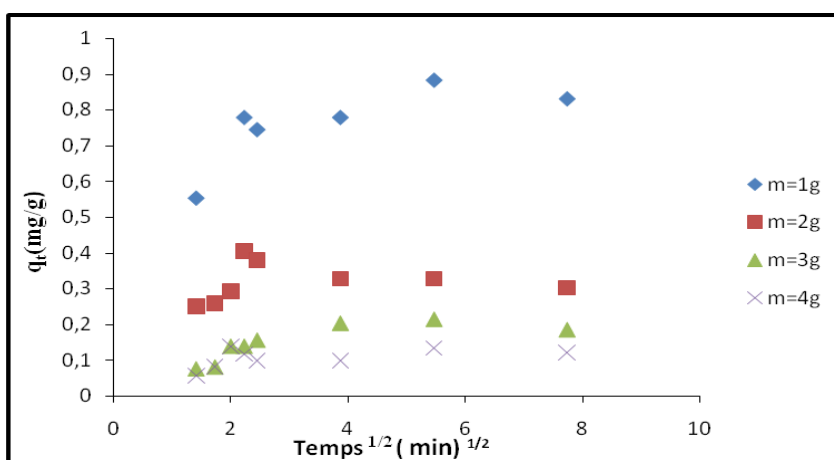


Figure II.49: Application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée ($C_0=7\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$ et $T=20^{\circ}\text{C}$)

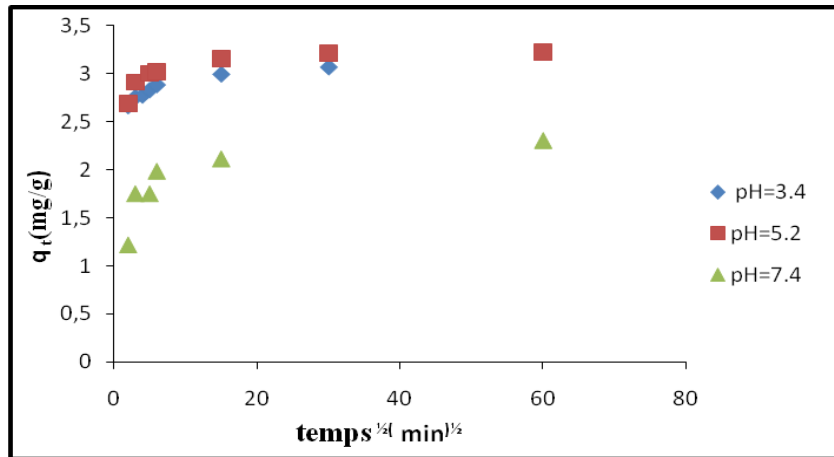


Figure II.50: Application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée ($C_0=10\text{mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ et $C_s=3\text{g/L}$)

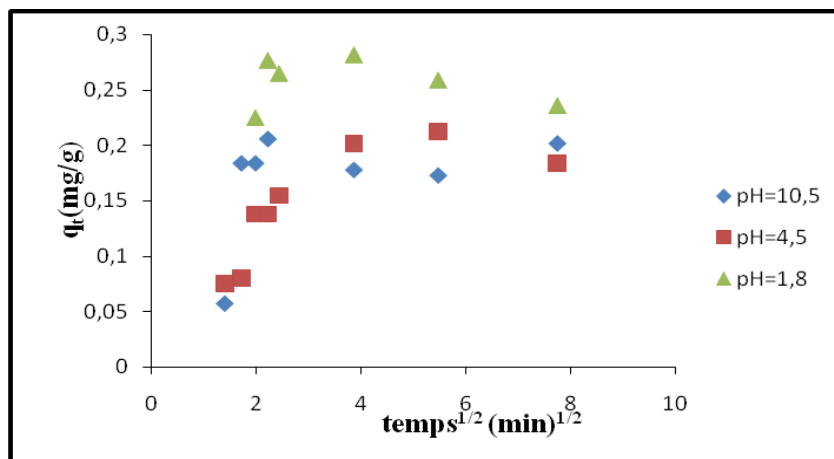


Figure II.51: Application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée ($C_0=7\text{mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ et $s=3\text{g/L}$)

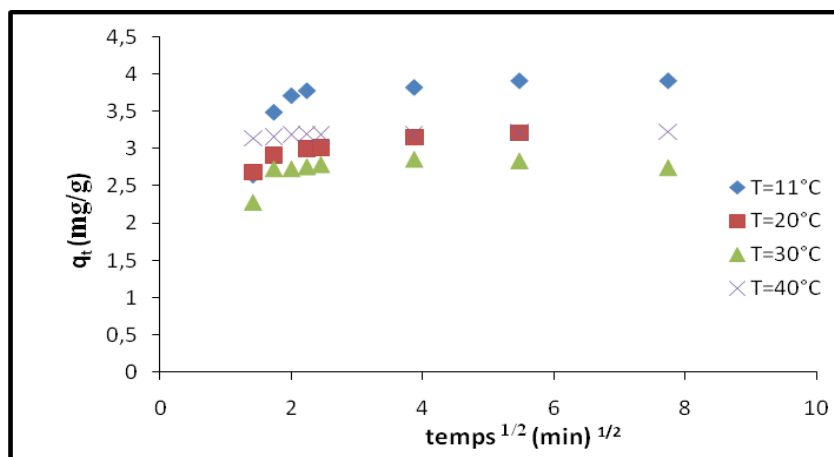


Figure II.52: Application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée ($C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.2$ et $C_s=3\text{g/L}$)

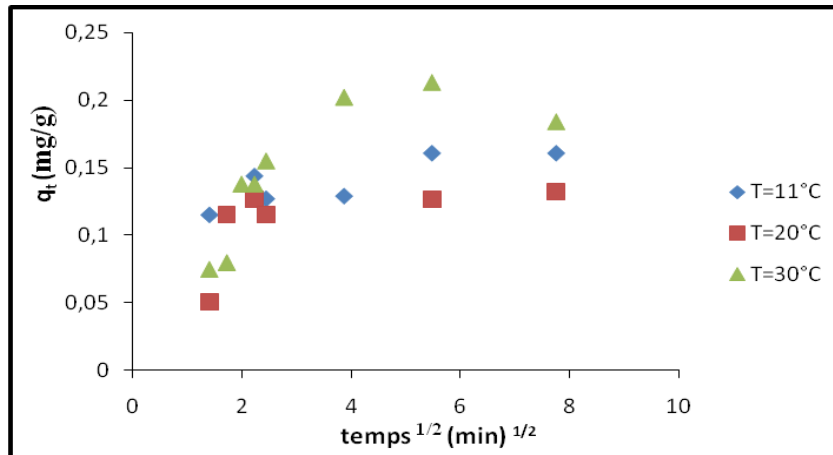


Figure II.53: Application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de la métribuzine sur la bentonite activée ($C_0=7\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$ et $C_S=3\text{g/L}$)

Les valeurs des constantes de vitesse de diffusion (K_i) ainsi que les coefficients de corrélation sont présentés dans les **tableaux II.8** et **II.9**. Il a été observé que les valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire pour le système diazinon–bentonite activée augmentent avec l'élévation de la concentration initiale du pH de la solution ainsi que la température du milieu. On augmentant la concentration de 4 à 15 mg/L, les valeurs de K_i varient de 0.05 à 0.17 $\text{mg/g min}^{0.5}$ pour la métribuzine - bentonite activée. De même, l'augmentation de la température de 11 à 30°C induit un accroissement de la constante de diffusion de 0.01 à 0.05 $\text{mg/g min}^{0.5}$. Par contre nous constatant que la variation du pH de 1.8 à 10.5 entraîne une diminution de la constante de vitesse de 0.05 à 0.01 $\text{mg/g min}^{0.5}$.

Tableau II.8 : Paramètres de la diffusion intraparticulaire (diazinon)

Paramètres	K_i (mg/gmin ^{0.5})	r^2	D_i (cm ² /s)	$t_{1/2}$ (min)
C₀(mg/L)				
10	0.3	0.855	$3.35 \cdot 10^{-7}$	0.41
15	0.07	0.956	$4.38 \cdot 10^{-7}$	0.31
20	0.69	0.964	$0.58 \cdot 10^{-7}$	2.33
C_s (g/L)				
1	1.80	0.961	$1.59 \cdot 10^{-7}$	0.86
2	0.10	0.881	$0.99 \cdot 10^{-7}$	1.38
3	0.07	0.956	$3.35 \cdot 10^{-7}$	0.41
4	0.02	0.952	$1.25 \cdot 10^{-7}$	1.09
pH				
3,4	0.05	0.866	$3.08 \cdot 10^{-7}$	0.44
5,2	0.07	0.956	$3.35 \cdot 10^{-7}$	0.41
7,4	0.09	0.22	$0.44 \cdot 10^{-7}$	3.07
T°C				
11	0.03	0.843	$3.02 \cdot 10^{-7}$	0.45
20	0.07	0.956	$3.35 \cdot 10^{-7}$	0.41
30	0.08	0.858	$5.77 \cdot 10^{-7}$	0.24
40	0.084	0.943	$19.17 \cdot 10^{-7}$	0.07

Tableau II.9 : Evaluation des constantes de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de la métribuzine

Paramètres	K_i (mg/gmin ^{0.5})	r^2	D_i (cm ² /s)	$t_{1/2}$ (min)
C₀(mg/L)				
4	0.05	0.865	$0.03 \cdot 10^{-7}$	4.17
7	0.09	0.879	$0.03 \cdot 10^{-7}$	4.33
10	0.07	0.925	$0.45 \cdot 10^{-7}$	0.30
15	0.17	0.911	$12.38 \cdot 10^{-7}$	0.01
C_s (g /L)				
1	0.02	0.92	$0.10 \cdot 10^{-7}$	1.38
2	0.13	0.91	$1.35 \cdot 10^{-7}$	0.10
3	0.05	0.87	$0.03 \cdot 10^{-7}$	4.17
4	0.04	0.91	$0.02 \cdot 10^{-7}$	2.59
pH				
1.8	0.05	0.82	$0.32 \cdot 10^{-7}$	0.42
4.5	0.05	0.87	$0.03 \cdot 10^{-7}$	4.17
10.5	0.01	0.93	$0.15 \cdot 10^{-7}$	0.90
T°C				
11	0.01	0.87	$0.09 \cdot 10^{-7}$	1.56
20	0.05	0.86	$0.14 \cdot 10^{-7}$	1.00
30	0.05	0.87	$0.03 \cdot 10^{-7}$	4.17

II.3.6.2- Diffusion extragranulaire

Le coefficient de transfert de matière externe β est donné par l'équation [54] :

$$\text{Ln}\left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1 + C_s K}\right] = \text{Ln}\left[\frac{C_s K}{1 + C_s K}\right] - \frac{1 + C_s K}{C_s K} \beta S t \quad (\text{II.8})$$

Nous avons porté $\text{Ln}\left[\frac{C}{C_0} - \frac{1}{1 + C_s K}\right]$ en fonction du temps. La pente de la droite

obtenue conduit au coefficient de transfert de matière βS , connaissant S , nous tirons la valeur de β . Les résultats obtenus sont représentés par le **tableau II.10** et les **figures** en annexe I (**AI.1-AI.4**). Les valeurs des coefficients de transfert de matière β sont obtenues au cours de la phase initiale d'adsorption et d'une manière générale, les coefficients de corrélation ne sont pas élevés pour chaque paramètre étudié. Les résultats (**Tableau II.10**) révèlent que les coefficients de transfert de matière externe diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale du diazinon et de la température.

Pour les concentrations initiales du diazinon observées (10 à 20 mg/L), les valeurs de β sont comprises entre $(17.58 \text{ et } 7.65) \times 10^{-3} \text{ m/s}$ et pour les températures, les valeurs du coefficient de transfert sont comprise entre $(17.58 \text{ et } 1.44) \times 10^{-3} \text{ m/s}$.

Tableau II.10 : Valeurs des coefficients de transfert de matière et du nombre de Biot(diazonon)

Paramètres	$\beta \times 10^3$ (m/s)	r^2	B_N
C₀ (mg/L)			
10	17.58	0.879	173.05
15	17.89	0.942	134.86
20	7.65	0.961	432.10
Cs (g/L)			
1	11.43	0.940	237.91
2	2.09	0.773	70.02
3	17.58	0.879	173.05
4	2.48	0.722	71.47
pH			
3.4	9.63	0.972	105.29
5.2	17.58	0.879	173.05
7.4	8.41	0.769	625.14
T°C			
11	2.97	0.759	32.43
20	17.58	0.879	173.05
30	1.51	0.889	8.66
40	1.44	0.757	2.48

II.3.7- Evaluation des paramètres thermodynamiques

Pour la physisorption et la chimisorption, le caractère spontané du processus d'adsorption implique que l'énergie de Gibbs (enthalpie libre) est négative ($\Delta G^0 < 0$). Par ailleurs, lors de l'adsorption, la variation d'entropie de la molécule ΔS^0 , est nécessairement négatif ($\Delta S^0 < 0$) puisqu'un composé à l'état condensé est plus ordonné qu'en solution aqueuse.

L'entropie de l'adsorbant (le solide), restant constante, l'entropie du système adsorbât-adsorbant est négative ($\Delta S^0_T < 0$). Cela implique donc que la variation d'enthalpie accompagnant la réaction d'adsorption ΔH^0 est soit négatif ou positif, c'est-à-dire que le phénomène est exothermique ou endothermique.

Les variations de l'énergie libre Gibbs ΔG^0 , l'enthalpie (ΔH^0), et l'entropie (ΔS^0) pour le processus d'adsorption sont obtenues par les équations suivantes [193-195]:

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{II.9})$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (\text{II.10})$$

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

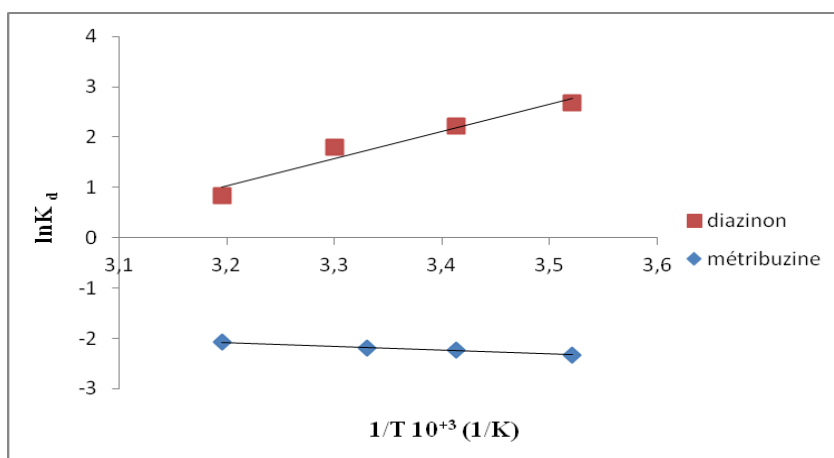


Figure II.54: Détermination de l'enthalpie et de l'entropie d'adsorption du diazinon ($C_0= 10\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.2$) et de la métribuzine ($C_0= 4\text{mg/L}$, $\text{pH}=4.5$) sur la bentonite activée ($C_S= 3\text{g/L}$)

Le tracé du $\ln K_d$ en fonction $1/T$ présenté dans la **figure II.54** donne une droite de pente $\Delta H^0/R$, et une ordonnée à l'origine $\Delta S^0/R$.

Tableau II. 11 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du diazinon et de la métribuzine par la bentonite activée

Température (°C)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol °K)	ΔG° (KJ/mol)
Diazinon			
11	- 45.28	-16.4	-6.34
20			-5.38
30			-4.51
40			-2.18
Métribuzine			
11	6.60	3.56	5.59
20			5.56
30			5.52
40			5.48

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du diazinon et de la métribuzine par la bentonite activée représentés dans le **tableau II.11**, nous indiquent l'influence de la température sur le processus d'adsorption.

L'enthalpie ΔH° est négative, elle implique que le processus d'adsorption est exothermique. L'augmentation de la température favorise la désorption [196]. La valeur négative de l'enthalpie de Gibbs ΔG° indique que le phénomène d'adsorption à l'interface solide-liquide, durant la fixation du diazinon sur les sites actifs de l'adsorbant est spontané puisque le processus d'adsorption est exothermique. Il s'en suit que dans ces conditions, il devient spontané en raison de la valeur négative de l'entropie ΔS° .

La diminution du désordre dans la solution ($\Delta S^\circ < 0$) entraîne une augmentation de l'ordre de distribution des molécules du diazinon sur la bentonite activée, ce rapprochement des molécules de la phase solide crée une distribution plus organisée.

Pour le système métribuzine-bentonite activée, le processus d'adsorption est non spontané, l'énergie libre de Gibbs est positive ($\Delta G^\circ > 0$), l'adsorption est donc favorable à haute température. Les valeurs positives de l'enthalpie (ΔH°) confirment la nature endothermique de l'adsorption de la métribuzine et celle de l'entropie (ΔS°) indique une augmentation du désordre, Ceci peut être expliqué par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbé.

II.3.8-Etude comparative de l'adsorption du diazinon et de la métribuzine sur la bentonite activée

Cette étude a permis d'évaluer les performances d'adsorption du diazinon et de la métribuzine par la bentonite activée, qui dépend de la structure et de la morphologie de la phase solide. Les résultats ont montré que :

- ✚ La rétention des deux pesticides (monosoluté) est très rapide où l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes.
- ✚ Le processus d'adsorption est favorisé dans le domaine de pH acide.
- ✚ Une diminution de la masse d'adsorbant entraîne une augmentation de la capacité de fixation.
- ✚ La variation de la concentration initiale de la métribuzine n'a pas un effet significatif sur le processus d'adsorption.
- ✚ Le rendement d'élimination du diazinon a atteint 97.71% alors qu'il ne dépasse pas les 23.1% avec la métribuzine à pH libre respectivement de 5.2 et 4.5.

- ✚ L'étude cinétique, a montré que la rétention est très rapide, elle est presque instantanée. Les régressions linéaires de différents modèles pour le diazinon et la métribuzine, ont montré que la cinétique semble être décrite par l'expression de pseudo second ordre que par la diffusion intraparticulaire, et la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitant.
- ✚ Le tracé des isothermes d'adsorption du diazinon a été décrit par le modèle de Langmuir généralisé à plusieurs types de sites d'adsorption. Pour la métribuzine l'isotherme d'adsorption est de type (S2) avec formation progressive de plusieurs couches moléculaires et les données expérimentales sont bien interprétées par le modèle de Freundlich.
- ✚ L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée est un processus exothermique et spontanée à haute température, ce qui nous a permis de déduire que l'adsorption est de type chimique pour de faible quantité de pesticide adsorbée. Pour l'adsorption de la métribuzine le processus est endothermique et non spontané dans l'intervalle de températures [11-40°C].

II.4- Etude d'adsorption d'une mixture de pesticides

Pour évaluer les performances de la bentonite activée vis à vis de l'adsorption des deux pesticides (diazinon et métribuzine), nous avons réalisé une étude dans les conditions optimisées. Ainsi, des essais d'adsorption du mélange des deux pesticides sur 3g de bentonite, ont été réalisés en réacteur discontinu, à la température ambiante de 22°C. Après une durée variable d'agitation, on prélève 4 ml du mélange que l'on filtre, les filtrats sont récupérés et dosés à l'U.V visible. L'étude de l'influence des différents paramètres de fonctionnement (concentration des adsorbants, la masse de l'adsorbat, le pH de la solution et la température) sur le rendement d'adsorption est réalisée au temps d'équilibre correspondant à chaque système.

II.4.1- Résultats et interprétations

II.4.1.1- Effet de la concentration initiale en fonction du temps de contact

L'étude de l'équilibre d'adsorption permet d'apprécier les capacités de la bentonite activée à adsorber le diazinon et la métribuzine. Les expériences ont été réalisées pour étudier les effets de la variation de la concentration initiale du diazinon (7, 21, 28 mg/L) en présence de la métribuzine (7 mg/L), à température ambiante de 22°C sur la bentonite activée.

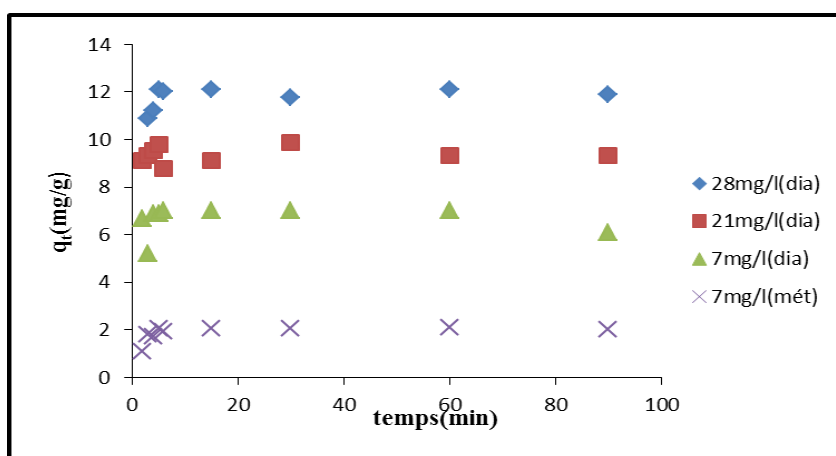


Figure II.55 : Effet de la concentration initiale du mélange sur la capacité d'adsorption en fonction du temps ($C_S=3\text{g/L}$, $\text{pH}=5.4$ et $T=22^\circ\text{C}$)

La **figure II.55** montre que la vitesse d'adsorption est très rapide pendant les premières 15 minutes, pour les différentes concentrations du mélange. Au-delà, la vitesse décroît graduellement. L'équilibre d'adsorption du mélange est atteint à des intervalles de temps différents : autour de 30 min ($C_0 = 7,21 \text{ mg/L}$), 60 min ($C_0 = 28 \text{ mg/L}$). Pour la métribuzine, le temps est de 15 min ($C_0 = 7 \text{ mg/L}$). L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration du diazinon en présence de la métribuzine peut être due à l'augmentation de la quantité de l'adsorbat.

Initialement, tous les sites de l'adsorbant sont vacants et la concentration du soluté est relativement élevée, par conséquent, les espèces du mélange (diazinon- métribuzine) décroît avec l'augmentation du temps de contact, qui dépend de la diminution du nombre de sites vacants à la surface de la bentonite activée, après un laps de temps, ce qui reste de ces sites sont occupés difficilement ceci est dû à la répulsion des forces entre les molécules du soluté à la surface du solide et la phase liquide.

Généralement, quand l'adsorption entraîne des processus de réaction à la surface, initialement l'adsorption est rapide, ensuite elle devient lente, le site d'adsorption diminue graduellement. Ce qui confirme les résultats des études antérieures [197,198].

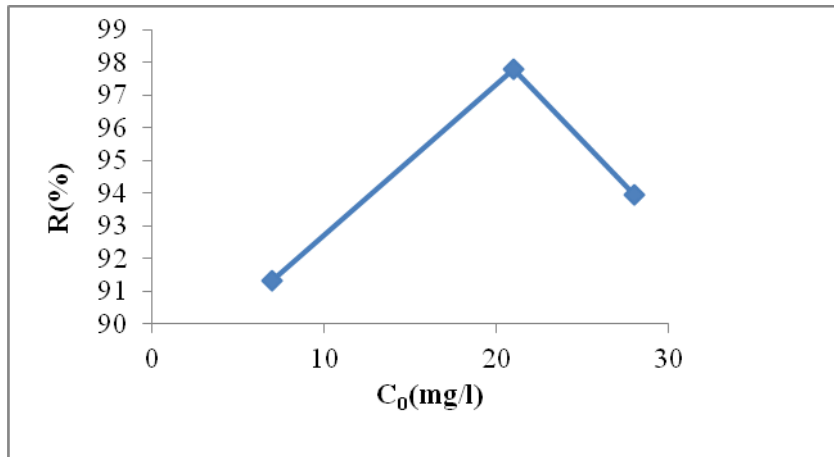


Figure II.56 : La variation du pourcentage d'élimination en fonction de la concentration initiale du diazinon dans le mélange ($C_S=3\text{g/L}$, $\text{pH}=5.4$ et $T=22^\circ\text{C}$)

Les résultats de la **figure II.56** ont montré que le taux d'adsorption du diazinon augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Il atteint 91.3% pour 7 mg/L et 97.8% pour 21 mg/L. Ensuite, il diminue pour une concentration égale à 28 mg/L (93.96%). Pour la métribuzine le taux d'adsorption est de 47.92% pour une concentration de 7 mg/L. Le plus bas taux correspond à la concentration la plus faible.

II.4.1.2- Effet de la masse de l'adsorbant en fonction du temps de contact

La masse de l'adsorbant est un autre facteur qui influe sur l'équilibre d'adsorption. Ainsi et afin d'étudier l'effet de la masse d'adsorption, nous avons effectué des essais pour différentes masses de la bentonite activée (1, 2, 3 et 4 g). La concentration initiale du mélange est maintenue constante à 21 mg/L pour le diazinon et 7 mg/L pour la métribuzine, la capacité de fixation et le taux d'adsorption est représenté dans les **figures II.57, II.58 et II.59**.

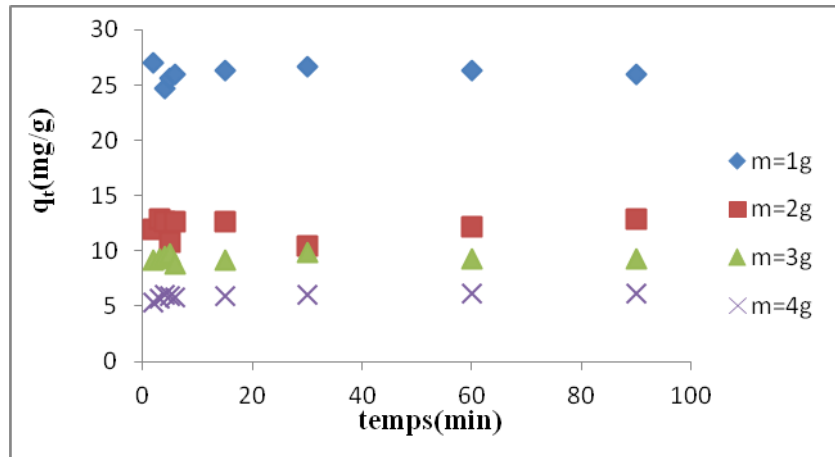


Figure II.57: Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du diazinon dans le mélange en fonction du temps ($C_0=21\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.4$ et $T=22^\circ\text{C}$)

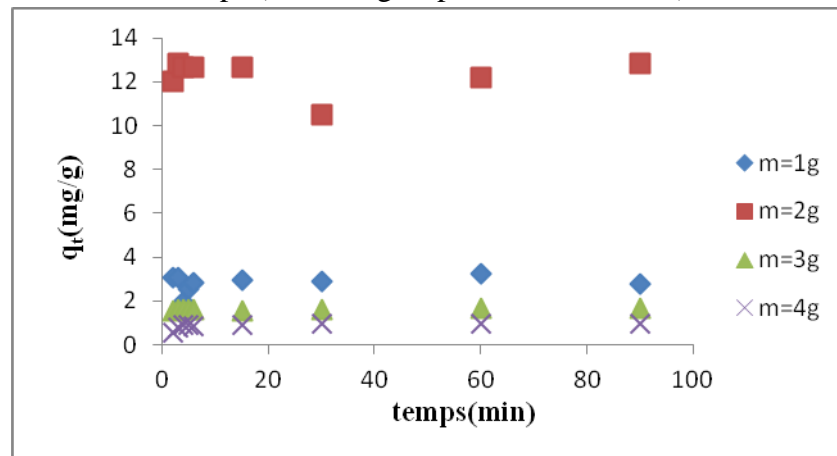


Figure II.58: Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption de la métribuzine dans le mélange en fonction du temps ($C_0=7\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.4$ et $T=22^\circ\text{C}$)

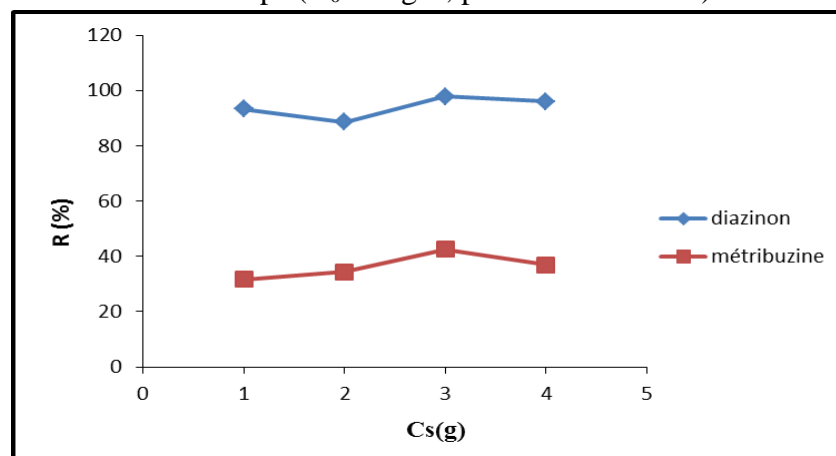


Figure II.59: Le pourcentage d'élimination du diazinon ($C_0=21\text{mg/L}$) de la métribuzine ($C_0=7\text{mg/L}$) en fonction de la masse ($\text{pH}=5.4$ et $T=22^\circ\text{C}$)

On observe que le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, il atteint 97,8% pour une masse de 3g. Ensuite il diminue pour une masse 4g et pour une concentration initiale de 21mg/L de diazinon et 7mg/L de métribuzine (Figure II.59). Ceci est du probablement à la résistance au transfert de masse du diazinon et de la métribuzine vers la surface du solide.

II.4.1.3- Effet du pH de la solution en fonction du temps

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption, particulièrement sur la capacité d'adsorption. Le degré d'ionisation du diazinon et de la métribuzine présent dans la solution et la dissociation des groupements fonctionnels dans les sites actifs de l'adsorbant influent sur la charge à la surface de l'adsorbant.

Le phénomène d'adsorption dépend de la protonation des groupements fonctionnels sur la surface de l'adsorbant.

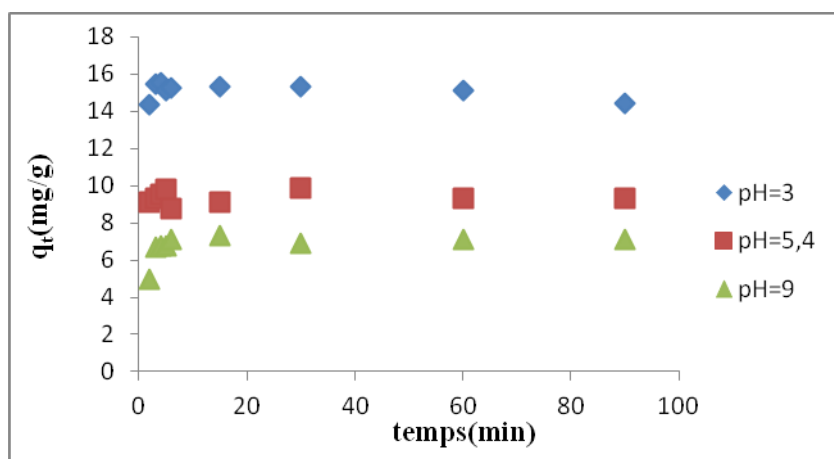


Figure II.60 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du diazinon dans le mélange en fonction du temps ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

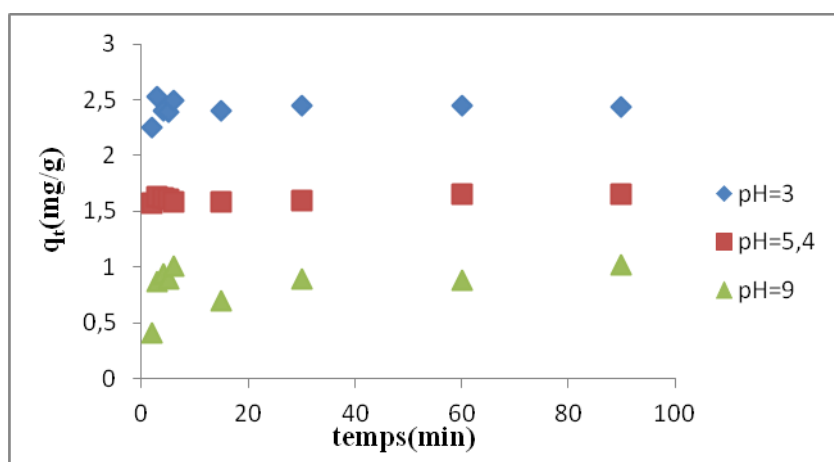


Figure II.61 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption de la métribuzine dans le mélange en fonction du temps ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

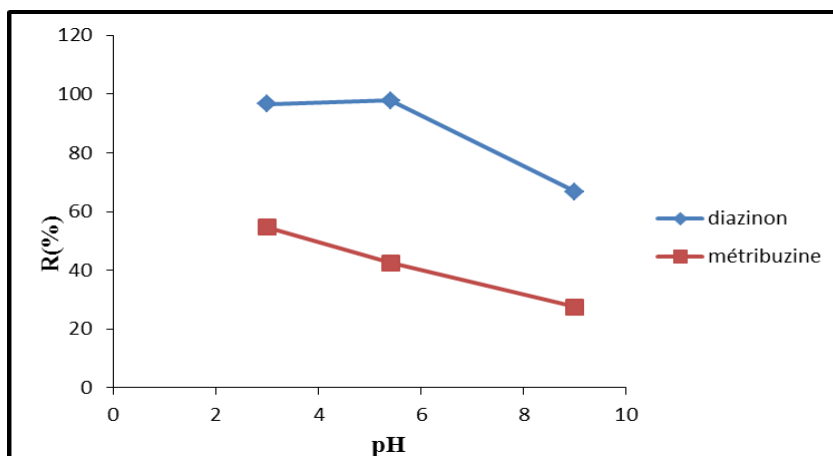


Figure II.62: La variation du pourcentage d'élimination du diazinon ($C_0=21\text{mg/L}$) et de la metribuzine ($C_0=7\text{mg/L}$) en fonction du pH ($C_S=3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

Le rendement d'élimination du diazinon par la bentonite activée est de 97,84% à pH égal à 5.4. Par contre il est de 54,57% pour la métribuzine pour un pH égal à 3 comme le révèle la **figure II.62**.

Les résultats montrent que le pH acide est favorable pour l'adsorption des deux pesticides par la bentonite activée.

Lorsque le pH initial de la solution du mélange diminue le nombre de charge négative des sites de l'adsorbant diminue et la charge positive augmente.

L'adsorption du mélange en milieu acide est due à la présence en excès des ions H^+ compétitif avec les cations présent dans le mélange.

II.4.1.4- Effet de la température en fonction du temps de contact

Pour comprendre le comportement des deux pesticides au contact de la bentonite activée à différentes températures, nous avons étudié la capacité d'adsorption du mélange dans un intervalle de température allant de 3 à 46°C pour une solution de mélange à pH égale à 5.4, de concentration de 21 mg/L pour le diazinon et 7mg/L pour la métribuzine. Deux paliers ont été observés dans la **figure II.63** et **II.64**.

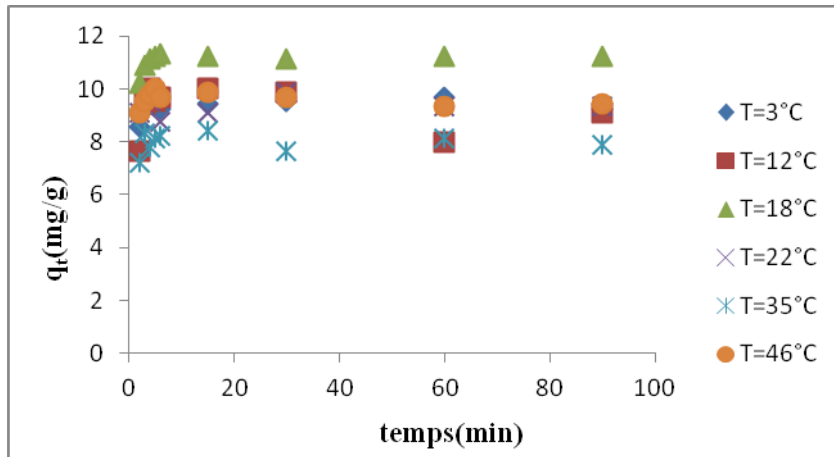


Figure II.63: La variation de la capacité d'adsorption du diazinon dans le mélange en fonction du temps ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5.4$)

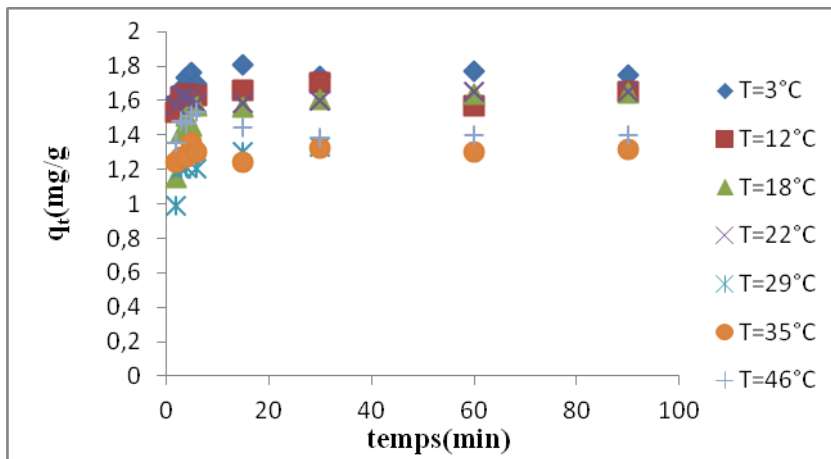


Figure II.64: La variation de la capacité d'adsorption de la métribuzine dans le mélange en fonction du temps ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5.4$)

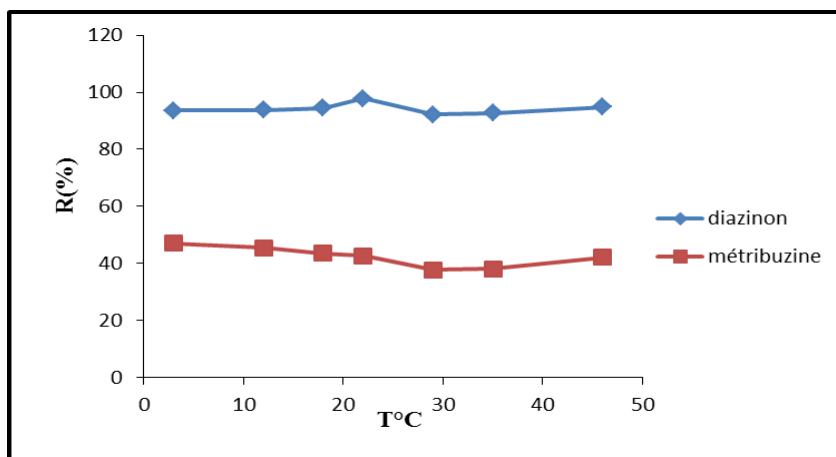


Figure II.65: La variation du pourcentage d'élimination du diazinon ($C_0=21\text{mg/L}$) et de la métribuzine ($C_0=7\text{mg/L}$) en fonction de la température ($C_S=3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5.4$)

Les représentations graphiques des résultats obtenus suite à cette étude, permettent de vérifier que l'adsorption du diazinon dans le mélange diazinon- métribuzine, augmente avec l'augmentation de la température dans l'intervalle [3, 12, 18, 22°C]. Nous constatons également, que le rendement d'élimination (**Figure II.65**) croit de 93.54 à 97.8%. Au-delà de la température ambiante de 22°C, nous notons une diminution du pourcentage d'élimination de 97.8 à 94.79% respectivement pour les températures de 22 et 46°C.

De même, l'augmentation de la température induit une diminution du rendement d'élimination de la métribuzine présent dans le mélange de 47.06 à 37.97%.

L'adsorption du diazinon et de la métribuzine est favorable à la température ambiante, cette adsorption est endothermique dans l'intervalle [3, 12, 18, 22°C] par contre elle est exothermique dans l'intervalle [29, 35, 46°C]. Pour les deux pesticides, le processus est exothermique dans tous l'intervalle [3, 12, 18, 22, 29, 35, 46°C].

L'adsorption des deux pesticides par la bentonite activée entraîne une chimisorption.

II.4.2- Etude de l'équilibre d'adsorption

II.4.2.1- Détermination de type d'adsorption

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la concentration (C_e) à température constante [199]. L'allure des isothermes d'adsorption propriétés physico – chimiques de l'espèce et de la nature de l'adsorbant.

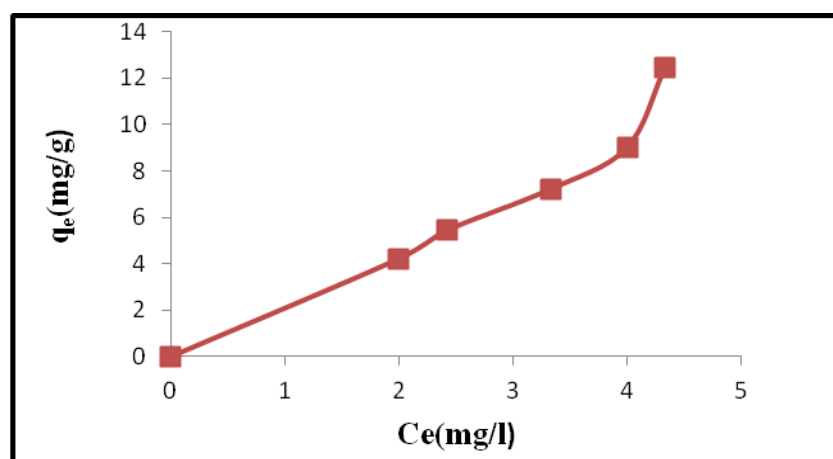


Figure II.66 : Isotherme d'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée (pH= 5.4, $C_s = 3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

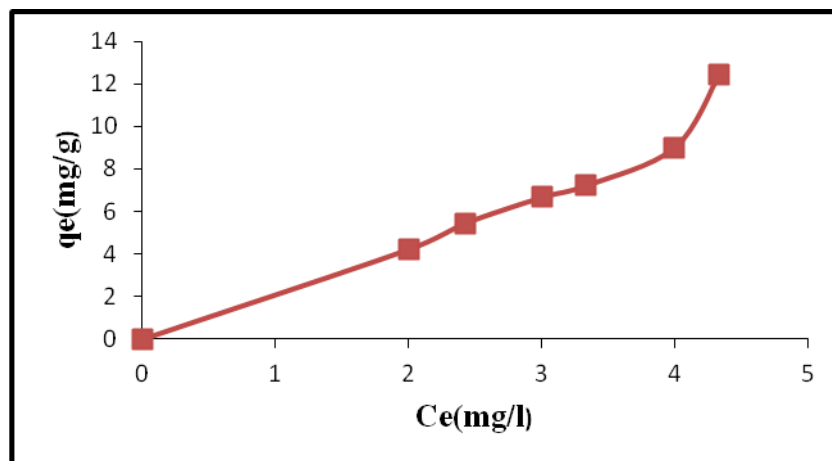


Figure II.67 : Isotherme d'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée (pH= 5.4, Cs =3g/L et T=18°C).

Les **figures II.66** et **II.67** présentent les résultats expérimentaux à T=22°C et à T=18°C d'une isotherme de type (S1) d'adsorption du mélange métribuzine -diazinon sur la bentonite activée. Ce type d'isotherme est observé lorsque l'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration des deux pesticides présentant une attraction intermoléculaire modérée.

Cette isotherme indique la formation de couche polymoléculaire dès le début de l'adsorption, et ce avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbant avec la couche est plus importante que l'interaction de l'adsorbant avec la surface adsorbante. Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels ou les forces d'attraction sont les plus intenses. Généralement, ce type d'isotherme est réversible. La désorption suit la même courbe que l'adsorption [176].

II.4.2.2- Modélisation des isothermes

Il est important d'établir la meilleure corrélation pour les courbes d'équilibres dans le mélange des deux pesticides (diazinon et métribuzine). Les isothermes sont déterminées en utilisant deux modèles Freundlich et Temkin.

Les valeurs de a_T et b_T sont calculées graphiquement à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine (**Figure II.68**). L'équilibre d'adsorption est étudié pour deux températures 18 et 22°C.

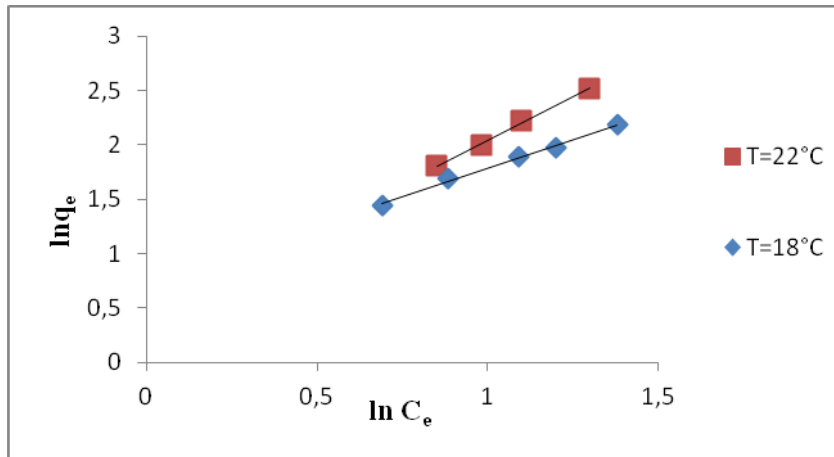


Figure II.68 : Isotherme d'adsorption du mélange sur la bentonite activée selon le modèle de Freundlich à pH= 5.4 et $C_s = 3\text{g/L}$

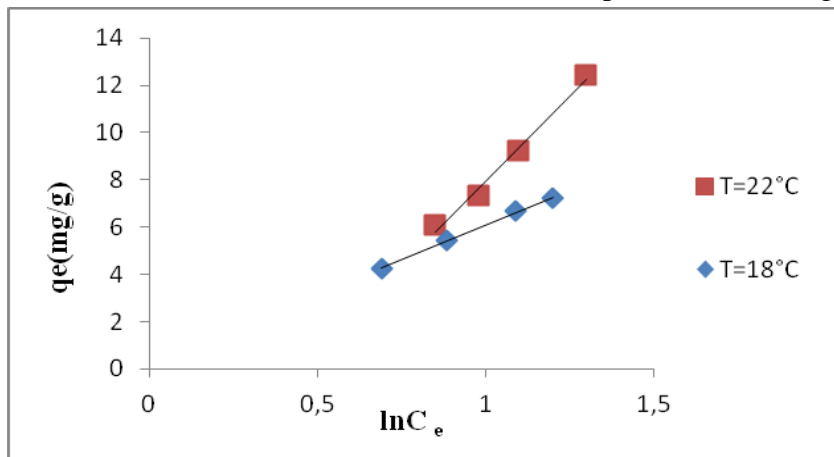


Figure II.69 : Isotherme d'adsorption du mélange sur la bentonite activée selon le modèle de Temkin à pH= 5.4 et $C_s = 3\text{g/L}$

Le **tableau II.12** présente les valeurs des constantes de Freundlich et Temkin, extrapolées à partir des équations de ces deux modèles. On ajustant les points expérimentaux sur les deux modèles, et en se basant sur les valeurs du coefficient de corrélation r^2 , il apparaît que celui de Freundlich (**Figure II.68**) exprime le mieux le type d'adsorption du diazinon en présence de la métribuzine ($r^2 = 0,996$) à $T=22^\circ\text{C}$.

A une température, $T=18^\circ\text{C}$ le modèle de Temkin (**Figure II.69**) convient pour décrire l'adsorption du diazinon par la bentonite activée, avec un coefficient de corrélation r^2 égale à 0,998.

Tableau II.12: les paramètres des différents modèles d'adsorption du mélange par la bentonite activée

Modèles	Diazinon en présence de la métribuzine	
	T=18°C	T=22°C
Freundlich		
K_F (L/g)	2.07	1.55
n	0.95	0.66
r^2	0.994	0.996
Temkin		
a_T (L/g)	0.03	0.64
b_T (J/mol)	409.25	170.68
r^2	0.998	0.988

Les résultats présentés sur le **tableau II.12** indiquent que la valeur du potentiel d'adsorption de Temkin a_T est plus importante pour le diazinon à 22° C (0.64 L/g). Les faibles valeurs obtenues de la chaleur d'adsorption b_T pour les deux pesticides indiquent une adsorption physique pour les températures 18 et 22°C [200,201].

II.4.3- Etude cinétique

II.4.3.1- Modèle de Pseudo second ordre

Les droites données par les tracés $t/q_t = f(t)$ relatifs aux cinétiques de pseudo second ordre sont illustrés par les **figures II.70 à II.76**.

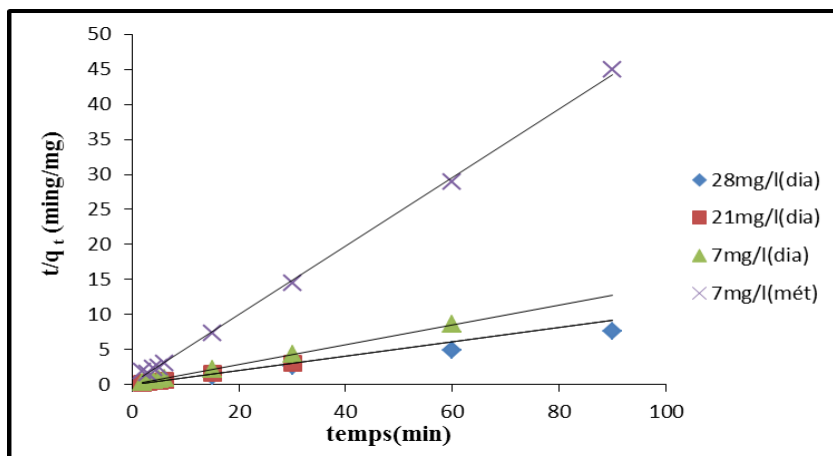


Figure II.70: Influence de la concentration sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ($C_s = 3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5.4$)

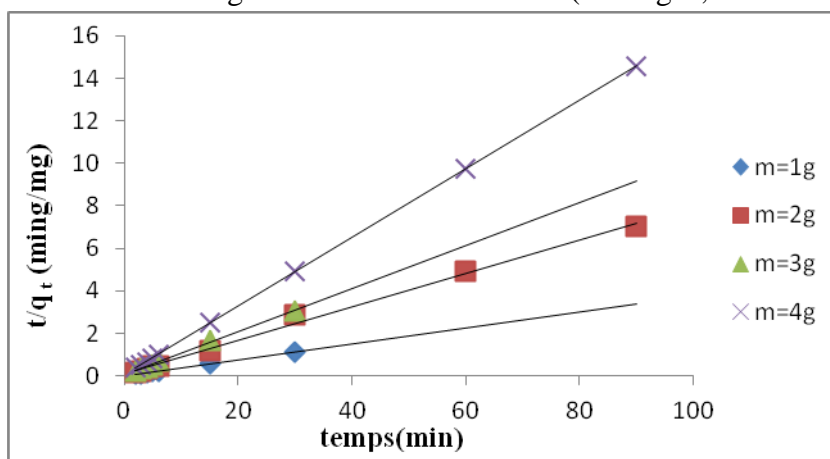


Figure II.71 : Influence de la masse d'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ($C_0=21\text{mg/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5.4$)

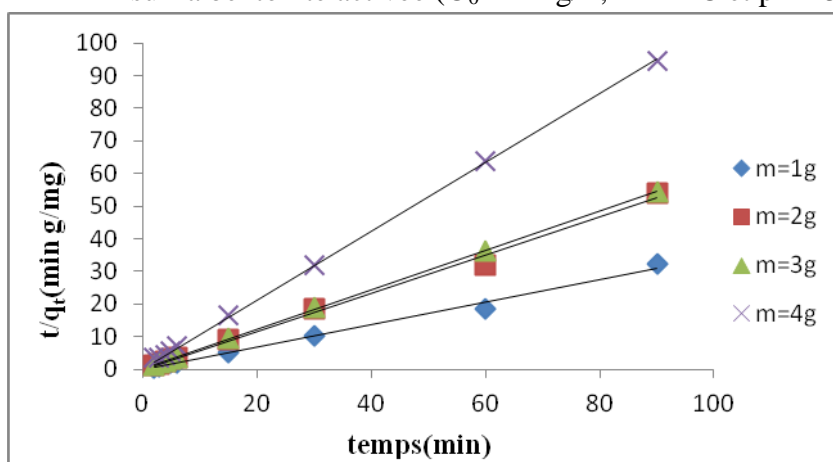


Figure II.72: Influence de la masse d'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de la métribuzine dans le mélange sur la bentonite activée ($C_0=7\text{mg/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5.4$)

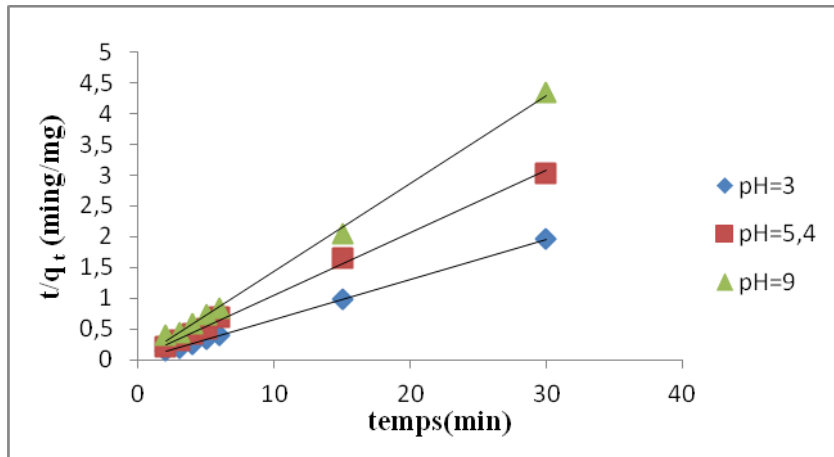


Figure II.73 : Influence du pH sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ($C_0=21\text{mg/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $C_S =3\text{mg/L}$)

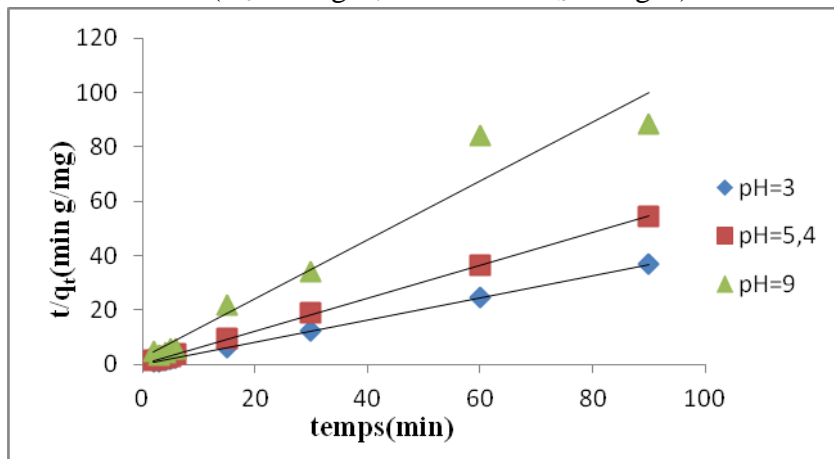


Figure II.74 : Influence du pH sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de la métribuzine dans le mélange sur la bentonite activée ($C_0=7\text{mg/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $C_S =3\text{mg/L}$)

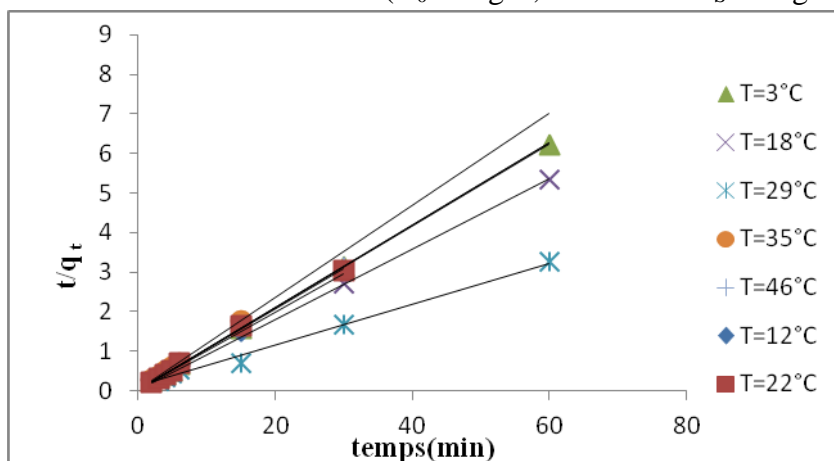


Figure II.75 : Influence de la température sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ($C_0=21\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.4$ et $C_S =3\text{mg/L}$)

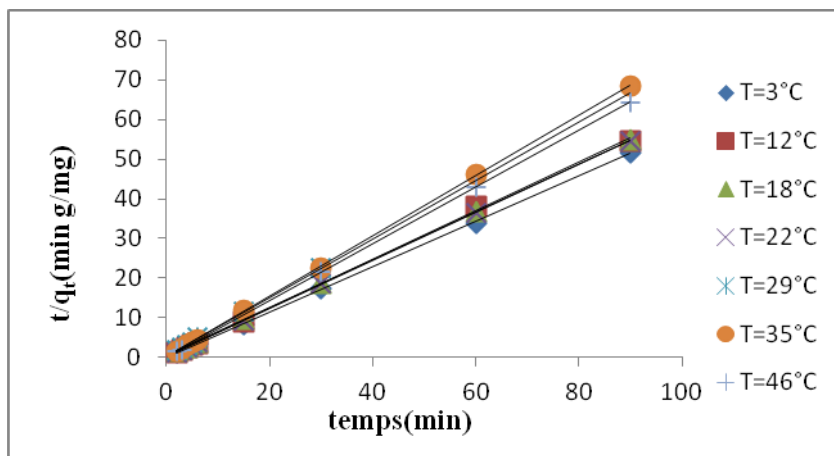


Figure II.76 : Influence de la température sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de la métribuzine dans le mélange sur la bentonite activée ($C_0=7\text{mg/L}$, $\text{pH}=5.4$ et $C_S=3\text{mg/L}$)

L'augmentation linéaire des valeurs expérimentales, obtenues lors des essais des cinétiques d'adsorption avec variations de tous les paramètres (concentration initiale, masse de l'adsorbant, le pH de la solution ainsi que la température), pour le modèle de pseudo-second ordre a permis d'obtenir des coefficients de corrélation très proches de l'unité (**Figures II.70 à II.76**), pour les deux pesticides. Les constantes K_2 et h calculés à partir de l'ordonnée à l'origine, sont représentés dans les **tableaux II.13 à II.16**.

Tableau II.13 : Les paramètres d'adsorption du diazinon et de la métribuzine relatif à la cinétique de pseudo second ordre (Variation de la concentration)

	C_0 (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	h (mg/g.min)	r^2
Le diazinon	7	0.58	7.04	28.57	0.999
	21	0.29	9.90	28.53	0.997
	28	1.38	12.05	199.94	0.999
La métribuzine	7	1.25	2.05	5.20	0.999

Tableau II.14 : Les paramètres d'adsorption du diazinon et de la métribuzine relatif à la cinétique de pseudo second ordre (Variation de la masse de l'adsorbant)

	C_s (g/l)	K_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	h (mg/g.min)	r^2
Le diazinon	1	0.46	27.02	333.16	0.999
	2	0.09	12.66	15.15	0.995
	3	0.,29	9.90	28.52	0.997
	4	0.48	6.21	18.55	1
La métribuzine	1	118.42	2.91	999.99	0.992
	2	4.76	1.72	14.08	0.999
	3	1.29	1.65	3.51	0.999
	4	1.54	0.96	1.42	0.999

Tableau II.15 : Les paramètres d'adsorption du diazinon et de la métribuzine relatif à la cinétique de pseudo second ordre (Variation du pH de la solution)

	pH	K_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	h (mg/g.min)	r^2
Le diazinon	3	2.11	15.38	499.84	1
	5.4	0.29	9.90	28.52	0.997
	9	0.49	7.14	24.95	0.999
La métribuzine	3	27.88	2.45	166.67	1
	5.4	1.29	1.65	3.51	0.999
	9	0.54	0.92	0.45	0.999

Tableau II.16 : Les paramètres d'adsorption du diazinon et de la métribuzine relatif à la cinétique de pseudo second ordre (variation de la température)

	T (°C)	K ₂ (g/mg.min)	q _e (mg/g)	h(mg/g.min)	r ²
Le diazinon	3	0.56	9.71	52.62	0.999
	12	0.45	10.00	45.45	0.999
	18	1.32	11.24	166.63	1
	22	0.29	9.90	28.52	0.997
	29	0.63	9.17	52.60	0.999
	35	2.56	8.62	41.68	0.999
	46	0.91	9.62	249.98	0.999
La métribuzine	3	9.26	1.76	28.52	0.999
	12	2.39	1.71	6.92	0.999
	18	0.98	1.66	2.69	1
	22	1.29	1.65	3,50	0.999
	29	0.56	1.36	1.02	0.999
	35	4.79	1.31	8.26	0.999
	46	11.18	1.40	21.88	1

L'examen des **tableaux (II.13 à II.16)** montre que le modèle, pseudo second ordre, correspond au système mixture diazinon et métribuzine - bentonite activée. Les coefficients de corrélation de régressions linéaires r^2 obtenus sont supérieurs à 0,997 pour le diazinon et la métribuzine.

L'effet des différents paramètres (la concentration initial, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution et la température) a été examiné et a montré que les capacités de fixation augmente avec l'élévation de la concentration initial du diazinon dans le mélange et diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant et le pH de la solution pour les deux pesticides.

On constate que la variation de la température de 3 à 18°C réduit la vitesse initiale de la métribuzine de 9.26 à 0.98 mg/g.min et augmente de 0.56 à 1.32 mg/g.min pour le diazinon.

II.4.3.2- Modèle de diffusion intraparticulaire

Le mécanisme de diffusion et les résultats cinétiques du mélange diazinon et métribuzine sont analysés par le modèle de la diffusion intraparticulaire.

Les **figures AI.5 à AI.11** en annexe I, montrent que la variation de q_t en fonction de $t^{1/2}$, lors des variations des différents paramètres (concentration initiale, masse de l'adsorbant, le pH de la solution et la température), ne donnent pas une droite et les valeurs de C ne sont pas égales à zéro, par conséquent, l'adsorption n'est pas contrôlée par la diffusion intraparticulaire.

Les coefficients de diffusion D_i , compilées dans les **tableaux (II.17 à II.20)**, augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale, le pH et la température dans l'intervalle [0 à 29°C] pour le diazinon.

L'augmentation de la température favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant.

Les coefficients de diffusion pour le transport intraparticulaire des espèces diazinon et de la métribuzine à l'intérieur des pores des particules de la bentonite activée sont calculés à partir des équations :

$$D_i = \frac{0.03r^2}{t_{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II.10})$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{kq_e} \quad (\text{II.11})$$

Où :

D_i : Le coefficient de diffusion (cm^2/s).

$t_{1/2}$: Le temps de demi-réaction .

r : Le rayon moyen des particules de l'adsorbant (cm).

Pour le calcul des coefficients de diffusion on a supposé que la phase solide est constituée de particules sphériques.

Les valeurs des coefficients sont regroupées dans les **tableaux (II.17 à II.20)**. Il a été observé que ces valeurs sont de l'ordre de $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$. Dans la littérature [202], il a été rapporté que pour le système de chimisorption D_i varie de (10^{-13} à $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$).

Tableau II.17 : Evaluation des constantes de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de deux pesticides (Variation de la concentration)

	C_0 (mg/L)	K_i (mg/g.min)	r^2	D_i (cm ² /s)	$t_{1/2}$ (min)
Le diazinon	7	0.31	0.953	$0.09 \cdot 10^{-7}$	0.25
	21	0.81	0.995	$0.02 \cdot 10^{-7}$	0.35
	28	1.78	0.855	$0.38 \cdot 10^{-7}$	0.06
La métribuzine	7	0.03	0.913	$0.08 \cdot 10^{-7}$	0.27

Tableau II.18 : Evaluation des constantes de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de deux pesticides (Variation de la masse de l'adsorbant)

	C_s (g/L)	K_i (mg/g.min ^{1/2})	r^2	D_i (cm ² /s)	$t_{1/2}$ (min)
Le diazinon	1	0.28	0.920	$0.28 \cdot 10^{-7}$	0.08
	2	0.59	0.972	$0.03 \cdot 10^{-7}$	0.84
	3	0.81	0.995	$0.02 \cdot 10^{-7}$	0.35
	4	0.07	0.960	$0.07 \cdot 10^{-7}$	0.33
La métribuzine	1	0.07	0.82	$7.82 \cdot 10^{-7}$	1.04
	2	0.05	0.982	$0.19 \cdot 10^{-7}$	0.12
	3	0.01	0.913	0.0810^{-7}	0.27
	4	0.01	0.986	$0.83 \cdot 10^{-7}$	0.27

Tableau II.19 : Evaluation des constantes de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de deux pesticides (Variation du pH)

	Le pH	K_i (mg/g.min ^{1/2})	r^2	D_i (cm ² /s)	$t_{1/2}$ (min)
Le diazinon	3	0.11	0.845	$0.74 \cdot 10^{-7}$	0.031
	5.4	0.81	0.995	$0.023 \cdot 10^{-7}$	0.35
	9	3.10	0.834	$0.08 \cdot 10^{-7}$	0.29
La métribuzine	3	0.01	0.846	$1.55 \cdot 10^{-7}$	0.015
	5.4	0.01	0.913	$0.08 \cdot 10^{-7}$	0.27
	9	0.07	0.891	$0.01 \cdot 10^{-7}$	2.03

Tableau II.20: Evaluation des constantes de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de deux pesticides (Variation de la température du milieu)

	T (°C)	K_i (mg/g.min ^{1/2})	r^2	D_i (cm ² /s)	$t_{1/2}$ (min)
Le diazinon	3	0.08	0.922	$0.12 \cdot 10^{-7}$	0.18
	12	0.26	0.990	$0.10 \cdot 10^{-7}$	0.22
	18	0.61	0.980	$0.34 \cdot 10^{-7}$	0.07
	22	0.809	0.995	$0.023 \cdot 10^{-7}$	0.35
	29	1.32	0.925	$0.13 \cdot 10^{-7}$	0.17
	35	0.10	0.989	$0.11 \cdot 10^{-7}$	0.21
	46	0.57	0.984	$0.59 \cdot 10^{-7}$	0.04
La métribuzine	3	0.19	0.986	$0.37 \cdot 10^{-7}$	0.06
	12	0.02	0.993	$0.09 \cdot 10^{-7}$	0.24
	18	0.01	0.919	$0.04 \cdot 10^{-7}$	0.62
	22	0.01	0.913	$0.08 \cdot 10^{-7}$	0.27
	29	0.04	0.920	$0.16 \cdot 10^{-7}$	0.14
	35	0.06	0.937	$0.14 \cdot 10^{-7}$	0.16
	46	0.18	0.993	$0.06 \cdot 10^{-7}$	0.37

II.4.4- Evaluation des paramètres thermodynamiques

L'influence de la température sur l'adsorption des deux pesticides par la bentonite activée a été étudiée dans un intervalle de température [3 à 46°C], a pH libre (5.4), pour une masse d'adsorbant égale à 3g (**Figures II.77 et II.78**). Les valeurs de l'enthalpie ΔH^0 et de l'entropie ΔS^0 ont été calculées à partir de la pente de la droite $\ln K_d = f(1/T)$ et l'ordonnée à l'origine.

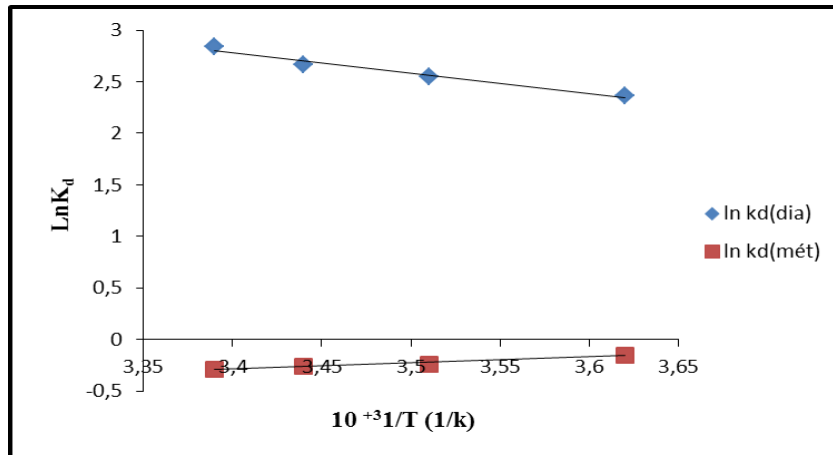


Figure II.77 : Détermination de l'enthalpie et de l'entropie de l'adsorption du diazinon/métribuzine ,T=[3,12, 18et22°C] (C₀=21/7mg/L , pH=5.4 et C_S =3g/L)

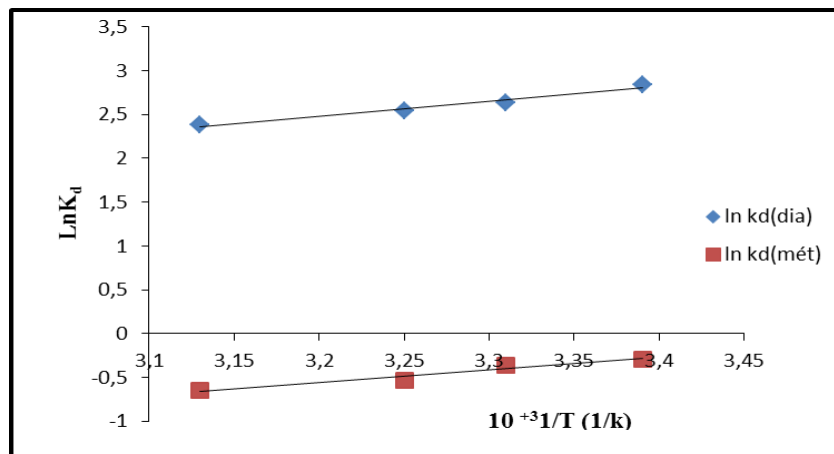


Figure II.78 : Détermination de l'enthalpie et de l'entropie de l' adsorption du diazinon/ métribuzine , T= [22 ,29, 35 et 46°C] (C₀=21/7mg/L , pH=5.4 et C_S =3g/L)

Les valeurs positives de ΔH^0 reportées dans le **tableau II.21** montrent que le processus d'adsorption est endothermique dans l'intervalle de températures [3 à 22°C] et

exothermique dans l'intervalle [29 à 46°C] pour le diazinon. Pour la métribuzine le processus est exothermique pour toutes les températures étudiées.

La valeur positive de ΔS^0 montre une augmentation aléatoire des molécules de l'adsorbant à l'interface solide-liquide durant le processus d'adsorption. Des modifications importantes se produisent sur la surface de la bentonite activée par adsorption du polluant. Les molécules du diazinon sont transportées de la solution vers la surface de la bentonite de manière spontanée. Il a été constaté que $\Delta H^0 < T\Delta S^0$, cela signifie que l'influence de l'entropie est plus importante que l'enthalpie [36]. L'augmentation de l'entropie ($\Delta S^0 > 0$) entraîne une diminution du désordre lorsque les molécules du soluté sont adsorbées sur la surface solide [202].

Pour des températures supérieures à 22°C, il a été observé une diminution de l'entropie. Deux facteurs sont à l'origine de cette diminution, la déshydratation et la désagrégation des molécules du diazinon [203]. L'augmentation du désordre peut être attribuée à la pénétration accrue des molécules à l'intérieur des pores à haute température ou à la génération de nouveaux sites d'adsorption [201].

Les valeurs négatives de ΔG^0 montrent que l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée est thermodynamiquement favorable dans l'intervalle de température étudié, elles indiquent que le phénomène d'adsorption à l'interface solide-liquide durant la fixation du diazinon sur les sites actifs de la bentonite est spontané.

L'augmentation de ΔG^0 avec l'augmentation de la température montre que le processus est défavorable dans l'intervalle de températures [3 à 46 °C] pour la métribuzine.

Les valeurs de ΔG^0 obtenues sont faibles, on peut conclure que l'adsorption du diazinon dans l'intervalle [3 à 46°C] par la bentonite activée peut être entraînée par l'adsorption physique et chimique [202].

Dans certaines situations on ne peut pas distinguer entre la chimisorption et la physisorption. La présence des deux types d'adsorption est possible [203 - 205].

Tableau II.21 :Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la métribuzine et du diazinon par la bentonite activée

Pesticides	T (°C)	ΔG^0 (KJ/mol)	ΔS^0 (J/ mol K)	ΔH^0 (KJ/mol)
Diazinon	3	-5.37	79.78	16.65
	12	-6.09		
	18	-6.57		
	22	-6.89	-25.51	-14.41
	29	-6.71		
	35	-6.55		
	46	-6.27		
Métribuzine	3	0.35	-19.18	-4.94
	12	0.53		
	18	0.64		
	22	0.72	-43.37	-12.09
	29	1.01		
	35	1.27		
	46	1.75		

II.4.5- Conclusion

Cette étude a permis d'évaluer l'élimination de deux pesticides par adsorption sur une bentonite activée. Les résultats obtenus lors des essais ont montrés que :

- ✚ L'adsorption des deux pesticides par la bentonite activée présente une meilleure affinité pour le diazinon, avec un rendement d'élimination de 97.8% alors qu'il ne dépasse pas les 47.92% pour la métribuzine.
- ✚ L'adsorption est favorisée en milieu acide pour la mixture,
- ✚ L'étude cinétique a montré que la réaction est d'ordre 2 pour les deux pesticides,
- ✚ Les isothermes du mélange diazinon- métribuzine sur la bentonite activée est de type S1.L'adsorption du diazinon par la bentonite activée est spontanée et favorable dans l'intervalle de température étudié,
- ✚ les valeurs négatives de ΔH^0 dans l'intervalle de température [29,46] confirment la nature exothermique des deux pesticides étudiées et celles de ΔS^0 traduisent une diminution de l'ordre à l'interface solide/liquide.

II.5- Adsorption du diazinon et de la métribuzine par le TiO₂

Avant d'entamer l'étude de la photodégradation des deux pesticides étudiés nous avons testé les performances catalytiques du TiO₂ (dégusta P₂₅) et ZnO comme matériau adsorbant.

II.5.1- Etude paramétrique

L'étude d'adsorption de deux pesticides par l'oxyde de titane, ainsi que l'influence des différents paramètres a été réalisée en mode batch dans un réacteur de 1000 ml. Afin d'améliorer le contact entre les deux phases solide / liquide, l'ensemble est mis sous agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

II.5.1.1- Influence de la concentration initiale du diazinon en présence de la métribuzine

Pour évaluer l'influence de la concentration initiale du diazinon en présence de la métribuzine sur le TiO₂, des mesures de concentrations à l'équilibre des deux pesticides ont été réalisées pour différentes concentrations initiales du diazinon (7, 14, 21 et 28 mg/L) et de la métribuzine (7 mg/L) à pH égal à 5. Les résultats représentés sur les figures II.79 et II.80, montrent que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps. On note que les rendements d'élimination pour le diazinon (21 mg/L) et la métribuzine (7 mg/L) sont respectivement de 92.59 et de 39.17%. Généralement, quand l'adsorption entraîne des processus de réaction à la surface, initialement l'adsorption est rapide, ensuite elle devient lente, le site d'adsorption diminue graduellement. Ce qui confirme les études rapportées dans la littérature [201].

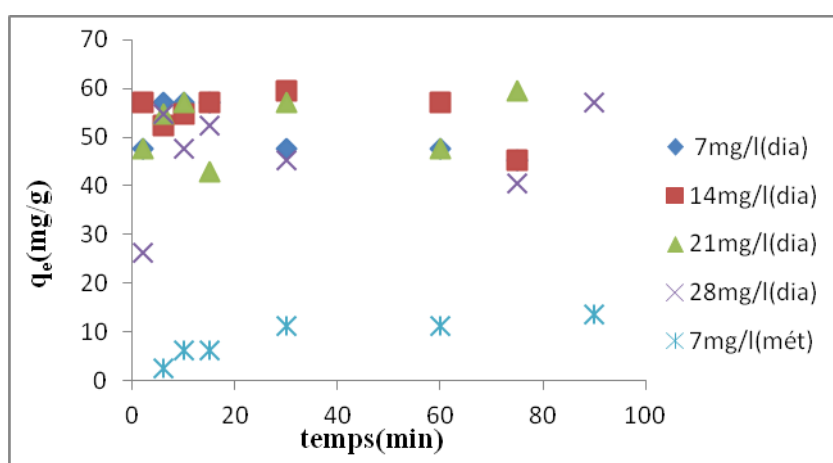


Figure II.79: Effet la concentration initiale du diazinon en présence de la métribuzine sur la capacité d'adsorption en fonction du temps (pH=5, C_S=0.3g/L et T=22°C)

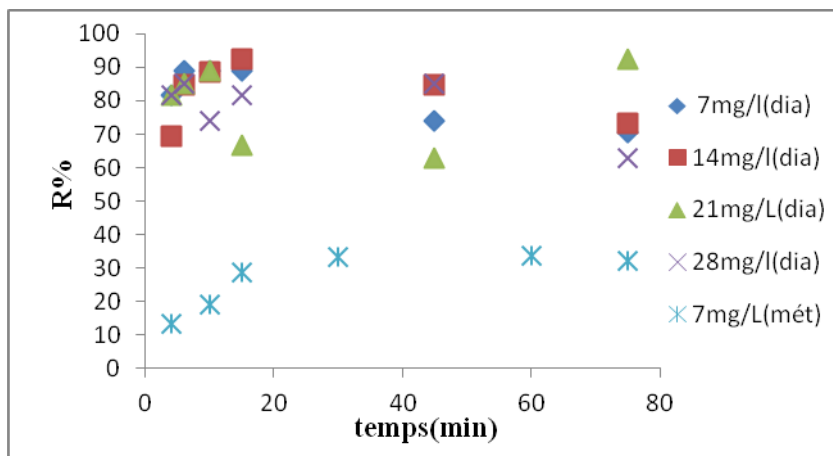


Figure II.80: Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption du diazinon dans mélange en fonction du temps (pH=5, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

II.5.1.2- Influence de la masse du catalyseur

L'étude cinétique d'adsorption du diazinon en présence de la métribuzine à été réalisée en prenant une masse de 0.1g/L à 0.4g/L de TiO_2 . Pour permettre l'élimination maximale des polluants, une solution de concentration initiale de 21 mg/L de diazinon et 7 mg/L de métribuzine à été introduite dans un réacteur de volume d'un litre.

Pour mieux mettre en évidence l'efficacité du dioxyde de titane pour l'adsorption du diazinon et de la métribuzine, nous avons reporté sur la **figure II.83** et **II.84**, l'évolution des pourcentages d'élimination des adsorbats de la phase aqueuse en fonction des masses d'adsorbant. Nous constatons que les pourcentages d'élimination du diazinon en presence de la métribuzne, augmentent à mesure que la masse du TiO_2 augmente. Elle atteint un rendement de 98.8 % pour une masse égale à 0.4g/L.

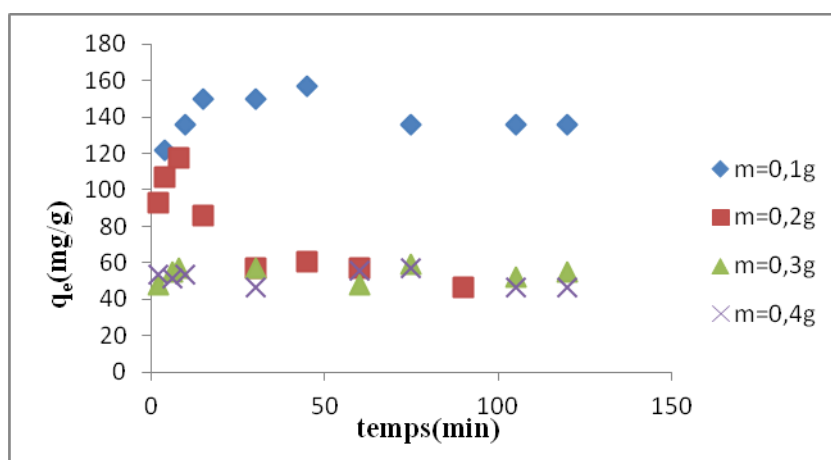


Figure II.81: Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du diazinon dans le mélange en fonction temps (pH=5, $C_0=21\text{mg/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

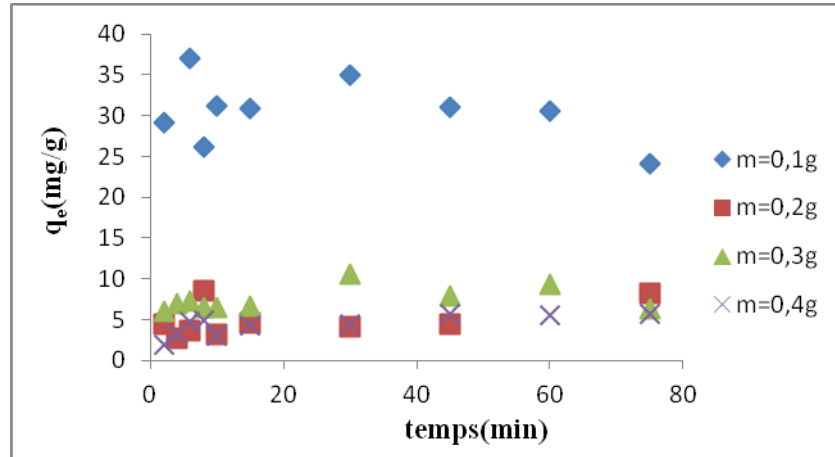


Figure II.82: Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption de la métribuzine dans le mélange en fonction temps (pH=5, $C_S=7\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

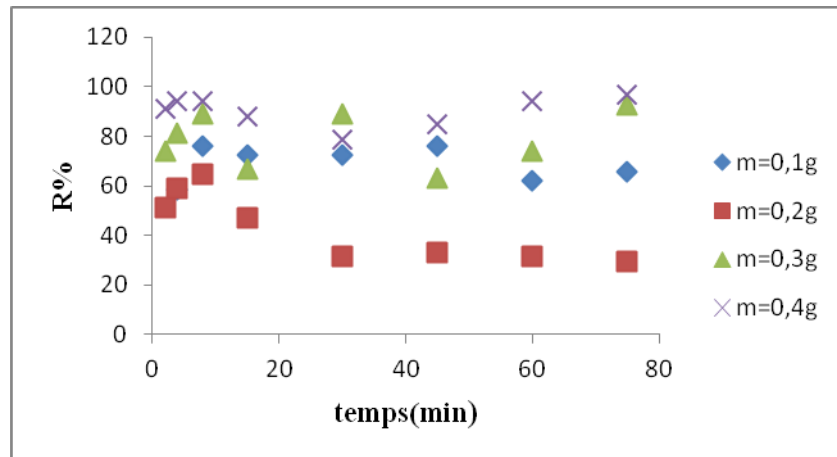


Figure II.83 : Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du diazinon dans le mélange en fonction du temps (pH=5, $C_0=21\text{mg/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

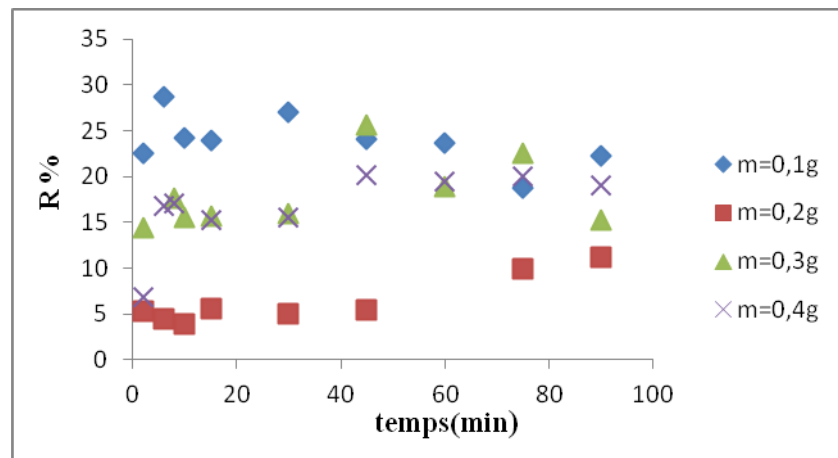


Figure II.84: Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption de la métribuzine dans le mélange en fonction du temps (pH=5, $C_0=7\text{mg/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

courbes des **figures II.81** et **II.82** montrent que les quantités retenues sont maximales pour les faibles masses. Les capacités de fixation passent de 157.14 à 53.57 mg/g pour des masses allant de 0.1 à 0.4g/l. Cette variation est due à une augmentation de l'air superficielle libre du TiO₂ pour les faibles masse. Certains auteurs [206], expliquent la diminution de la quantité retenue, observée, par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté, quand la masse d'adsorbant augmente.

II.5.1.3- Influence du pH de la solution

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption, particulièrement quand celui-ci est un semi-conducteur comme le TiO₂. La forme moléculaire ou ionique des polluants ainsi que la charge de la surface du catalyseur jouent un grand rôle dans le phénomène d'adsorption. Le pH peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'absorbât. Il est donc nécessaire d'examiner l'influence du pH de la solution sur l'adsorption.

Les **figures II.85** et **II.86** montrent l'importance du pH sur les capacités d'adsorption du diazinon (21mg/L) en présence de la métribuzine (7mg/L) sur le TiO₂ à 22°C dans la plage de pH=3-8.

La valeur minimale de la capacité d'adsorption est obtenue à pH=3. On a montré que l'augmentation du pH favorisait l'adsorption des deux pesticides. Ainsi et à pH=8 la quantité du diazinon adsorbé est maximale, elle est égale à 61.90mg/g.

Ces résultats peuvent être interprétés, en fonction de la charge de surface du photocatalyseur (pH de point de charge nulle : $\text{pH}_{\text{pzc}}(\text{TiO}_2) = 6,5$ et l'état d'ionisation des pesticides (valeurs des pKa) en fonction du pH [207]. Une charge négative est développée sur la surface du photocatalyseur en conjonction des charges supposées positives des deux pesticides.

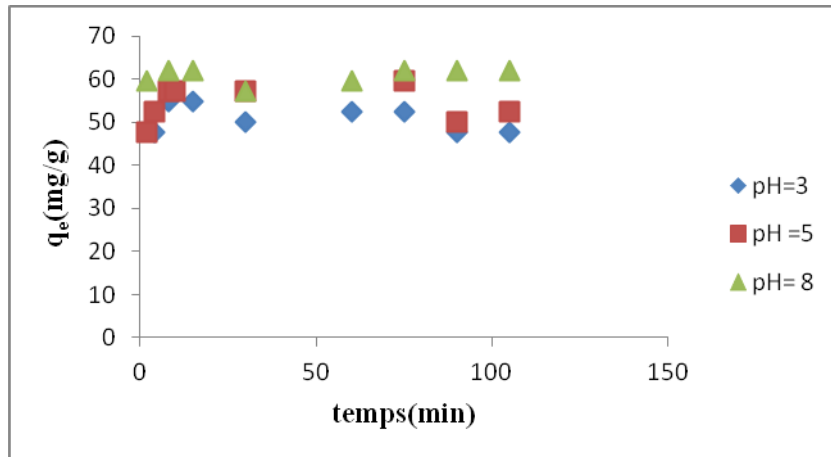


Figure II.85: Effet du pH sur la capacité d'élimination du diazinon dans le mélange en fonction du temps ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

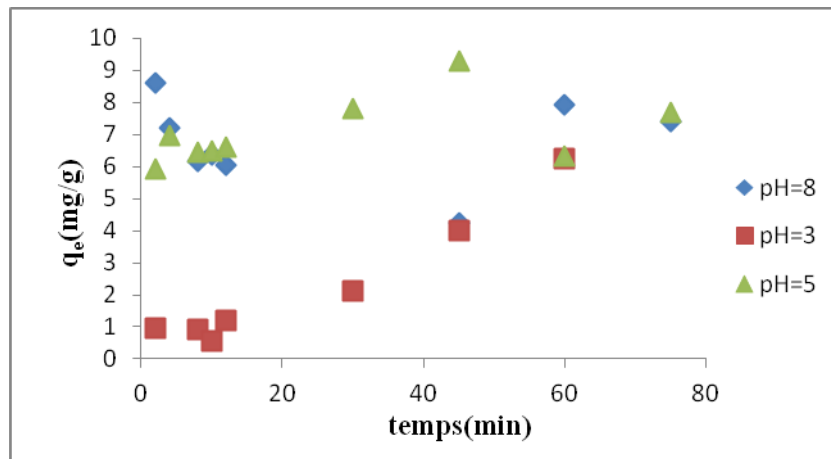


Figure II.86: Effet du pH sur la capacité d'élimination de la métribuzine dans le mélange en fonction du temps ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

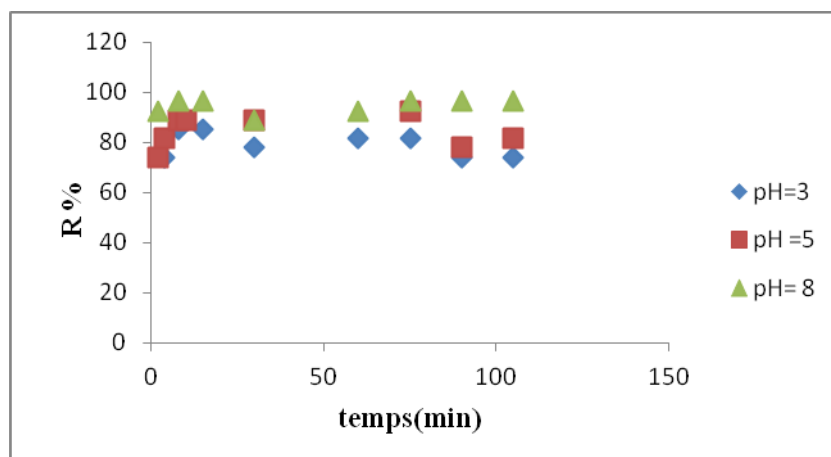


Figure II.87: Effet du pH sur le rendement d'élimination du diazinon en fonction de temps ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

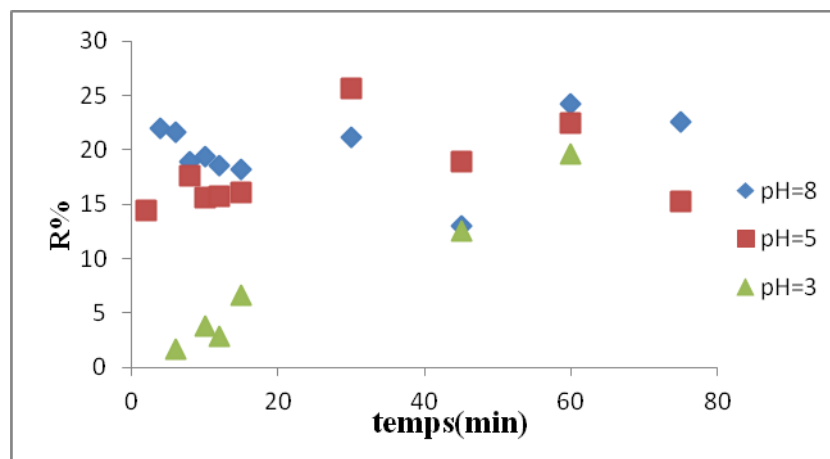


Figure II.88: Effet du pH sur le rendement d'élimination de la métrébuzine en fonction de temps ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

Le pourcentage d'élimination (**Figures II.87 et II.88**) des deux pesticides par TiO_2 à pH égal à 8 est de 96,30 et 24 %, respectivement pour le diazinon et pour la métrébuzine. Les résultats ont montrés que l'adsorption du diazinon en présence de la métrébuzine été favorable en milieu basique.

II.5.1.4- Influence de température

Une augmentation de température de 5°C à 22°C s'accompagne d'une augmentation de l'adsorption du diazinon en présence de la métrébuzine sur le dioxyde de titane pour une concentration de 21mg/L de diazinon et de 7mg/L de métrébuzine. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption.

Les courbes des **figures II.89 et II.90** traduisent l'effet de la température sur les quantités adsorbées des deux pesticides. Les courbes indiquent que la capacité de fixation est de 59.52mg/g à 22°C pour le diazinon et, elle est de 10.60mg/g pour la métrébuzine. Cette différence peut être due à la nature des interactions entre chaque pesticide et les particules de l'oxyde de titane.

Le rendement d'élimination dans le mélange, obtenue après 90 min, est respectivement de 96.29 et 29.31 % pour le diazinon et la métrébuzine à température égale a 5°C (**Figures II.91 et II.92**).

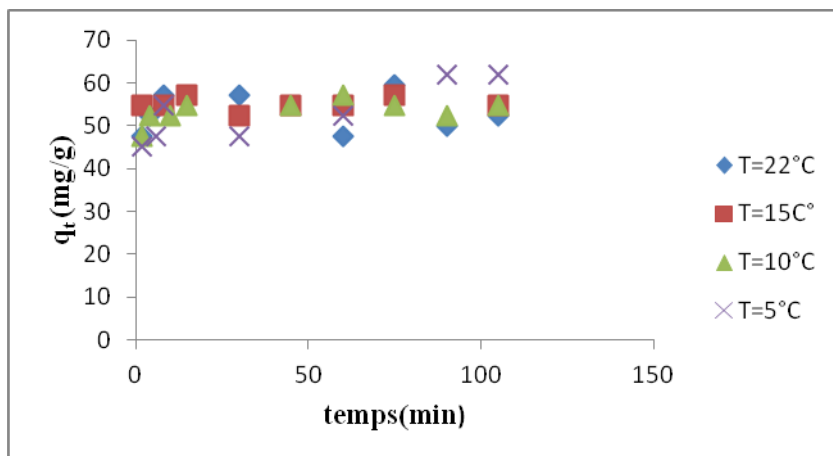


Figure II.89: Effet de la température sur la capacité d'adsorption du diazinon dans le mélange ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)

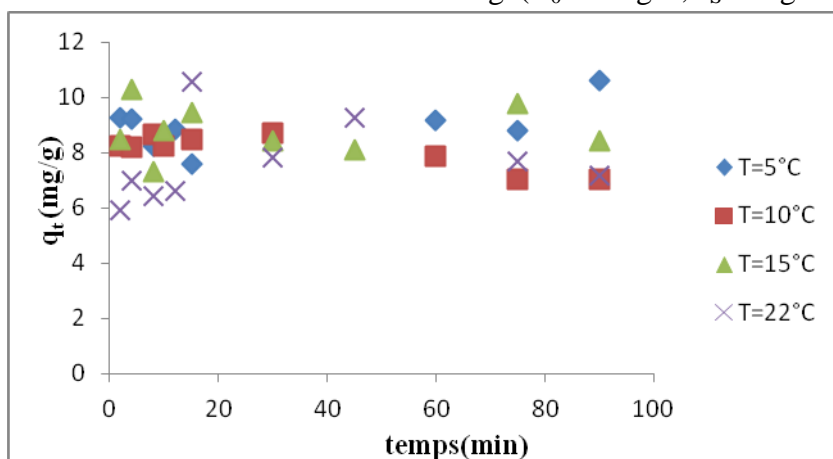


Figure II.90 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption de la métribuzine dans le mélange ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)

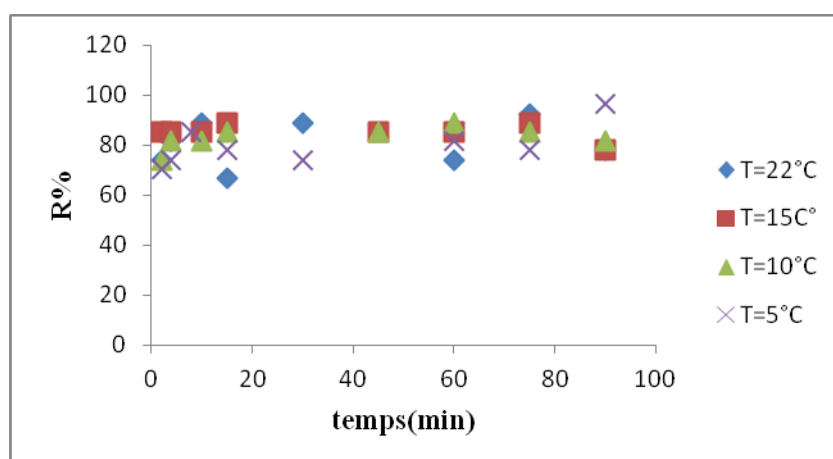


Figure II.91: Effet de température sur le rendement d'élimination du diazinon en fonction du temps ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)

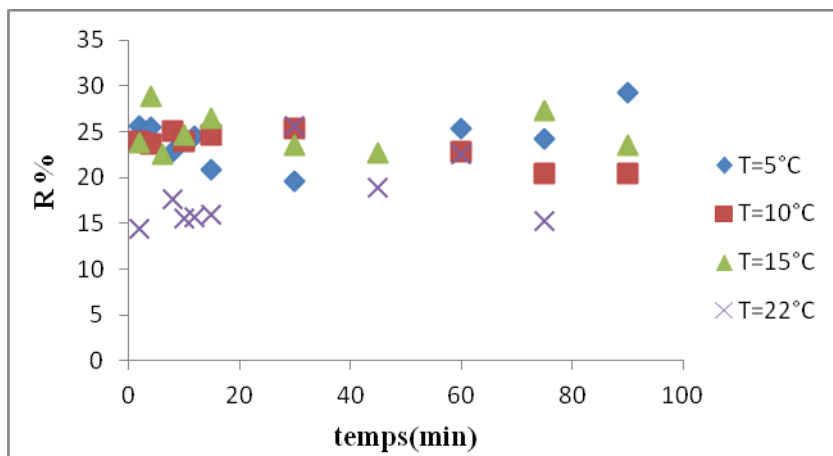


Figure II.92: Effet de température sur le rendement de la métribuzine d'élimination en fonction du temps ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)

II.5.1.5- Influences de la nature du catalyseur

La nature du catalyseur est un paramètre essentiel dans le processus d'adsorption solide-liquide. L'effet du type de catalyseur sur la capacité d'adsorption du mélange (diazinon/ métribuzine) a été étudié dans les conditions opératoire suivantes : les expériences sont réalisées à une température ambiante de 22°C , un pH égal à 5, la masse des adsorbants est de 0,3g pour une concentration de 21mg/L de diazinon et 7mg/L de métribuzine (Figures II.93 et II.94).

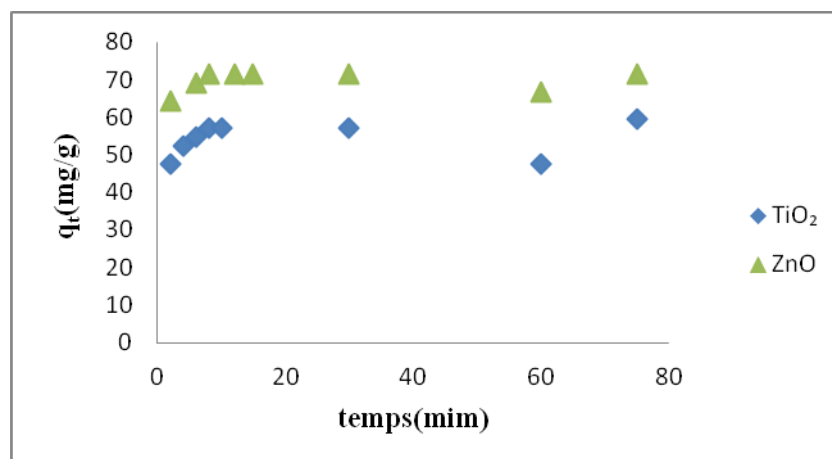


Figure II.93 : Effet de la nature de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption du diazinon en fonction du temps ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)

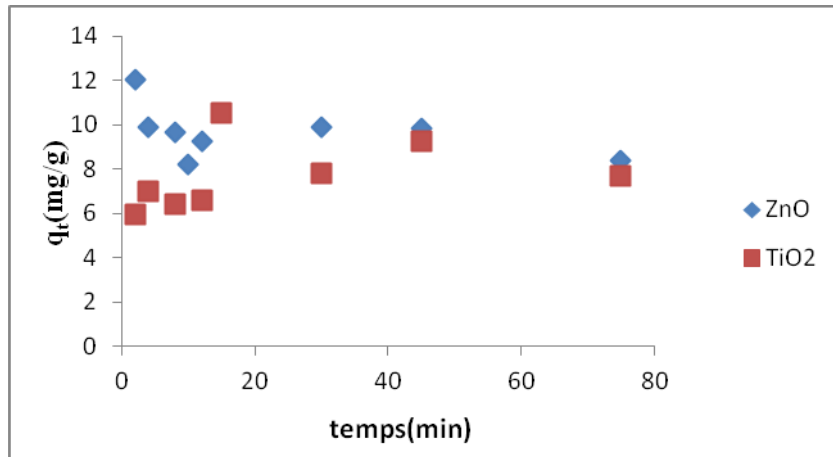


Figure II.94 : Effet de la nature de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption de la métribuzine en fonction du temps ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)

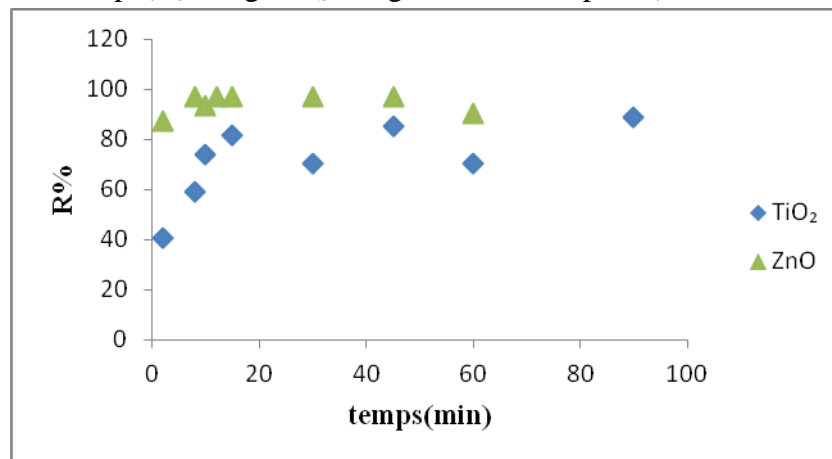


Figure II.95: Effet de la nature de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du diazinon en fonction du temps ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)

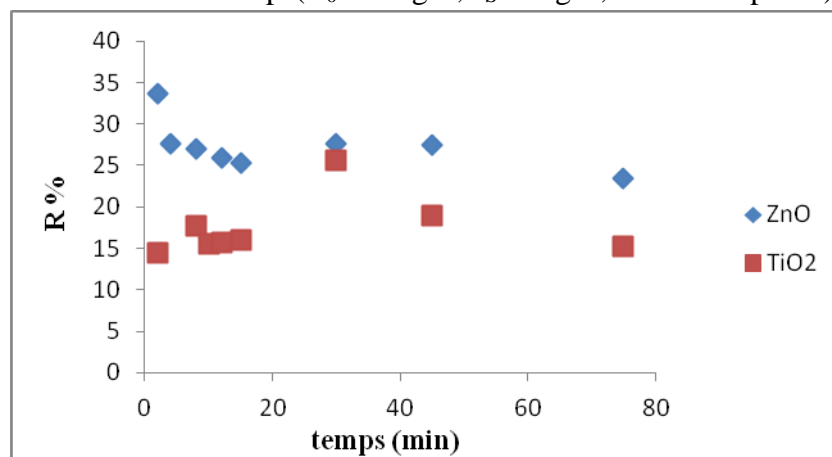


Figure II.96 : Effet de la nature de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption de la métribuzine en fonction du temps ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)

Les **figures II.95** et **II.96** montrent que le pourcentage d'élimination des deux polluants est plus important en présence de l'oxyde de Zinc, pour les mêmes quantités d'adsorbants introduite dans le réacteur.

II.5.2- Etude des isothermes d'adsorption

II.5.2.1- Détermination de type d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées sur une gamme de concentrations initiales en diazinon(7-28mg/L) en présence de la métribuzine (7 mg/L) à 22°C. La figure (**Annexe I.12**) représente l'isotherme d'adsorption sur le dioxyde de titane pour le diazinon. Cette isotherme et comparativement aux modèles des isothermes d'adsorption précédemment citées, il est de type S dans la classification de Giles et al [176]. Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [208].

II.5.2.2- Modélisation des isothermes

Afin de déterminer le modèle mathématique le plus approprié à notre étude, trois modèles d'isotherme d'adsorption du diazinon en présence de la métribuzine, sont mis en évidences : Langmuir, Freundlich, et Temkin, sous leur forme linéaire (**Figures II.97-II.99**).

Pour le tracé des isothermes d'équilibre, un temps de contact de 60 min a été choisi, après avoir vérifié que ce temps est suffisant pour atteindre un équilibre presque total.

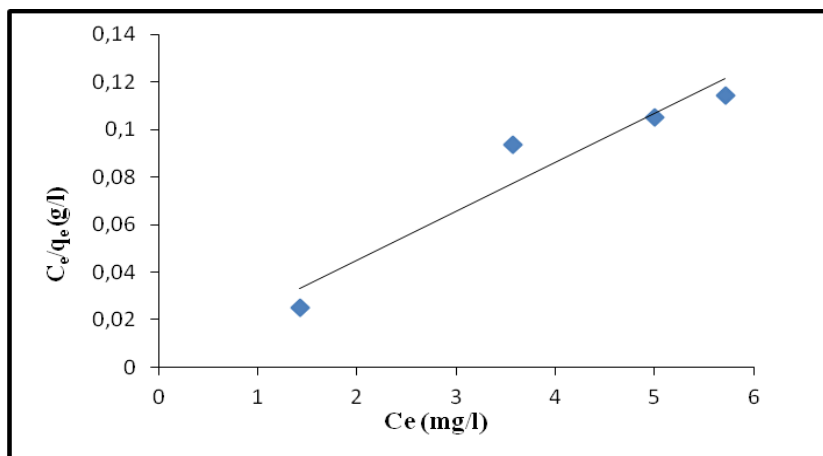


Figure II.97: Modélisation des isothermes d'adsorption du diazinon en présence de la métribuzine sur le TiO₂ selon l'équation de Langmuir (pH= 5, C_s=0.3g/L et =22°C)

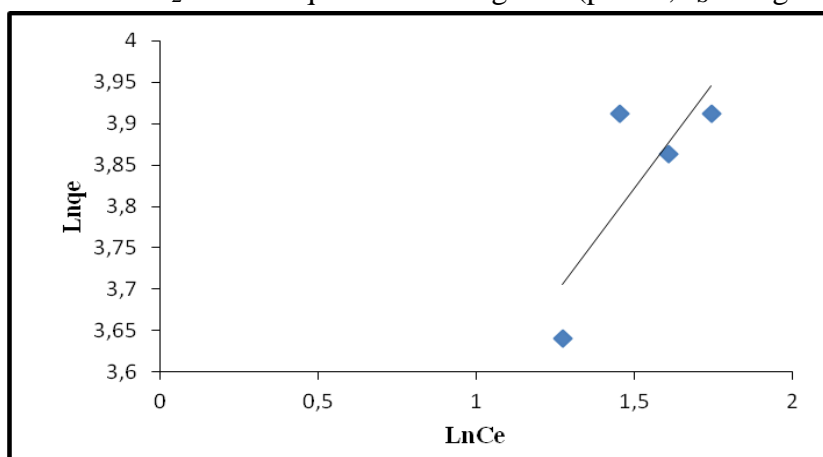


Figure II.98: Modélisation des isothermes d'adsorption du diazinon en présence de la métribuzine sur le TiO₂ selon l'équation de Freundlich (pH= 5, C_s=0.3g/L et T=22°C)

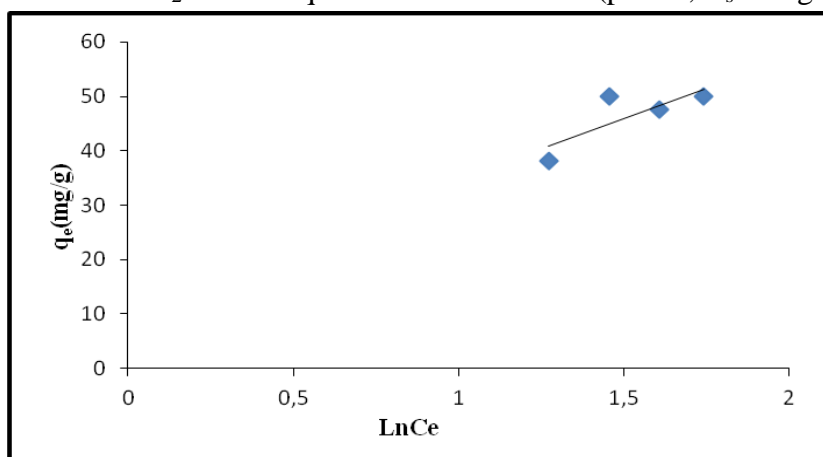


Figure II.99: Modélisation des isothermes d'adsorption du diazinon en présence de la métribuzine sur le TiO₂ selon l'équation de Temkin (pH= 5, C_s=0.3g/L et T=22°C)

Tel qu'il apparaît sur le **tableau II.22**, la meilleure description du phénomène d'adsorption est obtenu avec le modèle de Langmuir ($r^2 = 0.920$), qui suppose un caractère homogène de la surface de dioxyde de titane [209,210].

Les autres modèles présentent tous une valeur basse de r^2 entre $0.629 < r^2 < 0.635$. La capacité d'adsorption du diazinon en présence de la métribuzine sur le dioxyde de titane est de 50mg/L.

Tableau II.22 : Les paramètres des différents modèles d'adsorption du diazinon en présence de la métribuzine

Modèles	Valeurs
Langmuir b (L/mg) q _{max} (mg/g) r ²	6.67 50 0.920
Freundlich K _F (L/g) n r ²	21.20 1.96 0.635
Temkin a _T (L/g) b _T (J/mol) r ²	5.78 110.43 0.629

II.5.3- Cinétique d'adsorption

Les études sur la cinétique d'adsorption des deux pesticides en solution aqueuse ont été réalisés pour les différents paramètres (concentration initiale, masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la température du milieu et la nature du catalyseur). L'objectif de cette partie de notre travail a été en premier lieu d'étudier la vitesse d'adsorption du diazinon et de la métribuzine sur l'oxyde de titane (Degussa P25). Les résultats obtenus ont été interprétés de façon, d'une part, à essayer de préciser l'étape (ou les étapes) déterminante(s) de la sorption, et de calculer les constantes de vitesse et les autres paramètres d'autre part.

Les expérimentations ont été réalisées, sous agitation, pour les différents paramètres.

II.5.3.1- Cinétique du pseudo second ordre

La cinétique d'adsorption est principalement régie par le transfert de masse du pesticide à l'interface solide/liquide. L'utilisation du modèle cinétique du pseudo-second ordre pour l'élimination du diazinon et de la métribuzine dans le mélange est exprimée par sa forme linéaire et elle permet de calculer les constantes de vitesse k_2 .

Les courbes tracées (Figures II.100-II.108) pour chaque paramètre, présentent la même allure, la vitesse est proportionnelle à la concentration initiale, à la masse de l'adsorbant, au pH, à la température du milieu et à la nature du catalyseur.

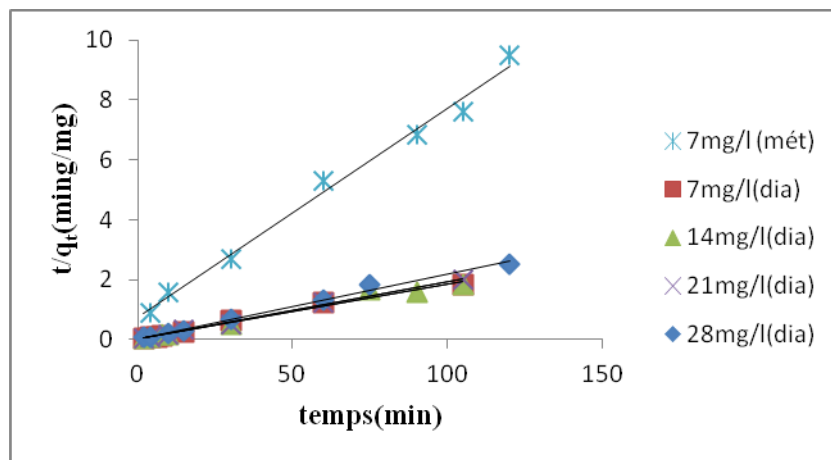


Figure II.100: Influence de la concentration initiale du diazinon en présence de la métribuzine sur l'application du modèle pseudo second ordre (pH=5 , T=22°C et $C_s=0.3g/L$)

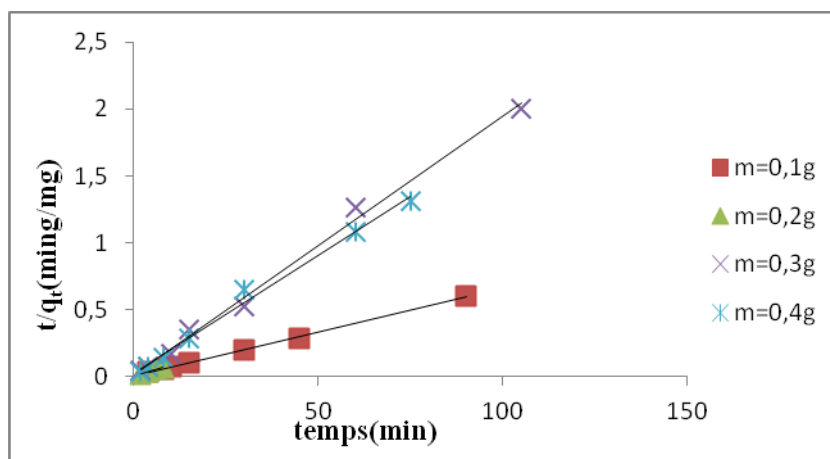


Figure II.101: Influence de la masse du dioxyde de titane sur l'application du modèle pseudo second ordre pour le diazinon (pH=5, T=22°C et $C_0=21mg/L$ de diazinon et 7mg/L de la métribuzine)

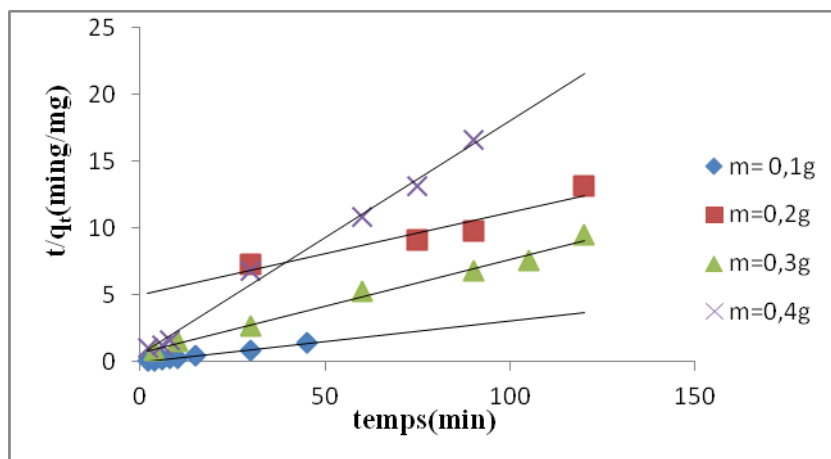


Figure II.102: Influence de la masse du dioxyde de titane sur l'application du modèle pseudo second ordre pour la métribuzine (pH=5, T=22°C et C₀=21mg/L de diazinon et 7mg/L de la métribuzine)

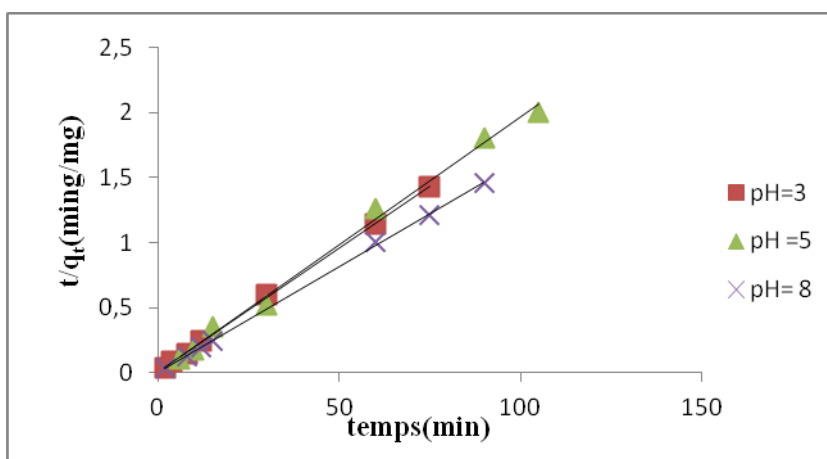


Figure II.103: Influence du pH de la solution sur l'application du modèle pseudo second ordre pour le diazinon (C₀=21mg/L de diazinon et 7mg/L de métribuzine, T=22°C et C_S=0.3g/L)

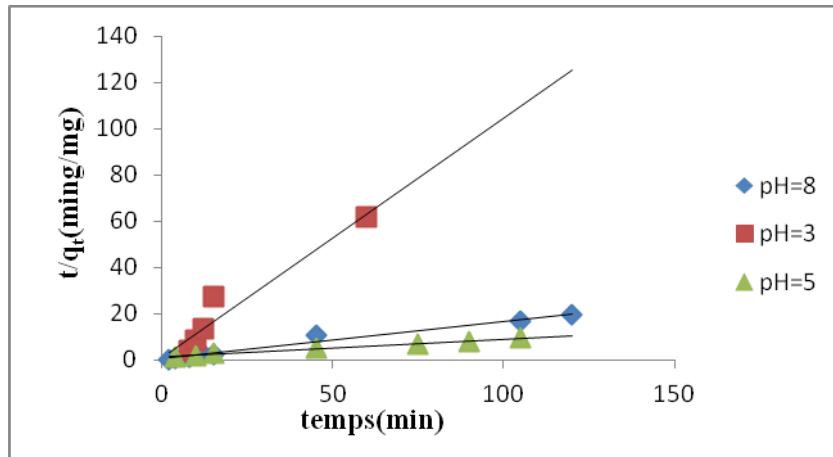


Figure II.104: Influence du pH de la solution sur l'application du modèle pseudo second ordre pour la métribuzine ($C_0=21\text{mg/L}$ de diazinon et 7mg/L de métribuzine, $T=22^\circ\text{C}$ et $C_S=0.3\text{g/L}$)

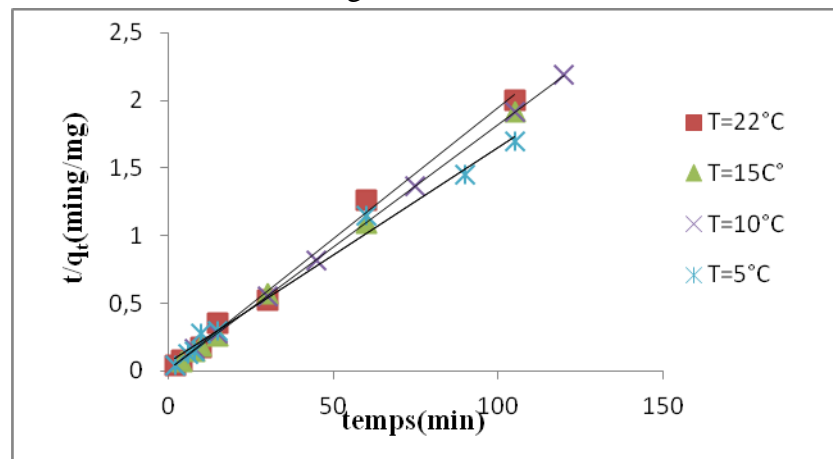


Figure II.105: Influence de la température sur l'application du modèle pseudo second ordre pour le diazinon ($C_0=21\text{mg/L}$ de diazinon et 7mg/L de métribuzine, $\text{pH}=5$ et $C_S=0.3\text{g/L}$)

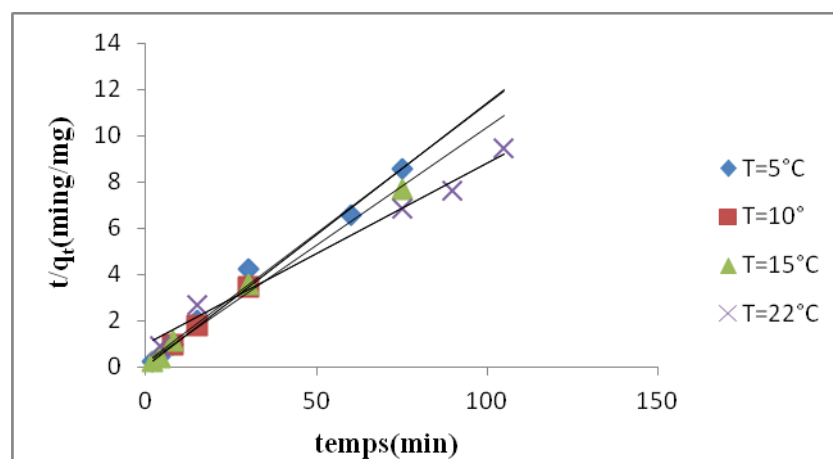


Figure II.106: Influence de la température sur l'application du modèle pseudo second ordre pour la métribuzine ($C_0=21\text{mg/L}$ de diazinon et 7mg/L de métribuzine, $\text{pH}=5$ et $C_S=0.3\text{g/L}$)

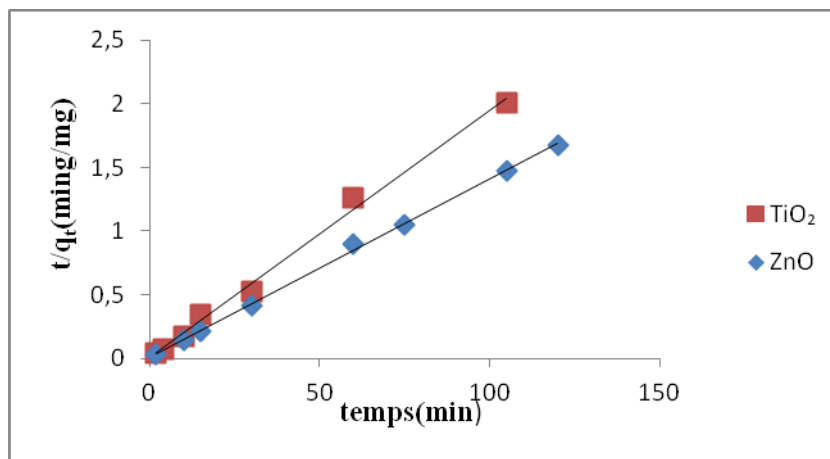


Figure II.107: Influence de la nature de l'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour le diazinon ($C_0=21\text{mg/L}$ de diazinon et 7mg/L de métribuzine, $\text{pH}=5$, $T=22^\circ\text{C}$ et $C_s = 0.3\text{g/L}$)

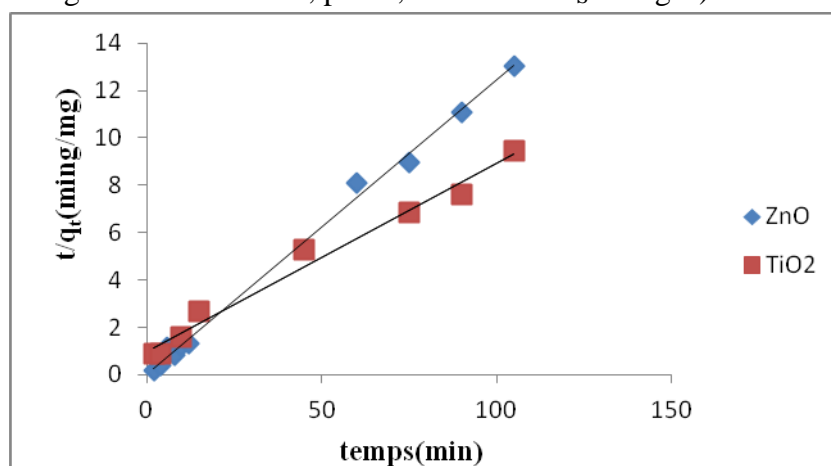


Figure II.108: Influence de la nature de l'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour la métribuzine ($C_0=21\text{mg/L}$ de diazinon et 7mg/L de métribuzine, $\text{pH}=5$, $T=22^\circ\text{C}$ et $C_s = 0.3\text{g/L}$)

Les résultats de l'étude cinétique d'adsorption du diazinon et de la métribuzine sont compilés dans les **tableaux (II.23- II.27)**. Ces derniers indiquent que le pseudo-second ordre est bien approprié pour décrire le processus d'adsorption du diazinon en présence de la métribuzine à la surface du dioxyde de titane ($0.978 \leq r^2 \leq 1$). Les valeurs de la capacité d'adsorption (q_e) calculées, diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale de la masse de l'adsorbant et de la température du milieu et augmente avec l'augmentation du pH de la solution pour le diazinon en présence de la métribuzine.

La valeur de la vitesse initiale d'adsorption (h) du diazinon diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant (TiO_2). L'augmentation de la concentration initiale ($7-$

21mg/L) avec l'augmentation de vitesse initiale (h) indique que le transfert de masse n'est plus l'étape limitant. De même, la valeur de k_2 qui est liée à la « force motrice » du transfert de masse du pesticide à l'interface liquide/solide, augmente jusqu'à une certaine concentration initiale du pesticide ensuite elle diminue pour $C_0=28\text{mg/L}$.

Tableau II.23 : Les paramètres de Pseudo-second ordre des deux pesticides
(Variation de la concentration)

	C_0 (mg/L)	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	h (mg/g.min)	r^2
Le diazinon	7	0.02	55.56	46.30	0.988
	14	0.03	55.55	83.33	0.978
	21	0.05	52.63	141.27	0.994
	28	0.03	47.62	74.83	0.990
La métribuzine	7	0.01	14.29	1.22	0.991

Tableau II.24 : Les paramètres de Pseudo-second ordre des deux pesticides
(Variation de la masse de TiO_2)

	C_s (g/L)	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	h (mg/g.min)	r^2
Le diazinon	0.1	0.02	166.67	500	0.990
	0.2	0.01	142.87	163.26	0.998
	0.3	0.05	52.63	141.27	0.994
	0.4	0.01	58.82	44.98	0.992
La métribuzine	0.1	0.13	32.25	70.71	0.992
	0.2	0.001	16.13	0.18	0.909
	0.3	0.007	14.29	1.37	0.991
	0.4	0.06	5.71	1.80	0.993

Tableau II.25 : Les paramètres de Pseudo-second ordre des deux pesticides
(Variation de pH)

	pH	K_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	h (mg/g.min)	r^2
Le diazinon	3	0.07	52.63	199.31	0.999
	5	0.05	52.63	141.27	0.994
	8	0.26	62.50	1000	0.999
la métribuzine	3	0.24	1.02	0.25	0.937
	5	0.01	14.28	1.37	0.991
	8	0.04	6.13	2.39	0.995

Tableau II.26 : Les paramètres de Pseudo-second ordre des deux pesticides
(Variation de la température)

	T (°C)	K_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	h (mg/g.min)	r^2
Le diazinon	5	0.004	62.5	15.63	0.994
	10	0.06	55.56	197.53	0.999
	15	0.32	55.55	999.98	1
	22	0.05	52.63	141.27	0.991
La métribuzine	5	0.12	8.55	8.91	0.989
	10	0.06	9.26	4.80	0.976
	15	0.06	9.80	5.77	0.995
	22	0.01	14.29	1.37	0.991

Tableau II.27 : Les paramètres de Pseudo-second ordre (Variation de la nature de l'adsorbant)

	Nature de l'adsorbant	K_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	h (mg/g.min)	r^2
Le diazinon	TiO ₂	0.05	52.63	141.27	0.994
	ZnO	1.40	7.142	71.41	0.999
La métribuzine	TiO ₂	0.01	14.29	1.37	0.991
	ZnO	0.31	9.70	16.60	0.992

II.5.4- Evaluation des paramètres thermodynamiques

La température a un effet majeur sur le processus de l'adsorption. Son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant.

L'enthalpie (ΔH^0) et L'entropie (ΔS^0) d'adsorption du diazinon et de la métribuzine sur TiO₂ a été estimée à partir de l'équation de Van't Hoff.

Les valeurs obtenues à partir des droites (**Figure II.109**) sont regroupées dans le **tableau II.28**. L'augmentation de l'adsorption du diazinon et de la métribuzine avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est endothermique. Cette augmentation favorise donc la mobilité des ions des deux pesticides.

Les valeurs négatives de l'enthalpie de Gibbs (ΔG^0) indiquent que le processus d'adsorption sur TiO₂ est réversible dans l'intervalle de températures étudié.

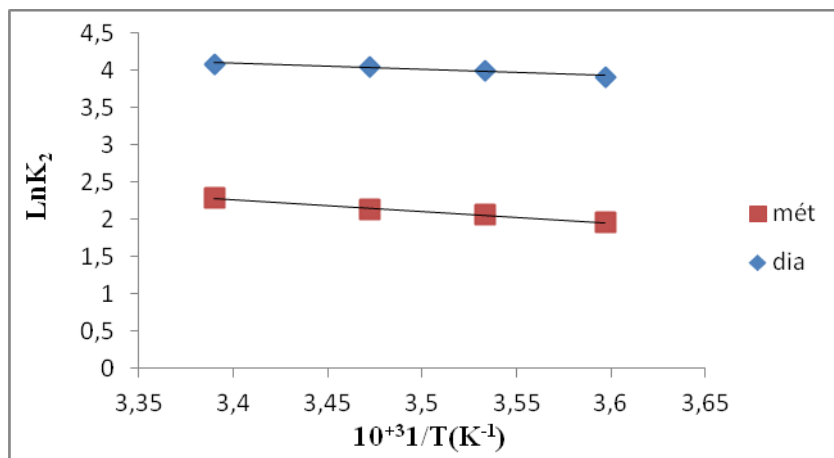


Figure II.109: Détermination de l'enthalpie diazinon / métribuzine sur le TiO₂ ($C_0=21/7$ mg/L , pH=5 et $C_S =0.3$ g/L)

Tableau II.28 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la métribuzine et du diazinon par le dioxyde de titane

	T (°C)	ΔG^0 (KJ/mol)	ΔS^0 (J/ mol K)	ΔH^0 (J/mol)
Diazinon	5	-16.42	59.09	6.78
	10	-16.72		
	15	-17.01		
	22	-17.42		
Métribuzine	5	-17.51	63.03	13.00
	10	-17.82		
	15	-18.14		
	22	-18.58		

II.5.5- CONCLUSION

Les essais d'adsorption du diazinon en présence de la métribuzine sur le TiO₂ ont montré que :

- ✚ la capacité d'adsorption est influencée par les divers paramètres étudiés,
- ✚ La cinétique d'adsorption peut être considérée comme du pseudo deuxième ordre et que l'isotherme d'équilibre est décrite par Langmuir,
- ✚ La capacité d'adsorption du diazinon sur l'oxyde de titane s'est avérée plus importante que pour la métribuzine,
- ✚ Le rendement d'élimination du diazinon est de 98.5 % pour une masse de dioxyde égale à 0.4g /L, un pH libre de 5 et une température ambiante de 22°C,
- ✚ L'analyse thermodynamique révèle que la réaction est endothermique et réversible.

CHAPITRE III
LA PHOTODEGRADATION

III-Dégradation photocatalytique simultanée du diazinon et de la métribuzine

III.1- Introduction

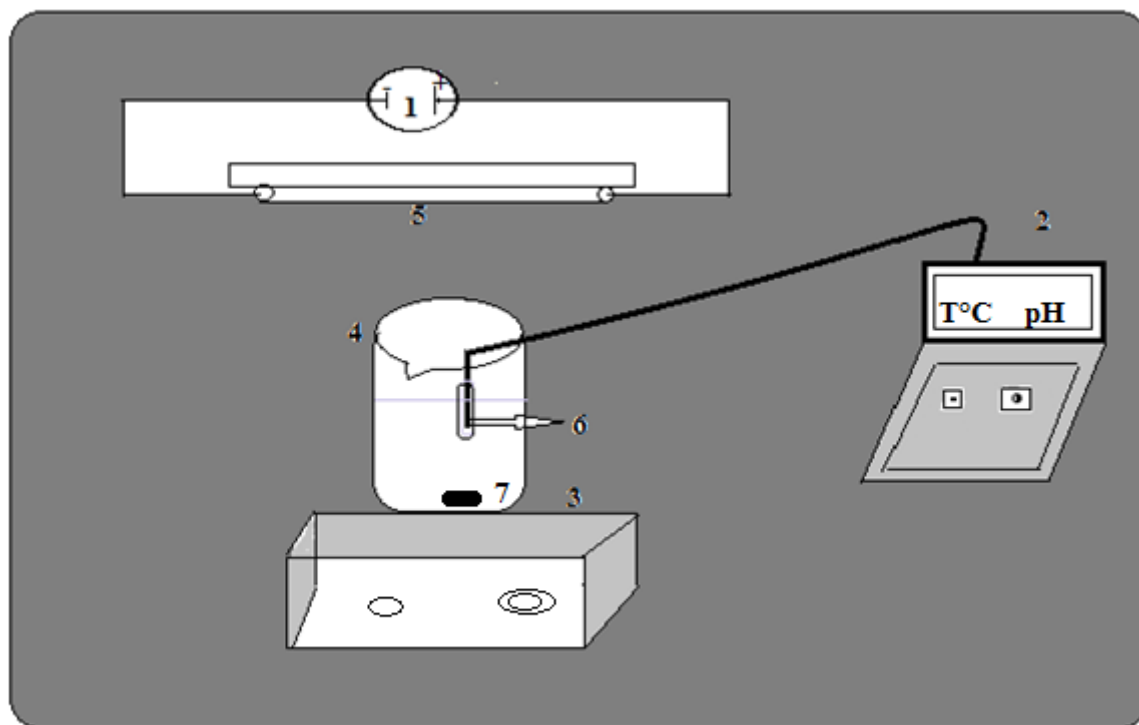
Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élimination de deux pesticides (le diazinon et la métribuzine) en utilisant la photocatalyse hétérogène sur un système UV / TiO₂, le photocatalyseur est le dioxyde de Titane (TiO₂).

Nous présentons dans ce qui suit, les cinétiques de dégradation des deux pesticides sous irradiation en présence et en absence du photocatalyseur. Nous avons choisi de faire cette étude sur une gamme de concentrations initiales en diazinon de 7 à 28 mg/L et 7 mg/L de métribuzine, pour différentes masses de TiO₂, de pH du milieu et de températures.

III.2 - Réacteur photocatalytique

Le dispositif expérimental (**Figure III.1**) utilisé est constitué d'un réacteur en verre, une lampe UV ($\lambda=365\text{nm}$) est suspendue au-dessus du réacteur afin d'avoir un maximum d'échange entre la source de radiation et le mélange réactionnel. Le réacteur est initialement chargé avec 1000 ml de la solution à traiter (solution contaminée par les polluants). Au cours de l'expérience, le mélange est maintenu sous agitation continue (100 tr/min) au moyen d'un agitateur magnétique. L'ensemble est placé à l'abri de la lumière pour éviter la pénétration

du rayonnement solaire dans le réacteur (afin que le TiO₂ n'ait pas d'activité parasite). Le pH de la solution a été mesuré à l'aide d'un pH mètre de type « Hanna, pH-mètre 209 ». Les prélèvements effectués aux temps de réactions voulus à l'aide de seringues munies de filtres « code : 1611 N » permettent la séparation des phases solides et liquides. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre type «Chimadzu Corporation Spectrophotomètre, Model UV-1800 CE 230V». Les longueurs d'onde du maximum d'adsorption sont : 293 et 247nm, respectivement pour la métribuzine et le diazinon.



1 - Générateur de courant	2-pH mètre	3-Agitateur magnétique	4-Réacteur
5 - Lampe UV	6- Electrode de verre	7- Barreau magnétique	

Figure III.1: Réacteur photocatalytique

III.3- Etude paramétrique

III.3.1- Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initial des deux pesticides sur la vitesse de dégradation a été étudié dans l'intervalle [7, 10,14, 21,28 mg/L] pour le diazinon et 7 mg/L pour la métribuzine.

Nous avons réalisé les expériences dans les conditions optimales de la dégradation à température ambiante de 22°C, pour un pH du milieu et une masse de catalyseur égale à 0,3g.

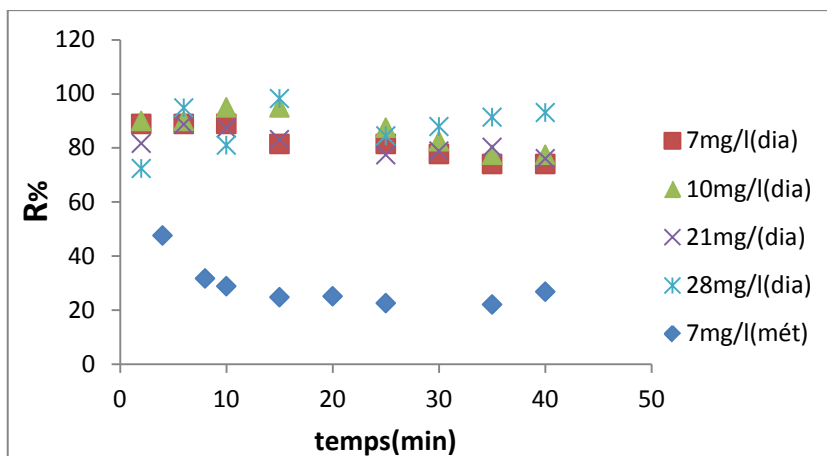


Figure III.2:Rendement de la photodégradation en fonction du temps($T=22^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=5$, $C_S=0.3\text{g/L}$)

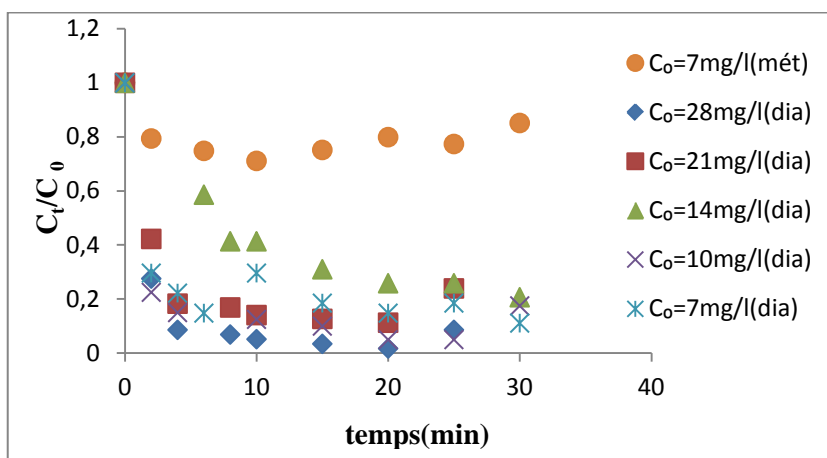


Figure III.3 : Effet de la concentration initiale sur la dégradation photocatalytique du diazinson et de la métribuzine ($C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH}=5$)

Les résultats obtenus sont illustrés dans les **figures III.2** et **III.3**, qui révèlent que la cinétique de dégradation du diazinson et de la métribuzine dans le mélange en fonction du temps s'effectue rapidement durant les premières 15min, ensuite elle se stabilise. Le pourcentage d'élimination du diazinson est de 98.27 % pour une concentration initiale égale 28mg/L et de 21% pour la métribuzine pour une concentration initiale de 7mg/L.

III.3.2- Effet de la masse de catalyseur (TiO₂)

Afin d'évaluer l'effet du catalyseur (dioxyde de titane), nous avons effectué des expériences de dégradation d'une mixture de pesticide à des concentrations de 28 et 7mg /L respectivement pour le diazinon et la métribuzine à pH libre égale a 5. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III.4 -III.7.

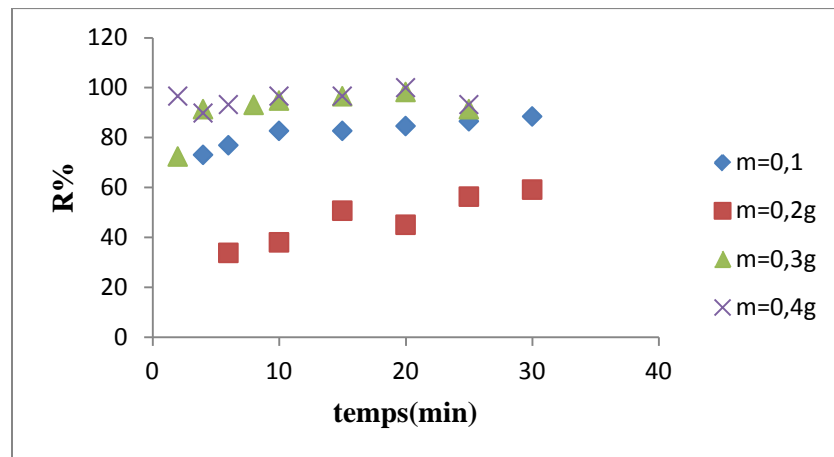


Figure III.4 : Rendement de la photocatalyse du diazinon dans le mélange en fonction du temps pour les différentes masses de TiO₂ (C₀=21mg/L, T=22°C et pH=5)

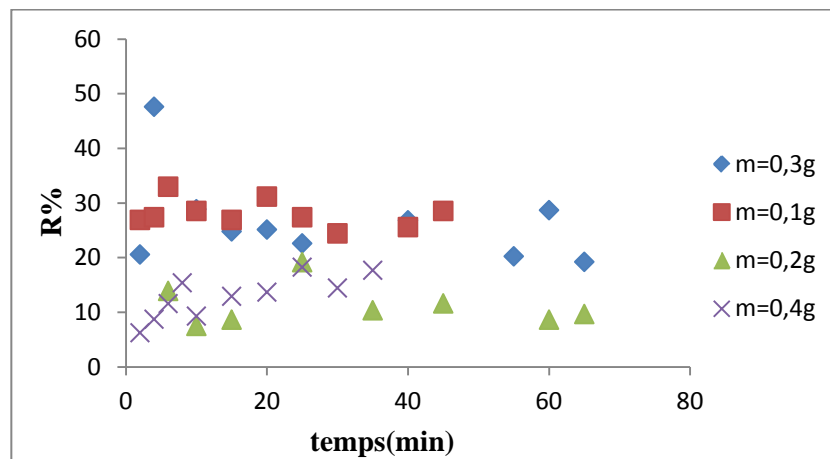


Figure III.5 : Rendement de la photocatalyse de la métribuzine dans le mélange en fonction de temps pour les différentes masses de TiO₂ (C₀=7mg/L, T=22°C et pH=5)

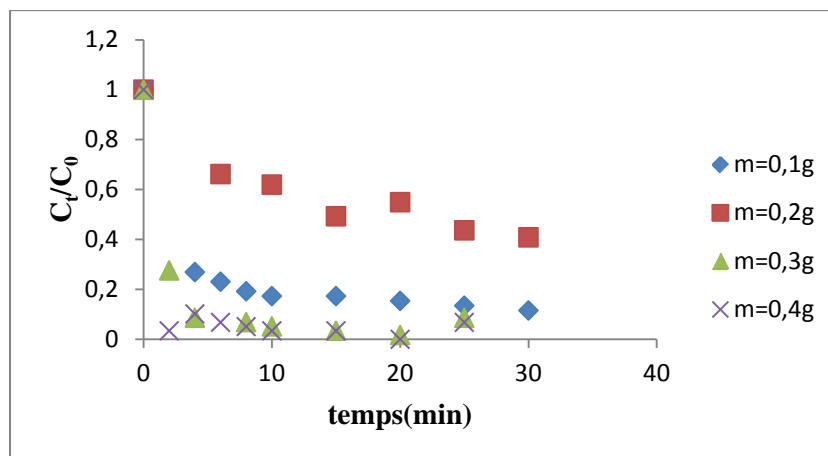


Figure III.6 : Effet de la masse du catalyseur sur la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange ($C_0=21\text{mg/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)

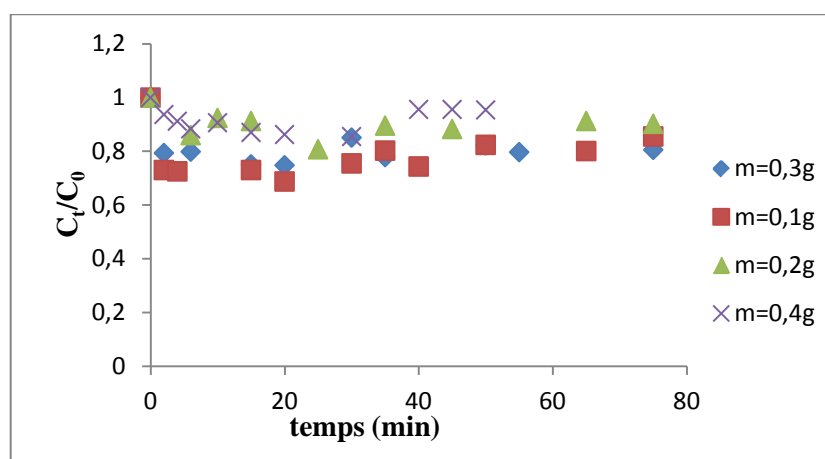


Figure III.7 : Effet de la masse du catalyseur sur la dégradation photocatalytique de la métribuzine dans le mélange ($C_0=7\text{mg/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)

Nous pouvons constater à partir des **figures III.4 et III.5** qu'une augmentation de la masse du catalyseur de 0.1 à 0.4g/L induit un accroissement du rendement d'élimination de 84.61 à 100 % au bout de 20 min de traitement pour le diazinon. Pour la métribuzine, le rendement d'élimination est de 31%. La vitesse initiale de réaction est directement proportionnelle à la masse du catalyseur engagée (**Figures III.6 et III.7**). Cependant, à partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur [211,212]. En effet, pour une quantité bien définie de TiO_2 , il est nécessaire de connaître la surface du catalyseur irradiée [213].

La photodégradation des molécules organiques est affectée par le nombre de sites actifs et par l'adsorption sur la surface du catalyseur TiO₂ [214].

III.3.3- Effet du pH de la solution

Le pH est un paramètre important dans les réactions de dégradation photocatalytique, en raison de son influence sur la charge du catalyseur d'une part et sur les espèces présentes dans les composés à oxyder d'autre part (forme dissociée ou forme moléculaire). Le pH en solution, affecte énormément le processus photoredox [215]. Le Point Zéro Charge (PZC) de l'oxyde de titane est de 6,5 [126], la surface de l'oxyde de titane est positive pour un

pH < pH_{pzc} (Equation III.1) et elle est négative pour un pH > pH_{pzc} (Equation III.2)



Les résultats obtenus lors de la dégradation photocatalytique du diazinon et de la métribuzine, pour les différentes valeurs de pH, sont illustrés dans les figures III.8 – III.11.

Sur la courbe de la figure III.8, nous avons représenté la variation du rendement d'élimination de deux pesticides en fonction du pH, pour des concentrations initiales de 28 mg/L pour le diazinon et de 7 mg/L pour la métribuzine. Nous avons constaté une diminution du taux d'élimination du diazinon de 98.27 à 84.61% pour des pH de 5 et 8.

Les résultats de la figure III.10, indiquent que la dégradation catalytique du diazinon en présence de la métribuzine est plus importante aux pH acides. La photodégradation des deux pesticides est initiée par l'attaque des molécules adsorbée par les radicaux libres OH°. Pour des pH basique la quantité d'OH° formée augmente ce qui accélère la dégradation [216,217].

Le mécanisme d'addition des radicaux hydroxyles sur les composés aromatiques aboutit à la formation de radicaux cyclohexadiényles. Les positions en ortho et para d'un substituant électro-donneur sont attaquées de préférence [218,219].

Dans la littérature [75], il a été trouvé que la photodécomposition du diazinon seul était totale à pH=6. Par ailleurs, en plus des trous positifs générés, les électrons de la bande de conduction transférés à l'oxygène, interviennent dans le processus d'oxydation du pesticide, sans oublier les radicaux OH° formés.

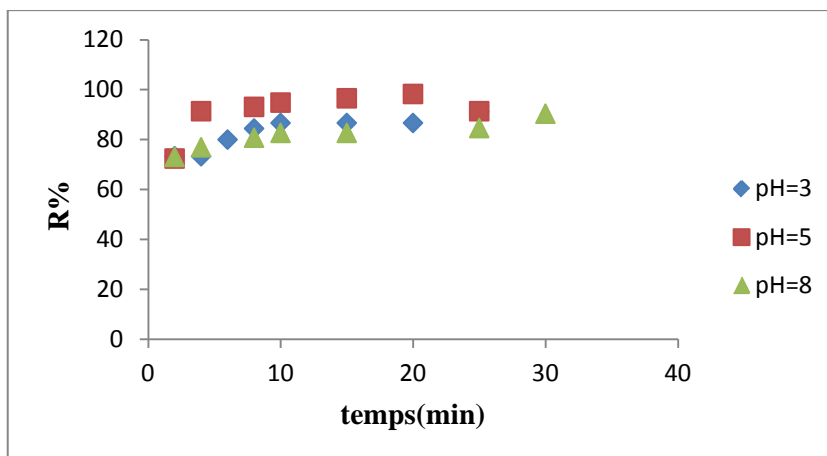


Figure III.8 : Rendement de la photodégradation du diazinon dans le mélange en fonction du temps ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

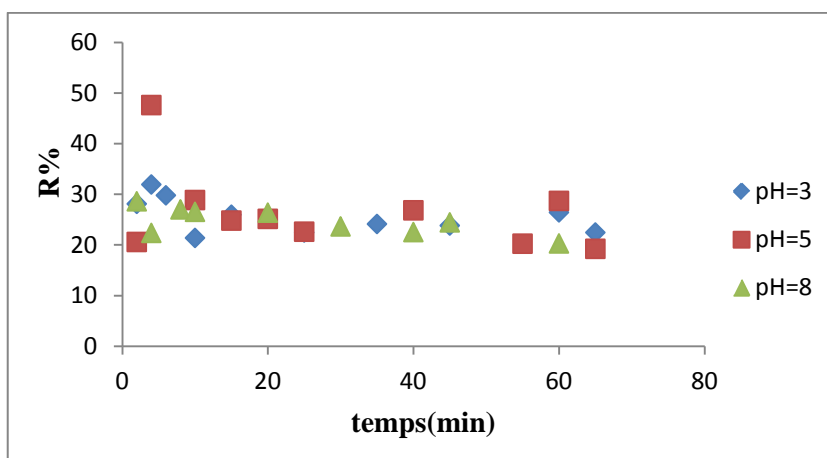


Figure III.9 : Rendement de la photodégradation de la métribuzine dans le mélange en fonction du temps ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

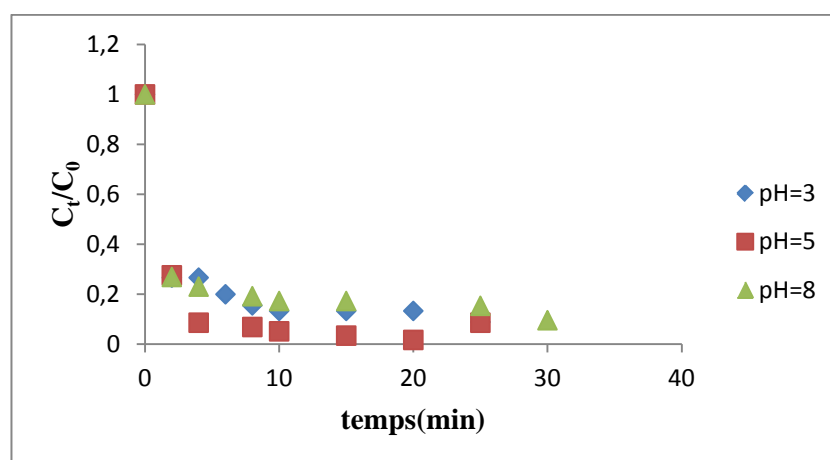


Figure III.10 : Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

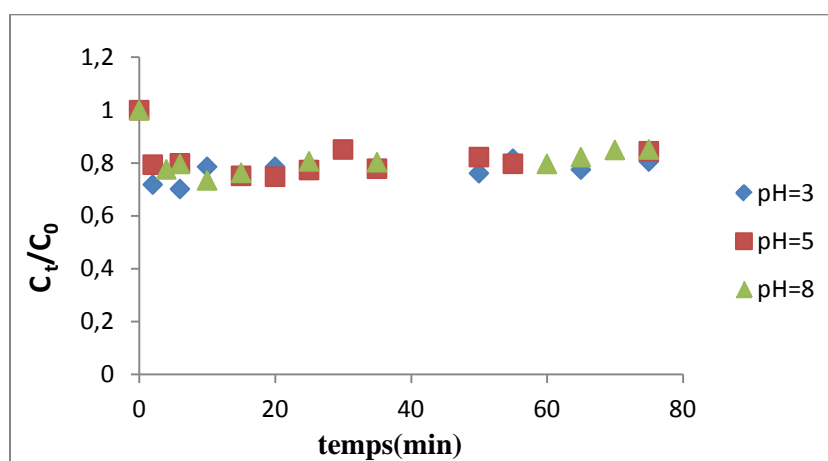


Figure III.11 : Effet du pH sur la dégradation photocatalytique de la métribuzine dans le mélange ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

III.3.4- Effet de la température

La réaction photocatalytique est souvent indépendante de la température à cause de la bande interdite élevée du TiO_2 anatase ($3,2\text{eV}$). L'activation de TiO_2 est un processus photonique et non thermique. L'énergie d'activation apparente est très faible (quelques J/mol), pour une gamme de températures comprises entre 20°C et 80°C . A basse température, entre -40°C et 0°C , l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse, à plus haute température, entre 70°C et 80°C , pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood [220].

Même si la température a une influence limitée sur les réactions photocatalytiques, nous avons voulu vérifier dans notre cas la dégradation du diazinon et de la métribuzine sur une gamme de température comprise entre 5 et 22°C . Les **figures III.12 -III.15** donnent, l'effet de la température de la solution sur la cinétique de dégradation des deux pesticides. Les courbes de la **figure III.12**, montrent que la température affecte la vitesse de dégradation du diazinon, ou le rendement d'élimination à atteint 98.27% à température ambiante. Ainsi, l'augmentation de la température accélère la dégradation photocatalytique du diazinon. Ce résultat est en accord avec les études bibliographiques [221], où les auteurs remarquent une conversion maximale à température ambiante pour la dégradation du toluène, en phase gazeuse.

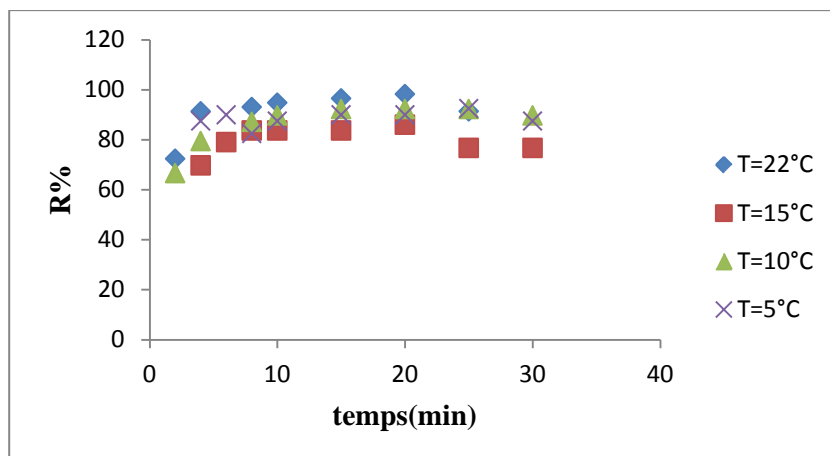


Figure III.12 :Le rendement d'élimination sur la photodégradation du diazinon dans le mélange($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)

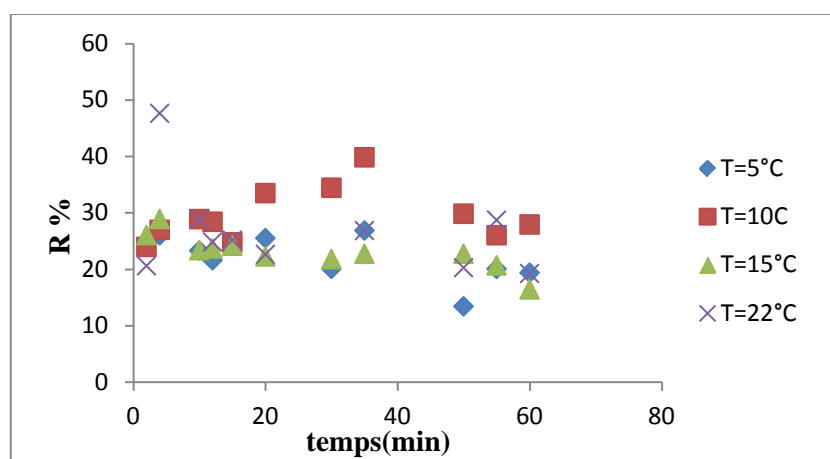


Figure III.13 :Le rendement d'élimination sur la photodégradation de la métribuzine dans le mélange($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)

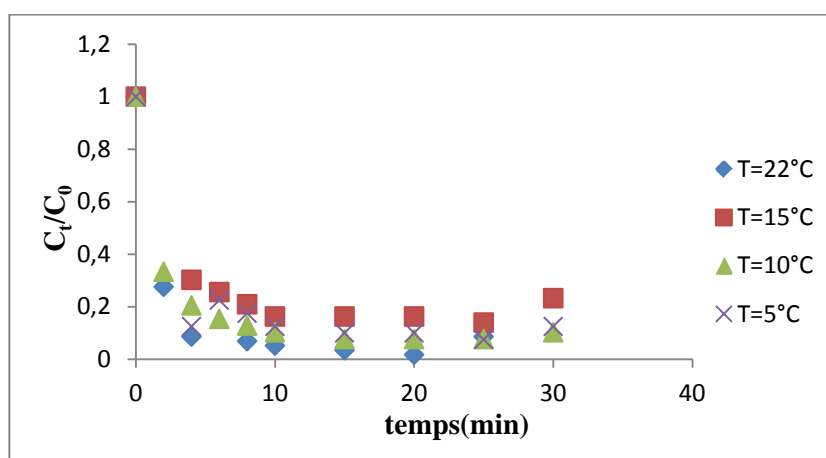


Figure III.14 : Effet de la température sur la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)

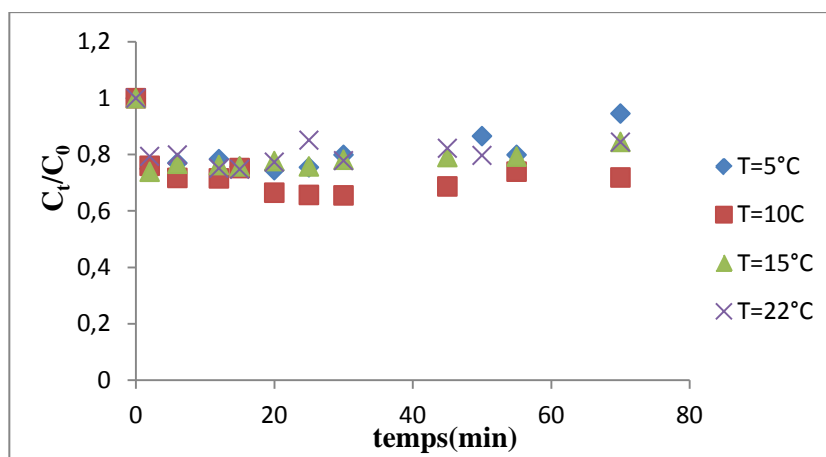


Figure III.15 : Effet de la température sur la dégradation photocatalytique de la métribuzine dans le mélange ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5$)

III.3.5- Effet de la nature du catalyseur

Pour comparer les performances des différents photocatalyseurs (TiO_2 , ZnO et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), des expériences de photodégradation des deux pesticides sont réalisées dans le même réacteur photochimique décrit précédemment, avec des concentrations en diazinon et en métribuzine, respectivement de 21mg/L et 7mg/L à $T=22^\circ\text{C}$ et une concentration initiale en catalyseur égale à 0.3g/L .

Les **figures (III.16 -III.19)** présentent le suivi par spectrométrie de la dégradation photocatalytique des deux pesticides en utilisant les trois catalyseurs.

On remarque selon la **figure III.16** que le rendement d'élimination du diazinon par TiO_2 (98.27%) est plus grand que les deux autres catalyseurs (83%). Ce qui indique que l'oxyde de titane TiO_2 possède la meilleure activité photocatalytique alors que le ZnO et le $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sont moins actifs (**Figures III.18 et III.19**). On en déduit que la vitesse de dégradation dépend de la structure moléculaire du catalyseur.

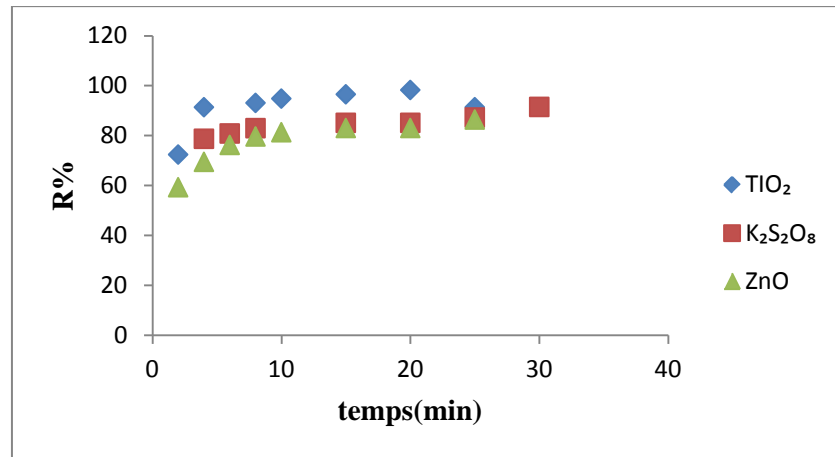


Figure III.16 : Rendement d'élimination du diazinon pour différents catalyseurs en fonction de temps ($C_0=21\text{ mg/L}$, $C_S=0.3\text{ g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)

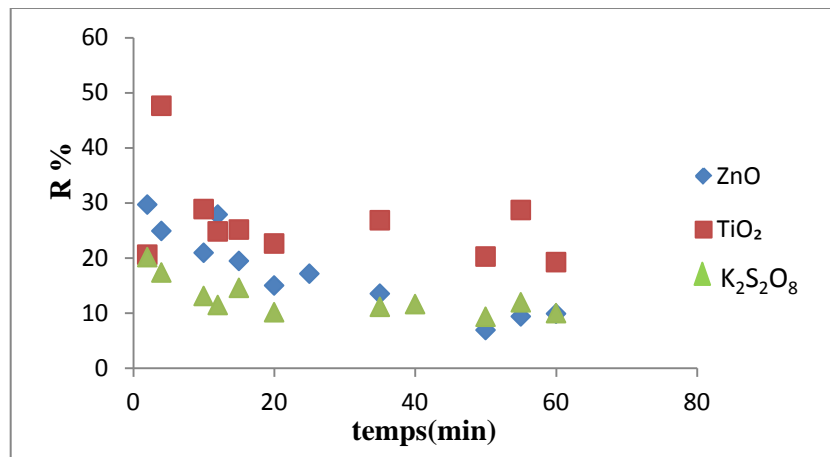


Figure III.17 : Rendement d'élimination de la métribuzine pour différents catalyseurs en fonction de temps ($C_0=7\text{ mg/L}$, $C_S=0.3\text{ g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)

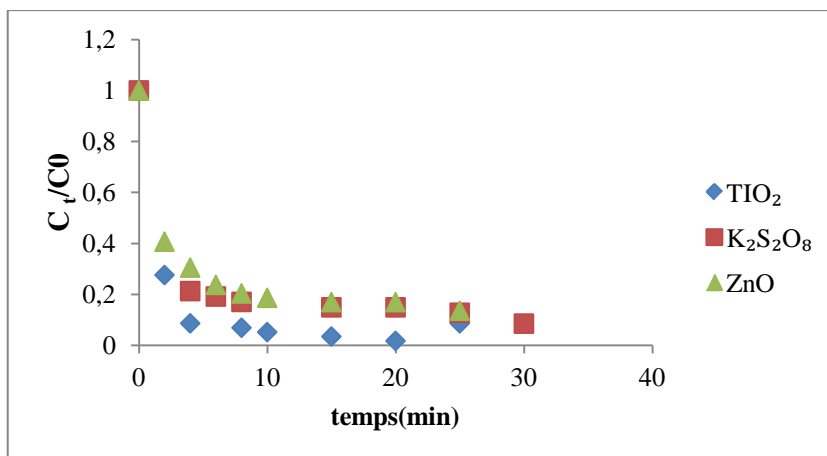


Figure III.18: Effet de la nature de catalyseur sur la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)

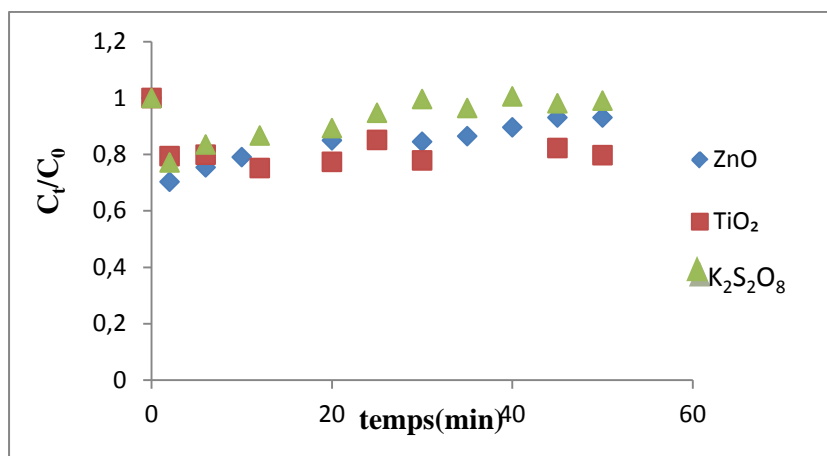


Figure III.19 : Effet de la nature de catalyseur sur la dégradation photocatalytique de la métribuzine dans le mélange ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)

III.4- Etude du modèle cinétique Langmuir –Hinshelwood

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photocatalytique du diazinon en présence de la métribuzine peut être décrit selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Largement adopté par de nombreux chercheurs [222-226], ce modèle repose sur le fait que les molécules organiques, avant leur dégradation photocatalytique, vont s'adsorber suivant le modèle de Langmuir, et on aboutit alors à une équation (III.4) reliant la vitesse initiale à la concentration du substrat [227] :

$$r_0 = k_r \frac{k_{L-H} C_e}{1 + k_{L-H} C_e} \quad (\text{III.3})$$

C_e : Concentration du diazinon a l'équilibre (mg/L)

r_0 : vitesse de dégradation du diazinon en présence de la métribuzine (mg/L.min)

k_r : Constante intrinsèque de vitesse de la réaction (mg/L.min)

k_{L-H} : Constante d'équilibre d'adsorption (L/mg)

La transformation linéaire est exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{r_0} = \frac{1}{k_r k_{L-H}} + \frac{1}{k_r} C_e \quad (\text{III.4})$$

Le tracer de $\frac{C_e}{r_0}$ en fonction de C_e (**Figure III.20**) du diazinon en présence de la métribuzine, permet de vérifier le modèle cinétique de Langmuir- Hinshelwood.

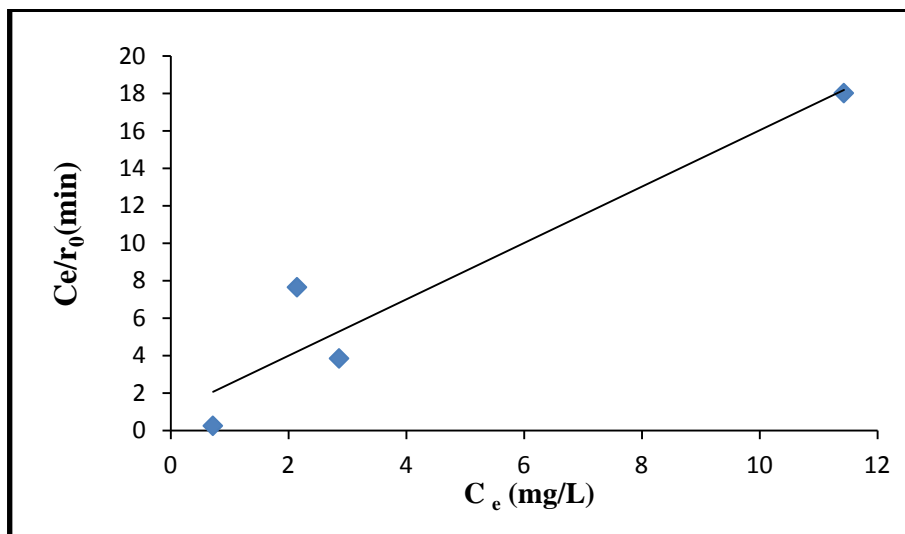


Figure III.20 : Isotherme de la photodégradation du diazinon en présence de la métribuzine selon Langmuir- Hinshelwood ($C_0=21/7\text{mg/L}$, $C_S=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$)

La courbe de cette figure donne une droite, confirmant ainsi l'hypothèse émise. Les constantes de dégradation du diazinon en présence de la métribuzine , k_r et k_{L-H}

déterminées à partir de la pente de la droite et l'abscisse à l'origine sont égales à 0.66 mg/L min et

1.40 L/mg min .Le coefficient de corrélation égal à 0.902.

III.5- Modèles cinétiques de dégradation

L'étude cinétique de la photodégradation des deux pesticides a été réalisée dans un réacteur en mode batch. Après agitation de la solution à l'obscurité pendant 30 min, les faces du réacteur ont été illuminées par une lampe UV (365 nm).

Nous avons alors suivi les cinétiques pour les différents paramètres selon les modèles premiers et second ordre donné par les équations suivantes [228]:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (\text{III.5})$$

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_2 c^2 \quad (\text{III.6})$$

r : la vitesse de dégradation mg/min.L

C₀: concentration initiale du polluant

C : concentration du polluant en fonction du temps mg/L

k₁ et k₂ : les constantes de vitesse du premier et deuxième ordre

Après intégration des équations, aux conditions limites t=0 et C= C₀, les expressions de la concentration en fonction du temps sont donnés par les **équations** (III.7 et III.8)

$$c = c_0 \exp^{-k_1 t} \quad (\text{III.7})$$

$$C = \frac{C_0}{k_2 t C_0 + 1} \quad (\text{III.8})$$

Les **figures III.21- III.25** illustrent le tracé des cinétiques des réactions d'ordre deux pour les différents paramètres (concentrations initiales des pesticides, la masse du catalyseur, le pH du milieu, la température et la nature du catalyseur).

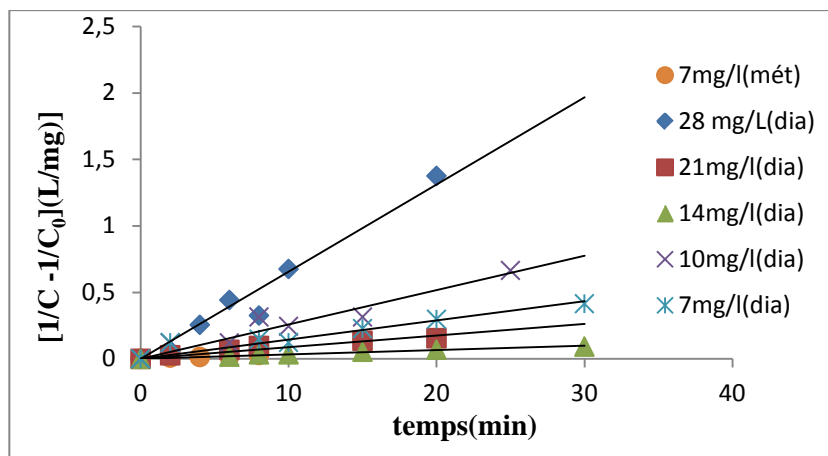


Figure III.21: Cinétique de second ordre de la dégradation photocatalytique du diazinon en présence de la métribuzine à pH= 5 ,0.3 g/L de TiO₂ à 22°C

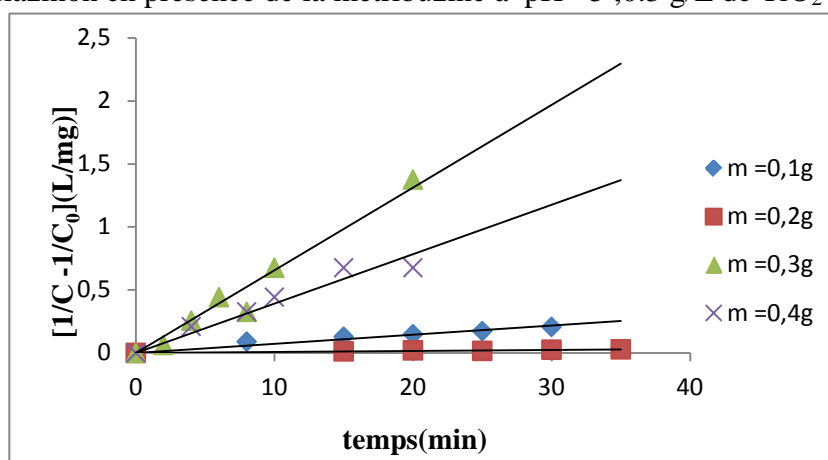


Figure III.22: Cinétique de second ordre de la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange (C₀=21 mg/L de diazinon , 7mg/L de métribuzine, pH= 5 ,C_S=0.3g/L et T= 22°C)

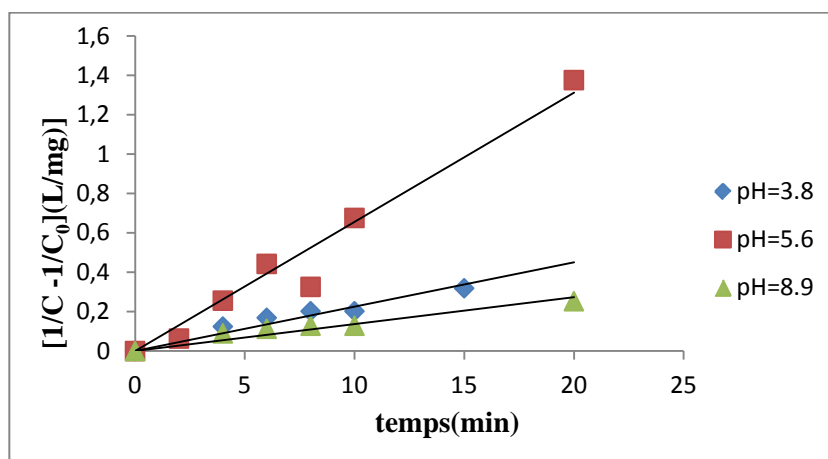


Figure III.23: Cinétique de second ordre de la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange (C₀=21 mg/L de diazinon , 7mg/L de métribuzine, T= 22°C et 0.3 g/L de TiO₂)

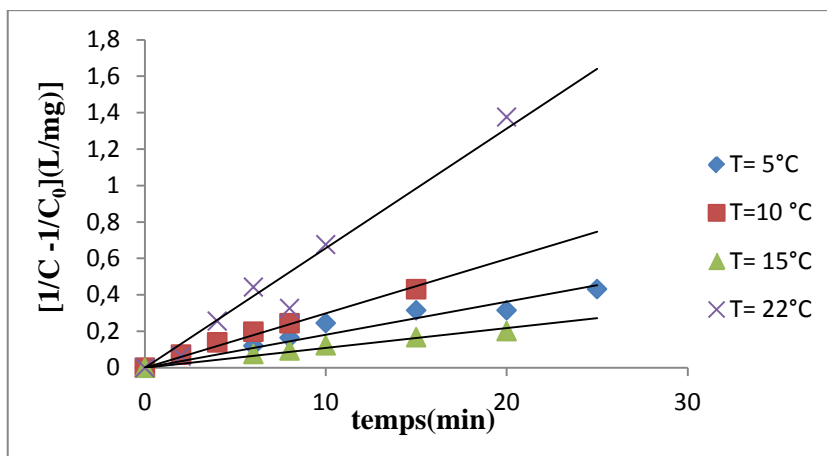


Figure III.24: Cinétique de second ordre de la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange ($C_0=21$ mg/L de diazinon , 7mg/L de métribuzine, pH= 5 et 0.3 g/L de TiO_2)

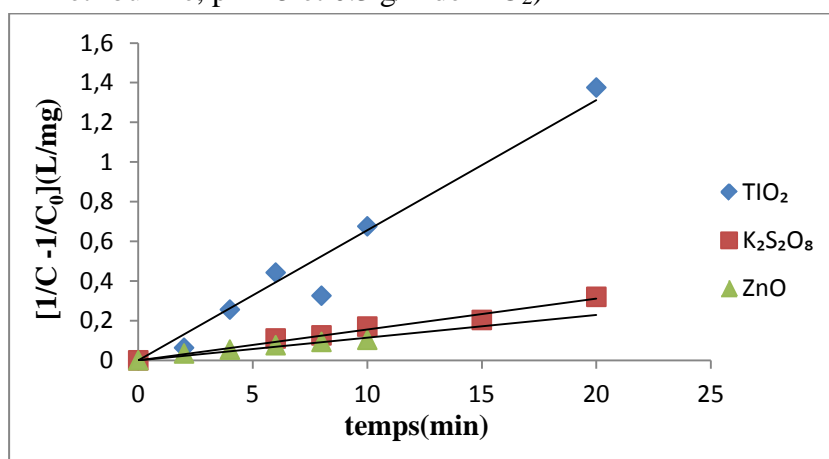


Figure III.25: Cinétique de second ordre de la dégradation photocatalytique du diazinon dans le mélange ($C_0=21$ mg/L de diazinon, 7mg/L de métribuzine, pH= 5 et $T=22$ °C)

Pour le diazinon, Le tracer des courbes $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$ en fonction du temps (**Figures**

III.21- III.25), pour les différents paramètres, montrent une linéarité. Le traitement des cinétiques montrent que la photodégradation du diazinon suit une cinétique d'ordre deux avec un coefficient de corrélation $0,901 < r^2 < 0,989$. Les pentes de ces droites sont égales à la constante de vitesse ($k_2 = k_{app}$), les valeurs sont représentées dans les **tableaux** (**III.1- III.5**).

Pour la métribuzine, la concentration dans le mélange suit une cinétique d'ordre deux. Pour les autres paramètres les cinétiques d'ordre un sont représentés dans les **figures** en annexes **A II.6-AII.9**.

Tableau III.1 : Les paramètres de dégradation du diazinon et de la métribuzine relative à la cinétique de pseudo second ordre (Variation de la concentration)

	C_0 (mg/L)	K_{app} (L/mg.min)	r^2
Le diazinon	7	0.02	0.901
	10	0.03	0.915
	14	0.003	0.977
	21	0.01	0.921
	28	0.07	0.961
La métribuzine	7	0.003	0.986

Tableau III.2 : Les paramètres de dégradation relative à la cinétique de pseudo second ordre (diazinon) et du premier ordre (métribuzine) (Variation de la masse du catalyseur)

	C_s (g/L)	K_{app} (L/mg.min)	r^2
Le diazinon	0.1	0.01	0.939
	0.2	0.001	0.935
	0.3	0.07	0.961
	0.4	0.04	0.930
La métribuzine	0.1	0.02	0.536
	0.2	0.003	0.529
	0.3	0.04	0.657
	0.4	0.02	0.964

Tableau III.3 : Les paramètres de dégradation relative à la cinétique de pseudo second ordre (diazinon) et du premier ordre (métribuzine), (Variation du pH de la solution)

	pH	K_{app} (L/mg.min)	r^2
Le diazinon	3	0.02	0.933
	5	0.07	0.961
	8	0.01	0.908
La métribuzine	3	0.01	0.890
	5	0.04	0.657
	8	0.02	0.510

Tableau III.4 : Les paramètres de dégradation relative à la cinétique de pseudo second ordre (diazinon) et du premier ordre (métribuzine) (Variation de la température)

	T (°C)	K_{app} (L/mg.min)	r^2
Le diazinon	5	0.02	0.926
	10	0.03	0.989
	15	0.01	0.974
	22	0.07	0.961
La métribuzine	5	0.01	0.543
	10	0.02	0.903
	15	0.02	0.618
	22	0.04	0.657

Tableau III.5 : Les paramètres de dégradation relative à la cinétique de pseudo second ordre (diazinon) et du premier ordre (métribuzine), (Nature de catalyseur)

	catalyseur	K_{app} (L/mg.min)	r^2
Le diazinon	TiO ₂	0.07	0.961
	K ₂ S ₂ O ₈	0.02	0.974
	ZnO	0.01	0.949
La métribuzine	TiO ₂	0.04	0.657
	K ₂ S ₂ O ₈	0.03	0.848
	ZnO	0.02	0.526

III.6- Conclusion

Les essais de la photodégradation des deux pesticides, nous ont montré que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres (la concentration initiale des polluants, le pH, la température du milieu, la masse et la nature du catalyseur) liés au milieu et au couple adsorbât / adsorbant.

L'étude de la dégradation du diazinon et de la métribuzine en mode batch par irradiation en présence d'une lampe UV a montré que :

- ✚ La photocatalyse dépend de la concentration initiale en pesticide,

- ✦ La dégradation photocatalytique du diazinon en présence de la métribuzine été total, pour une masse de catalyseur de 0.4g/L et a pH libre égale à 5, avec un rendement d'élimination de 100%,
- ✦ La vitesse de la photodégradation du diazinon suit une cinétique d'ordre deux,
- ✦ La dégradation du diazinon semble suivre le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.

CHAPITRE IV

PROCEDE COUPLEE COAGULATION-ADSORPTION ELECTROSORPTION

IV.1- Procédés de coagulation-floculation-adsorption et d'électrosorption

IV.1.1- Introduction

Le procédé de coagulation peut s'avérer d'un intérêt certain dans l'intensification des procédés conventionnels. Il offre en effet un temps de séjour et des concentrations de réactifs très avantageux, d'autre part l'adsorption révèle un potentiel important du point de vue économique en raison de la grande disponibilité des adsorbants et de sa facilité de mise en œuvre [229]. L'application de l'un des deux procédés n'élimine que partiellement les composés polluants. C'est pourquoi, un couplage (adsorption-coagulation et adsorption-électrocoagulation) a été proposé au cours de ces dernières années [230].

Dans ce chapitre, l'étude de l'élimination du diazinon par les procédés de coagulation et d'électrocoagulation couplée à l'adsorption sur une argile algérienne activée (la bentonite) a été examinée.

IV.1.2- Etude de l'élimination du diazinon par coagulation couplée à l'adsorption

Le procédé de coagulation floculation est destiné à neutraliser les forces stabilisant les particules en suspension, permettant ainsi leur collision et agglomération et par conséquent le grossissement des floes ainsi formés [231]. Il se déroule en plusieurs étapes successives ; L'étape de coagulation permettant la collision et l'agglomération des floes est réalisée sous agitation rapide de manière à optimiser la dispersion du coagulant dans la solution. Une agitation trop rapide n'a aucune incidence sur l'efficacité de l'étape de coagulation mais défavorise l'étape de floculation par rupture des floes. Les temps de contact optimaux les plus couramment utilisés se situent entre 1 et 3 minutes, alors que l'étape de floculation nécessite des temps de contact plus longs (entre 15 min et 1 h).

IV.1.3- Etude paramétrique

L'étude du procédé de coagulation floculation couplée à l'adsorption est réalisée dans un jar test à l'aide d'un flocculateur (type Janke et Hunkel ; appareil à 6 agitateurs mécaniques à vitesse variable équipés de pales en acier inoxydable). Ce flocculateur permet de travailler simultanément avec 6 béchers cylindriques.

Dans les réacteurs on introduit une quantité de coagulant dans un litre de solution de diazinon, contenant une masse de bentonite. Après une agitation rapide de 200 tour/min, la vitesse est réduite à 60 tour/min pour favoriser le grossissement des floes.

Les prélèvements effectués à des temps réguliers sont centrifugés et filtrés puis analysés à l'UV visible. Les expériences ont été réalisées pour différents paramètres (concentrations de coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, masses d'adsorbant et concentration initiale de pesticide). Le pourcentage d'élimination du diazinon lors des essais est évalué en fonction du rendement

IV.1.3.1- Effet de la concentration du coagulant

Afin d'optimiser la dose du coagulant, des essais ont été réalisés pour différentes concentrations de sulfate d'aluminium (100, 300 et 600 mg/L) à pH égal à 3.5 pour une température de 20°C.

La **figure IV.1** montre que le pourcentage d'élimination du diazinon pour une masse d'adsorbant de 0.1g et une concentration initiale de pesticide égale à 10mg/L est de 90, 90.96, 70.51 et 95.5 % respectivement pour des concentrations de coagulant de 0, 100, 300 et 600mg/L.

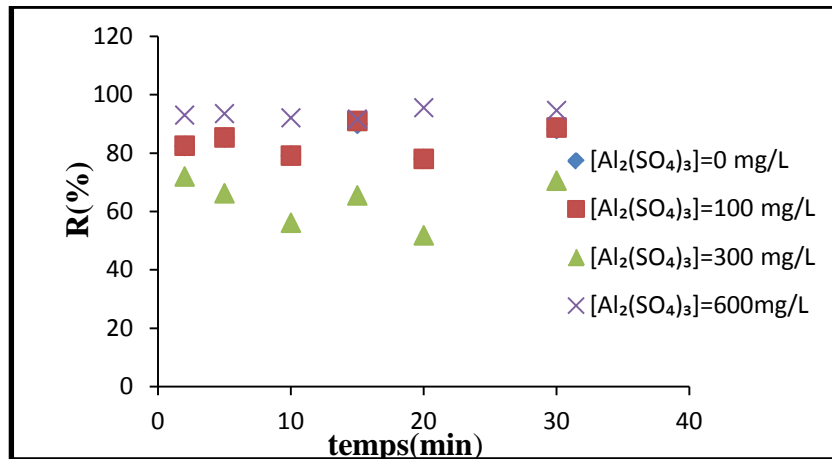


Figure IV.1 : La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction du temps ($C_0 = 10\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $C_S=0.1\text{g/L}$)

En représentant la capacité d'adsorption pour différentes doses de coagulant en fonction du temps (**Figure AIII.2** en annexe), nous avons constaté que pour des valeurs allant de 100 à 600mg/L, les valeurs des capacités ultimes varient respectivement de 7.2 à 6.2 mg/g. La meilleure capacité de fixation est obtenue pour une concentration de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) égale à 300mg/l qui correspond à 8.4mg/g.

IV.1.3.2- Effet de la concentration avec le temps de contact

L'influence de la concentration initiale du diazinon sur l'efficacité du traitement par coagulation floculation /adsorption est maintenant évaluée.

Les concentrations en pesticide ont été fixées à 5, 7,10, 15,20, 25 et 30 mg/ L. Cette large plage de concentration permet d'évaluer les rendements d'éliminations et les capacités de fixation en fonction du temps de contact, à température ambiante (20°C) pour un pH du milieu égale à 3.5 et une dose de coagulant de 300 mg/L.

L'examen de la **figure IV.2** représentant le rendement d'élimination du diazinon sur la bentonite activée montre que l'adsorption est favorisée pour une concentration de 10mg/ L, avec un taux de fixation de 86.24%.

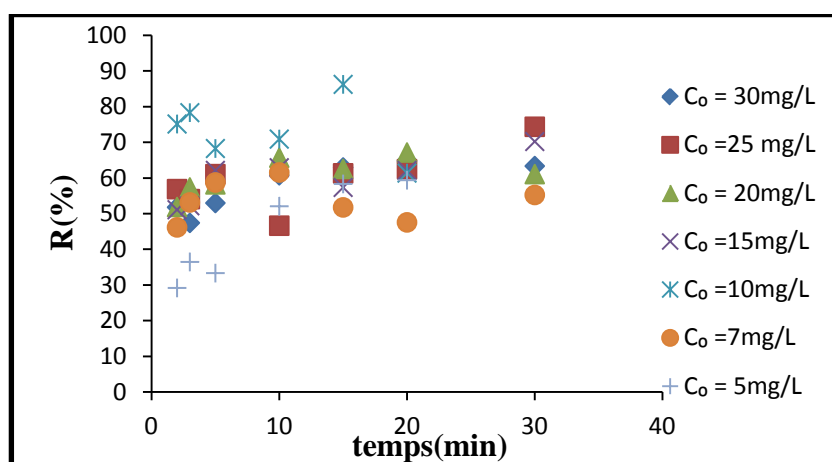


Figure IV.2: La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction du temps ($[Al_2(SO_4)_3] = 300mg/L$, $pH=3.5$, $T=20^\circ C$ et $C_S=0.1g/L$)

Les résultats de la **figure AII-2** révèlent que La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration du pesticide. Ceci est dû à l'existence de forces attractives entre le pesticide et la surface de l'adsorbant.

La cinétique d'adsorption est rapide pendant les dix premières minutes, pour les différentes concentrations du diazinon testées. Au-delà, la vitesse croit graduellement. Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de la réaction, peut être expliqué par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de la bentonite activée est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps.

Le temps d'équilibre entre la vitesse d'adsorption et de désorption est atteint au bout de 20 à 30 minutes.

IV.1.3.3- Effet de la de la masse de l'adsorbant

La masse de l'adsorbant a été étudiée pour déterminer l'influence de ce paramètre sur l'efficacité d'élimination du diazinon. La concentration initiale du pesticide et la dose du coagulant ($Al_2(SO_4)_3$) ont été fixées aux valeurs suivantes : 10 mg/L et 300 mg/L. La

même expérience a été réalisée ensuite pour une concentration de 100 et 600 mg/L de coagulant (figures AIII.3 à AIII.6 en annexe III). La figure IV.3, montre que le rendement d'élimination du diazinon est de 92.86 % pour une masse égale à 0.4g.

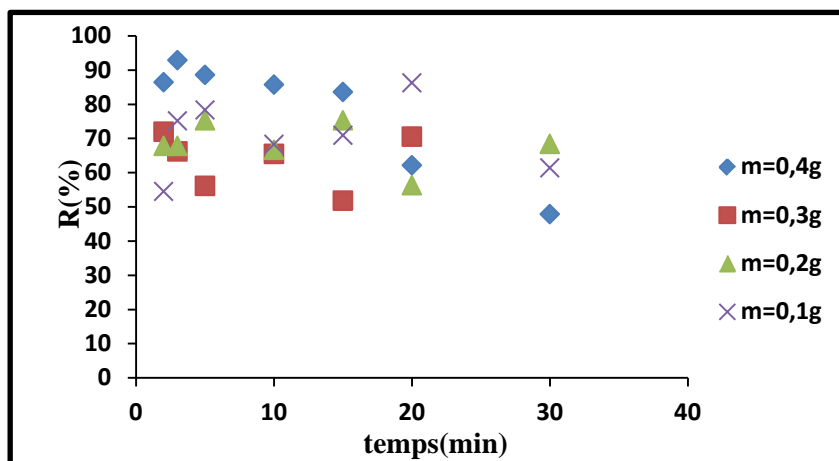


Figure IV.3: La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction de la masse de l'adsorbant ($C_0 = 10\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 300\text{mg/L}$)

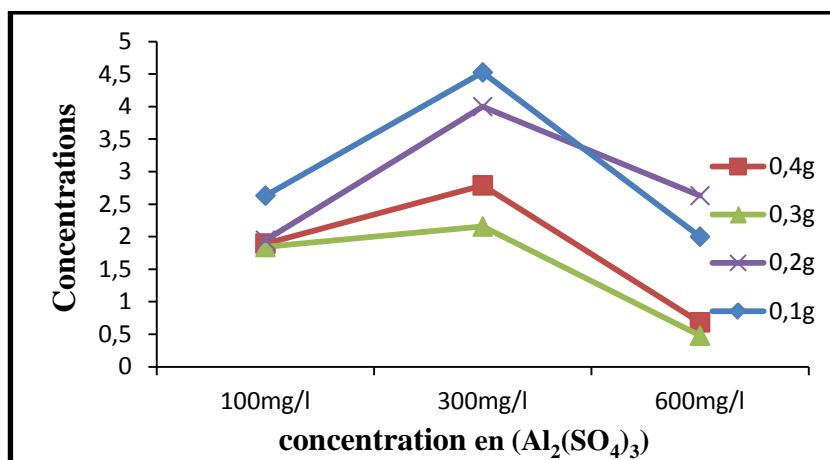


Figure IV.4: Evolution de la concentration résiduelle du diazinon en fonction de la concentration en $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$ introduite au cours du procédé de coagulation floculation ($\text{pH}=3.5$ et $T=20^\circ\text{C}$)

Une comparaison de l'évolution des concentrations en diazinon, suite à un traitement par coagulation floculation couplée à l'adsorption avec $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ comme coagulant montre que ces concentrations (Figure IV.4) dépendent de la quantité introduite dans la solution. Elle augmente lorsque la concentration de coagulant augmente de 100 à 300 mg/L pour les différentes masses, au-delà, les concentrations diminuent de 2, 2.631, 0.478 et 0.684 mg/L respectivement pour les masses d'adsorbants 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4g.

IV.1.4- Etude de l'équilibre d'adsorption

IV.1.4.1- Modélisation des isothermes

L'étude de la cinétique de fixation du diazinon sur la bentonite activée a montré que le temps d'équilibre ne dépasse pas 30 minutes. A cet effet, nous avons établi des isothermes d'adsorption pour une masse de coagulant de 300 mg/L à pH égal 3.5 et à température ambiante (20°C). Les résultats obtenus sont illustrés par les **figures IV.5** à **V.7**.

Diverses équations d'isothermes d'adsorption ont été étudié, Langmuir, Freundlich et Temkin. Toute fois, pour déterminer lequel parmi des trois modèles est le plus représentatif, nous avons tracé les transformées linéaires de ces équations.

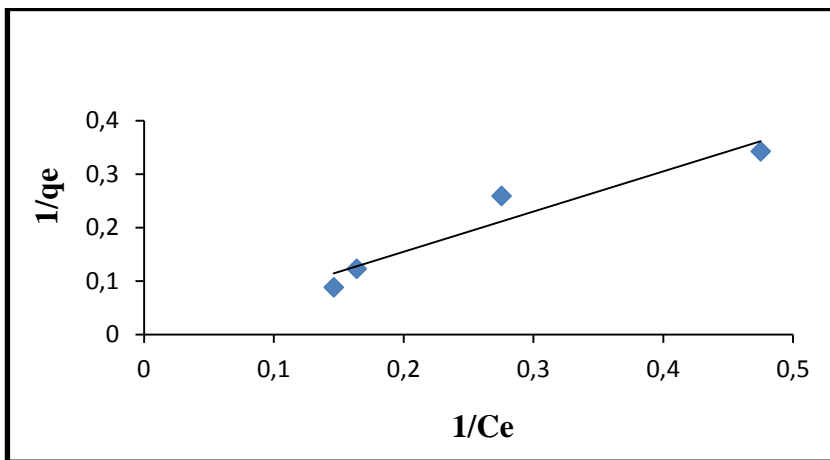


Figure IV.5 : Isotherme d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée selon le modèle de Langmuir à $[Al_2(SO_4)_3] = 300\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $C_S=0.1\text{g/L}$

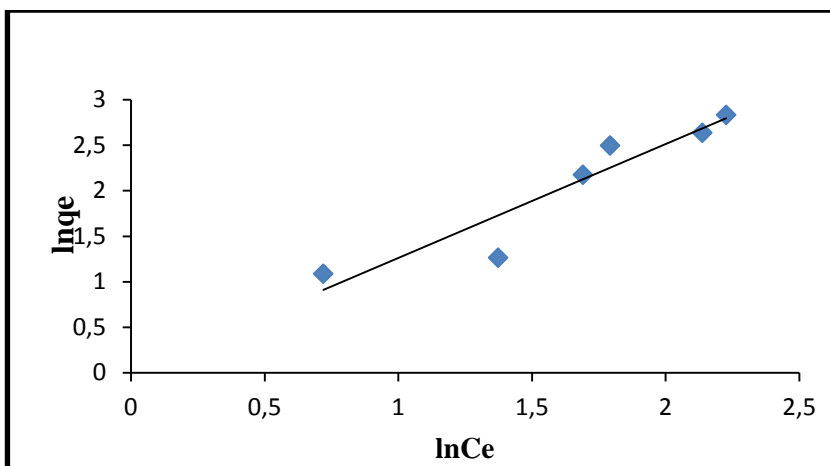


Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée selon le modèle de Freundlich à $[Al_2(SO_4)_3] = 300\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $C_S=0.1\text{g/L}$

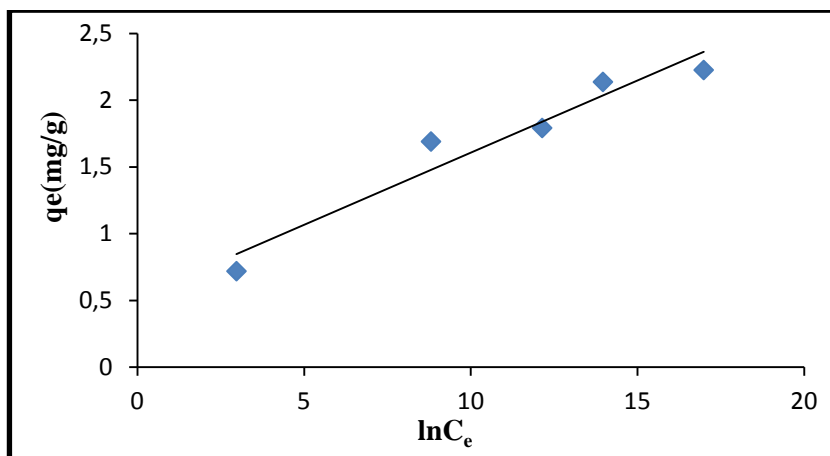


Figure V.7: Isotherme d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée selon le modèle de Temkin à $[Al_2(SO_4)_3] = 300\text{mg/L}$, $\text{pH}=3.5$, $T=20^\circ\text{C}$ et $C_S=0.1\text{g/L}$

D'après les résultats de l'étude d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée à température constante, on remarque que le modèle de Temkin s'ajuste bien aux valeurs expérimentales. Les paramètres relatifs aux différents modèles étudiés, calculés à partir des tracés des courbes (**figures IV.5 - IV.7**), sont consignés dans le **tableau IV.1**.

Les résultats montrent que la courbure de l'isotherme ($1/n$) révèle une adsorption modérée [27] avec une valeur de n égale à 0.80. Ce résultat démontre l'hétérogénéité des sites d'adsorption à la surface de la bentonite activée.

Tableau IV.1 : Les paramètres des différents modèles d'adsorption du diazinon par la bentonite activée (coagulation-adsorption)

Modèles	Valeurs
Langmuir	
b (L/mg)	25,1
q_{\max} (mg/g)	1.33
r^2	0.921
Freundlich	
K_F (L/g)	1.01
n	0.80
r^2	0.884
Temkin	
a_T (L/g)	130.97
b_T (KJ/mol)	22.69
r^2	0.946

IV.1.5- Etude cinétique

IV.1.5.1- Modèle de Pseudo second ordre

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'influence des paramètres chimiques (concentration du coagulant, la concentration initial du diazinon et la masse de l'adsorbant) sur la cinétique d'adsorption du pesticide sur la bentonite activée.

Sur la **figure IV.8** sont portés les résultats relatifs aux expériences effectuées avec des concentrations de coagulant différentes dans les mêmes conditions opératoires avec une masse d'adsorbant égale à 0.1g et une concentration en pesticide égale à 10mg/L. Les courbes tracées pour chaque concentration présentent la même allure. 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 le **tableau IV.2**.

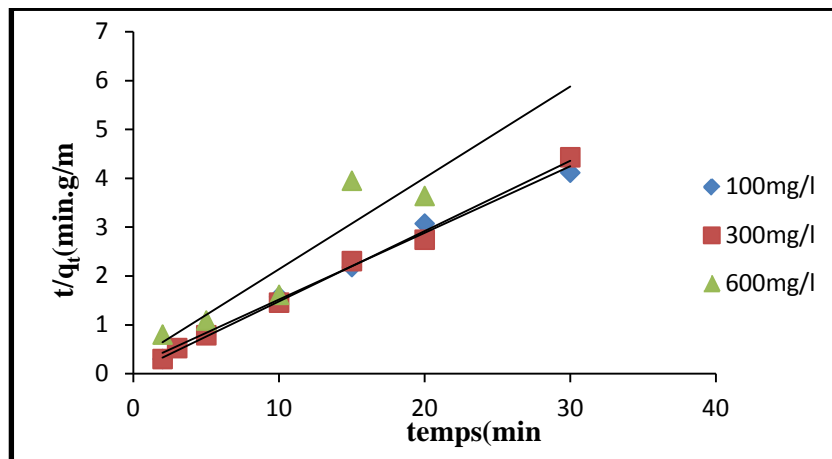


Figure IV.8: Influence de la concentration du coagulant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée ($C_S=0.1g/L$, $C_0=10mg/L$, $T=20^\circ C$ et $pH=3.5$)

Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale du diazinon et de la masse de l'adsorbant sur la cinétique d'adsorption par la bentonite activée, les résultats sont illustrés sur les **figures IV.9** et **IV.10**. Les courbes cinétiques obtenues nous montrent que la vitesse croît avec la concentration en adsorbat et en adsorbant. Sur ces mêmes figures sont également présentées les équations des droites avec des coefficients de régression compris entre 0.959 et 0.999 (**Tableau IV.2**). Compte tenu des valeurs obtenus, en présence du sulfate d'aluminium comme coagulant, ce modèle s'applique particulièrement bien pour décrire l'adsorption du diazinon par les colloïdes de la bentonite.

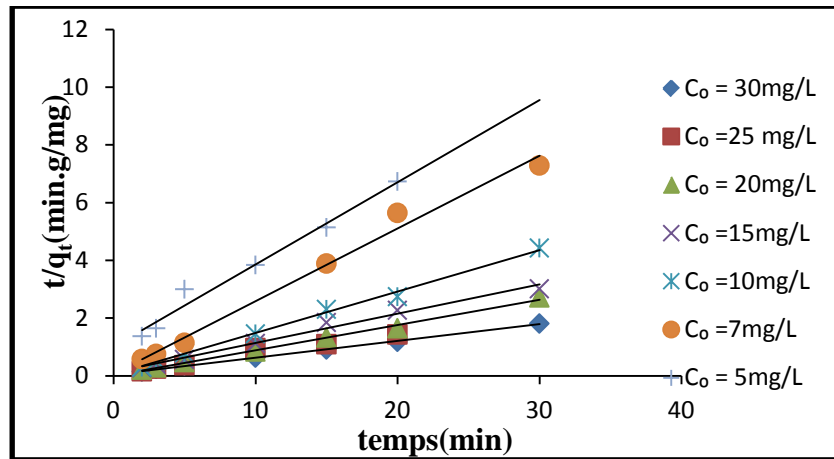


Figure IV.9: Influence de la concentration initiale sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activé ($C_S=0.1\text{g/L}$, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 300\text{ mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH} =3.5$)

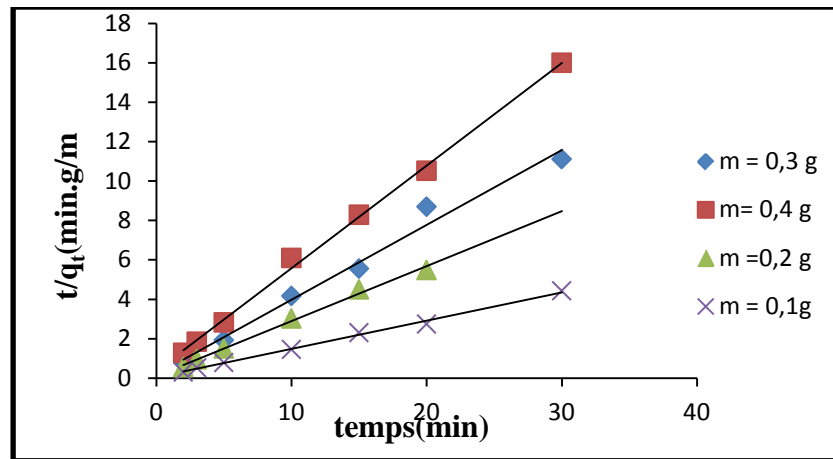


Figure IV.10: Influence de la masse d'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée ($C_0=10\text{mg/L}$, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 300\text{ mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH} =3.5$)

Le **tableau IV.2** présente les valeurs de la capacité de fixation à l'équilibre (q_e), la constante de vitesse du second ordre (K_2) et la vitesse initiale d'adsorption (h) obtenues après exploitation des droites. On peut constater que la capacité de fixation augmente significativement avec l'augmentation de la concentration initiale du pesticide de 3.51 à 17.24mg/g et diminue de 7.34 à 5.35 mg/g et de 6.96à 1.92 mg/g respectivement avec l'augmentation de la concentration du coagulant et la masse de l'adsorbant.

Les coefficients de corrélation r^2 obtenus pour les divers paramètres étudiés sont compris entre 0,859 et 0,999.

Tableau IV.2 : Les paramètres obtenus selon le modèle pseudo second ordre (coagulation-adsorption)

Paramètres	K_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	h (mg/g min)	r^2
[Al₂(SO₄)₃] (mg/L)				
100	0.12	7.34	0.12	0.993
300	0.45	6.96	21.89	0.996
600	0.13	5.35	3.64	0.859
C₀ (mg/L)				
5	0.08	3.51	0.99	0.979
7	0.97	3.97	15.19	0.989
10	0.45	6.96	344.13	0.996
15	0.08	9.86	7.88	0.987
20	0.79	11.43	103.04	0.995
25	0.03	16.56	7.40	0.959
30	0.07	17.24	20.21	0.999
m (g)				
0.1	0.45	6.96	12.89	0.996
0.2	0.69	3.60	8.93	0.994
0.3	0.80	2.63	5.51	0.984
0.4	0.46	1.92	1.69	0.998

IV.1.6- Conclusion

Les résultats expérimentaux relatifs à l'étude de l'élimination du diazinon par le procédé de coagulation /floculation couplée a l'adsorption nous a permet d'atteindre un pourcentage d'élimination de 86.24%, pour une masse d'adsorbant égale a 0.1 mg/L, alors qu'au cours du procédé d'adsorption sur la bentonite activée, seulement 80.84 % sont éliminés pour la même masse. La comparaison de la loi cinétique dérivant du modèle de transfert externe avec les résultats expérimentaux montre que la vitesse d'adsorption est du second ordre dans le cas des deux procédés .De même nous avons montré que le modèle de Tempkin est mieux ajusté pour d'écrire la cinétique dans le cas du procédé de coagulation /floculation couplée a l'adsorption.

IV.2- Procédé d'électrocoagulation/Adsorption

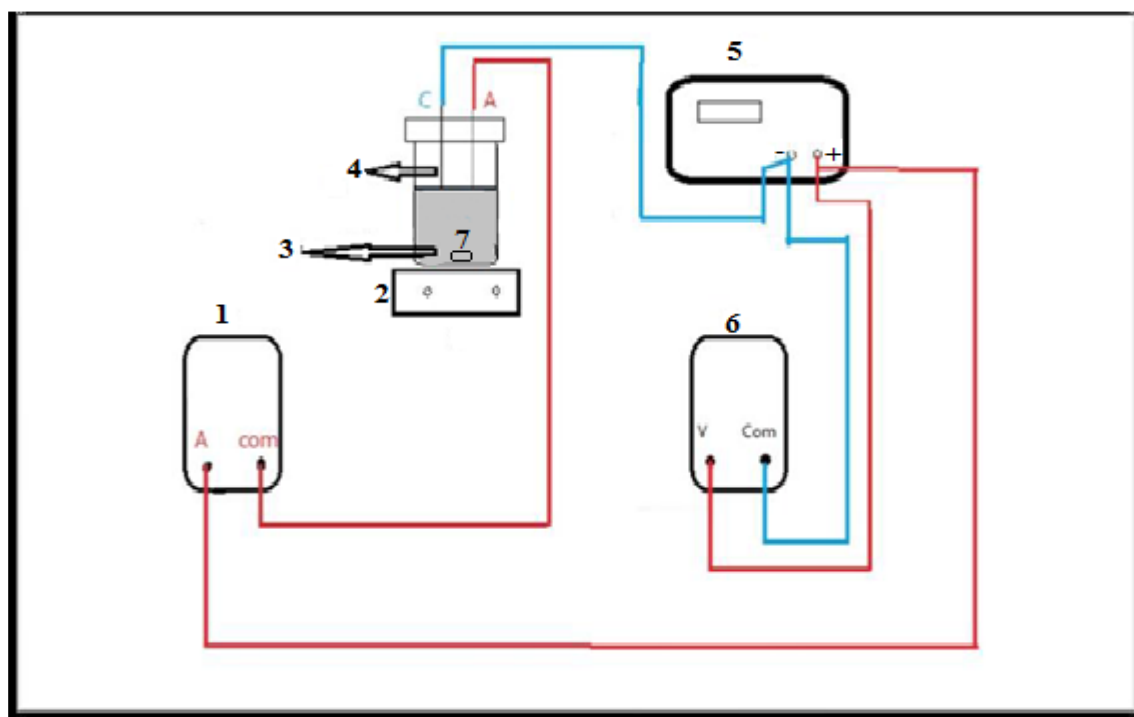
IV.2.1- Introduction

L'objectif consiste à réduire la concentration en pesticide par le procédé d'électrocoagulation (EC) couplée à l'adsorption. L'influence respective des conditions opératoires, contrôlant l'électrocoagulation, (la différence de potentiel, la masse de

l'adsorbant, la distance d'électrodes, la conductivité et concentration initiale en diazinon), ont été étudiés.

IV.2.2- Dispositif expérimental

Le montage expérimental (**Figure IV.1**) est constitué d'un réacteur électrochimique contenant une solution diluée de diazinon et une quantité déterminée de bentonite, dans lequel sont placées deux électrodes planes et parallèles en aluminium de 15cm de longueur et 4cm de largeur. A l'aide d'un potentiostat (elc AL 942), les électrodes sont soumises à une tension constante qui permet une dissolution uniforme du métal à l'anode et un dégagement de l'hydrogène à la cathode. Le contrôle du courant se fait en même temps sur ce potentiostat et sur un milliampèremètre (DT 33D) branché en série. En fin de l'expérience, les échantillons sont filtrés puis analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible.



- | | | | |
|--------------------------|------------------------|-----------------------|---------------|
| 1- Ampèremètre | 2-Agitateur magnétique | 3-Réacteur | 4- Electrodes |
| 5- Générateur de courant | 6- Voltmètre | 7- Barreau magnétique | |

Figure IV.11 : Dispositif expérimental (électrosorption)

IV.2.3- Résultats et interprétations

V.2.3.1- Influence de la différence de potentiel (DDP)

La différence de potentiel est un paramètre essentiel en électrocoagulation [231,152]. La **figure IV.12** représente les résultats expérimentaux de la capacité de fixation du diazinon en fonction du temps sous des différences de potentiel imposés.

Ces résultats montrent que pour une différence de potentiel égale à 5V et une concentration initiale égale à 10 mg/L, la capacité de fixation est de 4,314 mg/g. Une augmentation de la DDP (10 et 20V) entraîne une diminution de la capacité de fixation.

Emamjomeh et Sivakumar (2006) [232], ont rapporté que la tension appliquée est un paramètre qui conditionne la mise en solution d'ions d'aluminium servant de coagulant, qui à leurs tours vont piéger le polluant en accentuant son élimination.

Les résultats de la cinétique d'adsorption du pesticide sur la bentonite activée après le procédé d'électrocoagulation montrent que l'équilibre est atteint au bout de 10 minutes pour une DDP de 5V.

La réduction du diazinon dépend de la quantité d'hydroxyde d'aluminium créé qui est liée à la différence de potentiel imposé et au temps de contact.

En effet, au temps inférieur et à potentiel faible (2,5V), l'efficacité du traitement est minimale (25,12%), ceci peut être expliqué par le fait que le temps est insuffisant pour assurer la précipitation complète d'hydroxyde d'aluminium.

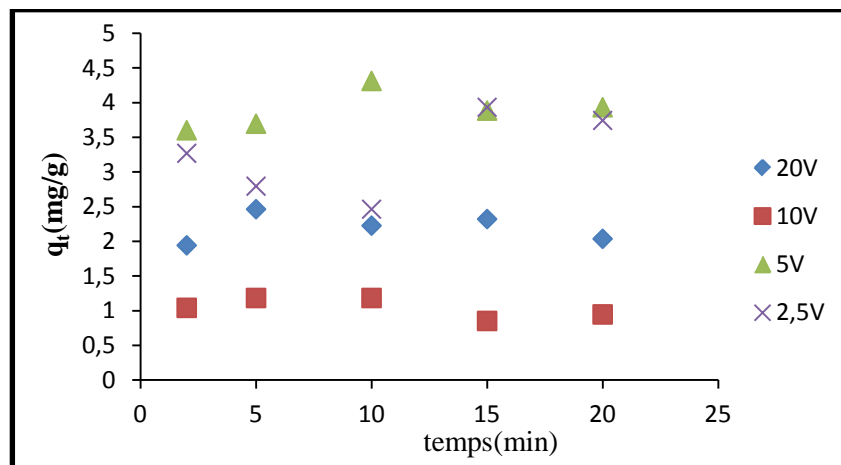


Figure IV.12 : Capacité d'adsorption du diazinon par procédé de couplage électrocoagulation/adsorption en fonction du potentiel ($C_S=0.1$ g/L, $C_0=10$ mg/L, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=3.5$)

IV.2.3.2- Influence de la masse de bentonite

La **figure IV.13**, représente les résultats expérimentaux de la capacité de fixation du diazinon en fonction du temps pour différentes masses de bentonite activée.

Nous remarquons que pour une concentration de pesticide fixée à 10mg/L et une différence de potentiel de 5V, une augmentation de la masse de bentonite activée entraîne une diminution plus ou moins significative de la capacité d'adsorption. En effet, la rétention du pesticide passe de 4.314 à 1.17mg/g respectivement pour 0.1 et 0.4 g de bentonite.

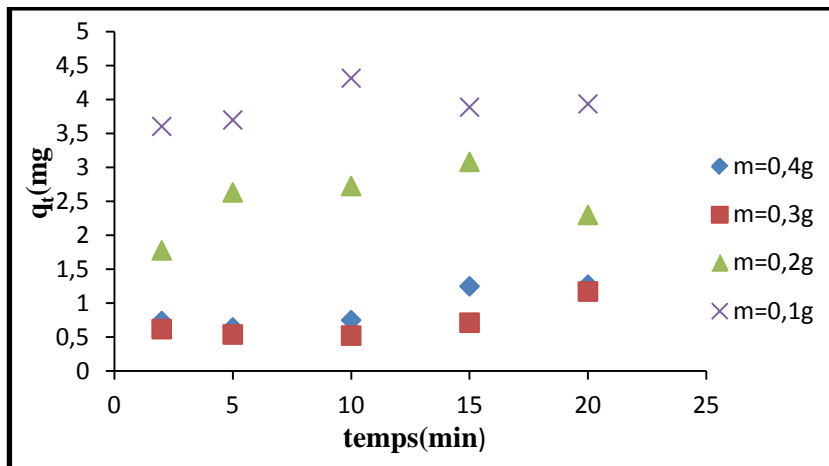


Figure IV.13 : Capacité d'adsorption du diazinon par procédé de couplage électrocoagulation/adsorption en fonction de la masse de la bentonite (DDP=5V, d=3cm, $C_0=10\text{mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=3.5$)

V.2.3.3- Influence de la distance inter-électrode

Les résultats illustré par la **figure IV.14**, montrent que plus la distance entre les électrodes est grande plus l'efficacité de réduction de la concentration du pesticide augmente.

Nous pouvons noter que la capacité d'adsorption du pesticide est plus remarquable avec une distance inter-électrode égale à 3cm (4.5mg/g) ; ces résultats sont en désaccord avec ceux obtenus par certains auteurs [233-235], qui avancent l'hypothèse qu'avec l'augmentation de la distance, il y aurait peu d'interaction possible des ions avec les hydroxydes d'aluminium. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'aux faibles distances inter électrodes, le dégagement de l'hydrogène à la cathode permet par le phénomène de flottation d'extraire les floccs.

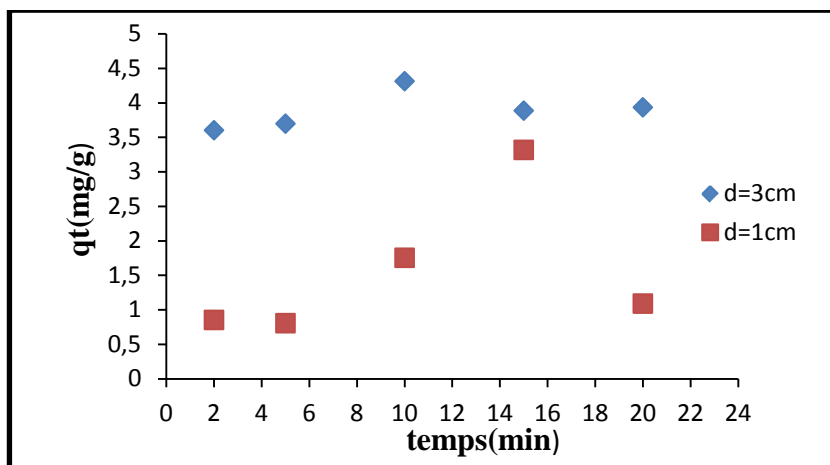


Figure IV.14 : Capacité d'adsorption du diazinon par procédé de couplage électrocoagulation/adsorption en fonction de la distance inter électrode (DDP=5V, $C_S=0.1\text{g/L}$, $C_0=10\text{mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=3.5$)

IV.2.3.4- Influence de la surface des électrodes

L'influence de la surface des électrodes d'aluminium sur l'élimination du diazinon est illustrée par la **figure IV.15**. Les paramètres étudiés précédemment ont été fixés à leurs valeurs optimales.

L'augmentation de la surface des électrodes de 15/2 à 15/4 provoque une augmentation de la capacité de fixation du pesticide. Une surface d'électrode élevée implique une quantité des hydroxydes d'aluminium formée élevée.

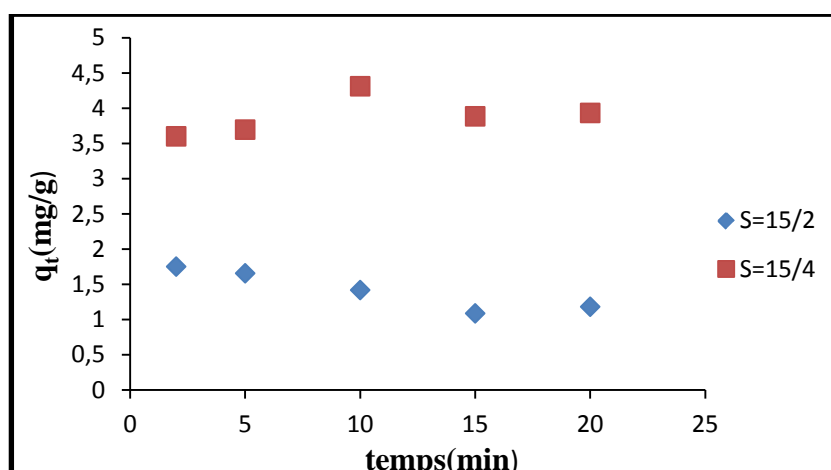


Figure IV.15 : Capacité d'adsorption du diazinon par procédé de couplage électrocoagulation/adsorption en fonction de la surface des électrodes (DDP=5V, $C_S=0.1\text{g/L}$, $d=3\text{cm}$, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=3.5$)

IV.2.3.5- Influence de l'électrolyte support

La conductivité du milieu réactionnel est l'un des principaux paramètres influençant le traitement par EC qui peut être modifié par l'ajout d'un sel [142, 236,237].

En effet, l'ajout du chlorure de sodium réduit la tension entre les électrodes à une densité de courant constant, en raison de la diminution de la résistance de l'eau polluée [151-153]. La consommation énergétique, qui est proportionnelle à la tension appliquée entre électrodes, devrait donc diminuer. Le choix du chlorure de sodium découle du fait que les ions chlorures réduisent de manière significative les effets indésirables d'autres anions [154,155].

La **figure IV.16** montre qu'une augmentation de la conductivité du milieu par ajout de NaCl, favorise la rétention de pesticide. Ce résultat est habituellement constaté dans la littérature et peut être expliqué par l'effet des ions chlorures sur les électrodes en évitant une éventuelle passivation ou un dépôt de précipité de carbonate sur leur surface [156].

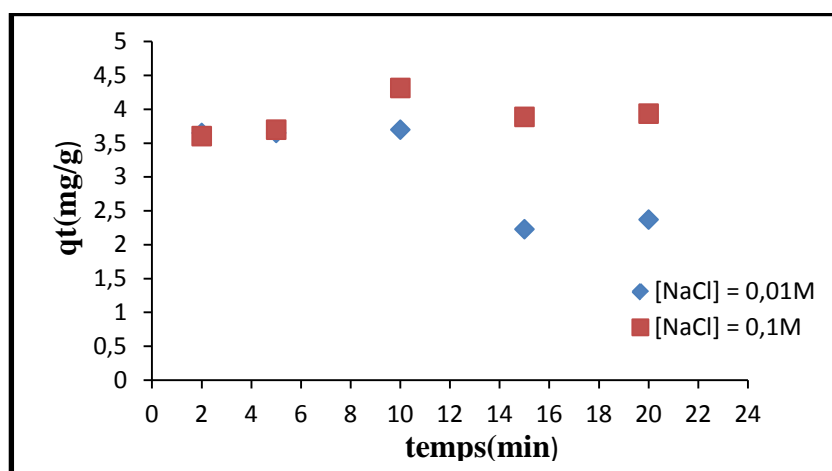


Figure IV.16 : Capacité d'adsorption du diazine par procédé de couplage électrocoagulation/adsorption en fonction de la concentration de l'électrolyte support (DDP=5V, $C_S=0.1$ g/L, $d=3$ cm, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=3.5$)

IV.2.3.6- Influence de la concentration initiale du diazine

L'effet de l'adsorption du diazine sur la bentonite activée a été étudié pour différentes concentrations initiales de pesticide lors du procédé d'électrocoagulation couplée à l'adsorption. Les résultats représentés par la **figure IV.17** montre une diminution de la capacité de fixation avec le temps de contact, pour une DDP de 5V et une masse d'adsorbant de 0.1g. La quantité adsorbée de pesticide passe de 3.22 mg/g à 8.15mg/g respectivement pour une concentration initiale de 5mg/L et 25mg/L.

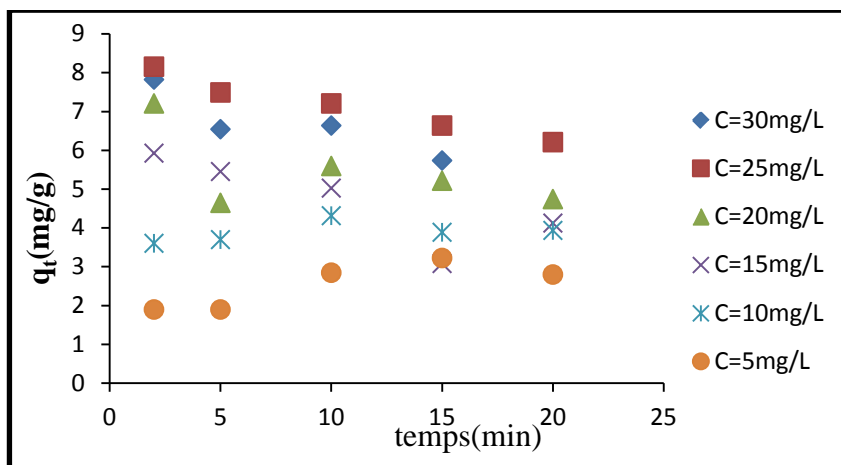


Figure IV.17 : Capacité d'adsorption du diazinon par procédé de couplage électrocoagulation/adsorption en fonction de la concentration (DDP=5V, $C_S=0.1$ g/L, $d=3$ cm, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=3.5$)

V.2.3.7- Influence de la nature de la bentonite

Les **figures IV.18** et **IV.19** représentent les résultats expérimentaux relatifs à la réduction de la concentration du pesticide en fonction du temps en utilisant deux types de bentonite, l'une activée avec l'acide sulfurique et l'autre brute. Il a été observé une diminution de la capacité de fixation de 7.63 à 4.31mg/g respectivement pour la bentonite brute et activée ; ce résultat n'est pas compatible par rapport au procédé de coagulation couplée avec l'adsorption.

Pour le système diazinon – bentonite brute, un rendement de l'ordre de 56.88% est atteint pour une concentration de 10mg/L en pesticide, une DDP de 5V et un temps de contact de 20mn.

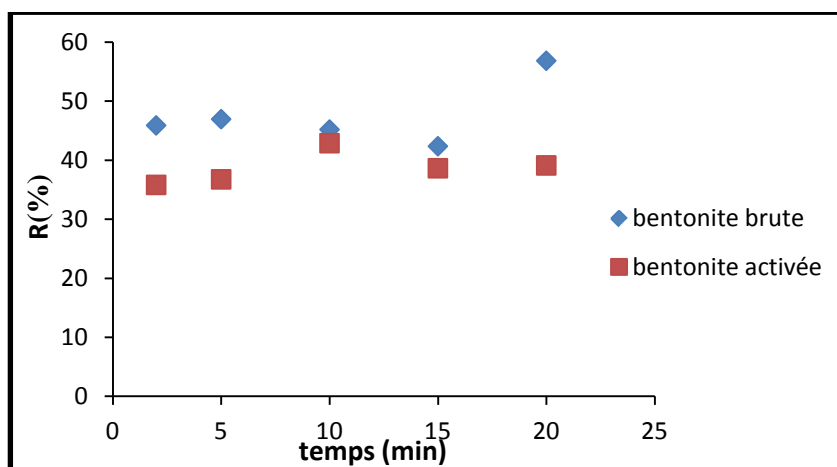


Figure IV.18: La variation du pourcentage d'élimination du diazinon en fonction du temps (DDP=5V, $C_S=0.1$ g/L, $d=3$ cm, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=3.5$)

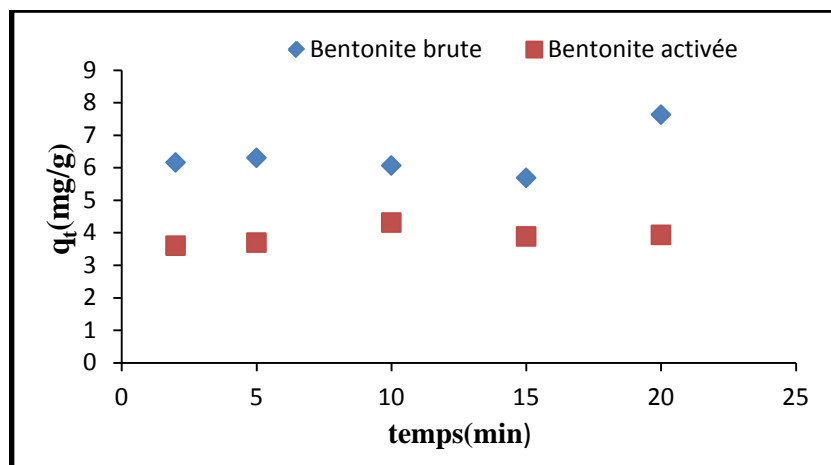


Figure IV.19 : Capacité d'adsorption du diazinon par procédé de couplage électrocoagulation-adsorption en fonction de la nature de la bentonite (DDP=5V, $C_S=0.1$ g/L, $d=3$ cm, $T=20^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=3.5$)

IV.2.4- Etude de l'équilibre d'adsorption

IV.2.4.1- Introduction

Pour étudier les isothermes d'équilibre, nous avons fait appel aux modèles classiques de Langmuir et de Freundlich qui sont généralement utilisés pour décrire l'étude de l'adsorption. La concentration en pesticides est mesurée à l'équilibre en fonction de l'absorbance. L'équilibre est jugé atteint lorsque les concentrations en pesticide sont inférieures aux concentrations initiales durant 10 min.

Les données d'adsorption sont donc représentées par les différentes isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich). Le premier modèle décrit correctement l'équilibre adsorbant/adsorbat, lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site. De plus, il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées. Le second (modèle de Freundlich) est une loi purement empirique, qui prend en compte le caractère hétérogène de l'adsorption. Dans ce cas, les sites ne sont pas énergétiquement équivalents et l'adsorption se fait sur plusieurs couches au niveau du solide [27].

IV.2.4.2- Résultats et discussion

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées afin de déterminer les différents coefficients des deux modèles (**Tableau IV.3**). Les résultats de cette modélisation ont montré que le modèle de Langmuir est plus adapté pour le cas des systèmes d'électrocoagulation couplée à l'adsorption, utilisant une masse relativement faible en

adsorbant (0.1g), avec une capacité de fixation égale à 55.25 mg/g et un coefficient de corrélation de 0.991.

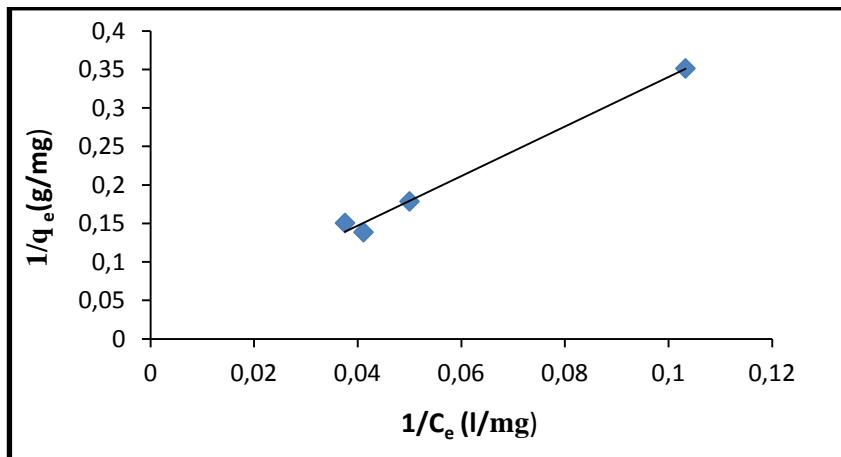


Figure IV.20 : Isotherme d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée selon le modèle de Langmuir pour DDP=5V ; d=3cm, S=15/4 cm, [NaCl] =0.1M et $C_S=0.1$ g/L

En ce qui concerne le modèle de Freundlich, $\ln(q_e)$ a été tracé en fonction de $\ln(C_e)$. La **figure IV.21** illustre le degré de corrélation moins élevé ($r^2 = 0.915$) que présente la linéarisation de ce modèle.

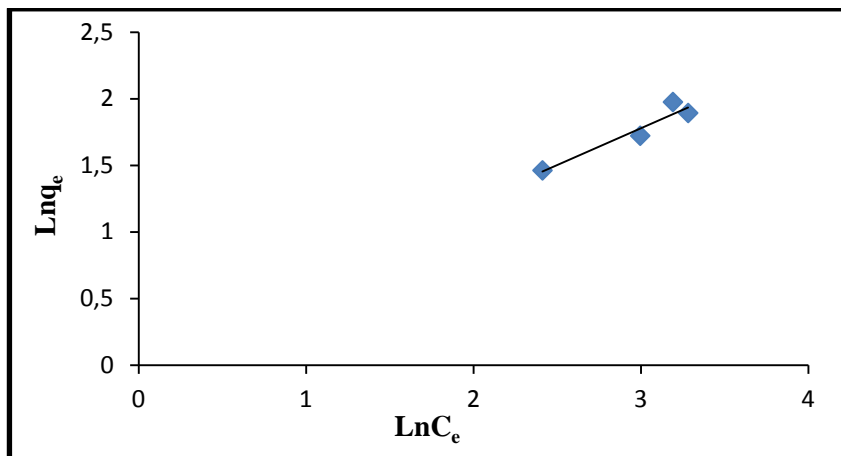


Figure IV.21 : Isotherme d'adsorption du diazinon sur la bentonite activée selon le modèle de Freundlich pour DDP=5V ; d=3cm, S=15/4 cm, [NaCl] =0.1M et $C_S=0.1$ g/L

Tableau IV.3 : Les paramètres des différents modèles d'adsorption du diazinon par la bentonite activée (électrosorption)

Modèles	Valeurs
Langmuir	
b ((L/mg)	0.01
q_{\max} (mg/g)	55.25
r^2	0.991
Freundlich	
K_F (L/g)	1.12
n	1.80
r^2	0.915

L'étude de ces deux modèles d'adsorption (**Tableau IV.3**) nous permet de conclure qu'il ne s'agit pas d'une adsorption hétérogène à plusieurs couches identiques. Nous nous trouvons donc, dans un cas d'adsorption monocouche avec des pores d'adsorbants identiques.

IV.2.5- Etude cinétique

IV.2.5.1- Modèle du pseudo second ordre

L'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre cite ci-dessus (coagulation/adsorption) sous sa forme linéarisée, a permis d'obtenir une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/(k_2 \cdot q_e^2)$.

La **figure IV.22** illustre la détermination des constantes cinétique pour les paramètres, de concentration initiale, de DDP, de distance entre les électrodes et la masse de l'adsorbant.

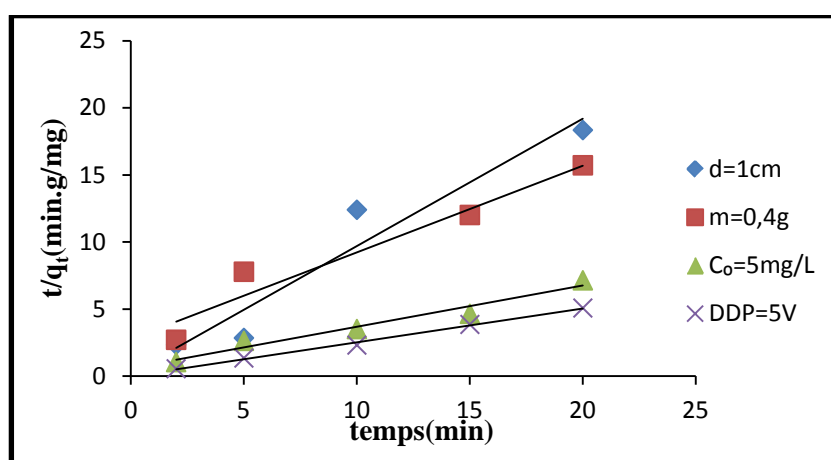


Figure IV.22 : Détermination de la constante de vitesse selon le modèle de Ho et Mckay (1998) à T=20°C et pH=3.5 [46]

Dans le **tableau IV.4** sont présentés les principaux résultats sur la cinétique l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée. Pour une concentration initiale en pesticide de 15 mg/L, La vitesse initiale d'adsorption est de 1.65 mg/g min. Lorsque la DDP est de 5V cette vitesse est égale à 62.11mg/g min. La **figure IV.22** confirme à travers les coefficients de corrélation, que la cinétique d'électrocoagulation couplée à l'adsorption suit une cinétique du second ordre pour les différents paramètres étudiés (la concentration initiale du diazinon, la DDP, la distance entre les électrodes et la masse de l'adsorbant).

Tableau IV.4 : Les paramètres obtenus selon le modèle pseudo second ordre (électosorption)

Paramètres	K_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	h (mg/g min)	r^2
d=1cm $C_0 = 10\text{mg/L}$ ddp= 5V m =0.3g	4.54	1.05	5.03	0.931
d=3cm $C_0 = 10\text{mg/L}$ ddp= 5V m =0.3g	3.94	3.97	62.11	0.996
d= 3cm $C_0 = 5\text{mg/L}$ ddp= 5V m =0.3g	0.16	3.25	1.65	0.963
d=3cm $C_0 = 10\text{mg/L}$ ddp= 5V m =0.4g	0.15	1.55	0.36	0.945

IV.2.6- Consommation d'énergie et consommation d'électrode

Le processus d'électrocoagulation, tel que développé dans le cadre de cette étude, est peu énergivore. Afin d'enclencher le processus électrolytique de la cellule pour la réduction de la concentration du pesticide, le voltage induit lors du processus électrolytique est de 5V.

Le contrôle du courant se fait à l'aide d'un milliampèremètre branché en série dans le dispositif électrique ($I=0.19 \cdot 10^{-3}\text{A}$). Le suivi régulier du courant a pour objectif le calcul

du cout énergétique. Plus le courant est faible mieux et la rentabilité du procédé d'électrocoagulation.

La consommation énergétique nécessaire est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$C_{\text{énergétique}} = U.I.t$$

$C_{\text{énergétique}}$: Consommation énergétique en J

U : Tension imposé en V,

I : Intensité totale générée en A,

t : Temps en S

$$\text{Donc } C_{\text{énergétique}} = 5 * 0.19 * 10^{-3} * 1200 = 1,14 \text{ J}$$

IV.2.7 - Conclusion

La comparaison entre les deux procédés coagulation/adsorption et l'electrosorption sur l'élimination du diazinon nous ont permis de constaté que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres liés au milieu et au couple adsorbat/adsorbant. L'étude de l'équilibre a été examinée, les résultats obtenus avec la bentonite activée ont montrés l'efficacité du procédé coagulation/adsorption comparativement au procédé électrocoagulation/adsorption dont le rendement d'élimination du diazinon est respectivement 95,95% et 53,72%.

- ✚ Il a été montré que le rendement d'élimination du diazinon atteint les 56,88% avec la bentonite non activée dans le procédé d'électrocoagulation/adsorption.
- ✚ L'augmentation de la concentration du coagulant et de la masse de l'adsorbant augmente l'efficacité de l'adsorption dans le procédé coagulation /adsorption.
- ✚ La distance moyenne entre les deux électrodes (3cm), leur surface moyenne (15/4) et la concentration (0,1M) de l'électrolyte support favorisent la réduction de la concentration du pesticide.
- ✚ Pour les deux procédés étudiés, le modèle du second ordre permet de simuler convenablement la cinétique d'adsorption.
- ✚ Une modélisation basée sur les isothermes Langmuir donne de bons résultats avec le procède d'électrocoagulation /adsorption à une capacité de fixation égale à 55.25mg/g et de 5.56mg/L dans le procède d'adsorption.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'élimination des pesticides sélectionnés pour notre thèse a été étudiée par des procédés d'adsorption, coagulation-adsorption, électrocoagulation-adsorption et la photodégradation.

Nous avons observé que l'élimination de ces pesticides dépendait de leurs caractéristiques physiques et chimiques. Tandis que le diazinon en monosoluté et en mixture est facilement éliminé avec des rendements d'élimination variant de 97,72 à 100 % respectivement par le procédé d'adsorption et la photodégradation, la métribuzine est moins adsorbable.

Les procédés de coagulation-adsorption et électrocoagulation-adsorption du diazinon nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencé par divers paramètres liés au milieu et au couple adsorbat/adsorbant, l'étude de l'équilibre a été examinée, les résultats obtenus avec la bentonite activée ont montrés l'efficacité du procédé coagulation-adsorption comparativement au procédé électrocoagulation-adsorption dont l'efficacité ne dépasse pas les 53,72% ,en effet les rendements d'élimination de diazinon atteignent les 95,95% dans le procédé coagulation-adsorption.

Nous avons étudié :

- ✚ L'équilibre et la cinétique d'adsorption du diazinon et de la métribuzine en monosoluté dans une gamme de concentration initiale 10 à 20 mg/L en diazinon et de 4 à 15mg/L en métribuzine pour les masses de bentonite activée (1 à 4 g/L), en mixture, la concentration de l'herbicide est maintenue constante (7mg/L).

- ✚ Les essais d'adsorption en mode batch, des deux pesticides ont montré que la bentonite activée présente une meilleure affinité pour le diazinon. Le meilleur rendement d'élimination en mixture et en monosoluté a été obtenu pour le diazinon.

- ✚ L'application de plusieurs modèles d'isothermes d'équilibres a montrés que l'adsorption du diazinon se fait selon le modèle de Langmuir et de Freundlich pour la métribuzine.

- ✚ Les isothermes d'adsorption du mélange diazinon-métribuzine sur la bentonite activée été de type S1, indiquant la formation de couche polymoléculaire.

- ✚ L'équation de pseudo-second ordre ajuste le mieux, les cinétiques de la métribuzine et du diazinon en monosoluté et en mixture.

- ✚ L'examen de l'analyse thermodynamique dans l'intervalle de température [29°C-46°C] révèle un phénomène similaire pour le diazinon, en monosoluté et mixture, c'est-à-dire que la

réaction est exothermique spontanée ($\Delta G^\circ < 0$, $\Delta H^\circ < 0$), de même la valeur négative de l'entropie standard (ΔS°) montre une augmentation du désordre au niveau de l'interface solide-liquide. Pour la métribuzine, en monosoluté, les valeurs positives de l'enthalpie, l'entropie et de l'enthalpie libre montrent que le processus est endothermique, non spontané avec une diminution du désordre moléculaire, les molécules du soluté sont donc adsorbées sur la surface de la bentonite activée.

✚ L'étude de l'électrosorption a montré que La distance moyenne entre les deux électrodes (3cm), leur surface moyenne (15/4) et la concentration 0,1M de l'électrolyte support favorise l'élimination du diazinon.

Les résultats de cette étude nous ont permis également de conclure sur la dégradation catalytique des deux pesticides et de constater que :

✚ La photodegradation du diazinon et de la métribuzine est influencée par divers paramètres liés au milieu,

✚ La vitesse de dégradation photocatalytique du diazinon en présence de la métribuzine suit une cinétique d'ordre 2,

✚ Le modèle Langmuir-Hinshelwood décrit la cinétique de dégradation du diazinon.

En conclusion, il est très important de connaître les produits de dégradation formés par le diazinon et la métribuzine, une fois entré dans l'environnement pour évaluer leurs toxicités sur 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.

REFERENCES

Références

- [1] B. Cheknane, N. Aït Messaoudene, M.W. Naceur, F. Zermane, 'Fluidized Bed Flocculation - Coagulation of Seawater from the Algiers Area', *Journal of Desalination*, 179, (2005), 273-280
- [2] P. Cunniff, 'Official methods of analysis of AOAC International', 16th Edition. Editeur : Arlington, VA: AOAC international (1995), ISBN/ISSN 0935584544.
- [3] A. Di Corcia, M. Marchetti, 'Method Development for Monitoring Pesticides in Environmental Waters: Liquid-Solid Extraction Followed by Liquid chromatography', *Journal of Environmental Science Technology*, 26, (1992), 66-74.
- [4] R.A. Fenske, G. Kedan, C. Lu, J.A. Fisker-Andersen, C.L. Curl, 'Assessment of organophosphorus pesticide exposures in the diets of preschool children in Washington State', *Journal of Exposure Analysis Environmental Epidemiology*, 12 (2002) 21-28.
- [5] R. Calvet, E. Barriuso, P. Benoît, M.P. Charnay, Y. Coquet, 'Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales'. France Agricole. (2005), 637.
- [6] A. Periquet, 'Toxicologie des résidus de pesticides', In r. Derache (Ed), *toxicologie et Sécurité des aliments*, 1^{ère} Edition. Paris: Technique et Documentation, (1986).
- [7] R. Mesters, 'L'analyse des résidus toxiques', In r. Derache (Ed), *Toxicologie et Sécurité des aliments*, 1^{ère} Edition. Paris: Technique et Documentation, (1986).
- [8] M.L. Mortensen, 'Management of acute childhood poisonings caused by selected insecticides and herbicides', *Journal of Pediatric clinics of North America*, 33, (1986), 421-432.
- [9] J. Fournier, 'Chimie des pesticides', 1^{ère} Edition, (1979), Paris : Masson.
- [10] A.E.A. Ben Aomar, 'Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires', Thèse de doctorat, (2010), Université de Reims Champagne-Ardenne.
- [11] K. El Mrabet, 'développement d'une méthode d'analyse de résidus de pesticides par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase couplée à la spectrométrie de la masse en tandem dans les matrices céréalières après extraction en solvant chaud pressurisé', thèse de doctorat, (2008), Université Pierre et Marie Curie.
- [12] L.C. Sanchez-Pena, B.E. Reyes, L. Lopez-Carrillo, R. Recio, J. Moran-Martinez, M.E. Cebrian, B. Quintanilla-Vega, 'Organophosphorus pesticide exposure alters sperm chromatin structure in Mexican agriculture workers', *Journal of Toxicology and Applied Pharmacology*, 196, (2004), 108-113.
- [13] S.C. Joshi, R. Mathur, A. Gajraj, T. Sharma, 'Influence of methyl parathion on reproductive parameters in male rats', *Journal of Environmental Toxicology and Pharmacology*, 14, (2003), 91-98.
- [14] C.T. Schomburg, D.E. Glotfelty, 'Pesticide occurrence and distribution in fog collected near Monterey, California', *Journal of Environmental Science Technology*, 25, (1991), 155-160.
- [15] D.J. Gregor, W.D. Gummer, 'Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine and polychlorinated biphenyls in Canadian arctic snow', *Journal of Environmental Science Technology*, 23, (1989), 561-565.
- [16] J.B. Weber, 'Fate and behaviour of herbicides in soils', *Journal of Applied Plant Science*, 5, (1991), 2-3.
- [17] S. Bintein, J. Devillers, 'Evaluating the environmental fate of atrazine in France', *Journal of Chemosphere*, 32(12), (1996), 2441-2456.
- [18] A. Scheyer, 'Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie', thèse de doctorat, (2004), Université Louis Pasteur de Strasbourg.

- [19] A.L. Downing, K.M. DeVanna, C.N. Rubeck-Schurtz, L. Tuhela, H. Grunkemeyer, "Community and ecosystem responses to a pulsed pesticide disturbance in freshwater ecosystems", *Journal of Ecotoxicology*, 17, (2008), 539-548.
- [20] J. Haib, I. Hofer, J.M. Renaud, "Analysis of multiple pesticide residues in tobacco using pressurized liquid extraction, automated solid-phase extraction clean-up and gas chromatography-tandem mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, 1020, (2003), 173-187.
- [21] A. Garrido Frenich, J.L. Martinez Vidal, T. Lopez, S. Cortés Aguado, I. Martinez Salvador, "Monitoring multi-class pesticide residues in fresh fruits and vegetables by liquid chromatography with tandem mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, 1048, (2004), 199-206.
- [22] O. Núñez, E. Moyano, M. T. Galceran, . "LC-MS/MS analysis of organic toxics in food", *Journal of Trends In Analytical Chemistry*, 24, (2005), 683-703.
- [23] La directive 91/414/CEE du Conseil concernant la mise sur le marché des produits phytosanitaires, *Journal officiel des Communautés européennes Rectificatif*, JO L30, (1991), p.1 .
- [24] G. Mickel, "La qualité de l'eau et l'assainissement en France", 2003, l'OPECST n°215.
- [25] INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques), "Pesticides dans l'air ambiant", INRA. Paris, (2001), 230.
- [26] C. Carmen Manole, "Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)", Thèse de doctorat, (2007), Institut nationale polytechnique de Toulouse, France, P8.
- [27] C. E. Chitour, "Physico-chimie des surfaces", Volume II Ed. OPU, 1992, Alger.
- [28] N. Yeddou Mezenner, A. Bensmaili, "Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste", *Journal of Chemical Engineering*, 147, (2009), 87-96.
- [29] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, "Adsorption de pesticides par les sols et leurs constituants", *Annales Agronomiques*, 31, (1980), 385-411 .
- [30] M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, "Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, 141, (2007), 77-85.
- [31] L. Langmuir, "The constitution and Fundamental properties of solids and liquids", *American Journal of Chemical Society*, 38, (1916), 2221-2295.
- [32] B. Volesky, "Biosorption of Heavy Metals", CRC Press, Boca Raton, (1990), 7-44.
- [33] T.W. Weber, R.K. Chakravorti. "Pore and solid diffusion models for fixed bed Adsorbers", American Institute, *Journal of Chemical Engineering*, 20, (1974), 228-238.
- [34] A. Özcan, E. Mine Öncü, A. Safa Özcan, "Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 277, (2006), 90-97.
- [35] T. Khafif, C.M. Coste, J. Bastide, "Degradation reactions of a carbamate herbicide, chloobufam: effect of soil factors", *Journal of Environmental Science and Health B*, 17, (1982), 153-170.
- [36] J.H. Smelt, M. Leistra, "Convesion of Merbam-sodium to Methyl Isotbiocyanate and Basic Data on the Behavior of Methyl Isotbiocyanate in soil", *Journal of Pesticide Science*, .5, (1974), 401-407.
- [37] H. M. F. Freundlich, "Über die adsorption in losungen", *Journal of Zeitschrift fur Physikalische Chemie (Leipzig)*, 57 A, (1906), 385-470.
- [38] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters", *Journal of Hazardous Materials*, 147, (2007a), 381-394.

- [39] F. Maather Sawalha, J. R. Peralta-Videa, J. Romero-González, M. Duarte-Gardea, J. L. Gardea-Torresdey, "Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*)", *Journal of Chemical Thermodynamics*, 39 (2007) 488–492.
- [40] L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, K. Kayalvizhi, G. Sekaran, "Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process", *Journal of Chemical Engineering*, 132, (2007), 279-287.
- [41] N.R. Axtell, S.P.K. Sternberg, K. Claussen, "Lead and nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*", *Journal of Bioresource Technology*, 89, (2003), 41-48.
- [42] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters", *Journal of Hazardous Materials*, 147, (2007b), 401-411.
- [43] G. McKay, "Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith", *Journal of Adsorption*, 4, (1998), 361-372.
- [44] G.D. Clayton, F.E. Clayton, "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology", Third edition, Vol 2: Toxicology, NY: John Wiley and Sons, (1981).
- [45] G. Blanchard, M. Maunay, G. Martin, "Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites", *Journal of Water Research*, 18, (1984), 1501-1507.
- [46] Y.S. Ho, G. Mc Kay, "A Two-Stage Batch sorption Optimized Design for Dye Removal to Minimize Contact Time", *Journal of Process Safety Environmental Protection*, 76, (1998), 313.
- [47] Y.S. Ho, G. Mc Kay, "Pseudo-second order model for sorption processes", *Journal of Process Biochemistry*, 34, (1983), 451-465.
- [48] Y.S. Ho, G. Mc Kay, "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum peat", *Journal of Water Research*, 34(3), (2000), 735-742.
- [49] K.V. Kumar, "Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods", *Journal of Hazardous Materials*, 142, (2007), 564-567.
- [50] W. Rudzinski, W. Plazinski, "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 Surface Science*, 253, (2007), 5827-5840.
- [51] S. Kiil, K. Dam-Johansen, "Controlled drug delivery from swellable hydroxypropylmethylcellulose matrices: model-based analysis of observed radial front movements", *Journal of Controlled Release*, 90, (2003), 1-21.
- [52] H. Spahn, E.U. Schluder, "The Scale-Up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests II", *Journal of Chemical Engineering*, 30, (1975), 539-548.
- [53] R.G. Peel, A. Benedes, C.M. Crowe, "A branched pore kinetic model for activated carbon adsorption", *Journal of Aiche*, 27, (1981), 26-32.
- [54] G. McKay, "Two solutions to adsorption equations for pore diffusion", *Journal of Water Air and soil pollution*, 60, (1991), 117-129.
- [55] J.R. Weber, J.C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solution", *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*, 89 (SA2), (1963), 31-59.
- [56] V.C. Srivastava, M.N. Swamy, D. Malli, B. Prasad, I.M. Mishra, "Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics", *Journal of Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, (2006), 89-104.
- [57] D. Karagag, "Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis", *Journal of Dyes and Pigments*, 74, (2007), 659-664

- [58] B.H. Hameed, "Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste", *Journal of Hazardous Materials*, 154, (2008), 204-212.
- [59] A. Özcan, A. Safa Özcan, "Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite", *Journal of Hazardous Materials B125*, (2005), 252–259
- [60] F.C. Wu, R-L. Tseng, R-S. Juang, "Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems", *Journal of Chemical Engineering*, 150, (2009), 366–373.
- [61] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. "Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies", *Journal of Hazardous Materials*, 154, (2008), 337-346
- [62] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, "Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 164, (2009), 473-482.
- [63] P. Le Cloirec, "Etude des interactions soluté – charbon actif –Modélisation de réacteurs biotiques", Thèse de Doctorat, (1985), École nationale supérieure de chimie de Rennes.
- [64] G. Kyriakopoulos, D. Doulia, I. Xiarchos, "Removal of pesticides from aqueous solutions by adsorption", *Third European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment*, (2004), 171.
- [65] J.B. Alam, A.K. Dikshit, M. Bandyopadhyay, "Efficacy of adsorbents for 2,4-D and atrazine removal from water environment", *Journal of The Global Nest*, 2, (2000), 139-148.
- [66] E. Gonzalez-Pradas, M. Villafranca-Sanchez, M. Socias-Viciana, M. Fernandez-Perez, M.D. Ureña-Amate, "Preliminary studies in removing atrazine, isoproturon and imidacloprid from water by natural sepiolite", *Society of Chemical Industry Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 74, (1999), 417-422.
- [67] E. Gonzalez-Pradas, M. Socias-Viciana, M. Saifi, M.D. Ureña-Amate, F. Flores-Cespedes, M. Fernandez-Perez, M. Villafranca-Sanchez, "Adsorption of atrazine from aqueous solution on heat treated kerolites", *Journal of Chemosphere*, 51, (2003), 85-93.
- [68] L. Clausen, I. Fabricius, "Atrazine, isoproturon, mecoprop, 2,4-D, and bentazone adsorption onto iron oxides", *Journal of Environmental Quality*, 30, (2001), 858-869.
- [69] M.V. Villa, M.J. Sanchez-Martin, M. Sanchez-Camazano, "Hydrotalcites and organo-hydrotalcites as sorbents for removing pesticides from water", *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 34, (1999), 509-525.
- [70] J. Lemic, D. Kovacevic, M. Tomasevic-Canovic, D. Kovacevic, T. Stanic, R. Pfend, "Removal of atrazine, lindane and diazinon from water by organo-zeolites", *Journal of Water Research*, 40, (2006), 1079-1085.
- [71] N. Seghairi, M. Koussa, S. Achour, "effet de l'activation chimique de la bentonite sur l'adsorption de substances humiques en eaux de mineralisation variable", *Journal of Larhyss*, 03, (2004), 91-102.
- [72] K. Drufovka, T. Danevcic, P. Trebse, D. Stopar, "Microorganisms trigger chemical degradation of diazinon, *International Biodeterioration and Biodegradation*", *Journal of Chemosphere*, 62, (2008), 293-296.
- [73] M. Cycon, M. Wojcik, Z. Piotrowska-Seget, "Biodegradation of the organophosphorus insecticide diazinon by *Serratia sp.* And *Pseudomonas sp.* And their use bioremediation of contaminated soil", *Journal of Chemosphere*, 76, (2009), 494-501.
- [74] M. Armaghan, M. M. Amini, "Adsorption of Diazinon and Fenitotion on MCM-41 and MCM-48 Mesoporous Silicas from Non-polar Solvent", *Journal of Colloid*, 71, (2009), 583–588.

- [75] H.Azejjel, J.M.Ordax, K. draoui, M.S. Rodriguez-Cruz, M.J. sanchez-Martin, "Effect of cosolvents on the adsorption of ethofumesate by modified Moroccan bentonite and common clay", *Journal of Applied clay science*, 49,(2010), 120-126.
- [76] E. Bojemueller, A. Nennemann, G. Lagaly, "Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites", *Journal of Applied Clay Science*, 18, (2001), 277–284.
- [77] L.Nemeth-Konda, Gy.Fuleky, G.y.Morovjan, P.Csokan, "Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil", *Journal of Chemosphere*, 48, (2002), 545-552.
- [78] A.IoannidouOurania, A.Anastasia Zabaniotou, G.Stavropoulos, Md.Azharul islam, Triantafylios A. Albanis, "Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption", *Journal of Chemosphere*, 80, (2010), 1328-1336.
- [79] Z.Al-Qodah, A.T. Shawaqfeh, W.K. Lafi, "Two-resistance mass transfer model for the adsorption of the pesticide deltamethrin using acid treated oil shale ash". Springer Science Business and Media, 13, (2007), 73-82.
- [80] A. Yildiz, A. Gür, and H. Ceylan, "Adsorption of Aniline, Phenol, and Chlorophenols on Pure and Modified Bentonite", *Russian Journal of Physical Chemistry*, 80, (2006), 172–176.
- [81] X. Peng, J.Wang, B. Fan, Z. Luan, "Sorption of endrin to montmorillonite and kaolinite clays", *Journal of Hazardous Materials*, 168, (2009), 210–214.
- [82] A.Bermudez-Couso, D.Fernandez-Calvino, M.Pateiro-Moure, J.C. Novoa-Munoz, J. Simal-Gandara, M.Arias-Estevéz, "Adsorption and desorption kinetics of carbofuran in acid soils", *Journal of Hazardous Materials*, 190, (2011), 159–167.
- [83] B.H.Hameed, M.I.EL-Khaiary, "Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies", *Journal of Hazardous Materials*, 154, (2008), 237-244.
- [84] J.Wu, C Lan, G. Y. Sing Chan, "Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates", *Journal of Chemosphere*, 76, (2009), 1308-1314.
- [85] H.Katsumata, F. Ferdoush, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y.Yobiko, "Degradation of diazinon in aqueous solution by V(IV)/H₂O₂ system", *Technology Research of Osaka Prefecture, Journal of Environmental Chemistry Group*, (2008).
- [86] S.K.Traore, K.Mamadou, A.Dembele, V.K.Yao, Y.A.Bekro, P.Mazellier, B.Legube, P.Houenou, "Étude cinétique de la dégradation de l'Endosulfane en solution aqueuse par oxydation photocatalytique et par photolyse", *Journal of Afrique Science*, 3, (2007), 362 – 377.
- [87] M.Formenti, F. Juillet, R. Meriaude, S.Teichner, "Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffin", *Journal of Chemical Technology*, 1,(1971), 680–681
- [88] B.D.W.Bahnmann, J.Cunningham, M.A.Fox, E.Pelizzetti, P.Pichat, and N. Serpone, "Photocatalytic treatment of waters", *Aquatic Surface Photochemistry* (R. G.Zeep, G. R. Helz, and D. G.Crosby, eds.), F. L. Lewis Publishers, Boca Raton, (1994), 261-316.
- [89] P. Pichat, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 4, (1997), 2111-2122.
- [90] S.Malato, J.Blanco, C.Richter, M.I. Maldonado, "Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides. application to pesticide container recycling", *Applied Catalysis B Environmental*, 25,(2000), 31-38.
- [91] L.B.Reuterglrdh and M.Iangphasuk, "Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: a comparison between TiO₂ and CdS photocatalysis," *Chemosphere*, vol. 35, no. 3, (1997), 585–596.
- [92] J.M.Herrmann, M.N.Mozzanega, P.Pichat, "Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light", *Journal of Photochemistry*, 22, (1983), 333-343.
- [93] E.Pelizzetti, V.Maurino, C.Minero, V.Carlin, E.Pramauro, O.Zerbinati, M.L.Tosato,

- “ Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides” *Journal of Environmental Science and Technology*, 24, (1990), 1559-1565.
- [94]H. Floesser-Muller,W. Schwack, “Photochemistry of organophosphorus insecticides”, *Journal of Environmental Contamination and Toxicology*, 172, (2001), 129-228.
- [95]J.Laurent,“ Traitement des eaux par photocatalyse et photolyseVUV : dégradation oxydative de polluants organiques”, thèse de doctorat, (1992), École polytechnique fédérale de Lausanne.
- [96]S.Chergui Bouafia,R.Alloune, “ Procédé d’oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications” ,*Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*,(2007) , 163 – 170.
- [97]E.Zawlotzki guivarch,“Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d’oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques” , thèse doctorat, (2004),Université de Marne-La-Vallée.
- [98]M.C.Edelahi,“ Contribution à l’étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d’oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées” , thèse de Doctorat, (2004), Université de Marne-La-Vallée.
- [99]F. Fdil,“ Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales ”, thèse de doctorat, (2004), Université de Marne-La-Vallée.
- [100]J. M .Herrmann,“Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of organic pollutants” *Journal of Catalysis Today* , 53(1999) 115–129.
- [101]P.Pichat,J.M.Herrmann,“Adsorption/desorption Related mobility and reactivity in photocatalysis”, in: N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.), *Photocatalysis-Fundamental and Applications*, Wiley, New York, (1989), 217-250.
- [102]S.Guenais, “Contribution de la catalyse hétérogène dénitrations d’effluents radioactifs par l’acide formique (aspects mécanistiques) ” , thèse de doctorat, (2001), Université de France.
- [103] J.J. Pignatello,“ Dark and photoassisted Fe³⁺-Catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide”, *Journal of Environmental Science and Technology*, 26, (1992), 944-951.
- [104] M. Xu, Q. Wang, Y. Hao, “Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process”, *Journal of Hazardous Materials*, 148, (2007), 103–109.
- [105] F.Fdil,J.J.Aaron,N.Oturan,A. Chaouch, M.A. Oturan, “ Dégradation photochimique d’herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux”, *Journal of Science Eau*, 16, (2003), 123-142.
- [106] C. Karunakaran, P. Anilkumar, “Semiconductor-catalyzed solar photooxidation of iodide ion”, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 265, (2007), 153-158.
- [107]Y.Bessekhouad,D.Robert,J.V.Weber, “Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions”,*Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 157, (2003), 47-53.
- [108]F.Sunada and A.Heller,“Effects of water, salt water, and silicone overcoating of the TiO₂ photocatalyst on the rates and products of photocatalytic oxidation of liquid 3-octanol and 3-octanone”, *Environmental Science and Technology*, 32, (1998), 282–286.
- [109] N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama,“Influence of carbon black as an adsorbent used in TiO₂photocatalyst films on photodegradation behaviors of propyzamide”, *Journal of Catalysis*, 177, (1998), 240-246.
- [110] R. Miguel, “Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement” , thèse doctorat, (2003), University of Barcelona.

- [111] I.T.Peternel, N. Koprivanac, A. M. L. Božić, H. M. Kušić Kusic“Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution”, *Journal of Hazardous Materials* 148 ,(2007) ,477–484
- [112] D.W. Bahnemann, “ Photocatalytic detoxification of polluted waters”, *Journal of Springer-Verlag Environmental Photochemistry*, 2, (1999), 285-351.
- [113] Fujishima.Akira, Rao.Tata N, Donald A. Tryk, “ Titanium dioxide photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry Reviews*, 1, (2000), 1–21.
- [114] B. Zielinska, J. Grzechulska, B. Grzmił, A.W. Morawski, “ Photocatalytic degradation of reactive Black 5; a comparison between TiO₂ -Titanpol A11 and TiO₂ –Degussa P25”, *Journal of Applied Catalysis b Environmental*, 35, (2001), L1–L7.
- [115] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations”, *Journal of Catalysis B Environmental*, 49, (2004), 1-14.
- [116] Bhantkhande, Pangarkar, “ Photocatalytic degradation for environmental applications”, *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology*, 77, (2001), 102-116.
- [117] D. Sun, A. Nakajima, I. Watanabe, T. Watanabe, K. Hashimoto, “TiO₂-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds”, *Journal of photochemistry and photobiology A photochemistry*, 136, (2009), 111-116.
- [118] N. Wang, X. Li, G. Mele, Y. Wang, X. Quan, G. Chen, “ Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method”, *Journal of Chemical Engineering*, 146, (2009), 30-35.
- [119] M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* ,270, (1970), 138-141.
- [120] R. I. Bickley, T.Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, and R. J. D. illey,“A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts”, *Journal of Solid State Chemistry*, 92, (1991),178–190.
- [121] U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide”, *Journal of Surface Science Reports*, 48, (2003), 53-229.
- [122] Y. Chaplins, “ Oxydation photocatalytique des composés organique volatils”, thèse de doctorat, (2000), Université de Montréal.
- [123] A. Linsebigler, L. Lug, T. Yatesj, “ Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”, *Journal of Chemical Reviews*, 95, (1995), 735-758.
- [124] S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Caceres, J.M. Herrmann, R. Fernandez-Alba, “Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale”, *Journal of Applied Catalysis B Environmental*, 42, (2003), 349-357.
- [125] J.Simon,C.Dauby,B.S.Nonet,“Evaluation de l’efficacité de l’oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/ TiO₂sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants)”, *Revue Scientifique des ISILF* 22, (2008).
- [126] A. Queffeuilou, “ Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatile (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides”, Thèse de doctorat, (2009), Université de Nancy.
- [127] V. N. Kouloumbos, D.F. Tsipi, A. E. Hiskia, D.Nikolic and R.d B. van Breemen., “Identification of Photocatalytic Degradation Products of Diazinon in TiO₂ Aqueous Suspensions Using GC/MS/MS and LC/MS with Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry”, *Journal of American Society for Mass Spectrometry*, 14, (2003), 803–817.
- [128]Y.Zhang, Z. Xiao, F .Chen, Y. Ge, J.Wu, X. Hu Z. Yuanyuan, X. Zhiong, Ch. Fang, Ge Yiqiang, W. Jihong, H. Xiaosong, “Degradation behavior and products of malathion and chlorpyrifos

spiked in apple juice by ultrasonic treatment ”, *Journal of Ultrasonics Sonochemistry*, 17, (2010), 72-77.

[129] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo, “Pesticides Chemical Oxidation: State of the Art”, *Journal of Water Research*, 34 (2), (2000), 366-377.

[130] C.A. Zaror, “Enhanced Oxidation of Toxic Effluents Using Simultaneous Ozonation and Activated Carbon Treatment”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70, (1997), 21-28.

[131] M. Sanchez-Polo, E. Salhi, J. Rivera-Utrilla, U. Von Gunten, “Combination of ozone with activated carbon as an alternative to conventional advanced oxidation processes”, *Journal of Ozone Science and Engineering*, 28, (2006), 237-245.

[132] C.C. Faria, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, “Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: Influence and chemical and textural properties”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, (2006), 2715-2721.

[133] K.A. Barret, M.B. McBride, “Oxidative Degradation of glyphosate and aminomethylphosphonate by manganese oxide”, *Journal of Environmental Science and Technology*, 39, (2005), 9223-9228.

[134] G. Centi, S. Perathoner, “Remediation of water contamination using catalytic technologies”, *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 41, (2003), 15-29.

[135] Z. Adamczyk, “Particle adsorption and deposition: role of electrostatic interactions”, *Journal of Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, (2003), 267-347.

[136] M. Achak, N. Ouazzani, A. Yaacoubi, L. Mandi, “Caractérisation des margines issues d’une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d’aluminium”, *Journal of Water Science*, 21(1), (2008), 53-67.

[137] H.R. Hernandez De Leon, “Supervision et diagnostic des procédés de production d’eau potable”, Thèse de doctorat, (2006), institut national des sciences appliquées de Toulouse, France.

[138] G. Crini, P.M. Badot, “Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique”, (2007), Presse universitaire de Franche-Comté.

[139] F. Valiron, “Gestion des Eaux : alimentation en eau – assainissement”, (1989), Presses de l’école Nationale des ponts et chaussées, Paris.

[140] P.K. Holt, G.W. Barton, M. Wark, C.A. Mitchell, “A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation”. *Journal of Colloids and Surfaces A*, 211, (2002), 233-248.

[141] J. Duan, J. J. Gregory, “Coagulation by hydrolysing metal salts”, *Journal of Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, (2003), 475-502.

[142] P.K. Holt, G.W. Barton, C.A. Mitchell, “The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology”, *Journal of Chemosphere*, 59, (2005), 355–367.

[143] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, “Electrocoagulation (EC)-science and applications”, *Journal of Hazardous Materials*, 84, (2001), 29–41.

[144] M. Bennajah, “Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/ électroflotation en réacteur airlift”, Thèse de doctorat, (2007), Institut national polytechnique Toulouse, France.

[145] I. Zongo, A.H. Maiga, J. Wéthé, G. Valentin, J.P. Leclerc, G. Paternotte, F. Lapique, “Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variation of COD levels, turbidity and absorbance”, *Journal of Hazardous Materials*, 69 (2009b), 70-76.

[146] M.J. Matteson, R.L. Dobson, R.W. Glenn, N.S. Kukunoor, W.H. Waits III, E.J. Clayfield, “Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles”, *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 104, (1995), 101-109.

[147] E. Ofir, Y. Oren, A. Adin, “Comparing pretreatment by iron of electroflocculation and chemical flocculation”, *Journal of Desalination*, 204, (2007), 87-93.

- [148] J.R. Parga, D.L. Cocke, J.L. Valenzuela, J.A. Gomes, M. Kesmez, G. Irwin, H. Moreno, M. Weir, "Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México", *Journal of Hazardous Materials*, B124, (2005a), 247-254.
- [149] R. Ramesh Babu, N.S. Bhadrinarayana, K.M. Meera Sheriffa Begum, N. Anantharaman, "Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation", *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy*, 42, (2007), 201-206.
- [150] A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, Ch. Vial, M. Azzi, H. Delmas, "Electrocoagulation/ electroflotation in an External-Loop Airlift Reactor—Application to the Decolorization of Textile Dye Wastewater: A Case Study", *Journal of Chemical Engineering Processing*, 47, (2008), 1211-1223.
- [151] M. Kobya, O.T. Can, M. Bayramoglu, "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 100, (2003), 163–178.
- [152] M. Bayramoglu, M. Kobya, O.T. Can, M. Sozbir, "Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater", *Separation and Purification Technology*, 37, (2004), 117–125.
- [153] A.K. Golder, A. N. Samanta, S. Ray, "Removal of chromium by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations", *Journal Hazardous Materials*, 141, (2007), 653–661.
- [154] I. Ayhan Şengil, Mahmut Özacar, "Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 137, (2006), 1197-1205.
- [155] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, "Electrochemistry: Principles, Methods and Applications", Oxford Science Publications, (1993), New York.
- [156] N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou "Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes", *Journal of Water Research*, 32, (1998), 1604-1612.
- [157] J.R. Parga, D.L. Cocke, V. Valverde, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, H. Moreno, M. Weir, D. Mencer, "Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic", *Chemical Engineering and Technology*, 28, (2005b), 605-612
- [158] F. Persin et M. Rumeau, "le traitement électrochimique des eaux et des effluents, tribune de l'eau", 42, 539, (1989), 45-56.
- [159] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J.R. Parga, D.L. Cocke, "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, 114, (2004), 199–210.
- [160] J.C. Donini, J. Kan, J. Szykarczuk, T.A. Hassan, K.L. Kar, "The Operating Cost of Electrocoagulation", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72, (1994), 1007-1012.
- [161] L. Scranò, "Transformations photochimiques des diphényléthers en phase liquide et sur support solides", thèse de doctorat Européen (chimie industrielle), (1997).
- [162] D.R. Katti, V. Shanmugasundaram, "Influence of swelling on the microstructure of expansive clays", *Journal of Canadian Geotechnical*, 38, (2001), 175-182.
- [163] Bental., "Projet de développement des gisements d'argile bentonitique du district de Hammam Boughrara, Maghnia, (Tlemcen) ", Algérie, (2002).
- [164] M. Carreteo, "Clay minerals and their beneficial effects on human health". *Journal of Applied clay science*, 21, (2002), 155-163.
- [165] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T.Z. Obretenov, A. Gaid, "physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria". *analysis*, 16, (1988), 292-299
- [166] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *Journal of American Chemistry*, 60, (1938), 309-316.
- [167] S. Petit, A. Decarreau. "Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites". *Journal of Clay Minerals*. 25, (1990), 181-196.

- [168] S.H.Lin, R.S.Juang, "Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite", *Journal of Hazardous Materials B*, 92, (2002), 315-326.
- [169] Y.Liu, X. Shen, Q. Xian, H.Chen, H.Zou, S.Gao, "Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4'-methylbenzo-15-crown-5", *Journal of Hazardous Materials, B* 137, (2006), 1149-1155.
- [170] J. Madejova, J. Bujdak, P. Komadel, "Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite", *Journal of Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular Spectroscopy*, 54, (1998), 1397-1406.
- [171] G. Moussavi, H. Hosseini, A. Alahabadi, "The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 214, (2013), 172-179.
- [172] R. Mosbah, M.N. Sahmoune, "Biosorption of heavy metals by *Streptomyces* species—An overview", *Central European Journal of Chemistry*, 11, (2013), 1412–1422.
- [173] N.Ouazene, M.N. Sahmoune, "Equilibrium and kinetic modelling of Astrazon Yellow adsorption by sawdust: Effect of important parameters", *International Journal Chemical Reactor Engineering*, 8, (2010), A151.
- [174] J.M. Salman, V.O. Njoku, B.H. Hameed, "Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon", *Journal of Chemistry Engineering*, 174, (2011), 41–48.
- [175] C.K.Lee, S.S. Liu, L.C. Juang, C.C.Wang, K.S. Lin, M.D. Lyu, "Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 147, 2007, 997-1005.
- [176] C.H.Giles, T.H.MacEwan, S.N.Nakhwa, D. Smith, "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids", *Journal of Chemical Society*, 10, (1960), 3973-3993.
- [177] O.Ceylan, D.Baybas, "Adsorption of some textile dyes by hexadecyltrimethylammonium bentonite", *Turkish Journal of chemistry*, 25, (2001), 193-200.
- [178] C.H.Giles, D. Smith, "A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm: I. Theoretical", *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (3), (1974), 755-765.
- [179] C. Hinz, "Description of sorption data with isotherm equations", *Journal of Geoderma*, 99, (2001), 225-243.
- [180] G.Limousin, J.P.Gaudet, L.Charlet, S.Szenknect, V.Barthes, M.Krimissa, "Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement", *Journal of Applied Geochemistry*, 22, (2007), 249-275.
- [181] K.Vsanth Kumar, S. Swanesan, M. Ranq, "Adsorption of malachite green onto *pithophora sp.*, fresh water algae: Equilibrium and kinetic modeling", *Journal of Process Biochemistry*, 140, (2005), 2865-2872.
- [182] Jnr. M. Horsfall, A.I. Spiff, "Equilibrium sorption study of AL³⁺ Co²⁺ and Ag⁺ in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK f) Waste biomass", *Journal of Acta chimica Slovenica*, 52, (2005), 174-181.
- [183] G.Zuhra Memon, M.I.Bhanger, M.Akhtar, F.N.Talpur, J.R. Mmon, "Adsorption of methyl paration pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent", *Journal of Chemical Engineering*, 138, (2008), 616-621.
- [184] J.L.Sotela, G. Ovejero, J.A. Delgado, I. Martin, "Comparison of adsorption equilibrium and kinetic of four chlorinated organics from water onto GAC", *Journal of Water Research*, 36, (2002), 599-608.
- [185] F.C Wu, R.L.Tseng, R.S. Juang, "Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ion on chitosane", *Journal of Water research*, 35, (2001), 613-618.

- [186] J.C.Morris, W.J.Weber, "Removal of biologically – resistant pollutants from Waste waters by adsorption", Journal of Advances In Water Pollution, 2, (1962), 231-266.
- [187] Y.S. Ho, G. Mc Kay, " Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood", Journal of Process Safety and Environmental Protection, 76B, (1998), 183-191.
- [188] Y.S.Ho, D.A.J. Wase, C.F.Forster, "Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat", Journal of Environmental Technology. 17 (1996) 71–77.
- [189] C. Solisio, A. LodI, A. Converti, M. Del Borghi, "Influence of Temperature on Cadmium removal by *Sphaerotilus natans* from acidic solutions", Journal of Separation Science and Technology, 38, (2003), 3951-3966.
- [190] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N. Agarwal, "Adsorption removal of Auramine-O: Kinetic and equilibrium study", Journal of Hazardous Materials 143, (2007), 386-395
- [191] B.H. Hameed, J.M. Salman, A.L. Ahmad, "Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones", Journal of Hazardous Materials, 163, (2009), 121–126.
- [192] G.S. Gupta, G. Prasad, V.N. Singh, "Removal of Chrome dye from aqueous solution by mixed adsorbent: fly ash and coal", Journal of Water Resource, 24, (1990), 45-50.
- [193] S.S. Tahir, N.Rauf, "Thermodynamics studies of Nickel (II) adsorptions onto bentonite from aqueous solution", Journal of Chemical Thermodynamics, 35, (2003), 2003-2009.
- [194] D.L. Zhao, S.J. Feng, C.L. Chen, S.H. Chen, D. Xub, X.K. Wang, "Adsorption of thorium(IV) on MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength and temperature", Journal of Applied Clay Sciences. 41, (2008), 17-23.
- [195] D.B. Kumar, S. Kacha, "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois", Journal of Water Science, 24 (2), (2011), 131-144.
- [196] O.Hamdaoui, F.Saoudi, M.Chiha, E.Naffechoux, " Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling", Journal Chemical Engineering, 143 ,(2008), 73-84.
- [197] R.E. Treyball, 1980, "Mass transfer. operation", 3rd Ed. Newyork. MC. Graw Hill.
- [198] G.Mc Kay, V.J.P. Poots, "kinetics and diffusion processus in colour removal from effluent using wood as an adsorbant", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 30, (1980), 279-292.
- [199] D. Chatzopoulos, A. Varma, R.L. Izvine, "Activated carbon adsorption and desorption of toluène in the aqueous phase", Journal of AIChE, 39, 1993, 2027-2041.
- [200] E. Eren, B. Afsin, "Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples", Journal of Hazardous Materials, 166, (2009), 830–835.
- [201] Danae. Doulia, Ch. Leodopoulos, K. Gimouhopoulos, F. Rigas, "Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite", Journal of Colloid and Interface Science, 340, (2009), 131–141.
- [202] M. Salman, B. El-Eswed, F. Khalili, " Adsorption of humic acid on bentonite", Journal of Applied Clay Science, 38 (2007), 51-56.
- [203] A. S.Ozcan, B.Erdem, A.Ozcan, " Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite", Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 266 (2005) 73-81.
- [204] Y. Seki, K.Yurdakoç, "Adsorption of Promethazine hydrochloride with KSF montmorillonite", Journal Adsorption, 12,(2006), 89-100.
- [205] E. Bulut, M.Özacar, I. Ayhan Şengil, "Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design", journal of Microporous and Mesoporous Materials, 115, (2008), 234-246.
- [206] H.F. Lin, R. Ravikrishna, K.T. Valsaraj, "Reusable adsorbents for dilute solution separation- Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute

waste water streams using titania as a photocatalyst”, *Journal of Separation and Purification Technology*, 28, (2002), 87-102.

[207] B. Darnadji, H. Khalaf, L. Duclaux, B. David, “Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II Photocatalytic degradation of a textile azo dye”, *Journal of Applied Clay Science*, 45, (2009), 98–104.

[208] F. Gozzo. “Radical and non-radical chemistry of the Fenton like systems in the presence of organic substrates”, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 171, (2001), 1-22.

[209] G.D. Halsey, “The Role of Surface Heterogeneity in Adsorption”, *Journal of Advances in Catalysis*, 4, (1952), 259-269.

[210] L. Xiong, Y. Yang, J. Maia, W. Sun, C. Zhang, D. Wei, Q. Chen, J. Ni, “Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes”, *Journal of Chemical Engineering*, 156, (2010), 313–320.

[211] D. Dionysiou, M.T. Suidan, E. Bekou, I. Baudin, J.M. Laine, “Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water”, *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, 26, (2000), 153-171

[212] M. Munner, J. Theurich, D. Bahnemann, “Formation of Toxic Intermediates Upon the Photocatalytic Degradation of the Pesticide”, *Journal of Chemical Intermediates*, 25(7), (1999), 667-683.

[213] S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabane, Y. Ait-ichou, “Photodegradation of 2-naphthol in water by artificial light illumination using TiO₂ photocatalyst: identification of intermediates and the reaction pathway”, *Journal of Applied Catalysis A: General*, 334, (2008), 386-393.

[214] S. Lathasree, A.N. Rao, B. Sivasankar, V. Sadasivam, K. Rengaraj, “Heterogeneous photocatalytic mineralization of phenols in aqueous solutions”, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 223, (2004), 101-105.

[215] R.J. Wu, C. C. Chena, M. H. Chenb, C. S. Lu, “Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: Parameter study and reaction pathways”, *Journal of Hazardous Materials*, 162, (2009), 945-953.

[216] R. Doong, R. Maithreepala, S. Chang, “Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of chlorophenols in aqueous titanium dioxide”, *Journal of Water Science and Technology*, 42(7-8), (2000), 253–260.

[217] A. Hong, M.E. Zappi, C.H. Kuo, D.O. Hill, “Modelling the kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes”, *ASCE Journal of Environmental Engineering*, 122, (1996), 58-62.

[218] M. Anbar, D. Meyerstein, P. Neta, “Reactivity of aliphatic compounds towards hydroxyl radicals” *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, (1966), 742-747.

[219] B. Cerceck, M. Ebert, “Pulse radiolysis studies of the reaction of H and OH radicals and hydrated electrons with pyridine”, *Transactions of the Faraday Society* **63**, (1967), 1687-1698.

[220] S. Josset, “Décontamination photocatalytique d’un bioaérosol contaminé par légionelle pneumophila et autres agents biologiques”, Thèse de doctorat, 2008, Université Louis Pasteur Strasbourg.

[221] S. Hager, R. Bauer, “Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV irradiated titanium dioxide”, *Journal of Chemosphere*, 38, (1999), 1549-1559.

[222] C. Galindo, P. Jaques, A. Kalt, “Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74)”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141, (2001), 47-56.

[223] J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, “Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 87, (1995), 261-266.

- [224] A. M. Peiro, J. A. Ayllon, J. Peral, X. Domenech, "TiO₂- photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds", *Journal of Applied Catalysis B : Environmental*, 30, (2001), 359-373.
- [225] T. Sauer, G. Cesconeto, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, "Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 149, (2002), 147-154.
- [226] E. Vulliet, Thèse de Doctorat. (2002), Université Claude Bernard-Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1.
- [227] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipé, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, "Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification", *Journal of Applied Catalysis b Environmental*, 7, (1995), 49-63.
- [228] Y. Qingshan, L. Yongjin, M. Lingling, "Kinetics of Photocatalytic Degradation of Gaseous Organic Compounds on Modified TiO₂/AC Composite Photocatalyst", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(3), (2012), 572-576.
- [229] F. Zermane, M.W. Naceur, B. Cheknane, N. Aït Messaoudene, "Adsorption of Humic Acids by a Modified Algerian Montmorillonite in Synthesized Seawater", *Journal of Desalination*, 179, (2005), 375 – 380.
- [230] D. Abdessamed, G. Nezzal, "Treatment of Primary Effluent by Coagulation – Adsorption - Ultrafiltration for Reuse", *Journal of Desalination*, 152, (2003), 367 - 373
- [231] M.Y.A. Mollah., S.R. Pathak., P.K. Patil, M. Vayuvegula, T.S. Agrawal, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, D.L. Cocke., "Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flowcell using sacrificial iron electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, 109, (2004), 165–171.
- [232] M.M. Emamjomeh, M. Sivakumar, "An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process", *Journal of Hazardous Materials*, 131, (2006), 118-125.
- [233] T.H. Kim, C. Park, E. B. Shin, S. Kim, "Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process", *Journal of Desalination*, 150, (2002), 165-175.
- [234] L. Lai. Chen, H. Lin. Sheng, "Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication", *Journal of Chemical Engineering*, 95, (2003), 205-210.
- [235] N.Daneshvar, A.Oladegaragoze, N. Djafarzadeh, "Decoloriation of orange II by electrocoagulation method". *Journal of Separation and Purification Technology*, 31, (2003), 153–162.
- [236] Q.Jiang, N.Graham, C.Andre, G. H. Kelsall, N. Brandon, "Laboratory study of electrocoagulation –flotation for water treatment", *Journal of Water Research*, 36 (16), (2002), 4064-4078.
- [237] N. Mameri, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, D.L.Piron, Y.Yahiet, " Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminum electrodes, *Journal of Separation and Purification Technology* 24(1-2), (2001), 113-119.

ANNEXES

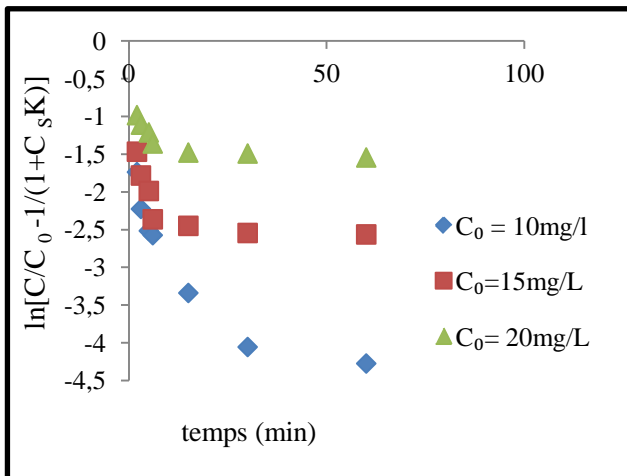
ANNEXE I

PROCEDE D'ADSORPTION

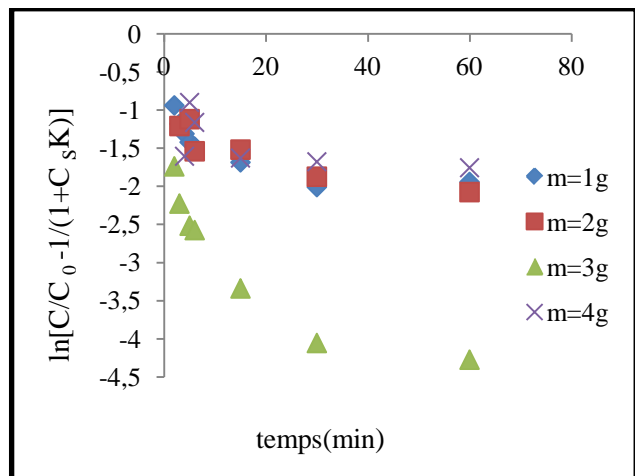
Capacité d'adsorption du diazinon et de la métribuzine par la bentonite

(monosoluté)

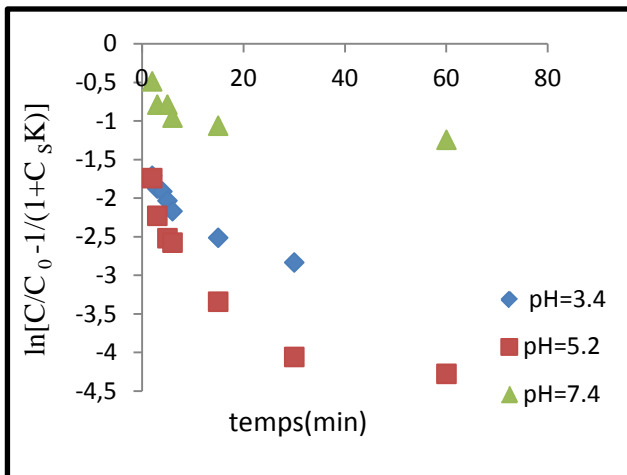
MODELE DE LA DIFFUSION EXTRAGRANULAIRE



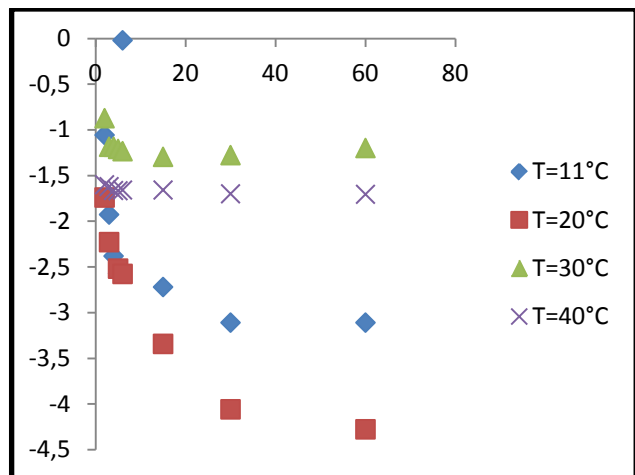
FigureAI.1: détermination du coefficient de transfert de la matière pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée, $C_s=3\text{g/L}$, $T=293\text{K}$, $\text{pH}=5.2$



FigureAI.2: Détermination du coefficient de transfert de la matière pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée, $C_0=10\text{mg/L}$, $T=293\text{K}$, $\text{pH}=5$



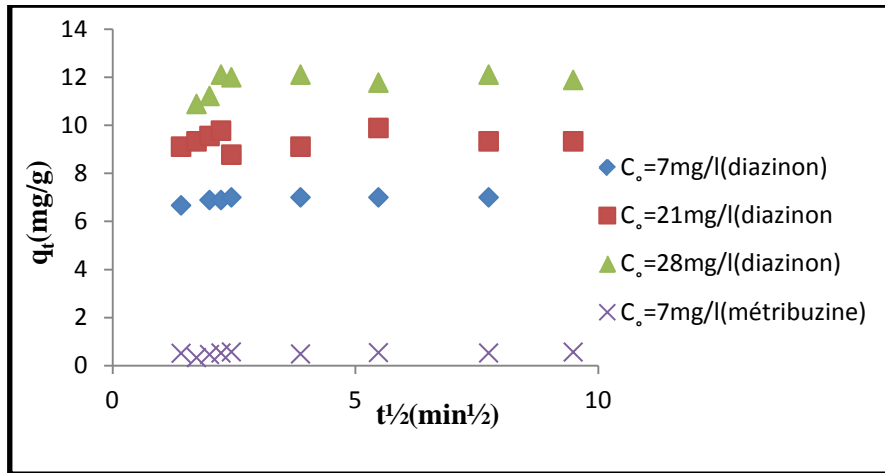
FigureAI.3: Détermination du coefficient de transfert de la matière pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée, $C_s=3\text{g/L}$, $T=293\text{K}$ et $C_0=10\text{mg/L}$



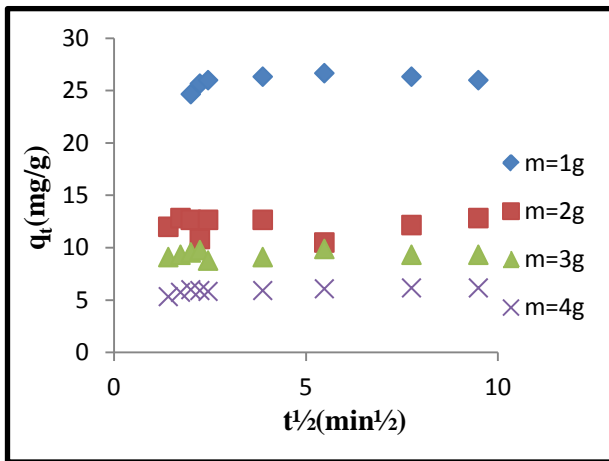
FigureAI.4: Détermination du coefficient de transfert de la matière pour l'adsorption du diazinon sur la bentonite activée, $C_0=10\text{mg/L}$, $C_s=3\text{g/L}$ et $\text{pH}=5.2$

MODELE DE LA DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE

Détermination de la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire dans le mélange(diazinon /métribuzine)



FigureAI .5: Effet de la concentration initiale du diazinon en presence de la métribuzine sur la diffusion intraparticulaire, $C_s=3g/L$, $T=22^\circ C$ et $pH=5.4$



FigureAI.6 :Effet de la masse l'adsorbant sur la diffusion intraparticulaire du diazinon ($C_0=21mg/L$, $T=22^\circ C$, $pH=5.4$)

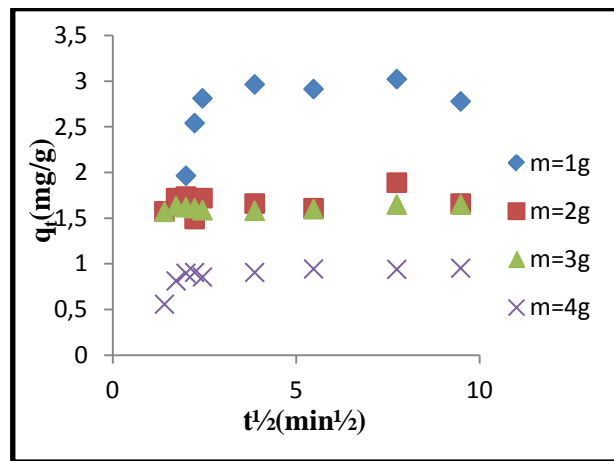
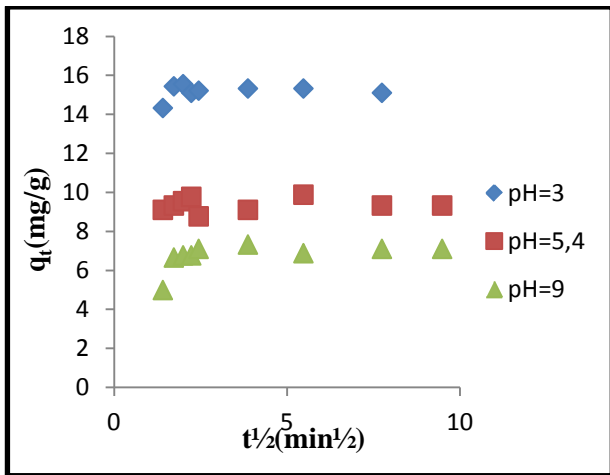
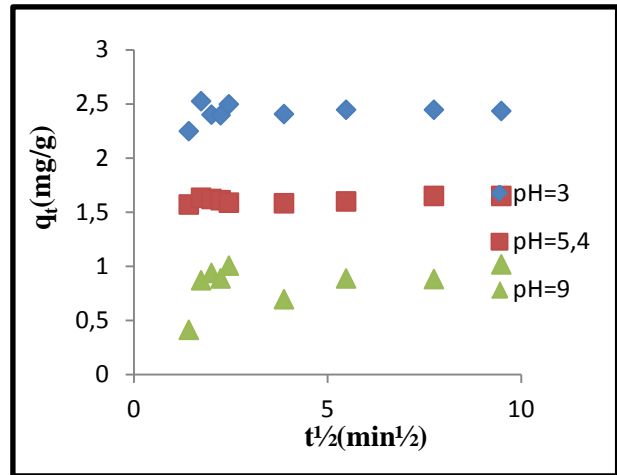


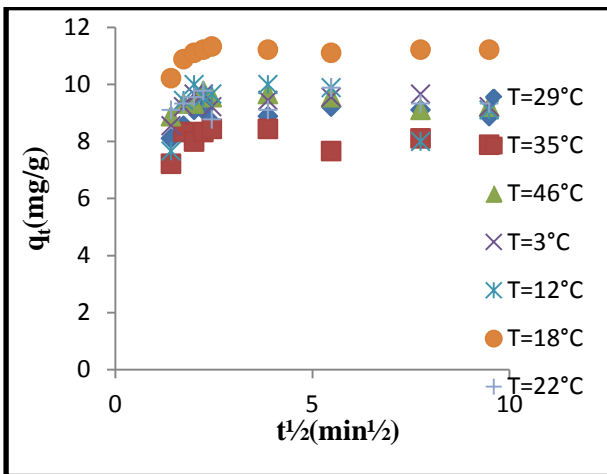
Figure AI.7 Effet de la masse de l'adsorbant sur la diffusion intraparticulaire de la métribuzine ($C_0=7mg/L$, $T=22^\circ C$, $pH=5.4$)



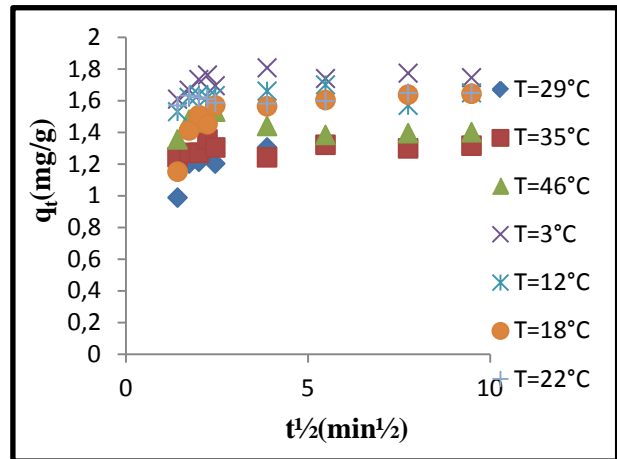
FigureAI.8 : Effet du pH du milieu sur la diffusion Intraparticulaire du diazinon ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_s=3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$)



FigureAI.9 : Effet du pH sur la diffusion intraparticulaire de la metribuzine, ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_s=3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$)



FigureAI.10 : Effet de la température sur la diffusion Intraparticulaire du diazinon ($C_0=21\text{mg/L}$, $C_s=3\text{g/L}$, $\text{pH}=5.4$)



FigureAI.11 : Effet de la température sur la diffusion intraparticulaire de la metribuzine, ($C_0=7\text{mg/L}$, $C_s=3\text{g/L}$, $\text{pH}=5.4$)

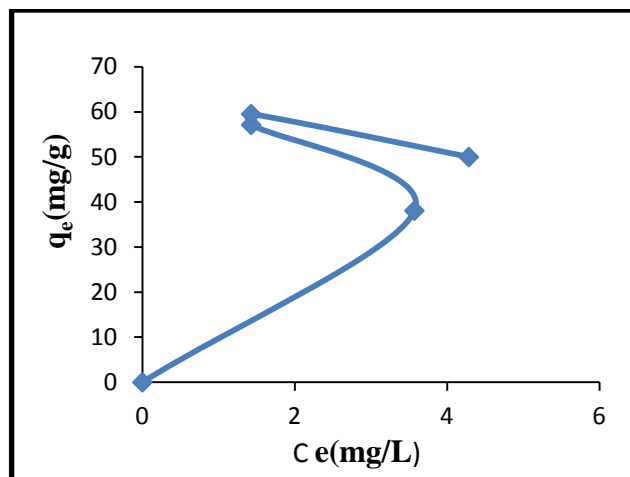


Figure AI.12 :Isotherme d'adsorption du diazinon en presence de la métribuzine sur le dioxyde de titane, $C_s = 0.3\text{g/L}$, $T = 22^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 5$.

ANNEXE II

Comparaison entre la photocatalysé et la photolyse directe du diazinon et de la métribuzine

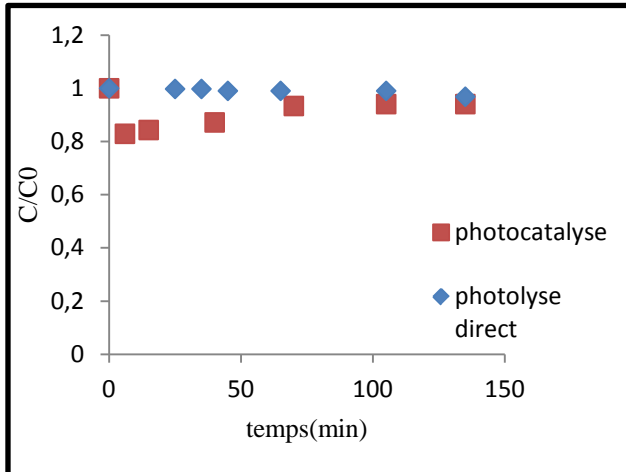


Figure AII.1 : Dégradation de la métribuzine en fonction du temps, $C_0=7\text{mg/L}$, $C_s=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$.

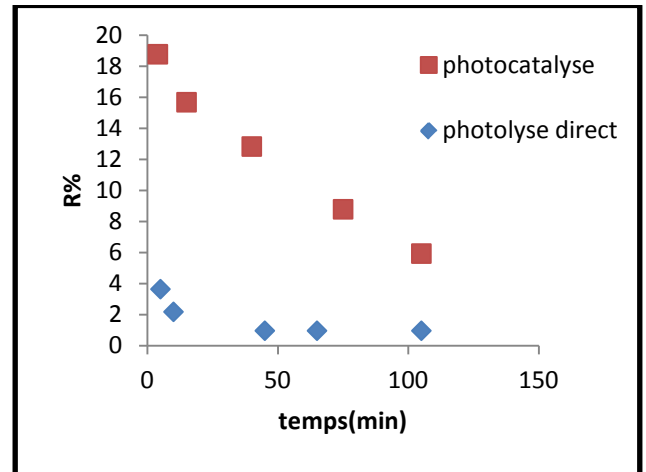


Figure AII.2 : Rendement d'élimination de la métribuzine en fonction du temps, $C_0=7\text{mg/L}$, $C_s=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$.

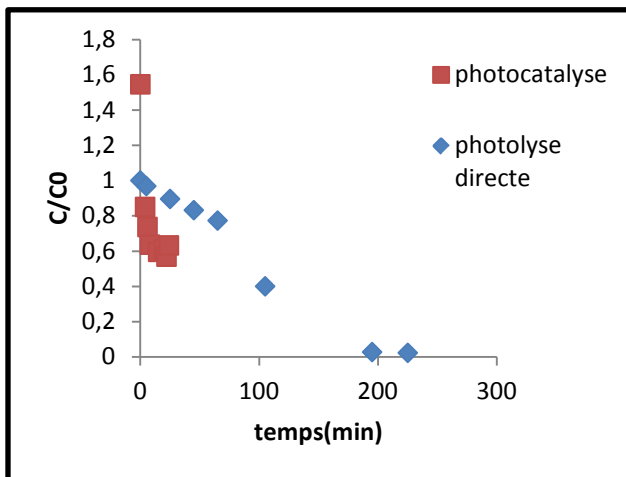


Figure AII.3 : Dégradation du diazinon en fonction du temps, $C_0=10\text{mg/L}$, $C_s=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$.

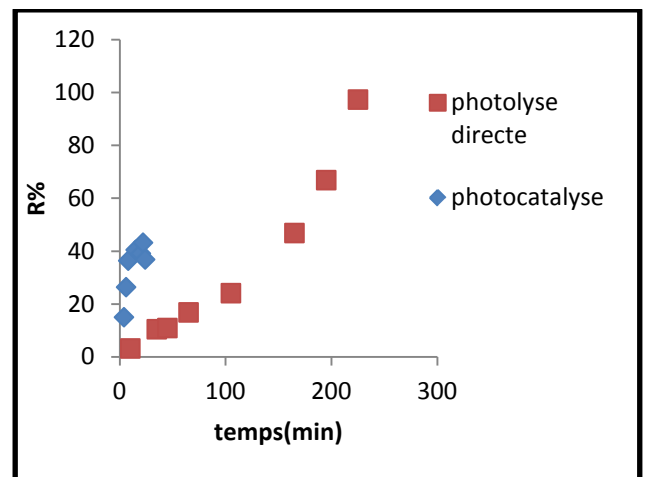


Figure AII.4 : Rendement d'élimination du diazinon en fonction du temps, $C_0=10\text{mg/L}$, $C_s=0.3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5$.

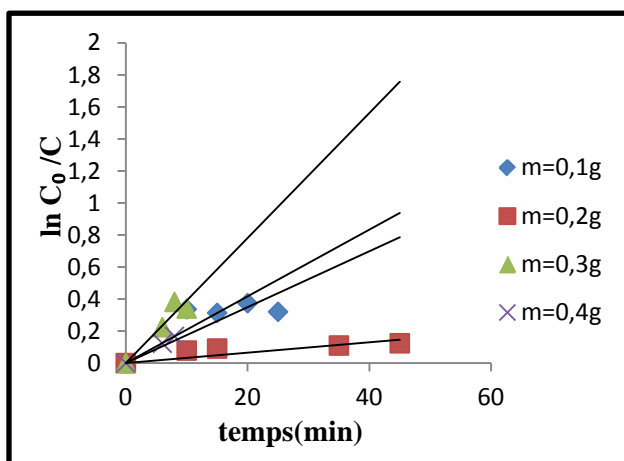


Figure AII.6 : Cinétique de premier ordre de la dégradation photocatalytique de la métribuzine dans le mélange ($C_0=21$ mg/L (diazinon), 7mg/L (métribuzine), pH= 5 et $T= 22^\circ\text{C}$).

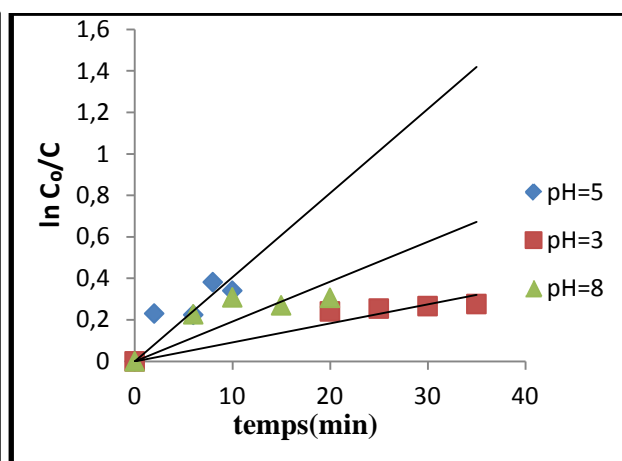


Figure AII.7: Cinétique de premier ordre de la dégradation photocatalytique de la métribuzine dans le mélange ($C_0=21$ mg/L (diazinon), 7mg/L (métribuzine), $C_s=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$).

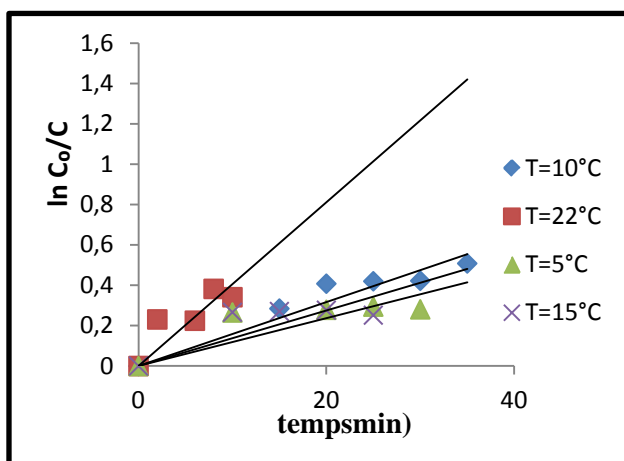


Figure AII.8: Cinétique de premier ordre de la dégradation photocatalytique de la métribuzine dans le mélange ($C_0=21$ mg/L (diazinon), 7mg/L (métribuzine), pH= 5 et $C_s=0.3\text{g/L}$).

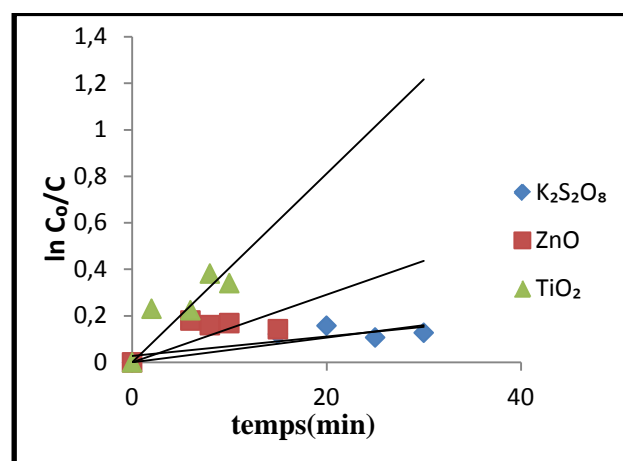


Figure AII.9: Cinétique de premier ordre de la dégradation photocatalytique de la métribuzine dans le mélange ($C_0=21\text{mg/L}$ (diazinon), 7mg/L (métribuzine), pH= 5, $C_s=0.3\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$).

ANNEXE III

PROCEDE DE COAGULATION COUPLEE A L'ADSORPTION

Capacité d'adsorption du diazinon par la bentonite non activée

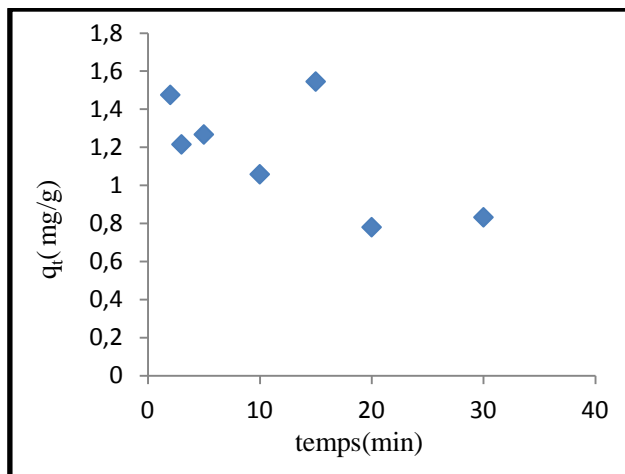


Figure AIII.1 : La capacité d'adsorption en fonction du temps, $C_0=10\text{mg/L}$, $C_s=0.3\text{g/L}$, $T=293\text{K}$, $\text{pH}=3.5$ et $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 300\text{mg/L}$.

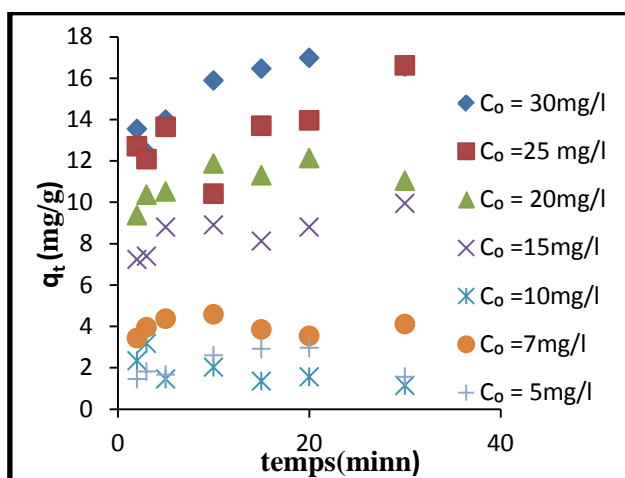


Figure AIII.2 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption en fonction du temps.

Variation de la capacité d'adsorption du diazinon par la bentonite activée en fonction de la concentration du coagulant

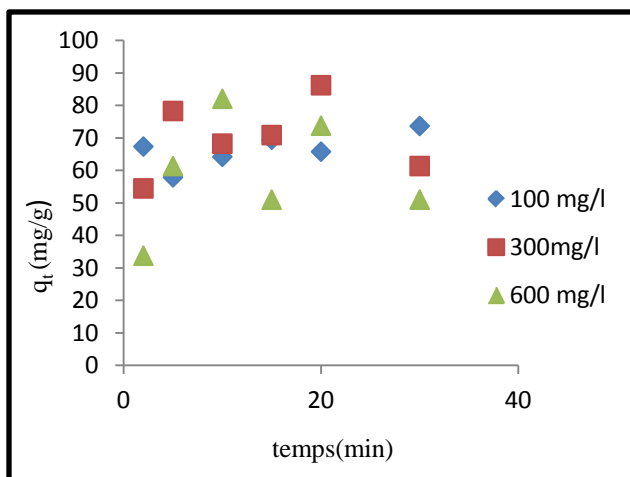


Figure AIII.3 : La capacité d'adsorption en fonction du temps, $C_0=10\text{mg/L}$, $C_s=0.1\text{g/L}$, $T=293\text{K}$ et $\text{pH}=3.5$.

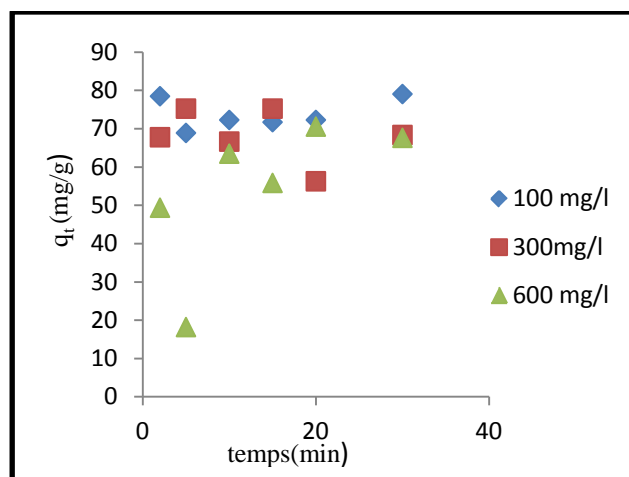


Figure AIII.4 : La capacité d'adsorption en fonction du temps, $C_0=10\text{mg/L}$, $C_s=0.2\text{g/L}$, $T=293\text{K}$ et $\text{pH}=3.5$.

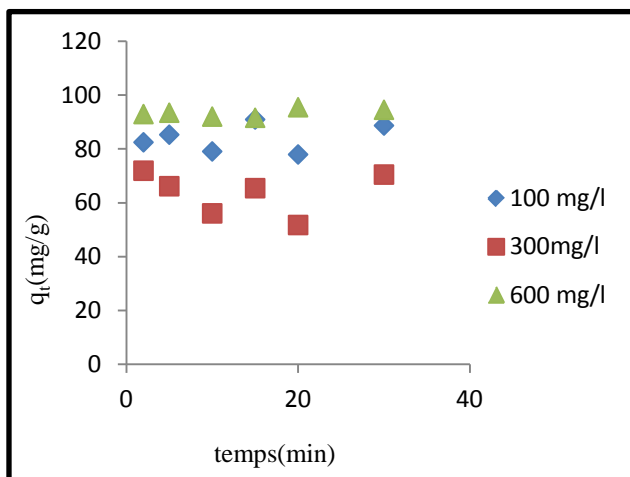


Figure AIII.5: La capacité d'adsorption en fonction du temps, $C_0=10\text{mg/L}$, $C_s=0.3\text{g/L}$, $T=293\text{K}$ et $\text{pH}=3.5$

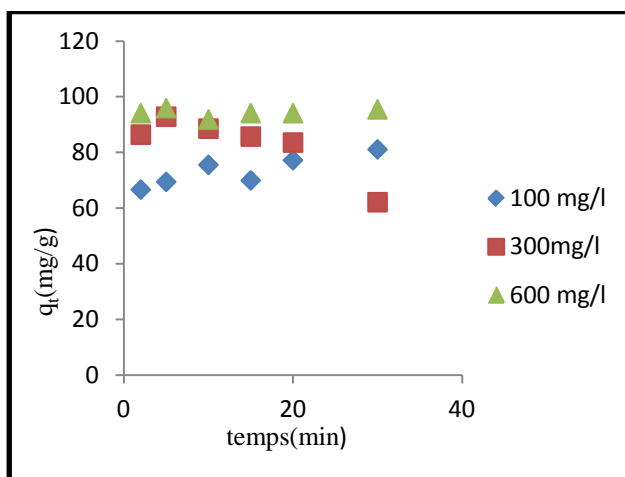


Figure AIII.6: La capacité d'adsorption en fonction du temps, $C_0=10\text{mg/L}$, $T=293\text{K}$, $\text{pH}=3.5$ et $C_s=0.4\text{g/L}$.