

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE d'ADRAR
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER EN CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème

Elimination des polluants organiques avec
de l'argile anionique pour la protection de
l'environnement

Soutenu le : 27/10/2014

Présenté par :

BENKHALIFA Djamila

KRIMI Fatiha

Membres de jury :

Président :

M^r. NANI Abdelhafid Univ. d'ADRAR

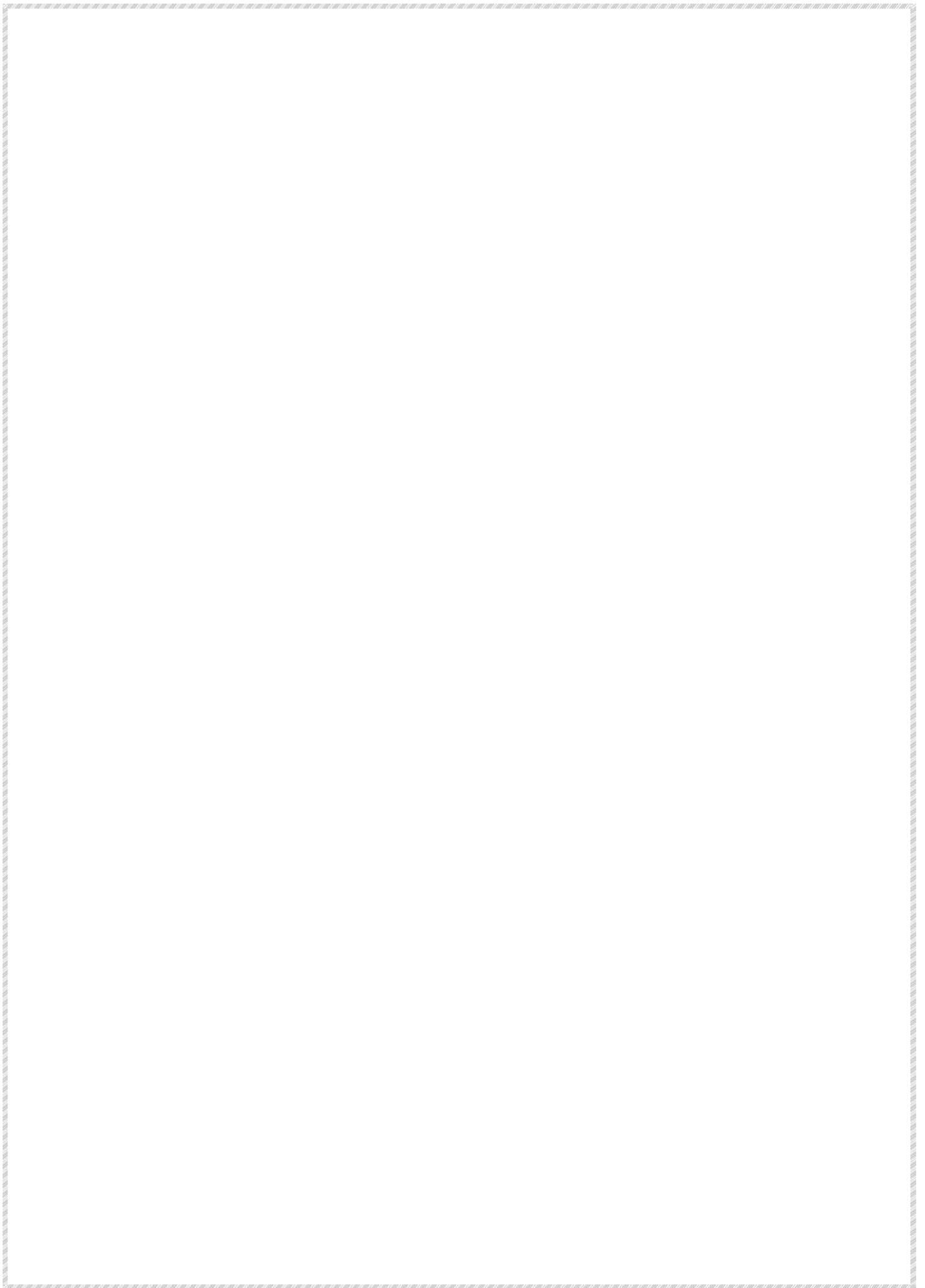
Promoteur :

M^{elle} BOUDAOU D Nacera URER

M^r YOUNSI Maamar (CO-Encadreur) Univ.d'ADRAR

Examineurs

M^r .FANDOUGOUMA Omar Univ.d'ADRAR



الهدف من هذه الدراسة فعالية الملوثات العضوية (المبيدات) عن طريق إمتزاز الطين اللاعضوي (HDL) مخبريا , وتأثير () ، ودرجة الحموضة، وتركيز () . المبيدات هي عبارة عن (الميثوميل). هذه الدراسة ان نسبة امتزاز المبيدات تتأثر بتغير كمية الطين اللاعضوي المستعملة .خط التحاور المناسب لهذا هو خط لانجمير. المبيدات يتناسب طرديا تركيز . المفتاحية: HDL , المبيدات.

RESUME

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité de l'élimination d'un polluant organique (pesticide) par son adsorption sur de différentes phases de HDL synthétisées au laboratoire ainsi, l'influence de plusieurs facteurs (température, pH, concentration de polluant, etc) sur le phénomène d'adsorption. Le pesticide utilisé est une substance active (methomyl). Les HDL, à dose dépendante manière, ont montré des potentiels dépolluants remarquables. L'adsorption de pesticide a suis les isothermes de Langmuir. Aussi, le taux d'adsorption de pesticide est proportionnel à sa concentration initiale.

Mots clés : HDL, pesticide, adsorption.

Summary

The objective of this study was to test the removal efficiency of organic pollutant (pesticide) by its adsorption on deferent phases HDL and synthesized in the laboratory, the influence of several factors (temperature, pH, concentration pollutant, etc.) on the adsorption. Pesticide use is an active substance (methomyl). HDL dose-dependent manner, have shown remarkable potential decontaminants. The adsorption of pesticide applicable the Langmuir isotherms. Also, the adsorption rate of pesticide is proportional to the initial concentration.

Keywords: HDL, pesticide, adsorption.

Remerciement

*Nous remercions **ALLAH**, tout puissant pour la patience, la santé, la volonté et l'aide qu'il nous a donnée durant tout ces années d'étude et toutes les épreuves de la vie, en suit les membres de jury, d'avoir accepté de porter un jugement sur ce travail*

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de chimie de l'Université d'Adrar

*C'est un grand plaisir d'exprimer toutes nos gratitudees à notre encadreur, Mademoiselle **BOUDALOUD Nacera** de nous avoir fait confiance de mener à terme cette recherche sous sa direction, de nous avoir donner des encouragements et de bons conseils, plus particulièrement nous vous remercions pour votre omniprésence durant notre projet, votre patience, votre gentillesse, votre aide précieuse et votre écoute permanente c'est grâce à vous, que nous avons pu, en effet, découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience très riche sur le plan scientifique.*

*Nous remercions particulièrement Monsieur **YOUNSSI Maamar** Qui nous a fait profiter de ses connaissances et de son soutien moral et qui n'a pas hésité un seul instant à nous encourager et pour tous les conseils et l'aide précieuse qu'il nous a transmis*

*Nos remerciments à Monsieur **NANI Abdelhafid** d'avoir accepté de présider notre jury.*

*Nous remerciments le plus sincères s'adressent également au **FANDOUGUMA Omar** et nous espérons qu'il apprécie notre travail.*

Plus également tous les enseignants et les étudiants du département de la science de la matière

A qui l'on doit toutes les personnes qui ont contribué de près et loin l'élaboration de ce mémoire.

Merci à tous

Dédicace

Je tiens à remercier ALLAH le tout puissant, qui avec son aide j'ai pu accomplir mon mémoire.

Je dédie ce mémoire :

Ma très chère mère qui m'a protégé pendant toute ma vie, et qui a fait tout pour que je devienne ce que je suis.

Mon père que dieu le protège qui m'a tant aidé et encouragé

A mes chères sœurs et frères

A Toute ma famille.

A Tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans ma formation

A Tous mes amis(es) de l'université d'Adrar.

A Tous les amis(es) sans exception.

Fatiha

Dédicace

Je tiens à remercier ALLAH le tout puissant, qui avec son aide j'ai pu accomplir mon mémoire.

Je dédie ce mémoire :

Ma très chère mère qui m'a protégé pendant toute ma vie, et qui a fait tout pour que je devienne ce que je suis.

Mon père que dieu le protège, qui m'a tant aidé et encouragé.

A mes chères sœurs et frères

A Toute ma famille.

A Tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans ma formation

A Tous mes amis(es) de l'université d'Adrar.

A Tous les amis(es) sans exception.

Djamila

Sommaire

Liste des figure	I
Liste des tableaux	II
Liste des abréviations	III
I-Introduction générale.....	1

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : généralité sur l'argile

Introduction.....	04
I.1. Historique	04
I.2 Les minéraux argileux:	05
I.2.1. Structure cristalline des minéraux argileux	05
I.3. Origine des argiles :.....	06
I.4. Familles des argiles:.....	07
I.4.1. La kaolinite (1/1, d=7Å) :.....	07
I.4.2. Les montmorillonites (1/1, d=10Å):.....	08
I.4.3. Les illites (2/1, d=10Å):.....	9
I.4.4. les argiles fibreuses:.....	9
I.5. Classification des argiles:.....	9
I.5.1. Minéraux type 1:1.....	9
I.5.2 Minéraux type 2:1.....	9
I.5.3. Minéraux type 2:1:1.....	9

Sommaire

I.5.4. Minéraux inter stratifiés.....	10
I.6. Propriétés des argiles.....	10
I.6.1. Capacité d'échange cationique.....	10
I.6.2. Forme et surface spécifique.....	10
I.6.3. Charge des surfaces argileuses.....	11
I.7.Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement:.....	11
I.8.Hydroxyde double lamellaire(HDL) :.....	13
I.8.1.Généralité:	13
I.8.2.Structure et composition chimique.....	13
I.8.3.Méthodes de synthèse	15
I.8.3.1.Coprécipitation	15
I.8.3.2. Echange anionique :.....	16
I.8.3.3.La reconstruction	17
I.8.4.Propriétés fondamentales des HDL pour une application en environnement....	18
I.8.4.1.La capacité d'échange anionique (CEA) :.....	18
I.8.4.2.Propriétés acido-basiques	18
I.8.4.3.La surface spécifique :.....	18
I.8.4.4.Stabilité thermique	19
I.8.5.Applications des Hydroxydes Doubles Lamellaires.....	19
Chapitre II: Adsorption	
II.1. Introduction	20
II.2.Définition.....	20
II.3.Différents type d'adsorption.....	21
II-3-1 L'adsorption physique:.....	21

Sommaire

II.3.2. L'adsorption chimique:.....	21
II.4 Nature du mode d'adsorption	22
II.5. Interface d'adsorption.....	22
II.6. Description du mécanisme d'adsorption.....	22
II.7. Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	23
II-7-1- Effet de la nature de l'adsorbat.....	23
II-7-2- Effet de la nature de l'adsorbant.....	24
II-7-3- Effet de la concentration	24
II-7-4- Effet du pH	24
II.7.5 Orientation des molécules :.....	24
IV-7-6- Effet de la température.....	24
II.7.8. Surface spécifique :.....	24
IV-7.9. Effet de la polarité.....	25
IV-7.10. Effet des ions adsorbés (ou mélange)	25
II.7.11. La vitesse d'adsorption.....	25
II.8 Les isothermes d'adsorption:.....	25
II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	26
II.8.2. Modèles d'isothermes:.....	27
II-8-2.1. Isotherme d'adsorption de Freundlich:.....	27
II.8.2.2 Isotherme de Langmuir.....	28
II.8.2.3. Isotherme de Temkin:.....	29
II.7.2.4. Isotherme B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER):.....	30
II-9 Les applications de l'adsorption:.....	30

Sommaire

Chapitre III: pesticide

III. Introduction	31
III.1. Définitions de l'environnement	31
III.2. Définition de la notion de pollution	31
III.3. Classification des termes concernant la pollution	32
1. Classification selon le type de polluants.....	32
1-1. Pollution physique	32
1.2. Pollution chimique	32
1.3. Pollution biologique	32
2. Classification selon le type de milieux	32
3. Classification selon l'origine de la pollution	33
III.4. Les pesticides et l'eau	37
III.5. Généralité sur de pesticides	37
III.5.1.Historique	38
III.5.2. Définition de Pesticides	39
III.6.Effet de pesticides:	39
III.6. 1. .Pesticide et l'environnement.....	40
III.6.2.Pesticides et santé humaine	41
III.7.Classification des pesticides	41
III.7.1.Selon leurs utilisations	41
III.7.2.Classification selon leur mode d'action	42
III.8.Utilisation de pesticide	43
III.9.Méthomyl	44

Sommaire

III.9.1.Généralité sur le méthomyl	44
III.9.2.Définition	44
III.9.3.Les noms de méthomyl	45
III.9.4.Propriétés physiques et chimiques	45
III.10. Conclusion	46

Chapitre IV: Partie expérimentale

IV-1-Introduction	47
IV-2. Matériels et méthodes	47
IV-2-1 Synthèse	47
IV-2-2 Caractérisation des phases HDLs.....	49
IV-2-2-1 Diffraction des rayons X.....	49
IV-3 Adsorption du pesticide Methomyl.....	51
IV-3-1 Effet de masse	51
IV-3-2 Effet de temperature.....	54
V-4-2 Etude cinétique	55
IV-5- Modélisation de la cinétique de fixation du Methomyl sur les deux matériaux.....	57
IV.6 Isotherme d'adsorption	60
IV.7 Application des modèles d'adsorption.....	62
IV.8 Effet de pH	64
Conclusion générale.....	65

Référence bibliographique

Sommaire

Liste des figures :

Figure I. 1 : Structure générale des phyllosilicates

Figure I.2: Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches.

Figure I.03: Modèle structural de la kaolinite d'après Calvet

Figure I.04: Vue isométrique de la structure atomique de la montmorillonite

Figure I.05: Rôle des argiles dans l'environnement

Figure I.06: Présentation générale des HDL

Figure I.07: Méthodes usuelles de synthèse des HDLs

Figure I.08. : Divers domaines d'applications des LDHs

Figure II-1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

Figure II.2. Configuration possible de l'interface

Figure II.03 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [19].

Figure II.04: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.*

Figure III.1. Voies de dispersion et de transfert des pesticides dans l'environnement, par exemple lors d'une application sur la vigne

Figure III.2. : Liaisons de substances dans le sol

Figure III.3. Structure générale de pesticide Benzotriles (BNZ).

Figure III.4. Structure générale de groupe des *biscarbamates* (BCA)

Figure III.5. Structure générale de groupe des *carbamates* (CAR)

Figure III.6. Structure générale de pesticide Chlorophénols (CPH)

Figure III.7. Structure générale de pesticide Chroménones (CHR)

Figure III.8. Structure générale de pesticide Cyclohexanedione-oximes (CYO)

Figure III.9. Structure générale de pesticide Diazines (DIA)

Figure III.10. Structure générale de pesticide Dithiocarbamates (DTC)

Figure III.11. Structure générale de pesticide Guanidines (GUA)

Figure III.12. structure développée de méthomyl.

Figure IV-1 : synthèse des deux HDL $[\text{Mg-Fe-CO}_3]$ et $[\text{Ni-Fe-CO}_3]$, par co-précipitation

Figure IV.2 : spectre RX de différents matériaux synthétisés

Figure IV.3 : spectre IR de différents matériaux synthétisés

Figure IV.4 : l'appareil spectrophotomètre UV-visible.

Figure IV. 5. Influence de la masse de l'HDL $[\text{Mg-Al-SO}_4]$ sur la fixation de pesticide

Figure IV. 6. Influence de la masse de l'HDL $[\text{Ni-Fe-CO}_3]$ sur la fixation de pesticide.

Figure IV. 7. Influence de température sur la fixation du pesticide

Figure IV. 8. Influence de température sur la fixation de pesticide.

Figure IV.9. Cinétique de fixation de pesticide par la phase $[\text{Mg}_2\text{-Al-SO}_4]$

Figure IV.10. Cinétique de fixation de pesticide par la phase $[\text{Ni}_2\text{-Fe-CO}_3]$

Figure IV.11.1^{ère} ordre de la réaction pour la fixation de pesticide sur l'HDL ($[\text{Mg}_2\text{-Al-SO}_4]$)

Figure IV.12.1^{ère} ordre de la réaction pour la fixation de pesticide sur l'HDL ($[\text{Ni}_2\text{-Fe-CO}_3]$)

Figure IV.13.2^{ème} ordre de la réaction pour la fixation de pesticide sur l'HDL ($\text{Mg}_i\text{-Al-SO}_4$)

Figure IV.14.2^{ere} ordre de la réaction pour la fixation de pesticide sur l'HDL ([Ni₂-Fe-CO₃])

Figure-IV.15: Linéarisation des modèles de Freundlich d'HDL [Mg₂-Al-SO₄]

FigureIV. 16: Linéarisation des modèles de Freundlich d'HDL [Ni₂-Fe-CO₃]

FigureIV.17-: Linéarisation des modèles de Langmuir d'HDL [Mg₂-Al-SO₄]

Figure-IV.18: Linéarisation des modèles de Langmuir d'HDL [Ni₂-Fe-CO₃]

Figure IV. 19. isotherme d'adsorption de pesticide sur l'HDL ([Mg₂-Al-SO₄])

Figure IV. 20. isotherme d'adsorption de pesticide sur l'HDL ([Ni₂-Fe-CO₃])

Figure IV. 21. Influence de PH sur la fixation de pesticide sur HDL [Mg₂-Al-SO₄]

Figure IV. 22. Influence de PH sur la fixation de pesticide sur HDL [Ni₂-Fe-CO₃].

Liste de tableau

Tableau I.1 : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces

Minéralogiques

Tableau-I-02 : composition chimique, paramètres cristallographiques et symétrie pour les argiles anioniques d'un certain HT.

Tableau I.03 : pH de formation de certaines matrices HDL

tableau-II.1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableau III.1: type de pesticide

Tableau III.2: information sur le produit

Le tableau IV-1 regroupe les conditions de synthèse des différents précurseurs

Tableau IV-2 : Paramètres de mailles des argiles anioniques.

Tableau IV.3 : Constantes de vitesse d'adsorption de pesticide sur les déferant phase de l'HDL

Tableau-IV.4: Détermination des paramètres des modèles d'adsorption

Liste des abréviations

OMS: organisation mondiale de la santé

CMA : concentration maximale admissible

Abs: adsorption

HDL: Hydroxydes Doubles Lamellaires

pH: potentiel hydrogène

CEA: La capacité d'échange anionique

UV: ultraviolet

Ce : Concentration en équilibre

M^{II} : métal divalent

M^{III} : métal trivalent

HT : hydrotalcite

a et b : paramètres de maille

X : Taux trivalent

FAO: Food and Agriculture Organisation

IR : Infrarouge

DRX: Diffraction de rayon X

MSA: Mutualité Sociale Agricole

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

L'importance de la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître et les différentes instances nationale et internationale chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

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

Après la seconde guerre mondiale l'explosion démographique augmente les besoins alimentaires. Cette situation est à l'origine d'une intensification de la production agricole mondiale. Elle s'accompagne du développement de nouveaux pesticides et de l'augmentation de leur utilisation ce qui permet de palier le manque de main d'œuvre. En effet, l'introduction des herbicides dans la pratique agricole va permettre des gains de temps: l'abandon de l'intervention manuelle au profit du pulvérisateur va réduire le travail de 20 à 25%. [1]

La consommation des pesticides est toujours en croissance. De 140 tonnes de pesticide en 1940, la consommation à l'échelle mondiale est passée en 1997 à 600 000 tonnes.

En 2007, ce sont plus de 500 matières actives différents qui sont utilisées dans l'environnement et la consommation annuelle est estimée à environ 4 millions tonnes au niveau mondial. [1]

Introduction générale

cela, s'ajoute l'utilisation abusive et parfois sauvage de certains pesticides très toxiques qui posent un problème majeur et complexe à cause de son caractère non dégradable.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la décantation, coagulation floculation, oxydation,...etc. Les eaux résiduaires traitées par ce procédé contiennent encore des polluants et sont chargées du fait du nombre de réactifs ajoutés. Dans la plupart des cas, ces procédés sont très onéreux. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques d'efficacité sévère et à moindre coût.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, les argiles ont montré également une capacité d'adsorption, dégraissant et décolorant des eaux usées polluées par des rejets industriels.

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des minéraux constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres $M(OH)_6$ incluant des cations divalents et trivalents, et d'inter feuillets d'anions hydratés. Ces composés suscitent l'intérêt depuis quelques années car d'une part, ils sont assez faciles à synthétiser (sous forme de poudre tout au moins), sont non toxiques et peu coûteux et d'autre part, ils présentent des propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (inorganiques ou bio-organiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, chimiques ou biochimiques, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière.

L'objectif de notre travail, est d'étudier les possibilités d'élimination de pesticide par l'adsorption sur les différentes phases des argiles anionique synthétisées au laboratoire par méthode de coprécipitation. Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale.

La première partie consiste en une synthèse bibliographique des thèmes abordés. Le contexte général concerne essentiellement la pollution de l'eau. Ensuite, on donne des généralités sur les argiles et leur méthode de synthèse, dans le troisième chapitre est consacrée au phénomène de l'adsorption ; une étude détaillée est présentée en définissant tous les types d'adsorption et les mécanismes d'adsorption et l'isotherme de l'adsorption

Introduction générale

Finalelement un bref chapitre sur le pesticide, qui donne les définitions, classification et les influence de pesticide sur la sante humaine et l'environnement.

Dans le deuxième partie, qui constitue la partie expérimentale, nous étudierons les résultats expérimentaux de l'effet des paramètres influençant l'adsorption de pesticide sur les deux différentes phases d'HDL synthétisée au laboratoire ($[\text{Mg}_2\text{-Al-SO}_4]$ et $[\text{Ni}_2\text{-Fe-CO}_3]$), la cinétique d'adsorption), la concentration des solutions (isothermes d'adsorption) et le pH, et leurs interprétations suivi d'une conclusion générale et perspective.

Chapitre I

généralités sur les argiles anioniques

I. Introduction

Le terme argile vient du mot grec « argilos », dont la racine argos signifie blanc, ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets [2].

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) [3], [4].

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse[4].

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés [5], et ubiquistes à la surface de la terre [6].

Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le Kaolin et les argiles gonflantes. Ces dernières sont subdivisées en :

- i) Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature.
- ii) Argiles anioniques, plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser.

I.1. Historique :

L'argile a été utilisée comme matière première depuis la plus haute antiquité par toutes les civilisations.

En Extrême Orient (Japon), des figurines en argiles datées de – 10000 ans avant JC ont été retrouvées.

Les agronomes ont pris conscience de la présence des particules de très petite taille dans la structure de l'argile. Par exemple Houghton, dès la fin du **XVII**^{ème} siècle a essayé de faire une séparation des granules.

Au début de l'ère chrétienne, l'argile a commencé à apparaître comme un secteur important dans l'industrie mais son utilisation est restée limitée jusqu'au début du **XIX**^{ème} siècle du fait de leur faible compatibilité avec les procédés industriels. Une série d'analyses chimiques des différentes Kaolin a été testée par A. Brongniart, Directeur de la Manufacture Nationale de Sèvres à cette époque.

Les travaux de S. Caillère et S. Hénin en **1960** ont permis une classification logique des argiles selon des critères chimiques et macroscopiques. C'est ce qui a permis simultanément d'étudier d'autres caractéristiques essentielles telles que la plasticité et la capacité d'échange cationique de ces matériaux.

À l'heure actuelle, les argiles sont des minéraux dont les domaines d'applications sont multiples et qui en fait l'une des « matières premières » couramment utilisée par l'homme [6].

I.2. Les minéraux argileux:

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent essentiellement leurs origine de l'altération chimique de certains minéraux composant les matériaux parents[2]ou la roche[5].

Ils sont composés des particules de formes aplaties et de dimensions très petites qu'on ne peut voir qu'au microscope électronique, les cristaux ressemblent à de minces plaques ou plaquettes. Leurs formule chimique est de la forme suivante:



I.2.1. Structure cristalline des minéraux argileux:

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates (un empilement de feuillets), comme indiqué sur la figure 1. Chaque plan est constitué par les atomes, les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans, les couches correspondent à des combinaisons de feuillets et le cristal est un empilement de plusieurs couches[7].

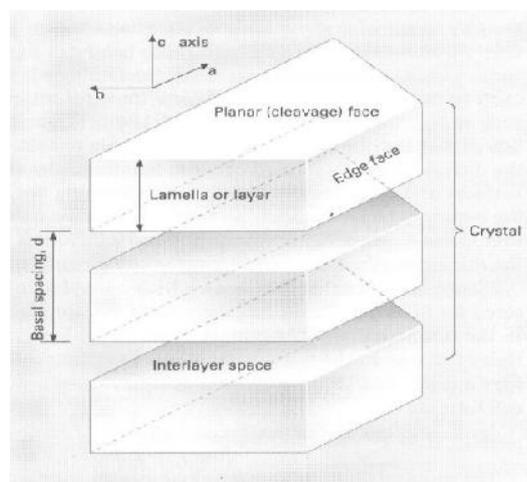


Fig.I.1 : Structure générale des phyllosilicates[7]

La famille des minéraux argileux regroupe tous les silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates. Sur le plan chimique se sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres Al (OH)₆ (figure -2) et de couches de tétraèdres SiO₄ (figure -5) reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire d sépare 2 feuillets successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets

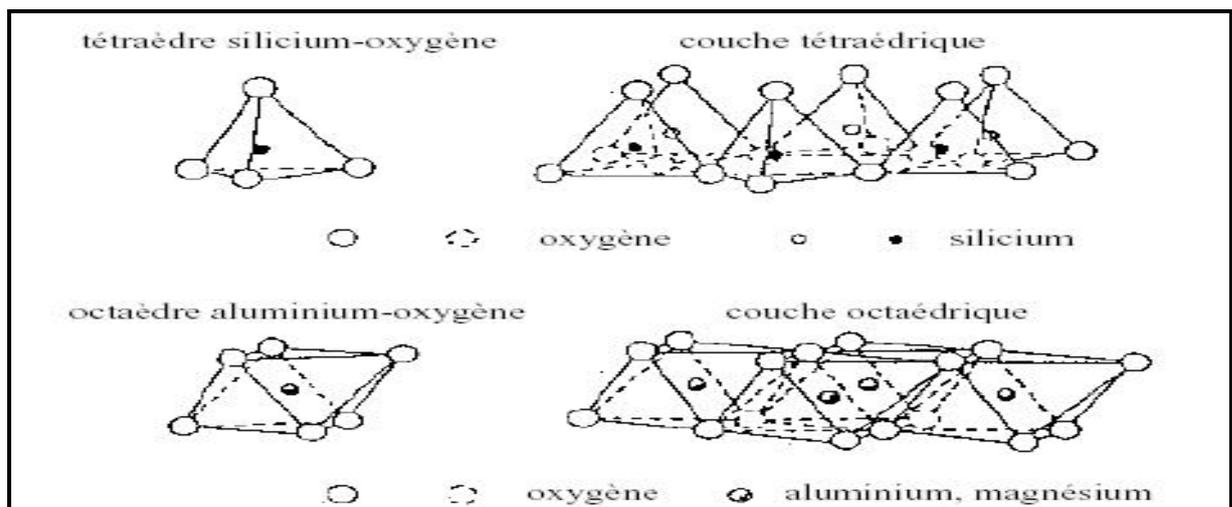


Fig. I.2: Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches.

I.3. Origine des argiles :

Les argiles représentent 82% des roches sédimentaires provenant de la décomposition lente des minéraux primitifs tels que : teldspath, micas, amphiboles, pyroxène et constituant donc l'essentiel du complexe d'altération.

1. Héritage et altération

Les minéraux argileux résultant de la destruction des roches, peuvent soit rester sur place (argiles résiduelles, ex: argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportées sur de longues distances (ex: argiles des fonds océaniques).

En fonction des roches mères et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid : l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu

différents de s minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des interstratifiés, des illites et chlorites dégradés, de la vermiculite.

2. Néoformations en milieux confinés

Les argiles fibreuses se forment dans des croûtes calcaires, dans des zones à climat à saison sèche marquée, dans des milieux évaporitiques sur salés: néoformation de sépiolite par concentration des ions par évaporation (bassin lacustre actuel de Sommières, de Ghassoul au Maroc). Certains minéraux argileux se forment en dehors des sols à partir des ions en solution. Néoformation de glauconie (illite ferrifère) dans les vases littorales. Néoformation des "argiles rouges des grands fonds" (smectites ferrifères provenant des vases calcaires et siliceuses et des cendres volcaniques).

I.4. Familles des argiles:

L'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes. On peut distinguer quatre grandes familles [4] :

I.4.1. La kaolinite (1/1, $d=7\text{Å}$) :

De formule de base : $n[\text{Si}_2 \text{Al}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4]$, la plus pauvre en silice à deux couches[6] ; couche tétraédrique et couche octaédrique . Il est qualifié de **T/O** ou de type **1/1**. Son épaisseur est d'environ **7 Å** [6],[7],[9]. La représentation schématique de la kaolinite est donnée Figure03.

dans le feuillet élémentaire, une couche de Al (OH)₆ octaédrique disposée au -dessus de chaque couche de SiO₄ tétraédrique. Cela signifie que les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine (Al₂O₃) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité.

La kaolinite de couleur blanche neigée grasse au toucher, savonneuse, plastique

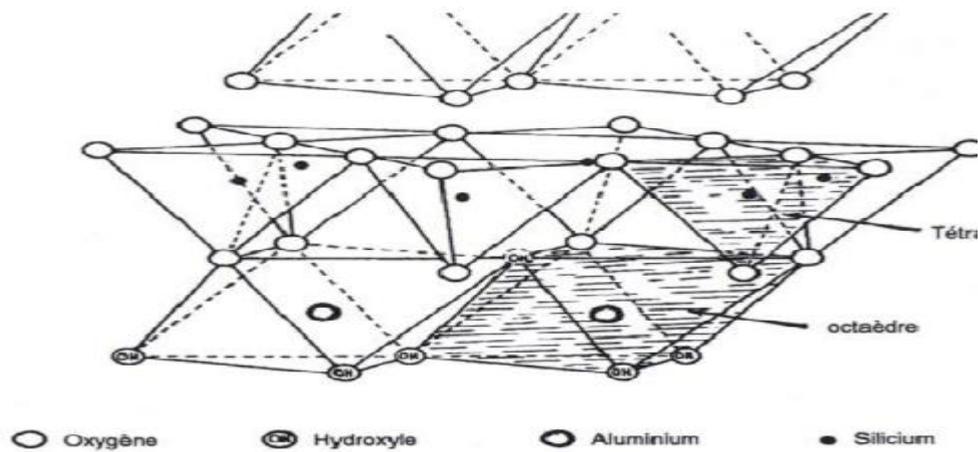


Fig.I.3: Modèle structural de la kaolinite d'après Calvet [7]

I.4.2. Les montmorillonites (1/1, $d=10\text{\AA}$):

Ce sont des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées [6]. Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10\AA [8]. La montmorillonite fait partie des smictites, correspondant à un feuillet à 3 couches: tétraédrique - octaédrique - tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10\AA avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [6].

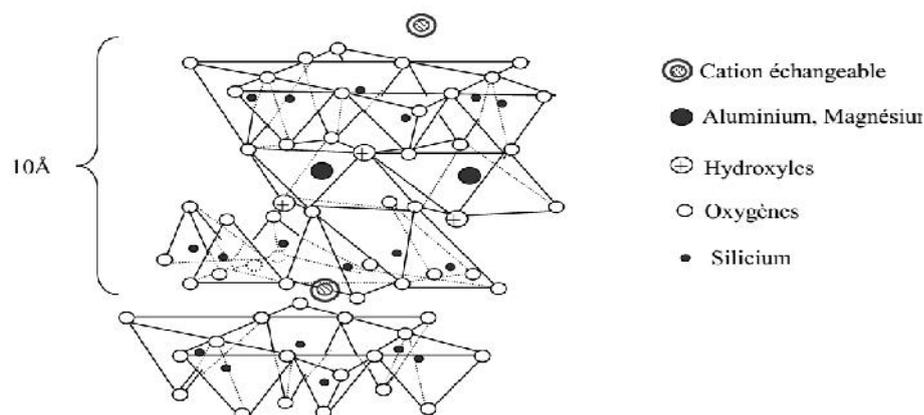


Fig. I.4: Vue isométrique de la structure atomique de la montmorillonite [3]

I.4.3. Les illites (2/1, d=10Å°):

Les illites sont des silicates micacés à 3 couches; au-dessus et en dessous de chaque couche d'Al (OH)₆ octaédrique se trouve une couche de SiO₄ tétraédrique. Ils sont des minéraux argileux abondants dans les régions nord du globe.

Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice, et ses propriétés sont intermédiaires entre celles des deux familles précédentes.

Les cristaux peuvent être de grande taille et le motif d'une maille élémentaire est formé d'un feuillet de 10 Å. la composition chimique approchée d'une illite est : [Si_{3,4}Al_{0,6}][Al₂]O₁₀(OH)₂K_{0,6}[3][7].

I.4.4. les argiles fibreuses:

Sont caractérisées par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés; elles sont souvent magnésiennes. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulgitite ou paligorskite. On les trouve dans les milieux confinés [3].

I.5. Classification des argiles:

De ce fait, on peut distinguer plusieurs types d'argiles caractérisées par des propriétés différentes et dont la classification est principalement basée sur des notions structurales: le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Certaines voient leurs minéraux s'organiser en feuillets, d'autres en fibres.

On distingue ainsi 4 groupes [3][6].

I.5.1. Minéraux type 1:1(ouT-O)(kaolinite, Halloysite, Dombasite, ...)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

I.5.2 Minéraux type 2:1(ouT-O-T): (Pyrophyllite, illite, Montmorillonite, Saponite,.)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

I.5.3. Minéraux type 2:1:1(ouT-O-T-O) (Chlorites): Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

I.5.4. Minéraux inter stratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

I.6. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par quatre propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, leurs multiples possibilités d'échanges ioniques, et leurs activités des argiles.

I.6.1. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charge négatives susceptible de fixe des cation de cette manière. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g) [7][8].

Tableau I.1 : Valeurs de la capacité d'échange cationique des principales espèces

Minéralogiques [7].

Echantillons	CEC (meq/100)
Kaolinite	1-3
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150

I.6.2. Forme et surface spécifique

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés:

- La disposition ou la superposition des feuillets qui n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.

- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité, [9] lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît au fur et à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

I.6.3. Charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectite, se caractérise principalement par une surface électrique, qui est due à la fois au x substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes

✓ **La charge permanente:** La charge permanente est principalement négative et située à la surface.

✓ **La charge variable:** Elle peut être positive ou négative est située aux bords des feuillets

I.7. Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement:

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important face aux divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement (figure 04):

- rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (exp. rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl) ;
- rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;
- rôle dans la santé.[4][9]

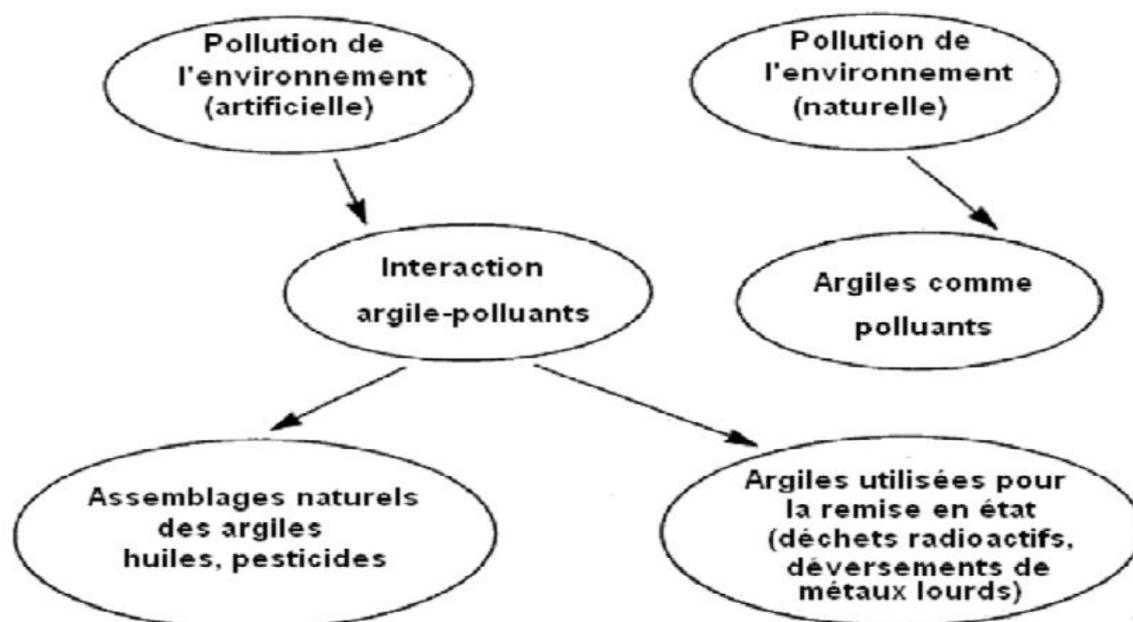


Fig.I.05: Rôle des argiles dans l'environnement [10].

Les éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols sont rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes. L'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du réactant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes.

Les argiles interviennent suite à leurs propriétés d'adsorption et leur capacité à former des complexes organo-minéraux (argile-oxyde-humus). L'absorption consiste en l'accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles. L'adsorption regroupe les processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse.

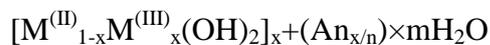
La surface argileuse est chargée négativement (charge fixe). Cette charge est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, ces cations définissent la charge diffuse ou couche de Gouy (Dans ce modèle, des sméctites sont mises en solution.).

Les ions de la couche diffusée sont adsorbés. Ils pourront être cependant échangés avec d'autres ions si la composition de la solution change. Si les ions adsorbés sont fortement liés aux argiles (adsorption spécifique), la couche fixe incorpore des ions et la couche de Gouy devient chargée négativement [10][11].

I.8.Hydroxyde double lamellaire(HDL) :**I.8.1.Généralité:**

Les HDL sont des hydroxydes lamellaires mixtes de métaux di et trivalents [12]. ils sont des matériaux particuliers permettant des applications dans de nombreux domaines comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques ont réalisés; également appelés argiles anioniques, sont connus depuis plus de 150 ans avec la découverte de l'hydrotalcite, qui constitue avec la sjögrenite, les composés types de cette grande classe de minéraux.

Ces matériaux ont une formule chimique générale:



$An_{x/n}$; Anion interfeuillelet= Cl^- , SO_4^{2-} , SO_3^-

$M(II)$; Cations divalents= Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}

$M(III)$ cations trivalents= Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}

et à **Famille:** Hydrotalcite $Mg_6 Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$

La stœchiométrie de l'hydrotalcite, $[MgAl_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4H_2O]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par E. Manasse professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie). La structure peut être décrite par l'empilement de feuillets de composition $M(OH)_2$ analogues à ceux de la brucite. Actuellement, des incertitudes demeurent sur la composition ou l'arrangement des atomes dans les feuillets et les interfeuillets qui sont à l'origine de polémiques dans la littérature [13][14][15].

En 1930 FEITKNECHT a préparé de petites quantités avec une base, par la suite, de nombreux chercheurs ont examinés l'aspect synthèse de ces substance dont nous pouvons citer : Mortland, Cavani, M. R. Taylor et Miyata.

En 1995; les HDL ont été utilisée dans le traitement de l'eau polluées par des anions nitrates, phosphates ou chromates.

I.8.2.Structure et composition chimique

- **Composition chimique:**

Les argiles anioniques peuvent être définies par leur composition chimique, espacement basique et d'ordre d'empilement, le tableau -I-02 ci-dessous représente la

composition chimique, paramètres cristallographiques et symétrie pour les argiles anioniques type hydrotalcite [16].

Tableau-I-02 : composition chimique, paramètres cristallographiques et symétrie pour les argiles anioniques d'un certain HT.

Minerai	Composition chimique	a (nm)	c (nm)	Symétrie
Hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3054	2.281	3R
Manasseite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	1.56	2H
Pyroaurite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3109	2.341	3R
Sjogrenite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3113	1.561	2H
Stichtite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	2.34	3R
Takovite	$NiAl_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3025	2.259	3R
Reevesite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3081	2.305	3R
Meixnerite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	0.3046	2.292	3R
Coalingite	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 2H_2O$	0.312	3.75	3R
Barbentonite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	1.56	2H

a : rhomboédrique.

c : Hexagonale

- **Description structurale**

Les hydroxydes doubles lamellaires (encore dénommés argiles anioniques) sont des minéraux peu abondants à l'état naturel. Leur structure est dérivée de celle de la brucite $Mg(OH)_2$ [16]. Dans un hydroxyde double lamellaire, une partie des cations divalents est remplacée par des cations trivalents ce qui confère aux feuillets un excédent de charges positives; cet excédent est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les inter-feuillets. Des molécules d'eau sont également présentes dans les interfeuillets. La figure I-05 montre une structure schématique d'un hydroxyde double lamellaire [13]

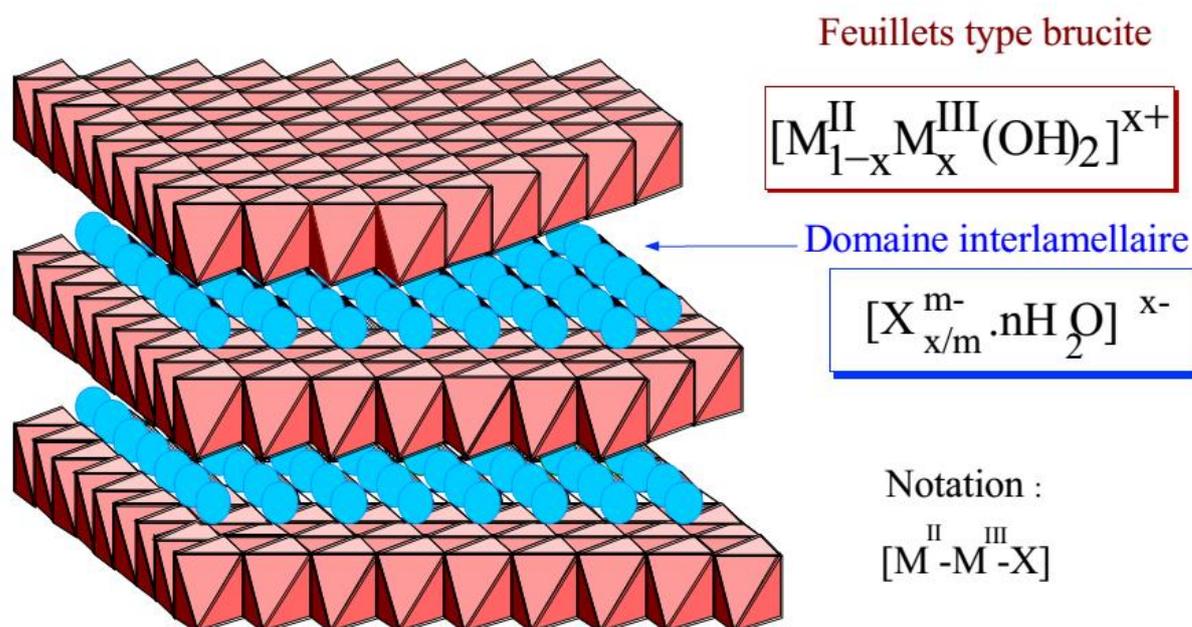


Fig I.06: Présentation générale des HDL

I.8.3.Méthodes de synthèse

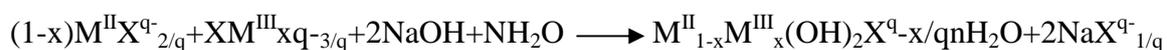
Les matériaux des HDL sont principalement préparés par chimie douce. Plusieurs méthodes ont été utilisées avec succès pour synthétiser les HDL: Le matériau est précipité directement ce qui est le cas lors de la coprécipitation, de l'hydrolyse induite et de la méthode urée. Le matériau désiré est préparé indirectement ce qui est le cas lors de l'échange anionique, la reconstruction basée sur le prétendu "effet de mémoire", la synthèse par voie électrochimique, la synthèse sol-gel et le vieillissement en conditions hydrothermales [14][17]. Les caractéristiques principales de chacune d'entre elles sont rappelées ci-dessous.

I.8.3.1.Coprécipitation

Les hydroxydes doubles lamellaires sont initialement préparés par coprécipitation. La coprécipitation est la méthode de synthèse la plus utilisée [13][14][15][17]; Elles est répandue après les développements apportés par Miyata (1975). Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportion adéquates Les cations divalents et trivalents proviennent de sels métalliques dans lesquels les contre-ions sont généralement des ions chlorure ou nitrates car ceux-ci

s'incorporent peu dans les interfeuillettes, à l'inverse d'anions divalents comme les ions carbonate.

Le pH reste constant tout au long de la synthèse pour favoriser l'obtention de phases homogènes. La réaction qui se produit est la suivante :



Le pH de précipitation dépend des propriétés des cations métalliques. Le Tableau récapitule le pH pour obtenir différentes matrices.

Tableau I.03 : pH de formation de certaines matrices HDL

M^{II}-M^{III}-X	pH_{form.}
[Zn ₂ -Cr-Cl]	6,5
[Cu-Cr-Cl]	5,5
[Zn _R -Al-Cl]	7,0-9,0
[Mg _R -Al-Cl]	9,0-10,0
[Ni _R -Cr-Cl]	10,0-13,0
[Ca _R -Al-Cl]	11,0

Pour la phase [Zn_R-Al-Cl], un pH inférieur à 7,0 conduit à une précipitation incomplète des ions Zn²⁺ et favorise en parallèle la précipitation d'hydroxyde d'aluminium alors qu'un pH supérieur à 9,0 forme de l'hydroxyde voir de l'oxyde de zinc.

Ce pendant, la coprécipitation des hydroxydes métalliques peut être sur plantée par la précipitation de sels thermodynamiquement plus stables ou moins solubles, tels que les chromates, phosphates. Dans ce cas, il est conseillé de passer par la préparation d'un précurseur avant l'intercalation des anions précipitant [14][17]

I.8.3.2. Echange anionique:

L'échange anionique apparaît comme une méthode de synthèse de grande importance car il est parfois la seule voie disponible pour obtenir de nouveaux HDL. il est possible de remplacer l'anion intercalé par un autre.[16][17][18]

La réaction d'échange est une réaction topotactique, ou autrement dit, la structure iono-covalente des feuillets est conservée, les liaisons plus faibles anions/feuillets sont elles changées.

Pour réaliser l'échange, le matériau HDL précurseur contenant généralement des ions chlorure ou nitrate est placé en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Le pH est ensuite ajusté et l'ensemble est maintenu sous agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air, en effet les anions carbonate s'intercalent préférentiellement CO_3^{2-} , puis sont difficilement échangeables.

Il est à noter que les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- . Cette affinité diminue en effet dans la série : $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{Cl}^- \gg \text{NO}_3^-$ [14].

I.8.3.3. La reconstruction:

Cette méthode développée notamment par Chibwe et Jones concerne plus particulièrement les HDL à base de magnésium et aluminium et permet de synthétiser des phases contenant des anions assez divers.

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et de former des oxydes mixtes ; l'anion est dégradé dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de « l'effet mémoire » des HDL. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL. Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination. Pour la phase Mg-Al-CO_3 , CARLINO préconise une calcination lente avec une montée en température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée [14][15][17].

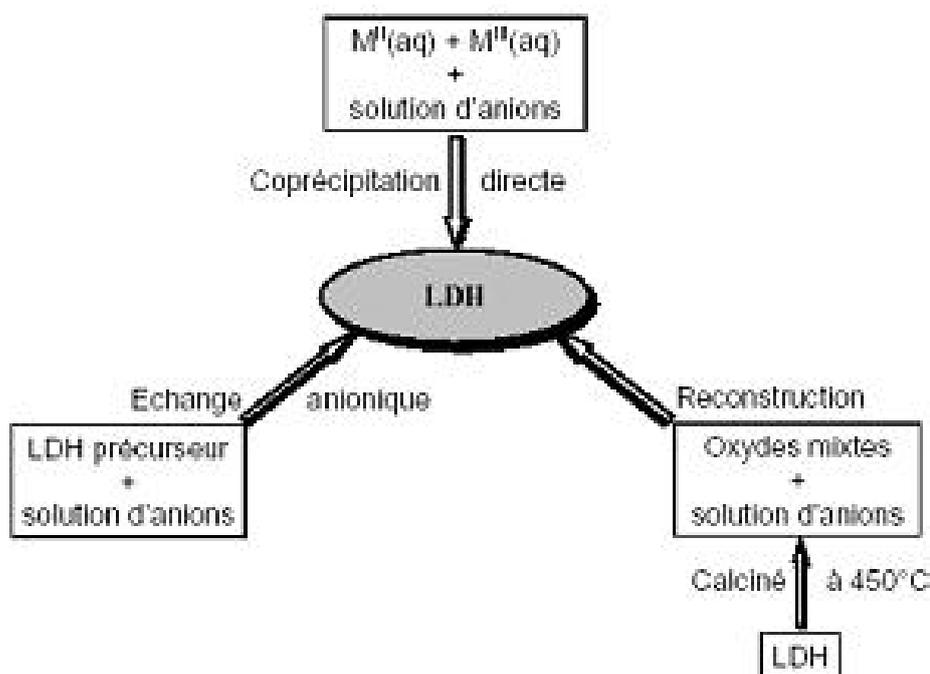


Fig.I.07: Méthodes usuelles de synthèse des HDLs

I.8.4. Propriétés fondamentales des HDL pour une application en environnement

I.8.4.1. La capacité d'échange anionique (CEA) :

A cause de leur structure particulière, les argiles anioniques ont une bonne capacité d'échange anionique. Elle est définie comme étant le nombre de quantité total d'anions échangeables monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles, elle est plus grande que les argiles cationiques, elle varie entre 2-5 mmole/g.

I.8.4.2. Propriétés acido-basiques

Les HDL et leurs phases calcinées présentent des propriétés basiques uniques. La basicité est principalement une basicité de type Brønstedt due à la présence de groupements $-OH$, $-O^-$ et $-O^{2-}$.

La basicité de la structure est évaluée par adsorption au CO_2 ou titration par un acide. Elle est pertinente pour l'obtention de nouveaux matériaux pour la capture des gaz acides (SO_2 , CO_2) ou plus généralement des molécules acides.

I.8.4.3. La surface spécifique :

La surface spécifique des LDHs est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle est très importante, elle varie entre 20-120 m²/g.

I.8.4.4. Stabilité thermique

Les HDL ont une stabilité thermique élevée et au delà de 250°C, il est en général possible d'observer l'apparition de phases amorphes correspondant aux oxydes mixtes finement divisés.

Les propriétés évoquées, en particulier une C.E.A importante, font des HDL des matériaux prometteurs pour l'adsorption et l'intercalation de molécules «indésirables» dans l'environnement.

I.8.5. Applications des Hydroxydes Doubles Lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires ont de nombreuses applications potentielles en raison de leurs compositions variées, leur synthèse assez aisée, leur faible coût, leur faible toxicité et leur surface spécifique élevée.

Le schéma suivant donne quelques domaines d'applications.

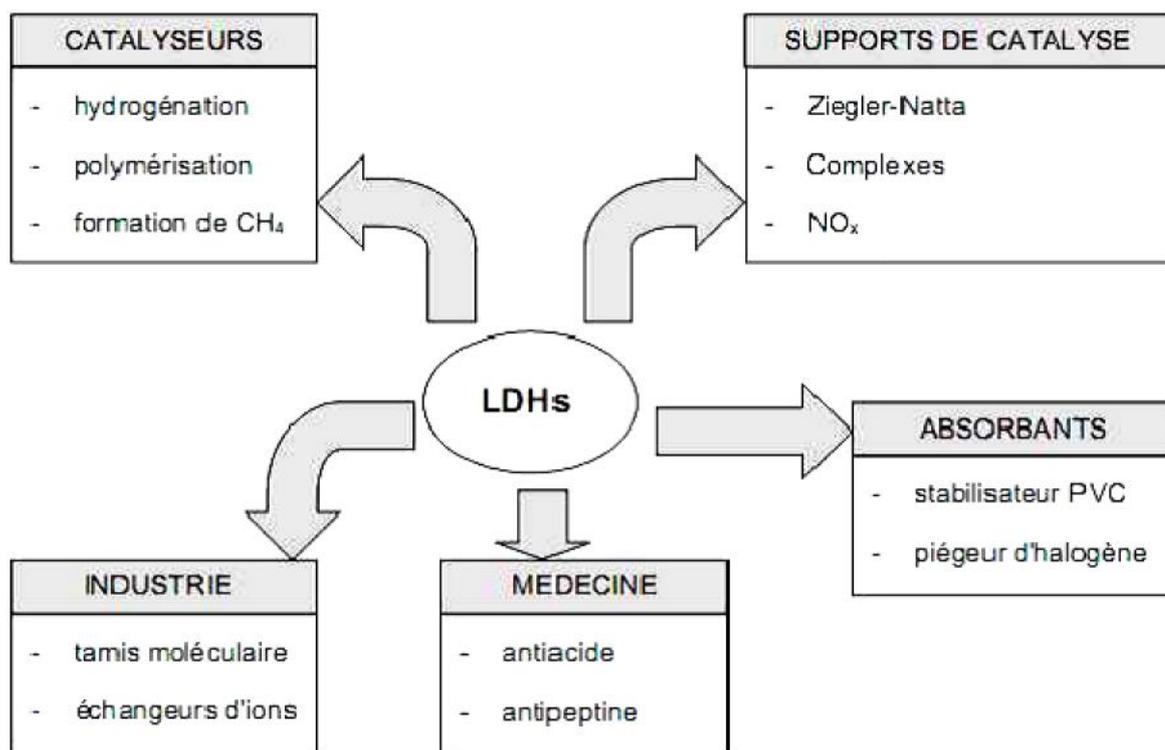


Figure I.08. : Divers domaines d'applications des LDHs

Chapitre II

étude générale de phénomène de l'adsorption

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous étudions l'adsorption du pesticide sur l'HDL. On décrit alors le phénomène d'adsorption, les différents types d'isothermes existants, les coefficients influençant ainsi que les modèles d'adsorption.

II.2. Définition

Les constituants d'un liquide ou d'un gaz peuvent s'accumuler naturellement à la surface d'un matériau, soit en une couche monomoléculaire (monocouche) soit en couches multiples, d'où la constatation de propriétés particulières différentes de celles de l'ensemble. Par exemple dans le cas des solutions, à toutes interfaces, il y a augmentation des concentrations de certaines molécules. On dit qu'il y a adsorption de ces molécules [4].

Alors l'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface, définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [6].

L'adsorption des cations à l'interface liquide-solide s'effectue en particulier avec la compétition de diverses forces attractives entre les sites du SA (Solide(s) adsorbant(s)) et les cations en solution (liquide adsorbant)[19].

Dans l'adsorption le solide qui adsorbe s'appelle adsorbant, et la substance qui s'adsorbe s'appelle adsorbat. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat[03][09][2].

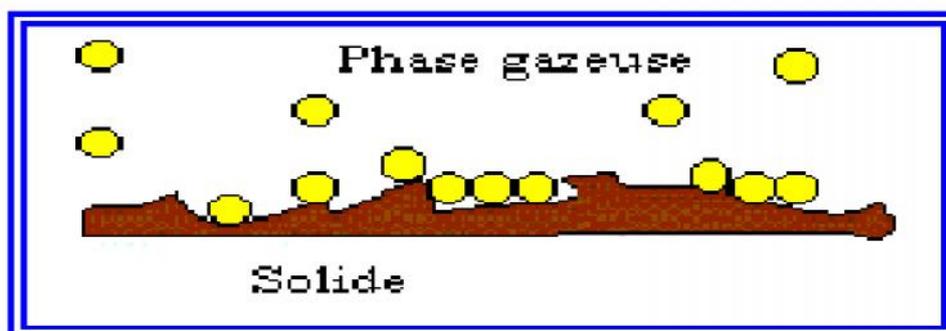


Figure II-1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

II.3. Différents types d'adsorption

Selon la nature et la prédominance d'une force attractive, on distingue deux types d'adsorption:

II-3-1 L'adsorption physique:

Appelée également physisorption, est un phénomène réversible et rapide du à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "VAN DER-WAALS". elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol.

La facilité d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique)[3][4][6][10].

II.3.2. L'adsorption chimique:

Dite chimisorption ou, est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol. D'après WEBER [3][18], Cette liaison est spécifique, c'est à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée. On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution [9].

tableau-II.1: Différence entre adsorption physique et adsorption chimique. [03]

Propriété	adsorption physique	adsorption chimique
Energie d'adsorption	5à10Kcal /mol	10à100Kcal /mol
Température de processus	Inférieur de la T _{eb} de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	physique (van der waals)	Chimique
La désorption	plus ou mois parafaie	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Monocouche

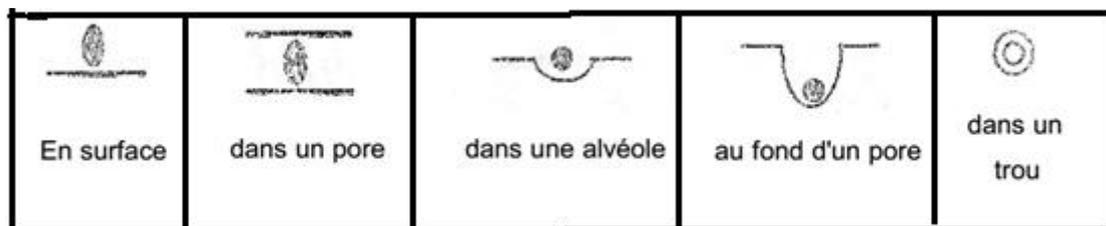
II.4 Nature du mode d'adsorption

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont:

- Liaison de London-Van Der Waals ;
- Liaison ionique ;
- Liaison hydrogène ;
- Liaison covalente ;
- Liaison par transfert de charge ; [2]

II.5 Interface d'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface qui apparaît entre un solide et un liquide, ou un solide et un gaz; La force qui garde une molécule adsorbée dépend de la structure spatiale de l'interface d'adsorbant Comme le représente les schémas suivants. Ces diverses configurations laissent prévoir que l'équilibre d'adsorption mettra d'autant plus de temps à s'établir, que le mécanisme de mise en contact devra d'avantage faire appel à la diffusion.



-Figure II.2. Configuration possible de l'interface.

II.6. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [19].

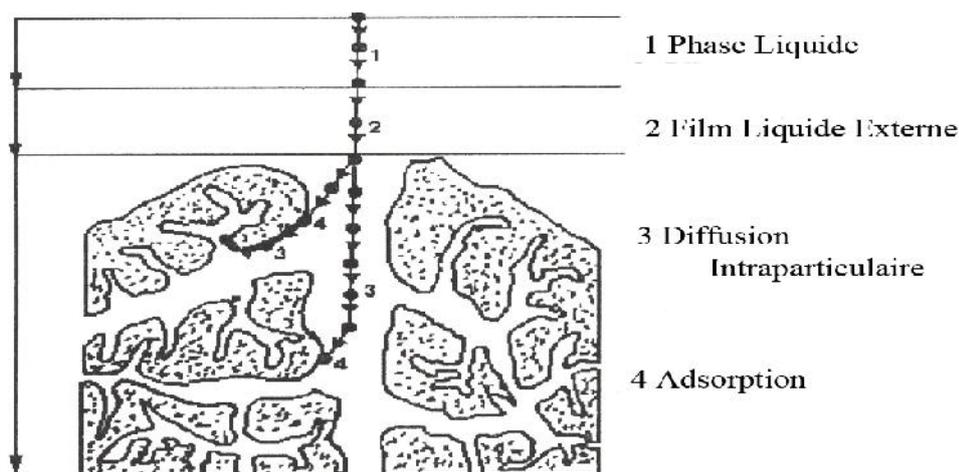


Figure II.03 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [20].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.[20]

II.7.Principaux facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont: [6] :

II-7-1- Effet de la nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en

écrivait que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue [6].

II-7-2- Effet de la nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [3].

II-7-3- Effet de la concentration

L'adsorption augmente avec l'augmentation de la substance. Toutefois, cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration sur même substance [4].

II-7-4- Effet du pH

Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre, ainsi l'adsorption est à sa valeur maximale au point isoélectrique puisque les liaisons avec l'eau y sont minimum.[4].

II.7.5 Orientation des molécules:

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

IV-7-6- Effet de la température

Le phénomène d'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit lors d'une baisse de température et sa vitesse est une fonction du type d'Arrhenius. La hausse de la température provoque donc la désorption [4].

II.7.8. Surface spécifique :

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande

C_e : concentration du métal à l'équilibre dans la solution en (mg/l);

X : masse du métal fixée en (mg/l) ;

m : masse de l'adsorbant;

(X/m) : quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g);

V : volume de la solution (L).

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui repose nt sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais elles restent les plus utilisées. L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir aux à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches [3].

II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées:

S (Sigmoide), **L**(Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.2 illustre la forme de chaque type d'isotherme

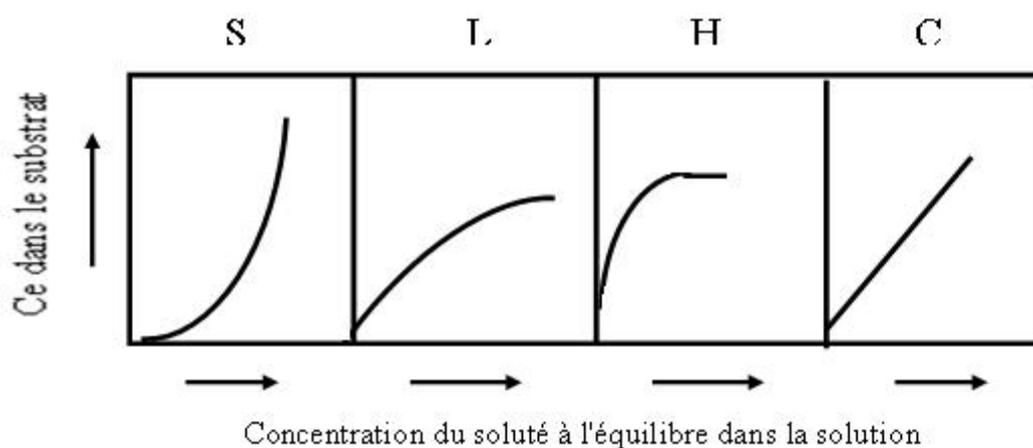


Figure II.04: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.*

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [19].

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.

- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [20].

Type S:

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Type L:

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Type H:

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Type C:

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage [3].

II.8.2 Modèles d'isothermes:

Pour l'étude de l'adsorption on trouve plusieurs lois ont été proposées. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

I I-8-2.1. Isotherme d'adsorption de Freundlich:

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution [3][4].

L'isotherme de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots \text{eq.II.2.}$$

Q: Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $\frac{1}{n_f}$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique.

$$\log Q = \log K_f + \frac{1}{n_f} \log C_e \dots \dots \dots \text{eq.II.3}$$

En traçant $\log Q$ en fonction de $\log C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n_f}$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_f$

II.8.2.2 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. proposée en 1918 par Irving Langmuir repose sur les hypothèses ci-dessous.

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

Le développement de la représentât ion de LANGMUIR, pour une isotherme d'adsorption chimique, repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- ✓ la surface du solide est uniforme
- ✓ la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide
- ✓ l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche
- ✓ il y a équilibre entre les molécules des deux phases.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante:

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \dots \dots \dots \text{eq.II.4}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour l'équation :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{kQ_m} \times \frac{1}{C_e} \dots \dots \dots \text{eq.II.5}$$

En portant $\frac{1}{Q}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{kQ_m}$ et d'ordonnée $\frac{1}{Q_m}$ à l'origine, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et K , qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle :

L'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface [3][8].

I I.8.2.3. Isotherme de Temkin:

Cette isotherme 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 molécules adsorbées [3].

L'isotherme de Temkin représenté par l'équation suivante:

$$\theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \times \ln K_0 \dots \dots \dots \text{(II-6)}$$

: représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation:

$$\theta = \frac{\left(\frac{X}{m}\right)}{\left(\frac{X}{m_0}\right)} \dots \dots \dots \text{(II-7)}$$

Où : C_e : concentration à l'équilibre, en (mg/l);

K_0 : Constante d'équilibre;

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption;

$\left(\frac{X}{m}\right)$: Quantité du soluté fixée par unité de masse du solide (mg/g);

$\left(\frac{X}{m_0}\right)$: Capacité initiale d'adsorption, en (mg/g).

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

$$\left(\frac{X}{m}\right) = \left(\frac{X}{m_0}\right) \cdot \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \times \text{Ln} \cdot \left(\frac{X}{m_0}\right) + \left(\frac{X}{m_0}\right) \cdot \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \times \text{Ln} \cdot KC_0 \dots \dots \dots \text{(II-8)}$$

Si on trace $\left(\frac{X}{m}\right) = f(\text{Ln } C_e)$, on obtient une droite de la pente et d'ordonné à l'origine qui nous permettent le calcul de K_0 et ΔQ .

II.7.2.4. Isotherme B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER):

L'hypothèse de B. E. T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées, représentée sur la figure II.1.

L'isotherme de (BET), proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- ❖ Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- ❖ Les sites d'adsorption sont distribués uniformément a la surface de l'adsorbant.
- ❖ Chaque site est indépendant des sites voisins.
- ❖ L'énergie d'adsorption relie la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes [3].

Cette isotherme est proposée sous la formule suivante:

$$\frac{Q}{(C_S - C) \left(\frac{X}{m}\right)} = \frac{1}{A \cdot X_0} + \frac{A-1}{A X_0} \cdot \left(\frac{C}{C_S}\right) \dots \dots \dots \text{(II-9)}$$

Où :

C_S : concentration de saturation, en (mg/l);

X_0 : masse d'impuretés adsorbée par la première couche;

A: constante déterminée empiriquement.

I I-9 Les applications de l'adsorption:

L'adsorption est un phénomène très appliqué; premièrement réalisée par catalyseur.

Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz, à la suite de travaux de (N.Zéliniski), qui permet de sauver des milliers de vies humaines.

Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution; par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc...), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silic à gel qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou qu'on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau.

Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration. Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique en surface [3].

Chapitre III

généralités sur les pesticide

III. Introduction

L'environnement et le cadre de vie sont devenus des sujets au cœur des préoccupations de chaque individu et du monde entier [40]

Les polluants environnementaux de tous genres contaminent l'eau, l'air et la terre mettant en péril les humains et les écosystèmes. De plus, ils sont souvent sources de conflit entre populations et industrie. En adoptant une approche écosystémique globale pour examiner les intérêts divergents et leurs conséquences, les approches écosystémiques s'efforcent de protéger la santé tout en assurant l'équilibre des besoins des divers intervenants et la préservation de l'écosystème [41].

III.1. Définitions de l'environnement

L'environnement est un système dynamique complexe composé d'un flux d'interactions, d'une part, entre les différents écosystèmes à toutes les conditions naturelles (physique, chimique, biologique), d'autre part, entre l'humain, les organismes vivants et les milieux qui l'entourent (social, culturel, politique, économique, écologique, etc). [43][44].

III.2. Définition de la notion de pollution

Avant d'aborder la pollution par le traitement de surfaces, il est nécessaire de revenir à la notion de pollution. La Directive Européenne 2000/60/CE du 23 octobre 2000 la définit comme : l' « Introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou terrestres, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier » [13]

III.3. Classification des termes concernant la pollution :

1. Classification selon le type de polluant: Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, chimique et biologique[45].

-1-1. Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique, la pollution thermique et la pollution nucléaire.

1.2. Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

1.3. Pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.).

2. Classification selon le type de milieux: On parle de la pollution diffuse lorsque les sources d'un polluant sont multiples (pots d'échappement, épandage de pesticides..) et de la pollution chronique lors d'émissions répétées ou constante de polluant, et parfois lorsqu'un polluant est très rémanent [46].

a. La pollution de l'air

La pollution de l'air, provoquée par des polluants dits atmosphériques est plus délicate à réglementer efficacement dans un cadre local ou national que beaucoup d'autres formes de pollutions. Des conventions mondiales concernent les polluants destructeurs de la couche d'ozone ou les gaz à effet de serre, tous capables de modifier le fonctionnement planétaire du monde vivant. Elle intègre la pollution biologique induite par des taux anormaux ou

anormalement allergènes de microbes, virus, pollens ou de spores fongiques. Les effets allergènes (rhinite, conjonctivite, asthme) de ces particules biologiques sont en augmentation.

b. La pollution des sols

La pollution du sol peut être diffuse ou locale, d'origine industrielle, agricole (suite à l'utilisation massive d'engrais ou de pesticides qui s'infiltrent dans les sols). Ces pollutions agricoles peuvent avoir plusieurs impacts sur la santé humaine, en touchant des nappes phréatiques d'une part et en contaminant par bioaccumulation.

c. La pollution de l'eau

La pollution de l'eau peut avoir diverses origines parmi lesquelles:

- **l'industrie** : dont les sous-produits sont une des sources de pollution de l'eau parmi les plus importantes. Il s'agit essentiellement de produits chimiques et d'hydrocarbures (dégazage).
- **les eaux usées**: si elles ne sont pas traitées correctement peuvent être une source de pollution de l'eau qui dans des pays développés comme en France des législations ont été mises en place obligeant à un traitement des eaux usées. Ce type de pollution devient donc de moins en moins important.

3. Classification selon l'origine de la pollution: Selon l'origine de la pollution, on distingue deux catégories : pollution naturelle et humain.

Pollution Naturelles (phénomène naturels):

Les éruptions volcaniques, les feux de brousse occasionnés par la foudre, les algues de surfaces ou l'érosion [40].

Pollution humain: on distingue trois catégories : pollution urbaine, agricole et pollution industrielle [45].

-1. Pollution urbaine

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité.

Le « tout -à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

-2. Pollution agricole

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates.

Utilisation des engrais en agriculture: La modernisation de l'agriculture et son intensification ont été généralement accompagnées d'une utilisation abusive et non rationnelle des engrais azotés, notamment.

Utilisation des pesticides en agriculture : Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les cultures et les récoltes contre les insectes prédateurs afin d'augmenter les rendements. Le lessivage de ces produits phytosanitaires utilisés en agriculture entraîne la contamination des eaux par des substances toxiques (pesticides) [2]. Par ailleurs, les pesticides ne sont pas biodégradables.

-3. Pollution industrielle

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.

4. Polluants présents dans l'eau :

On distingue plusieurs catégories de polluants tels que :

Les sels minéraux : Ils représentent, à la fois par les masses mises en cause et par les effets biologiques des polluants majeurs. Ils nuisent à la potabilité des eaux superficielles et même aux usages industriels si leur concentration est importante [45].

Les acides et les alcalins : Déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles, ils sont indésirables non seulement pour les activités récréatives (nage, pêche, navigation), mais aussi pour la vie aquatique. Il est généralement admis que pour la survie des poissons, le pH doit se situer dans une fourchette comprise entre 4,5 et 9,5. En théorie, le pH devrait être neutre pour que l'eau soit considérée comme pure. Le fonctionnement d'une station d'épuration est également perturbé par la présence de ces polluants [44].

Les matières en suspension (MES): Elles désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Elles confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond ; elles diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement,

l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent [45][46].

Les matières organiques (M. O.): Ce sont tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre et le lactosérum des industries agroalimentaires ainsi que les hydrocarbures. A l'inverse des MES, ces matières constituent une nourriture de choix pour les micro-organismes (μO) de l'eau et provoquent leur prolifération. Les μO se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique. Lorsque le milieu se retrouve totalement vidé de son oxygène, les μO vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{-2}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène en engendrant une odeur d'œufs pourris [45]. Cette odeur nauséabonde est caractéristique d'une eau très polluée.

Les matières inhibitrices (MI) : On y trouve des métaux ou métalloïdes (mercure, plomb), des pesticides, notamment les organochlorés (lindane), certaines huiles minérales et certains hydrocarbures. Les MI présentent des risques d'effets toxiques immédiats ou différés par accumulation dans les chaînes alimentaires et des risques d'effets cancérogènes [45].

Les déchets solides divers: Ce sont des objets divers d'origines variées, qui posent des problèmes d'esthétique (rejet sur les rives et les plages) et de gêne (avarie à des engins de pêche) et peuvent, en se déposant sur les fonds, causer préjudice à la faune et à la flore aquatique [45].

Les détergents synthétiques: Ils comprennent un groupe de produits qui sont à la fois émulsionnants et moussants. Ils ont plusieurs inconvénients tels que la formation de mousse sur les rivières qui apparaît à partir de 0, 3 à 1 mg/L. Leur dégradation par les bactéries peut aboutir à des molécules non moussantes mais non biodégradables qui peuvent s'accumuler dans les organismes [45].

Les matières colorantes: Leur déversement dans le milieu aquatique même à de très faibles concentrations, a un grand impact. Elles modifient la transparence et l'éclairement du milieu. L'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies [44].

La pollution thermique: Elle est due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement d'installations industrielles diverses. Cet échauffement engendre de nombreux inconvénients tels que appauvrissement des eaux en oxygène, l'action stimulante sur la vitesse de multiplication d'algues, croissance de l'activité bactérienne...etc. [45][46].

Tous ces types de pollution peuvent se rencontrer simultanément.

III.4. Les pesticides et l'eau.

De part leur utilisation intensive dans des domaines comme l'agriculture et le désherbage des voiries, les pesticides sont aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine toutes les eaux souterraines ou superficielles. Leur toxicité pour l'homme, voire même pour certains leur caractère cancérigène, ainsi que les temps de rémanence considérables observés (> 30ans) les inscrivent au cœur d'un problème environnemental préoccupant [1].

III.5. Généralité sur de pesticides

Dans le domaine agricole, les pesticides (insecticides, acaricides, fongicides, herbicides...) ont été développés pour protéger les cultures et détruire les espèces animales et végétales nuisibles à une production agricole intensive, répondant à la demande et aux besoins du marché. L'utilisation de ces composés, avec plusieurs centaines de spécialités commerciales répertoriées, ne cesse d'augmenter avec par exemple, sur la période 1991-2001, une consommation mondiale de 4400 millions de tonnes rien que pour les herbicides

III.5.1. Historique

Depuis très longtemps, les malheurs survenus aux cultures ont été attribués à une punition divine ou à un sort jeté par voisin. Les sauterelles étaient déjà les une des sept plaies d'Egypte [28] rapportées par le coran. Allah à dit dans ce livre sein: *« nous avons éprouvé les gents du pharaon par des année et par la pénurie de fruits afin qu'ils se remémorent ﴿﴾ »* et *« nous leur avons envoyé l'inondation, les sauterelles, larermine, les grenouilles et le sang, signes détaillés. Mais ils s'enflaient d'orgueil, et ils étaient des gens criminels ﴿﴾ »* **signes 130,133, sourate EL AARAF.**

L'homme a toujours œuvré pour l'amélioration de ses conditions de vie. Ceci commence naturellement par la protection de sa santé et de sa quête permanente pour une autosuffisance alimentaire d'où la protection des cultures [25].

La recherche et l'expérimentation de moyen aptes à lutter contre les maladies des céréales, de la pomme de terre, et de la vigne, ou à la limiter le développement d'insectes ravageurs ont été publiés dans des périodiques

Les premières descriptions de l'utilisation des pesticides remontent à mille ans avant JC avec le soufre. En Orient, dès le XVI^{ème} siècle, l'arsenic et la nicotine étaient utilisés. Au XIX^{ème} siècle, les premières études scientifiques mettent en évidence l'intérêt du sulfate de cuivre pour détruire les plantes adventices [30].

Certaines de ces substances végétales, notamment la nicotine et le pyrèthre (tiré des chrysanthèmes), sont encore utilisées de nos jours. Cependant, le désherbage chimique des cultures a véritablement débuté avec l'emploi de l'acide sulfurique dans les céréales, préconisé en France dès 1911 en remplacement du sulfate de cuivre précédemment utilisé.

Les premiers désherbants organiques ont fait leur apparition en 1932 avec les dinitrophénols. Par ailleurs, la découverte et l'identification en 1934 de la première hormone végétale, l'acide indole-acétique, ont conduit pendant la deuxième guerre mondiale à la fabrication de produits analogues de synthèse et à la mise en évidence de leurs propriétés. On a alors assisté à un développement très rapide des découvertes de nouveaux herbicides, surtout dans les années 1960[2].

III.5.2. Définition de Pesticides :

Le mot « pesticide », terme générique dérivé des termes latins « caedere » (tuer) et « pestis » (fléau), intégré à la langue anglaise dès les années 1940, puis à la langue française à la fin des années 1950 est utilisé aussi bien dans le langage courant que scientifique. Les pesticides ont comme caractéristique principale de lutter contre des organismes nuisibles; animal, plante ou microorganisme (virus, bactéries, champignons, vers, mollusques, insectes, oiseaux, rongeurs et mammifères) susceptibles d'être nuisibles à l'Homme ou à l'environnement[25][28]; On distingue deux types de pesticides : les produits phytopharmaceutiques ou produits phytosanitaires et les biocides [27].

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (ou Food and Agriculture Organisation – FAO) entendent par les pesticides ont tout les substances utilisées comme régulateurs de la croissance végétale, défoliants, exciccateurs, agents d'ébourgeonnement ou inhibiteurs de germination, ainsi que les substances appliquées aux cultures avant ou après la récolte pour protéger la production contre toute détérioration pendant le stockage et le transport[26].

Parmi les cultures françaises consommant le plus de phytosanitaires (céréales, maïs, vigne et colza), c'est la viticulture qui tient la première place si on rapporte le tonnage à la surface exploitée. Ce sont principalement les fongicides qui sont utilisés sur la vigne, notamment à base de cuivre (Cu) et de soufre (S), pour lutter contre les maladies comme l'oidium et le mildiou.

Cette utilisation importante des pesticides a abouti à la contamination chronique de tous les compartiments de l'écosystème qu'ils soient aquatique, atmosphérique ou terrestre [27].

III.6.Effet de pesticide:

L'ensemble de la communauté scientifique s'accorde sur le danger et la nocivité des produits phytosanitaires et de leurs métabolites dans l'environnement.

III.6. 1. Pesticide et l'environnement:

Les pesticides sont émis dans l'environnement lors des applications en zones agricoles (protection des cultures), en zones urbaines (entretien des jardins, parcs...) et sur les voies de circulation (réseaux routiers, ferrés...). Bien que les principales cibles des pesticides soient les végétaux, il est estimé que seulement 0,1% des quantités appliquées atteignent ceux-ci.[26] Les voies de dispersion et de transfert sont nombreuses (Figure I.1).

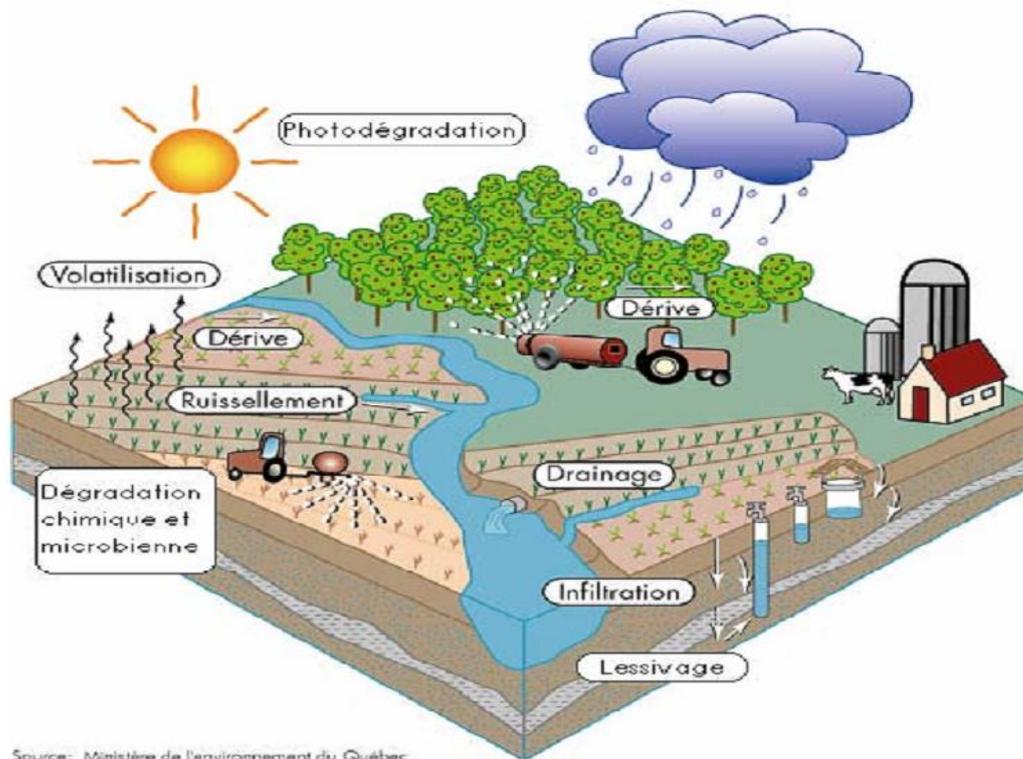


Figure III.1. Voies de dispersion et de transfert des pesticides dans l'environnement, par exemple lors d'une application sur la vigne [37].

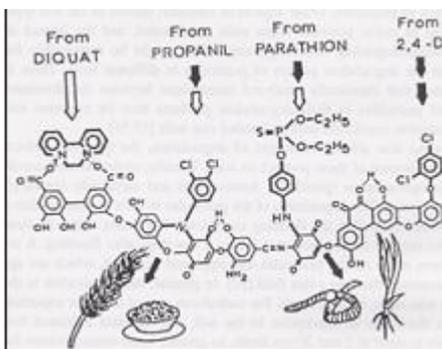
Les gouttelettes de pesticides peuvent atteindre directement le sol sans être stoppées par le feuillage, ou alors indirectement, lorsque la pluie va lessiver les gouttelettes, non encore absorbées par les feuilles. Lors de l'application, les pesticides peuvent être entraînés par dérive loin des zones de culture visées ou être directement volatilisés vers l'atmosphère. La revolatilisation à partir du sol et des végétaux joue également un rôle important dans la contamination de l'air. Enfin, le lessivage et le ruissellement, lors des précipitations, vont entraîner la contamination des eaux de surface et souterraines.

III.6.2.Pesticides et santé humaine

L'épandage de produits phytosanitaires peut contaminer l'air, le sol et l'eau. Les risques pour la santé dépendent de la substance active et de sa concentration dans le compartiment considéré.

Les agriculteurs, principaux utilisateurs de ces produits subissent des intoxications aiguës. Le dispositif Phyt'Attitude créé par la Mutualité Sociale Agricole (MSA) recense les incidents et les accidents liés à la manipulation des produits phytopharmaceutiques. Les insecticides sont les plus incriminés (près de la moitié des cas) puis les fongicides et enfin, les herbicides. Les symptômes vont de l'irritation cutanée ou oculaire à des troubles neurologiques graves.

Si les effets sur la santé sont avérés pour des intoxications aiguës ou des produits très toxiques (insecticides principalement) l'impact de l'accumulation de faibles doses quotidiennes ou de substances moins toxiques (herbicides principalement) à plus long terme est plus difficile à évaluer[35]



Interactions possibles de substances entre elles :

Création de nouvelles molécules après liaisons dans le sol

Figure III.2. : Liaisons de substances dans le sol.

III.7.Classification des pesticides

III.7.1.Selon leurs utilisations

Actuellement, les pesticides sont séparés en deux groupes, selon leurs utilisations[30]:

–**Les pesticides à usage agricole** ou produits phytopharmaceutiques qui sont des substances chimiques minérales ou organiques, de synthèse ou naturelles.

Elles sont utilisées pour la protection des végétaux contre les maladies et contre les organismes nuisibles aux cultures.

–**Les pesticides à usage non agricole** ou biocides qui sont similaires aux premiers, utilisés par exemple en hygiène publique (lutte anti-vectorielle) et dans d'autres applications comme la conservation du bois, la désinfection, ou certains usages domestiques.

III.7.2. Classification selon leur mode d'action

Le classement des pesticides de l'organisation Mondiale de la santé (OMS), en fonction de leur degré de toxicité est largement reconnu et utilisé par les gouvernements du monde entier. Les pesticides y sont classés comme suit :

Tableau III.1.type de pesticide

Symbole	Nom
AC	Acaricide (contrôle des acariens)
AP	Aphicide
B	Bactériostatique (sol)
FM	Fumigant
F	Fongicide, autres que ceux utilisés pour le traitement des semences
FST	Fongicide, pour le traitement des semences
H	Herbicide
I	Insecticide
IGR	Insecticide régulateur de croissance
Ix	Ixodicide (contrôle des tiques)
L	Larvicide
M	Molluscicide (contrôle des limaces)
MT	Miticide
N	Nématocide (contrôle des nématodes à kystes)
O	Autres usages contre les agents pathogènes des plantes
PGR	Régulateur de croissance des plantes
R	Rongicide
RP ()	répulsif (espèce)
-S	Appliqué au sol, non utilisés avec les herbicides/PGRS

SY	Synergiste
-----------	------------

Les grands types des pesticides sont:

- **Les herbicides** : destinés à limiter l'installation d'espèces végétales adventices. Peuvent être sélectifs ou totaux. Les familles de substances les plus importantes sont les acides amino-phosphoriques (glyphosate), les urées (diuron, isoproturon), les triazines (atrazine, simazine). En France, plus de 300 spécialités contenant du glyphosate sont commercialisées.
- **Les insecticides** : destinés à tuer les insectes ou à empêcher le déroulement normal de leur cycle de vie. Les familles les plus rencontrées sont les organophosphorés (malathion), les carbamates insecticides (carbaxyl), les pyréthrinoïdes (deltaméthrine) et les organochlorés (endosulfan).
- **Les fongicides** : destinés à éliminer les champignons. On distingue trois modes d'action différents. Les multisites s'attaquent aux spores des champignons. Ils sont donc préventifs. Les unisites attaquent la perméabilité membranaire des champignons. Les antimétabolites bloquent la division cellulaire. La famille la plus présente est celle des carbamates.
- **Les molluscicides et autres pesticides** : les molluscicides sont destinés à éliminer les escargots et les limaces. Ils sont épanchés essentiellement sous forme de granulés. Les rodenticides contre les rats, les souris et autres rongeurs[38]. Les anticoagulants représentent 85% du marché. Quelques produits de gazage sont encore utilisés. Les nématicides agissent sur les nématodes.

III.8.Utilisation de pesticide:

Les pesticides sont employés en agriculture pour:

- Protection des cultures pour augmentation de Rendements
- Conservation des récoltes entreposées
- Traitements préventifs et/ou curatifs à élimination tout les herbes adventices, les insectes ou empêcher le déroulement normal de leur cycle de vie, et tout les mauvais microorganisme [7][38].

Et aussi utilisé dans les industries (textile et bois), dans la construction, pour désherbage (des voies de communication par exemple) et pour la désinfection.

III.9.Méthomyl

III.9.1.Généralité sur le méthomyl

Méthomyl a été introduit en 1966 comme insecticide à large spectre mais son utilisation a été restreinte à cause de sa toxicité élevée pour l'homme [32]. Il est également utilisé comme acaricide pour lutter contre les tiques et les araignées. Il est utilisé pour le traitement foliaire de légumes, de fruits et grandes cultures, le coton, les plantes ornementales et commerciales, dans et autour des poulaillers et des laiteries. Il est également utilisé comme un appât à la mouche. Méthomyl est efficace de deux façons : (a) comme un " insecticide de contact, " car il tue les insectes cibles au contact direct, et (b) en tant que " insecticide systémique » en raison de sa capacité à provoquer un empoisonnement général " systémique " chez les insectes cibles, après il est absorbé et transporté à travers les parasites qui se nourrissent de plantes traitées. Il est capable d'être absorbé par les plantes sans être " phytotoxique " ou nuisible, à la plante.

III.9.2.Définition

Le **méthomyl** est une substance active insecticide de la famille des carbamates systémique [32]. Le méthomyl, ou S-méthyl-N-[(méthyl carbamoyl)oxy]thioacétimide, sa formule brute est $C_5H_{10}N_2O_2S$ de masse molaire de 162,23 g/mol et apparaît sous forme pure comme un solide blanc cristallin au parfum légèrement soufré. [31]:

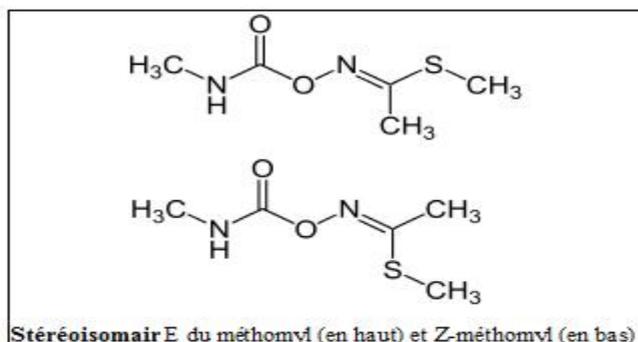


Figure III.12.structure développée de méthomyl.

III.9.3. Les noms de méthomyl :

noms communs incluent metomyl et mesomyle . Le nom commercial est Acinate , Agrinate , DuPont 1179, Flytek , Kipsin , Lannate , Lanox , Memilene , Methavin , Methomex , Nudrin , NuBait , Pillarmate et SD 14999 .

On trouve dans les marchés plusieurs type de pesticide méthomyl classé selon la pourcentage de la matière active (méthomyl) on rappelle: Méthomyle 90%, Méthomyle 40%, Méthomyle 25%

Dans cette mémoire on étudie le méthomyl 25%

III.9.4. Propriétés physiques et chimiques:

Apparence : méthomyl est un solide avec une légère odeur de soufre cristallin blanc .

Tableau III.2. information sur le produit

Composants dangereux	No.- CAS	No.- EINECS	Symbole(s)	Phrase(s) R	Phrase(s) S	Concentration
Methomyl	16752-77-5	240-815-0	T+, N	R28, R50/53	<u>22, 36/37, 45, 60, 61</u>	25 %

Nom chimique: S -méthyl N- (méthylcarbamoyloxy) thioacétimide

Nature chimique : Poudre soluble dans l'eau[34][36]

Masse molaire: 162,21g/mol

Poids moléculaire: 162,21

Solubilité dans l'eau : 57,9 g / l à 25 ° C

Solubilité dans d'autres solvants : v.s. dans le méthanol, l'acétone, l'éthanol, l'isopropanol .

Masse volumique: 1,1946g/cm³

Point de fusion : 79 C

Pression de vapeur : 6,65 MPa à 25 C

Coefficient d'adsorption : 72

III.10. Conclusion

Le méthomyl est un pesticide insecticide carbamate très dangereux pour humaine et pour l'environnement, Malheureusement la hausse de productivité des terres et des arbres fruitiers, grâce à l'utilisation des engrais et des pesticides, s'est accompagnée d'une multitude d'effets indésirables ou nocifs, liés à la contamination croissante de la biosphère. Ces effets s'amplifient avec l'ignorance des précautions d'emploi, bien que le recours aux pesticides reste une opération nécessaire de nos jours. Il reste considéré comme un polluant organique très nocif.

Chapitre IV

partie expérimentale

IV-1-Introduction

Nous nous sommes intéressés dans notre travail à la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires de type Mg_2AlSO_4 et Ni_2FeCO_3 . Ces matériaux sont modifiés par des espèces organiques en vue d'augmenter leurs capacités d'adsorption. Les matériaux de bases sont caractérisés par différentes méthodes : RX, IR ... et leurs aptitudes d'adsorption est vérifiées vis-à-vis d'un polluant organique (un pesticide) le Methomyl.

IV-2 Matériels et méthodes

IV-2-1 Synthèse

La méthode la plus utilisée pour préparer les HDL consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates, de façon à maintenir le pH à une valeur constante. Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée, Dans ces conditions il y a simultanément construction des domaines inter lamellaires constitués d'anions et de molécules d'eau et du feuillet. Les conditions de préparation affectent énormément la cristallinité et la morphologie des HDL (contrôler de pH, T, vitesse d'ajout des réactifs).

Synthèse de l'hydroxyde double lamellaire :

Pour la Synthèse des les hydroxydes doubles lamellaires à base de $[Mg_2-Al-SO_4]$ et $[Ni_2-Fe-CO_3]$, les produits suivants ont été utilisés.

- Carbonate de sodium : Na_2CO_3
- Hydroxyde de sodium : $NaOH$
- Nitrates de nickel : $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- Nitrates de magnésium: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

A. Conditions de synthèse

Pour la préparation de phase $[Mg_2-Al-SO_4]$, $[Ni_2-Fe-CO_3]$, les paramètres suivant ont été respectés.

- a) Le rapport molaire : M^{+2}/M^{+3} R=2
- b) pH de la solution entre 9 à 10.

- c) Température de cristallisation égale à 80°C
- d) Le temps de cristallisation est de 24 heures.

B. Préparation des phases $[\text{Mg}_2\text{Al-SO}_4]$ et $[\text{Ni}_2\text{Fe-CO}_3]$.

La phase $[\text{Mg}_2\text{-Al-SO}_4]$ et $[\text{Ni}_2\text{-Fe-CO}_3]$ a été obtenue par la méthode de coprécipitation à pH constant. La solution des sels métallique est préparée à partir d'un mélange en proportions adéquates de solutions de nitrates de magnésium, et de fer et selon la valeur du rapport molaire $\text{Mg/Fe}=2$ pour la phase $[\text{Mg}_2\text{-Fe-CO}_3]$ et solutions de nitrates de nickel, et de fer et selon la valeur du rapport molaire $\text{Ni/Fe}=2$ pour la phase $[\text{Ni}_2\text{-Fe-CO}_3]$.

La solution des métaux est introduite à débit constant dans un milieu réactionnel initialement constitué de la solution ($\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$) de concentrations 1et 2mol/l pour la soude et carbonate de sodium respectivement et, sous forte agitation à température ambiante.

Le solide récupéré par centrifugation et lavé trois fois avec de H_2O puis séché à température ambiante. Le dispositif de préparation des HDL est présenté en détail dans la **figure IV. 1**.



1 : pH mètre, 2 : solution de sel métallique, 3 : solution basique, 4 : agitateur magnétique.

Figure IV-1 : Système de préparation des phases HDL par la méthode de co-précipitation à pH constant.

Le **tableau (IV-1)** regroupe les conditions de synthèse des différents précurseurs. La cristallinité et les propriétés de surface des HDL dépendent fortement des conditions de synthèse.

Composés	Rapport molaire (R)	pH de synthèse	CEA (meq/100g)	Surface spécifique (m ² /g)
Mg ₂ AlSO ₄	2	10	401	29
Ni ₂ FeCO ₃	2	10	325	41

IV-2-2 Caractérisation des phases HDLs

Pour les hydroxydes doubles lamellaires HDL, diverses techniques de caractérisation peuvent être utilisées. Elles peuvent nous renseigner sur les feuillets ou sur l'espace inter lamellaire, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux [49].

IV-2-2-1 Diffraction des rayons X

Cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace inter feuillet. Les mesures de diffractions des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre de poudres SIEMENS D501 équipé d'un tube anticathode de cuivre et d'un monochromateur arrière à lame de graphite. L'échantillon est étalé sur une lame de verre saupoudré par tamisage afin de limiter les phénomènes d'orientations préférentielles des cristallites.

Les diffractogrammes X des précurseurs [Mg₂AlSO₄], [Ni₂FeCO₃], sont représentés sur la **figure (IV-2)**. Les matériaux cristallisent dans un système trigonal avec un empilement P3 des atomes d'oxygènes. L'indexation des spectres RX peut être effectuée avec une maille hexagonale, contenant trois feuillets par maille. La distance inter réticulaire de la raie 003, est relié à l'écartement des feuillets (distance inter feuillet), et permet un calcul approché du paramètre de maille c par la relation suivante : $c/3=d_{003}$. La raie (110) située au voisinage de 60° en 2θ, détermine la distance inter-atomique métal-métal du feuillet et le paramètre de maille a : $a/2=d_{110}$ [1][50].

On Remarque des variations des paramètres de maille c entre les différentes phases de [Mg-Al-CO₃], pouvant être à l'origine de l'état d'hydratation M^{II}/M^{III}. Les paramètres de maille des composés HDL sont résumés dans le **tableau (IV-2)**. Ces résultats sont en

accord avec ceux de la littérature B.Houri et al. [51], pour le même matériau Mg_2AlCl ($R=3$) synthétisé par la même méthode, ont trouvé une valeur de a égale à 3.07\AA et une valeur de c de 23.9\AA . D. Carriazo et al. [52] quand à eux, ont trouvé pour le matériau Mg_2AlCl une valeur de a de 3.04\AA et une valeur de c de 23.34\AA . Tableau (IV-2) : Paramètres de mailles des argiles anioniques.

Composés	a (\AA)	c (\AA)	d_{003} (\AA)
Mg_2AlSO_4	3.030	23.106	7.702
Ni_2FeCO_3	2.99	26.517	8.93

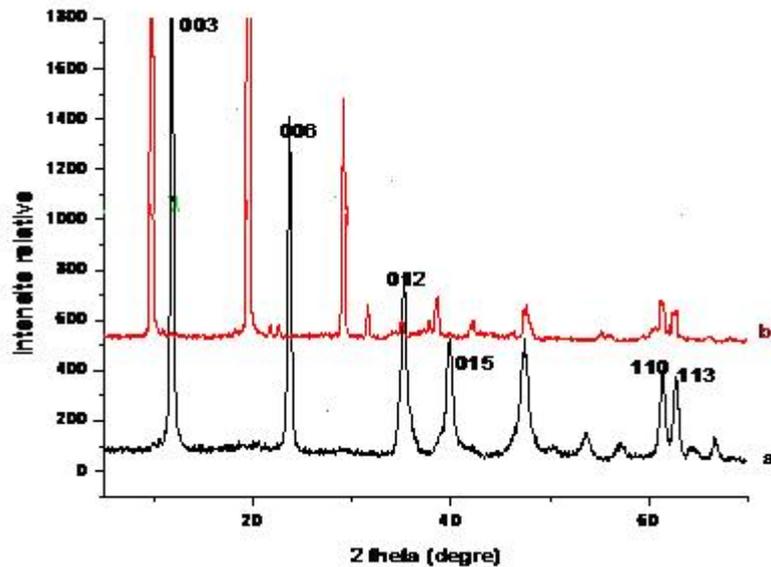


Figure IV-2 : spectre RX de différents matériaux synthétisés a: $[Mg_2AlSO_4]$,
b: $[Ni_2FeCO_3]$.

L'appareil utilisé est appelée spectrophotomètre UV-visible.



Figure IV.3 : l'appareil spectrophotomètre UV-visible.

IV-3 Adsorption du pesticide Methomyl

Dans cette partie de notre travail, nous envisageons l'étude de l'effet de la masse, isotherme et cinétique de l'adsorption de pesticide sur les deux phases des argiles anioniques ($[Mg_2-Al-SO_4]$ et $[Ni_2-Fe-CO_3]$) synthétisés au laboratoire.

IV-3-1 Effet de masse :

Le taux de fixation du pesticide methomyl est donné par la relation suivante :

$$\text{Taux de fixation } n\% = \frac{(C_0 - C_e)100}{C_0} \dots \dots \dots \text{Eq.IV.2}$$

La quantité de pesticide absorbée par unité de masse de HDL est exprimée en milligramme (mg) par gramme (g) de HDL, est définie par la relation suivant :

$$\frac{X}{m} = \frac{(C_0 - C_e)v}{\rho d} \dots \dots \dots \text{Eq.IV.3}$$

avec C_0 : Concentration initiale du methomyl en(mg/l)

C_e : Concentration à l'équilibre en (mg/l)

d :Masse de HDL

V : Volume de la solution

$\frac{X}{m}$: Quantité d'éléments adsorbés par unité de masse de solide en (mg/g).

Pour établir l'influence de la masse de l'HDL sur la quantité d'adsorption on suit les étapes suivantes :

- préparation de solution de pesticide : A partir d'une solution mère du colorant 1g/l, on prépare des solutions filles des concentrations 0.05g/l et 0.2g/l dans un volume de 25ml.
- préparation des échantillons de l' HDL :

Les 09 échantillons des pesticides ont été mis en contact avec des masses des matériaux ([Mg₂-Al-SO₄] et [Ni₂-Fe-CO₃]) comprises entre 0,01 g et 0,1 g sous agitation pendant 02 heures

On récupère les solutions du pesticide d'une façon à obtenir des solutions avec une très faible turbidité pour passer à l'analyse par UV-visible à une longueur d'onde =254nm les résultats sont regroupés dans les figures suivants :

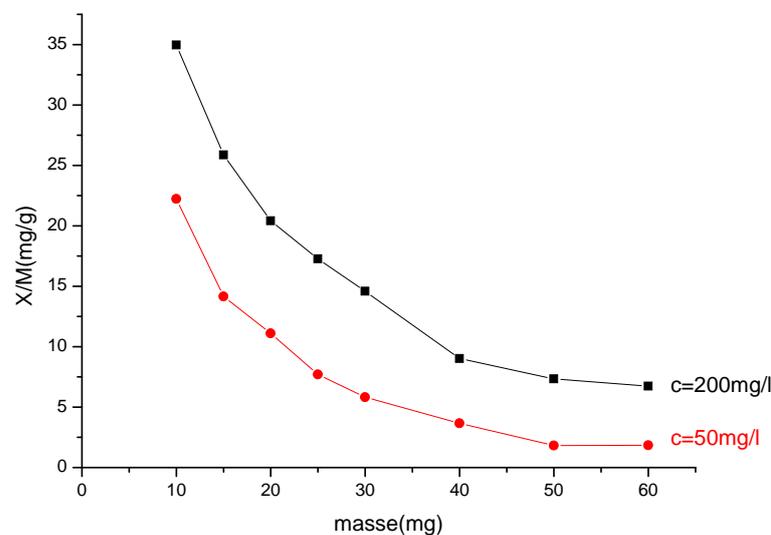


Figure IV. 4 : Influence de la masse de l'HDL [Mg-Al-SO₄] sur la fixation du Methomyl.

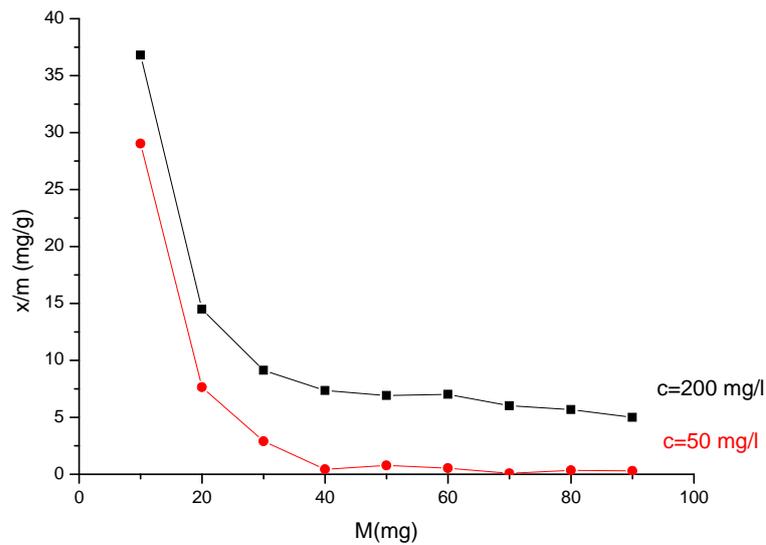


Figure IV. 5 :Influence de la masse de l'HDL $[\text{Ni}_2\text{-Fe-CO}_3]$ sur la fixation du Methomyl.

Les graphiques représentés sur les figures(IV.4) (IV.5) représentent la variation de x/m (mg/g) en fonction de la masse (mg), montre aussi l'influence de la quantité de masse de l'HDL sur l'élimination de pesticide par le matériau HDL.

Les valeurs de la quantité fixée x (mg/g), enregistrées pour le pesticide à une concentration initiale de 200mg/l et 50mg/l, passent de 7.004 à 14.008 mg/l et de 1.82 à 36.4 mg/l respectivement Pour la phase $[\text{Mg}_2\text{-Al-SO}_4]$ et passent de 0.44 à 11.04mg/l pour la phase $[\text{Ni}_2\text{-Fe-CO}_3]$.

D'autre part, nous notons que pour les deux concentrations lorsque la masse de l'HDL augmente de 0,01 à 0.07g, la quantité fixée reste constante.

Cela est interprété par le fait que quand la masse du matériau augmente, les cristallites tendent à s'agglomérer, ce qui engendre une diminution de la surface totale des particules du matériau disponible à l'adsorption du pesticide.

La masse optimale d'adsorption est de 0,05 g pour la phase $[\text{Mg}_2\text{-Al-SO}_4]$ et 0.04g pour la phase $[\text{Ni}_2\text{-Fe-CO}_3]$; cette masse va être utilisée dans la cinétique, l'isotherme d'adsorption, l'effet de température et de pH.

IV-3-2 Effet de température:

Pour établir l'influence de température sur la quantité adsorbée.

- on prépare des solutions filles de pesticide de concentration 50 mg/l et 200mg /l dans un volume de 25 ml.

Ajouter à chaque solution 0.05g du matériau pour les deux phase [Mg₂-Al-SO₄] [Ni₂Fe-CO₃]

- agiter le mélange pendant 02heure.
- Les suspensions sont centrifugées et la concentration résiduelle en solution dans le surnageant est dosée par UV-visible. les résultats sont regroupés dans la figure suivant :

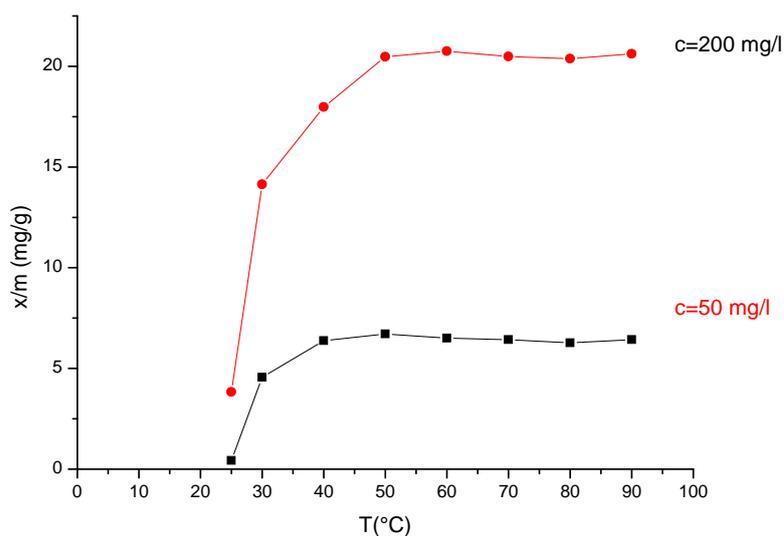


Figure IV. 6 Influence de température sur la fixation de Methomyl sur [Mg₂AlCO₃].

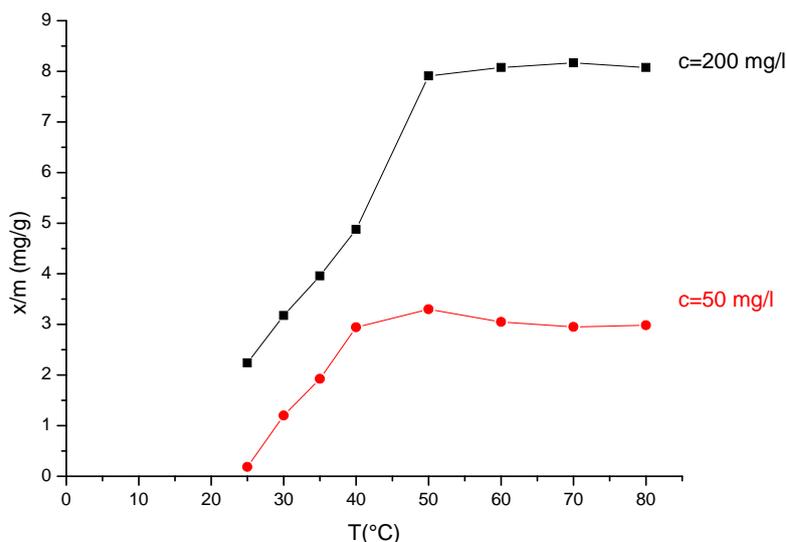


Figure IV. 7 : Influence de température sur la fixation de Methomyl sur $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3]$.

Les graphiques représentés sur les figures représentent la variation de X/m (mg/g) en fonction de température ($^{\circ}\text{C}$), montre aussi l'influence de la quantité de masse de l'HDL sur l'élimination de pesticide Methomyl par le matériau HDL.

La température optimum de fixation de pesticide sur HDL ($[\text{Mg}_2\text{-Al-SO}_4]$) pour les deux concentrations est de 40°C .

Mais, La température optimum de fixation de pesticide sur HDL ($[\text{Ni}_2\text{-Fe-CO}_3]$) pour les deux concentrations est de 50°C .

V-4-2 Etude cinétique

L'étude cinétique a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes : 50mg d'argile est mise en suspension dans 25 mL d'une solution de pesticide à (50-200)mg/ pour des temps de contact variables allant jusqu'à 24 heures. Les résultats sont tracés sur les graphes ci-dessous.

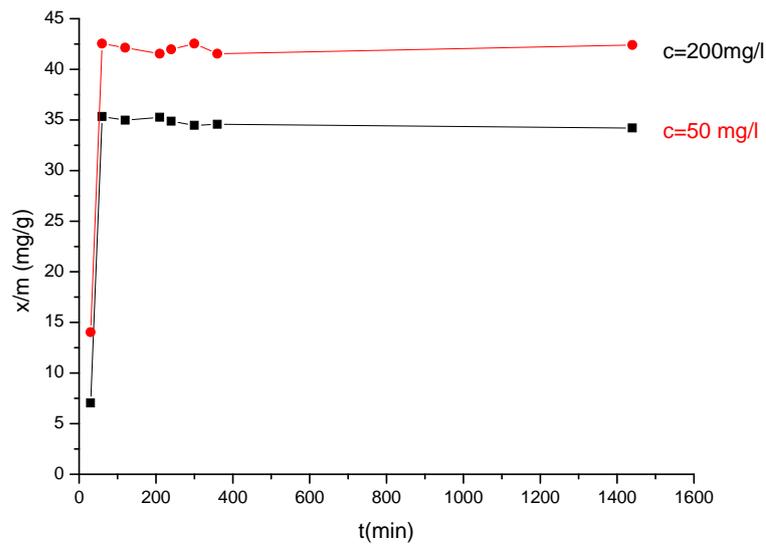


Figure IV.8 : Cinétique de fixation de Methomyl sur la phase $[Mg_2-Al-SO_4]$.

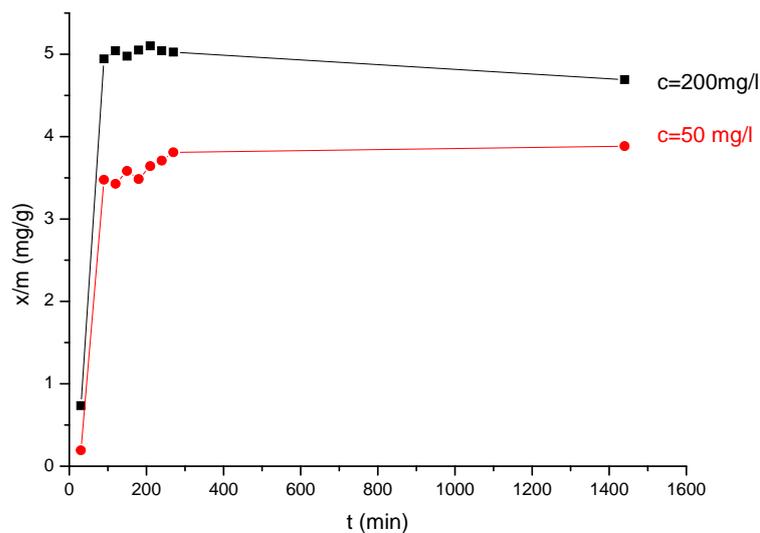


Figure IV.9 Cinétique de fixation de pesticide par la phase $[Ni_2-Fe-CO_3]$.

Les graphiques représentés sur les figures représentent la variation de x/m (mg/g) en fonction de temps (min), et montrent clairement l'influence du paramètre temps sur l'élimination de pesticide par les matériaux $[Mg_2-Al-SO_4]$ et carbonatés $[Ni_2-Fe-CO_3]$. Les temps d'équilibre obtenus varient selon le matériau et la concentration initiale de pesticide et les valeurs du temps, la capacité d'adsorption optimale est 60min pour la phase $[Mg_2-Al-SO_4]$ et 90min pour la phase $[Ni_2-Fe-CO_3]$.

IV-5- Modélisation de la cinétique de fixation du Methomyl sur les deux matériaux

Afin de déterminer l'étape limitant l'adsorption du Methomyl sur les deux matériaux, deux modèles cinétiques ont été appliqués à nos résultats. Modèle pseudo-premier ordre, modèle pseudo second ordre. La conformité entre les résultats expérimentaux et le modèle appliqué est exprimée en fonction du facteur de corrélation empirique R^2 . Un facteur de corrélation relativement élevé (égale à l'unité) indique que le modèle décrit bien les résultats empiriques.

Le pseudo premier ordre est décrit par la relation suivante [53] :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \times t}{2.303} \quad (\text{IV-1})$$

Où q_t et q_e représentent les quantités de Methomyl adsorbées (mg/g) au temps t et à l'équilibre respectivement, et k_1 représente la constante vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}). L'équation du pseudo second ordre peut être donnée par la formule suivante [54]

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \times qe^2} + \left(\frac{1}{qe}\right) \times t \quad (\text{IV-2})$$

Où k_2 représente la constante vitesse du pseudo second ordre ($\text{g}/(\text{mg min})$) et q_e est la quantité de Methomyl adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Les figures IV9-IV10-IV11-IV12-IV13 donnent les formes linéaires du pseudo premier ordre et pseudo second ordre de l'adsorption du Methomyl sur les matériaux utilisés. Les constantes cinétiques relatives au deux modèles sont présentées dans le tableau IV-5.

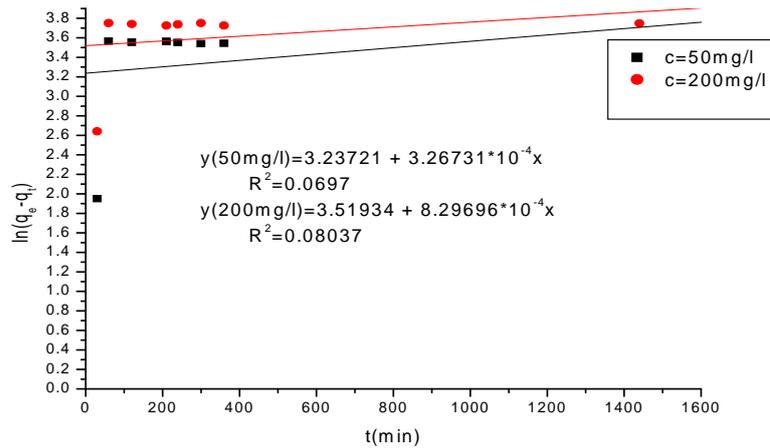


Figure IéV.10 ; 1^{ère} ordre de la réaction pour la fixation de Methomyl sur l’HDL ([Mg₂-Al-SO₄])

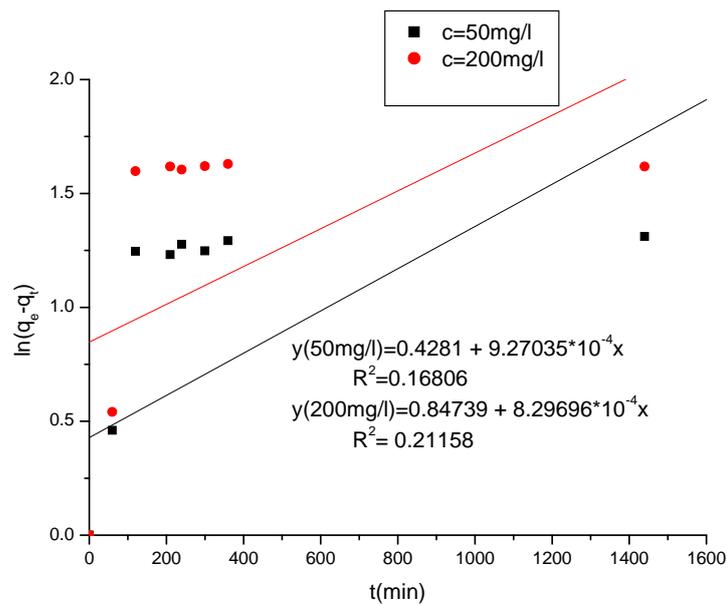


Figure IV.11 : 1^{ère} ordre de la réaction pour la fixation de Methomyl sur l’HDL ([Ni₂-Fe-CO₃])

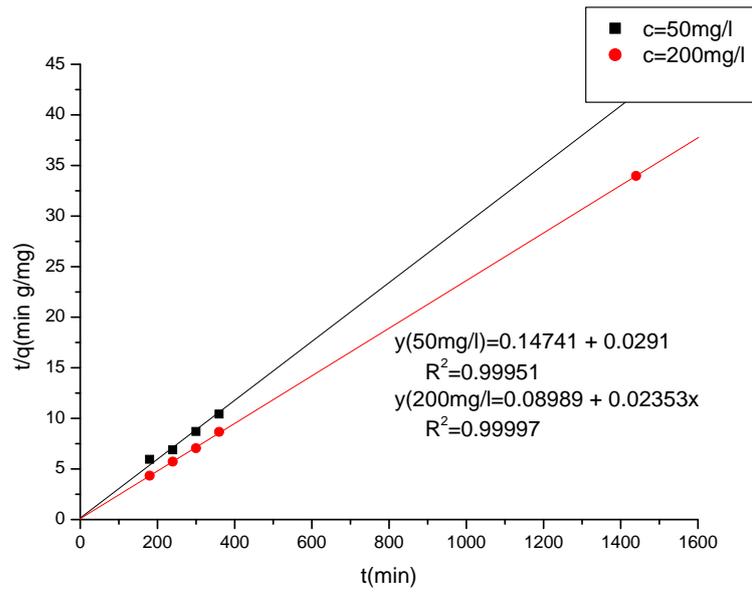


Figure IV.12 : 2^{ème} ordre de la réaction pour la fixation de Methomyl sur l'HDL (Mg₂-Al-SO₄)

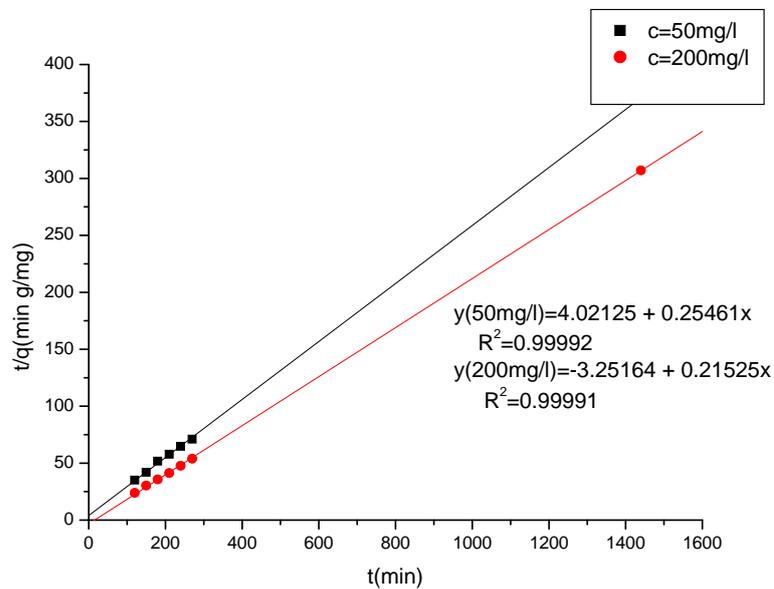


Figure IV.13 : 2^{ème} ordre de la réaction pour la fixation de Methomyl sur l'HDL ([Ni₂-Fe-CO₃])

Tableau IV.3 : Constantes de vitesse d'adsorption de pesticide sur les déferant phase de l'HDL

concentration initial	première order			deuxième order		
	$K_1 * 10^{-4}$	$Q_1(\text{mg/g})$	R_1^2	K_2	$Q_2(\text{mg/g})$	R_2^2
[Mg-Al-SO₄]						
200mg/l	-2.499	33.762	0.05707	00.00	34.125	0,99997
50mg/l	-3.267	25.46	0.949223	0.1596	42.499	0.99992
[Ni-Fe-CO₃]:						
200mg/l	-8.29696	1.534	0.58586	0.0312	7.9706	0,99991
50mg/l	-9.27.35	2.3335	0.73928	00.00	4.645	0,99992

La linéarité des courbes de Lagergren ne veut pas forcément dire que la cinétique d'adsorption des pesticide étudiés sur les matériaux [Mg₂-Al-SO₄] et [Ni₂-Fe-CO₃] soit décrite par l'équation du premier ordre. En effet, les constantes de vitesse ne varient pas proportionnellement avec la concentration initiale du pesticide et les valeurs de la capacité maximum ne sont pas convenables avec les résultats de la capacité d'adsorption expérimentale Ce qui peut vouloir dire que le processus de fixation du pesticide n'obéit pas à une cinétique du premier ordre.

Pour le modèle cinétique du pseudo-second ordre, on peut remarquer que la capacité d'adsorption Q_2 augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

Par ailleurs, on remarque la diminution des valeurs de k_2 , et des valeurs des coefficients de corrélation de l'ordre de 0.99 dans tous les cas, supérieures à ceux obtenus lors de l'application du modèle cinétique du premier ordre. Ainsi, très probablement l'adsorption du pesticide Methomyl sur les matériaux [Mg₂-Al-SO₄] et [Ni₂-Fe-CO₃] suit une expression de vitesse de pseudo second ordre.

IV.6 Isotherme d'adsorption :

L'adsorption d'une substance d'une phase vers la surface d'une autre phase conduit à une distribution thermodynamique de cette substance entre les deux phases jusqu'à atteindre l'équilibre. Cette distribution thermodynamique peut être exprimée en terme d'isotherme d'adsorption [55].

Les isothermes d'adsorption du Methomyl sur les deux matériaux ont été réalisées à 25°C, en utilisant un bain thermostat. 25 ml de solution de Methomyl à différentes concentrations comprise entre 10-200 mg/L sont mises en contact avec 50mg d'adsorbant. Les suspensions sont agitées pendant 1 h à 40°C dans des réacteurs fermés. Le solide et le surnageant sont séparés par centrifugation à 4000 tour/min. la détermination quantitative de soluté restant en solution se fait par spectroscopie U.V-Visible à 254 nm.

La quantité de Methomyl adsorbée par les matériaux est calculée en utilisant la formule suivante :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{M} \quad (\text{IV-3})$$

Où q_e est la quantité de Methomyl adsorbée par les matériaux (mg/g), C_i est la concentration initiale du soluté (mg/L), C_e est la concentration du surnageant après adsorption (mg/L), V est le volume de la solution (L), et M est la masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité de polluant adsorbé (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e .

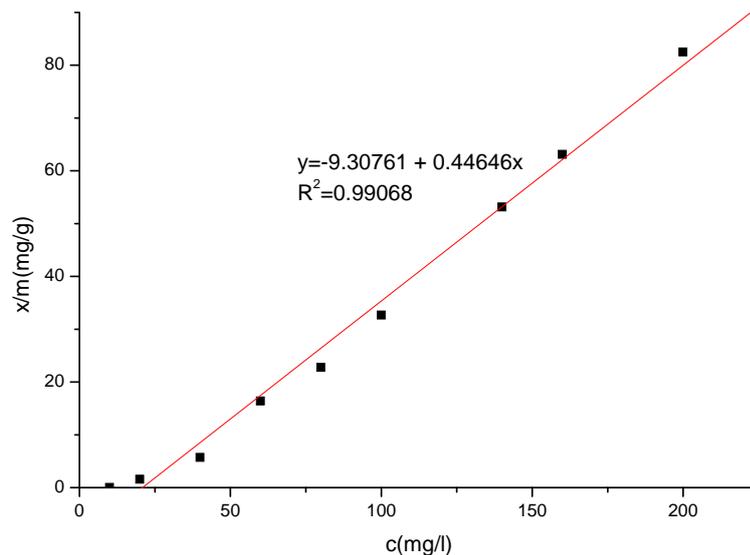


Figure IV. 14 : Isotherme d'adsorption de Methomyl sur l'HDL [$\text{Mg}_2\text{-Al-SO}_4$].

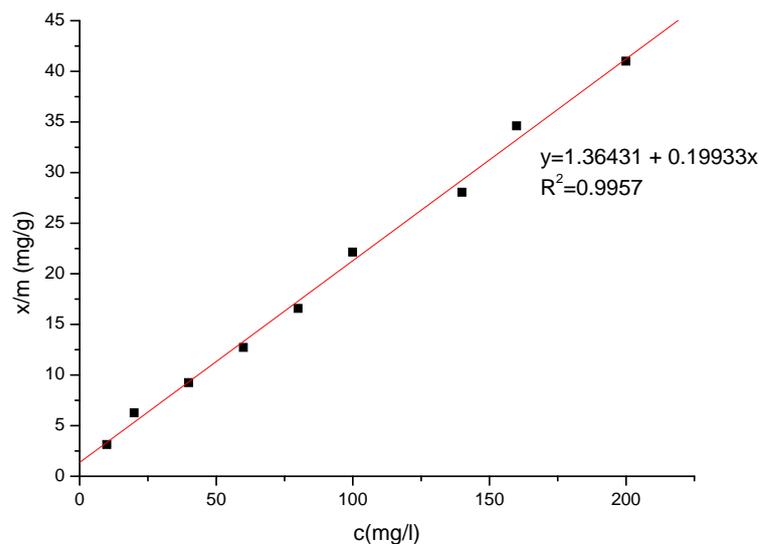


Figure IV. 15 : isotherme d'adsorption de Methomyl sur l'HDL ($[\text{Ni}_2\text{-Fe-CO}_3]$).

Les figures (IV-14 –IV-15) précédentes présentent les isothermes d'adsorption du Methomyl sur Mg_2AlCO_3 et Ni_2FeCO_3 . Selon la classification de C.H. Giles

[56], sont de type C, il existe dans ce cas une relation linéaire entre la quantité de soluté adsorbée (q_e) et la concentration à l'équilibre (C_e). Ce type d'isotherme traduit des interactions coopératives (physisorption) entre l'adsorbant et, D'une autre part, des isothermes linéaires suggèrent que le phénomène de sorption est contrôlé par un processus de partage. La sorption des polluants organiques sur les argiles est régit par plusieurs mécanismes, incluant le partage de soluté entre la phase organique et minérale, la solvation, et l'adsorption sur les surfaces de l'adsorbant [57].

IV.7 Application des modèles d'adsorption:

La linéarisation des modèles d'adsorption a été réalisée en appliquant deux modèles d'adsorption, les courbes obtenues sont des droites de la forme: $Y = AX + B$ tracé par $1/(X/m)$ en fonction de $1/C$ pour le modèle de Langmuir, par $\text{Ln}(X/m)$ en fonction de $\text{Ln } C$ pour le modèle de Freundlich.

Après avoir appliqué les modèles d'adsorption, le calcul des constantes relatives à chaque Modèle se fait comme le montre l'exemple de calcul pour le pesticide [2]

Isotherme de Langmuir :

La linéarisation de l'équation précédente conduit à la relation suivante :

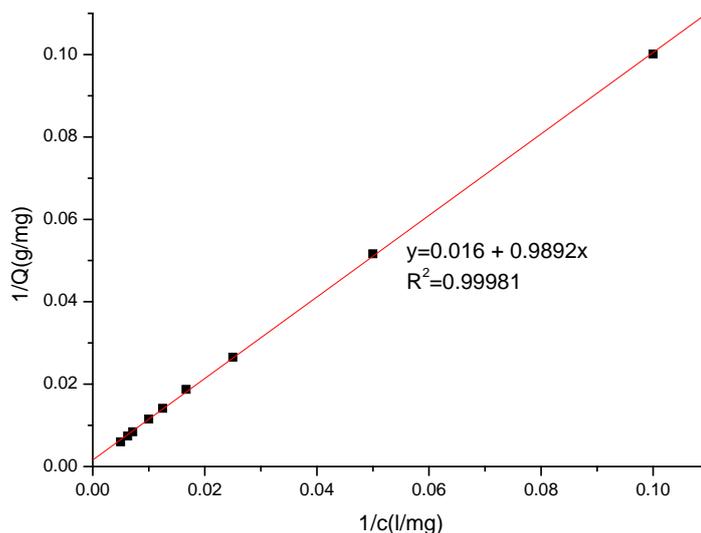
$$C_e/q_e = C_e/Q_{\max} + 1/(b Q_{\max}) \quad \text{IV-6}$$

Avec :

Q_{\max} : capacité maximum d'adsorption (mg/g)

b : constante de langmuir (L/mg).

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites



FigureIV.19-: Linéarisation des modèles de Langmuir d'HDL [$Mg_2-Al-SO_4$]

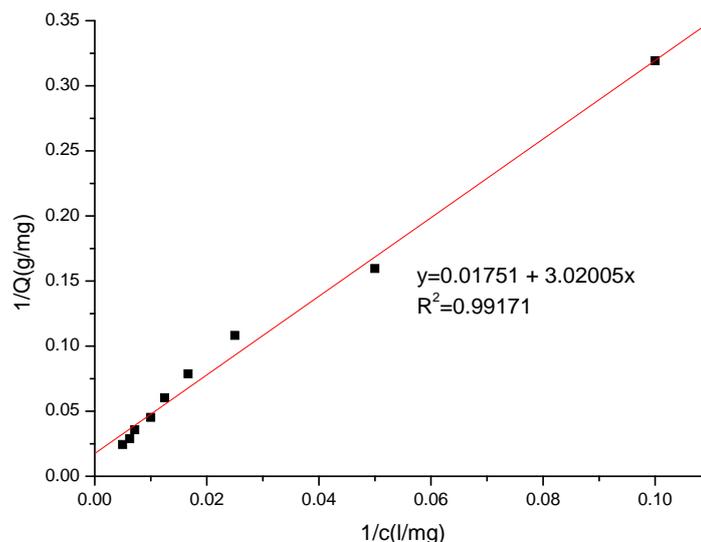


Figure-IV.16: Linéarisation des modèles de Langmuir d'HDL [Ni₂-Fe-CO₃]

Tableau-IV.4: Détermination des paramètres des modèles d'adsorption

	Langmuir		
	b (L/g)	Q (mg/g)	R ²
[Mg-Al-SO ₄]	0.01617	62.5	0.99981
[Ni-Fe-CO ₃]	0.00579	57.1102	0,99171

Le tableau IV.4 montre que les valeurs des coefficients de corrélation R² pour le modèle de Langmuir sont plus élevées. Ainsi, nous pouvons en déduire que les isothermes d'adsorption pour les deux matériaux sont mieux représentées par le modèle de Langmuir. En outre, la capacité de sorption maximale [Mg-Al-SO₄] (62.5 mg/g) plus élevée à celle de [Ni-Fe-CO₃] (57.1102mg/g).

IV.8 Effet de pH

L'étude de pH a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes : 50mg d'argile est mise en suspension dans 25 mL d'une solution de (200-50) mg/l de Methomyl pendant 1 heure à température 50°C de Methomyl à 50 mg/L pour des valeurs de pH variables (2-10). Le pH de

la solution est ajusté par l'addition de HCl 0.1 Mol /L ou NaOH 0.1 Mol /L. Les résultats sont tracés sur les graphes ci-dessous.

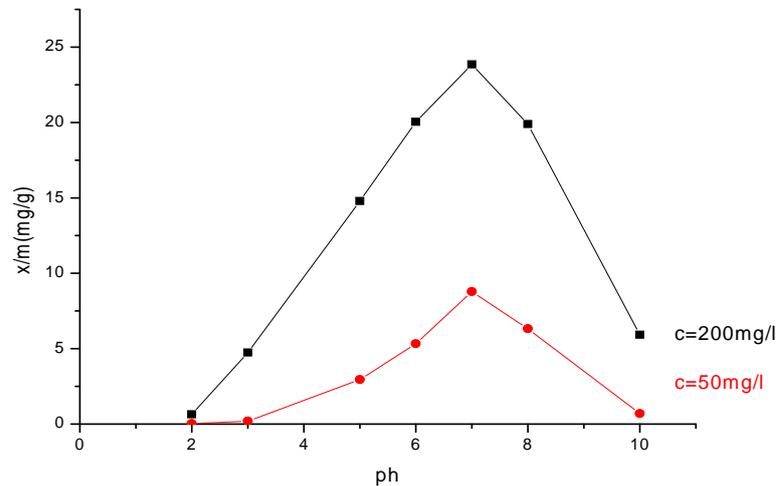


Figure IV. 17 : Influence de pH sur la fixation de Methomyl sur $[Mg_2-Al-SO_4]$.

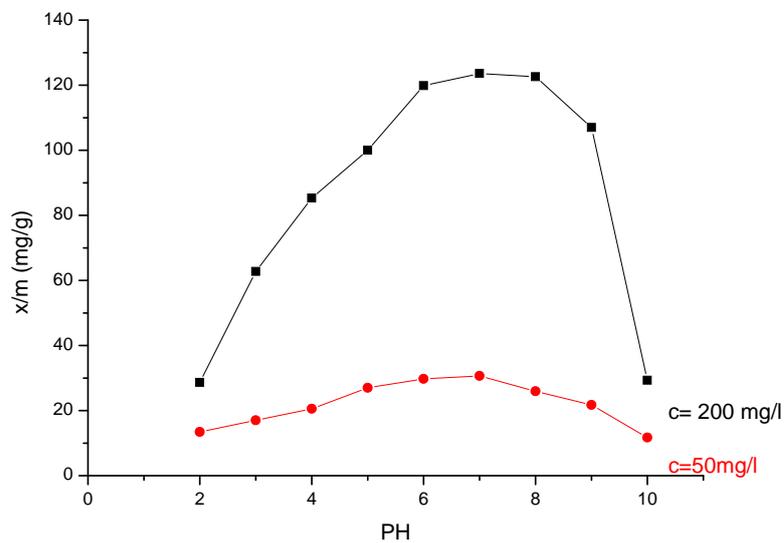


Figure IV. 18: Influence de pH sur la fixation de Methomyl sur $[Ni_2-Fe-CO_3]$.

Les graphiques représentés sur les figures représentent la variation de x/m (mg/g) en fonction de pH et montrent clairement l'influence la variation de pH sur l'élimination de Methomyl par les matériaux $[Mg_2-Al-SO_4]$ et $[Ni_2-Fe-CO_3]$.

Lorsque le pH est inférieur à 4 la capacité d'adsorption est très faible, ceci peut être expliqué par une dissolution partielle de ces matériaux.

Dans la gamme de pH compétitions avec l'adsorption du polluant organique. L'augmentation du pH de 4 jusqu'à 7 s'accompagne dans un premier temps, d'un accroissement de la quantité de pesticide fixée par les matériaux utilisés, et cela peut être interpréter qu'une diminution du pH favorise l'augmentation de la concentration des ions bicarbonate au dépend des ions carbonate. Dans le cas de ces ions, de valence moins élevée, leur effet compétitif vis-à-vis des sites de sorption est moins prononcé.

Lorsque le pH compris entre 7 et 10, on enregistre un effet négatif sur la fixation du pesticide sur ces matériaux, se traduisant par la diminution des capacités d'adsorption qui passent de 19.89 mg/g à 6.33 mg/g et de 6.33 à 0.69 en les deux concentration 200 et 50 mg/l respectivement pour [Mg₂-Al-SO₄] et de 114.25 mg/g à 29.3 mg/g et de 25.95 à 11.72 en les deux concentration 200 et 50 mg/l respectivement pour [Ni₂-Fe-CO₃] probablement en raison de la contamination de la matrice HDL par les ions OH et CO₃⁻² qui entre en l'adsorption de pesticide dépend fortement du pH. Le maximum d'adsorption de pesticide sur [Mg₂-Al-SO₄] et [Ni₂-Fe-CO₃] est obtenu à pH = 7.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale

Avec des capacités d'échange anionique élevés et des surfaces hydroxylées très réactives, les hydroxydes doubles lamellaires sont des matériaux intéressants pour le piégeage de molécules écologiquement indésirables. Nous avons entrepris au cours de ce mémoire, l'étude des propriétés d'adsorption d'une série de matériaux HDL, vis-à-vis du pesticide Methomyl appartenant. A cet effet, nous avons utilisé des matériaux cristallisés de type argile anionique, préparé par la méthode de coprécipitation en milieu basique (pH=9) constant avec un rapport molaire R= 2. Les produits obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge. Les résultats de ces analyses ont pu confirmer la structure des HDL.

L'étude cinétique de l'adsorption du pesticide indique que l'équilibre pourrait être atteint dans les 60 premières minutes pour la $[Mg_2AlSO_4]$, et 90 minutes pour la $[Ni_2FeCO_3]$,

La modélisation de la cinétique d'adsorption du MCPA sur les différents matériaux, suit un modèle pseudo second ordre avec des coefficients de corrélations satisfaisants, la température de la solution elle a un effet sur l'adsorption

Les isothermes d'adsorption du Methomyl sur les deux matériaux. Ont montré une linéarité avec des coefficients de corrélation empiriques supérieurs à 0.94. La modélisation des isothermes d'adsorption du Methomyl sur les deux matériaux, suit le modèle de Langmuir plutôt que le modèle de Freundlich. La capacité d'adsorption de l'argile $[Mg-Al-SO_4]$ est supérieure à celle de matériaux $[Ni-Fe-CO_3]$.

La température de fixation du Methomyl sur les argiles anioniques atteint sa valeur optimale à 40°C.

Conclusion générale

L'effet de pH sur la fixation du pesticide sur les argiles anionique révèle de l'existence de trois gammes successives ($\text{pH} < 4$, $4 < \text{pH} < 7$ et $\text{pH} < 10$); un bon rendement d'adsorption est obtenue pour un pH compris entre 4 et 7.

Nous souhaitons prochainement suivre notre étude en utilisant des HDL performantes avec des valence mixtes d'autres types de métaux en jouant sur la dégradation d'autres types de polluants organiques et inorganiques.

Référence bibliographie

- [1]. AL RAJAB Abdul jabbar ; impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, le glyphosate approche modélisation en condition contrôlées et naturelles; thèse doctorat d'université NANCY; 29 /06/2007
- [2]. Harrat Mohamed, Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2007.
- [3]. BOUGDAH NABIL, étude de l'adsorption de micropolluant organiques sur la bentonite, Université 20 Août 55, Skikda, 2007
- [4]. BATOUCHE Khaled, intercalation de liquides ioniques dans les argiles, Université Mentouri Cotentine; 2010.
- [5]. TALIDI Abdellah, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Université Mohammed V – Agdal Faculté Des Sciences Rabat; 2006.
- [6]. Gherardi B., Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique, Thèse Université d'Orléans (1998).
- [7]. Mme AMIROUCHE LAEILA épouse OUTIOUA , Etude de pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de magister ; Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ; 2011.
- [8]. Karine FLOGEAC, étude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2004.
- [9]. M^{lle} BOUAZZA Fayza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées a Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. , Université Bou Bekr Belkaid – Tlemcen; 2012.
- [10]. Meryem IBN GHAZALA, synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargée en métaux lourds, THÈSE DE DOCTORAT, Université Mohammed V – Agdal Faculté des Sciences Rabat , 11/07/2009.
- [11]. alirachini.chez-alice.fr/files/these/Chapitre_10.pdf

Référence bibliographie

- [12]. Inacio J., Taviot-GuÈho et C., Forano C..., Etude des interactions pesticides/argiles anioniques, Université Blaise Pascal , 2006
- [13]. Adeline TATANGELO, Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes métalliques obtenues : Application aux effluents de traitement de surfaces, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 14/12/2006.
- [14]. Ibtissem BEN ASSAKER , synthese electrochimique de films d'hydroxydes doubles lamellaires - application aux biocapteurs, thèse doctorat l'universite d'evry val d'essonne , 01/07/2009.
- [15]. Abdallah ILLAIK, synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL), thèse doctorat, université blaise pascal, 12/09/2008.
- [16]. Rachid MOSTARIH, élaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: étude de leur évolution structurale thermique et hygrometrique; thèse doctorat, UNIVERSITE BLAISE PASCAL , 28/06/2006.
- [17]. Stéphanie Vial; Immobilisation d'Enzymes dans des Hydroxydes Doubles Lamellaires. Réalisation de Biocapteurs pour la détection de polluants organiques, thèse doctorat, UNIVERSITE BLAISE PASCAL; 12 décembre 2005.
- [18]. Christophe vaysse, caractérisation structurale d'hydroxydes double lamellaire contenant des anions oxmitallates (Mo, W)ou acrylate intercalés, thèse doctorat; université bordeaux1, 14/12/2001.
- [19]. Ildephonse nduwayezu, adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements, Université Du Québec À Montréal, 2010.
- [20]. Noureddine BARKA., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, université Ibn ZohrAadir, 07-2008.
- [21]. Bekri A, Elberkennou H., contribution à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif granulé en milieu aqueux, P.F.T, université Adrar , juin 2010.
- [22].Mlle YAHIAOUI Nouara; etude de l'adsorption des composes phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif; thèse de magister ; UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU ; 02/07/2012.

Référence bibliographie

- [23]. Mlle BENDOU Samira; utilisation des argile pour la décoloration des bains de teinture; thèse de magister, M'HAMED BOUGARA BOUMERDES ; 12/2009
- [24]. Nouzha BOUZIANE, élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, thèse de magister, UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE, ALGERIE; 30/05/2007.
- [25]. Samuel OUOBA, Adsorption et transport d'un Composé Organique Volatil (COV) dans un sol hygroscopique. Application aux pesticides dans un sol aride; these doctorat, UNIVERSITE DE OUAGADOUGOU et de L'UNIVERSITE MONTPELLIER 2
- [26]. Laurie BOITHIAS, Modélisation des transferts de pesticides à l'échelle des bassins versants en période de crue; doctorat d'université Toulouse; 04/04/2014.
- [27]. Coline DRUART; Effets des pesticides de la vigne sur le cycle biologique de l'escargot dans divers contextes d'exposition, thèse doctorat, Université De Franche-Comté; 04/03/2011.
- [28]. Isabelle BALDI & Sylvaine CORDIER et al ; Pesticides - Effets sur la santé, éditions Inserm, 2013 101 rue de Tolbiac, 75013 Paris, Juillet 2013, ISBN 978-2-85598-906-X.
- [29]. Hicham el bakouri; développement de nouvelles technique de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des substance organiques naturelles(SON), thèse doctorat, Université ABDELMALEK ESSAADI-TANGER-, 21/01/2006.
- [30].AIDA KESRAOUI-ABDESSALEM; Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée, thèse doctorat, Universités Paris-Est et Tunis El Manar, 12/12/2008.
- [31]. M. Idrissi, N. Aït Daoud, R. Soulaymani Bencheikh; LES PESTICIDES Définition, classification Données de toxicovigilance, Toxicologie Maroc- N° 4; le laboratoire du Centre Anti Poison du Maroc Fonctionnement et utilité, Société Empreintes Edition Rés. Alia, 8, rue Essanaani. Appt 4. Bourgogne. Casablanca, 1^{er} trimestre 2010
- [32]. Laure, Danielle et Marie CAZET; bilan du taux de contamination et étude préparatoire au dosage de résidus de produits phytosanitaires dans le lait de grand mélange

Référence bibliographie

bovin; thèse d'Université Claude-Bernard - Lyon I (Médecine - Pharmacie); 16 octobre 2007

[33]. Monisha Kaul , : Alternatives évaluation pour méthomyl sur les raisins; ÉTATS-UNIS Environmental Protection Agency, 6 Juin 2006.

[34]. Mlle khadidja EL MRABET, Développement d'une méthode d'analyse de résidus de pesticides par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem dans les matrices céréalises après extraction en solvant chaud pressurisé, thèse de doctorat de l'Université pierre et marie curie, 13/12/2007.

[35]. Françoise OBRECHT, Incidence des pesticides sur l'eau destinée à la consommation humaine dans le département du Haut-Rhin; université de Strasbourg, 2011.

[36]. FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ Conformément à la directive 2001/58/CE; de Omya (Schweiz) AG AGRO 27.01.2012.

[37]. TELLIER, Stéphanie, Les pesticides en milieu agricole : état de la situation environnementale et initiatives prometteuses, Direction des politiques en milieu terrestre, Service des pesticides, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs de Québec, 2006.

[38]. K.M. MOUSSAOUI, R. BOUSSAHEL & al., utilisation, evaluation et impacts des pesticides en algerie, laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement Ecole Nationale Polytechnique

[39]. Abir KOUZAYHA, développement des méthodes analytiques pour la détection et la quantification de traces des HAP et de pesticides dans l'eau. Application à l'évaluation de la qualité des eaux libanaises, thèse doctorat d'UNIVERSITE BORDEAUX 1,8/12/2011.

[40]. HABIB BAAZAOU, photochimie a la ville de Tunis, Laboratoire du CITET ,24 Novembre 2009.

[41]. L'écosanté porte fruit, centre de recherches pour le développement international

Programme écosystèmes et santé humaine P 8500 ottawa (on) canada K1G 3H9.

[42]. BENDADA Khiereddine et BOULAKRADECHE Mohamed Walid, Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) :

Référence bibliographie

Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds, Mémoire de Master, UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B), 19/ 06 /2011

[43]. Mme Torregrosa, Mise au point sur la notion d'environnement, lors d'une formation EEDD en 2005.

[44]. LEMERCIER Caroline, LA SANTE ENVIRONNEMENT Concept, enjeux et appropriation par les acteurs ; Mémoire de Master, UNIVERSITE MONTPELLIER III, September 2013

[45]. OUBAGHA NOURA, décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, mémoire de magister, université MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU, 15 / 11 / 2011.

[46]. Mme BENOSMAN née BENGRIANE Asma, Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, mémoire de magister, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN, 2011.

[47]. Sandrine DELPEUX-OULDRIANE, Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone sur carbones nanoporeux, thèse doctorat, UNIVERSITÉ D'ORLÉANS, 29 novembre 2010.

[48]. Philippe Galez, Techniques spectroscopiques d'analyse / Spectrophotométrie UV/visible, Mesures Physiques Annecy – MPh2 SE3 ME3 – 2011 –

[49]. V. Prevot, *thèse de l'Université de Blaise Pascal*, 1999.

[50] C. Vaysse, *thèse doctorale de l'Université de Bordeaux I*, 2001.

[51] B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, & J.P.Besse, *J. Chim. phys.*, 96, 455-463, 1999.

[52]. D. Carriazo, M. del Arco & C. Martín, V. Rives, *App. Clay Sci.*, 37, 231–239, 2007.

[53]. S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of the soluble substances

[54]. K.G Bhattacharyya, A. Sharma, *J. Hazard. Mater.*, B 113, 97–109, 2004.

Référence bibliographie

[55]. D.G. Kinniburgh, *Environ. Sci. Tech.*, 20, 895-904, 1986.

[56]. C.H. Gilles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa, & D. Smith, *J. Chem. Soc.*, 3973, 1960.

[57]. G. Sheng, S. Xu, & S.A. Boyd, *Environ. Sci. Tech.*, 30, 1553, 1996.