

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des procédés



THESE DE DOCTORAT 3^{ème} Cycle (LMD)

Spécialité : Chimie

Option : Matériaux et Environnement

**Adsorption d'un herbicide (Métribuzine) sur différents
matériaux poreux**

Présentée par :

M^e. BETTAYEB Amel

Soutenue le : 26 /11/ 2020 devant le jury constitué de

| | | | |
|----------------------|----------------------------------|-----------|---|
| Président | : BENKOUIDER Mustapha Ali | Pr | U. Mustapha Stambouli. de Mascara. |
| Examineur | : DJAAFRI Fatiha | Pr | U. d'Oran 1, A. Benbella. |
| Examineur | : HACHMAOUI Aicha | Pr | U. Mustapha Stambouli. de Mascara. |
| Examineur | : BOUHADA Youcef | Pr | U. Mustapha Stambouli. de Mascara. |
| Rapporteur | : REGUIG. B. Abdelkarim | Pr | U. Mustapha Stambouli. de Mascara. |
| Co/rapporteur | : YAHIAOUI Ahmed | Pr | U. Mustapha Stambouli. de Mascara. |

Année Universitaire 2019/ 2020

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux (LCOMM) à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara. Tout d'abord je remercie Allah le tout puissant, de la bonne santé, la volonté et de la patience qu'il m'a donné pour réaliser ce travail.

Mes remerciements vont tout à Monsieur **REGUIG Bendoukha Abdelkirm**, professeur à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara. Il a dirigé ce travail sans relâche avec beaucoup de compétence et de qualités humaines. Ses connaissances et ses excellents conseils ont permis de mener à bien l'ensemble de mes recherches. Je tiens à le remercier sincèrement et lui exprimer toute ma reconnaissance.

Mes plus sincères remerciements à mon Co-encadreur Monsieur **YAHIAOUI Ahmed**, professeur et Doyen de la faculté des Sciences Exactes. Université Mustapha Stambouli de Mascara, d'avoir codirigé ce travail de thèse ; j'admire en lui sa qualité de pousser à fond les expériences afin de tirer non pas le maximum mais le meilleur.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur **BENKOUIDER Mustapha Ali**, Professeur à l'université de Mascara, d'avoir bien voulu assurer la présidence de jury, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury.

Je tiens également à remercier vivement Madame **HACHEMAOUI Aïcha**, Professeur à l'université de Mascara et Directrice du laboratoire LCOMM, pour m'avoir permis et faciliter de réaliser ce travail et d'accepter de faire partie du jury.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à :

Madame **DJAAFRI Fatima**, Professeur à l'université Ahmed Benbella université ORAN1, et Monsieur **BOUHADA Youcef**, professeur à l'université de Mascara et Directeur du laboratoire de chimie Physique des Macromolécules et Interface Biologiques, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont aussi à toute l'équipes du laboratoire de chimie d'environnement, Laboratoire de biologie sidi said, chercheurs et techniciens, et en particulier **SI TAYEB Djeloul**. Que chacun d'entre eux reçoit mes vifs remerciements et ma sincère amitié.



DÉDICACES

Ce travail est dédié

A mes très chers parents

Pour votre amour incommensurable, votre soutien indéfectible et pour tous les efforts et les sacrifices que vous avez déployés pour ma réussite. Que DIEU tout puissant vous bénisse.

A mon chéri époux

BENBRAHIM Mohamed

Pour ta présence, ton amour et tes conseils qui me poussent à donner le meilleur de moi tous les jours.

A mes petits princes

Housseem Eddin et Amira Norhan,

Qui étaient impatients de voir ce jour

A mes chers frères et sœur

Soyez assurés de ma profonde gratitude pour votre affection et votre infaillible soutien moral.

A tous mes amis et mes collègues et à tous ceux qui me sont chers.

Abréviations

AIPEA : Association Internationale Pour L'Etude des Argiles.

ATSM: American Society for Testing Materials.

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

BPA : Bonne Pratique et Agricole.

CEC : Capacité d'échange cationique.

CEFIC : Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique.

DRX : Diffraction des rayons X.

FAO: Food and Agriculture Organization of the United Nations.

IR : Spectrométrie infrarouge.

IUPC : Union internationale de chimie pure appliquée.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economiques.

OMS : Organisation mondiale de la santé.

QSAR : Quantitative Structure Activity Relationship.

USEPA : Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis.

C_e : Concentration à l'équilibre du l'adsorbat (mg/l).

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).

m : Masse initiale de l'adsorbant (g).

n : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

K_F : Constante d'équilibre relative au modèle de Freundlich.

K_L : Constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir

K₁ : Constante de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo premier ordre (min⁻¹).

K₂ : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre (g.mg⁻¹. mn⁻¹).

K_{int} : Constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g min^{1/2}).

K : Constante de distribution de sorption.

P : Pression atmosphérique.

q_{ads}: Quantité adsorbée de l'adsorbant

q_e : Quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant (mg/g).

q_t: Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

R: Constante de gaz parfaits ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$).

S μ : Surface microporeuse d'argile exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

S_{ext} : Surface externe exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

T: Température (K) de la solution.

t : Temps (min).

V : Le volume de la solution (l).

V m : Le volume gazeux (en cm^3) nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monocouche.

X i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche

V: Le volume de gaz adsorbé (en cm^3).

ΔH : Variation d'enthalpie ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

ΔG : Variation l'énergie libre ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

ΔS : Variation d'entropie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

SOMMAIRE

Abréviation

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale1

Références bibliographiques.....4

Chapitre I : Synthèse bibliographiques

Partie 1 : Les Argiles

I.1.1. Introduction5

I.1.2. Définition5

I.1.3. Structure des argiles6

I.1.3.1. Structure du feuillet7

I.1.4. Classification des minéraux argileux.....8

I.1.4.1. Minéraux à 7 A° ou série 1/1 (T-O).....9

I.1.4.2. Minéraux à 10 A° ou série 2/1 (T-O-T).....10

I.1.5.3. Minéraux à 14 A° ou série 2//11 (T-O-T-O)11

I.1.5. LA BENTONITE

I.1.5.1. Définition12

I.1.5.2. Structure de la montmorillonite13

I.1.5.3. Domaine d'application de la bentonite.....14

I.1.6. Propriétés des argiles14

1. Capacité d'échange cationique15

2. Surface spécifique16

| | |
|--|-----------|
| I.1.7. Les argiles modifiées | 17 |
| I.1.7.1. Activation acide de la bentonite | 18 |
| I.1.8. Description de l'adsorption de surface d'argiles | 19 |

Partie 2 : Le charbon actif

| | |
|--|-----------|
| I.2.1. Introduction | 20 |
| I.2.2. Définition | 20 |
| I.2.3. Origine et préparation des charbons actifs | 21 |
| I.2.3.1. Origine | 21 |
| I.2.3.2. Préparation des charbons actifs | 22 |
| 1. La carbonisation (pyrolyse) | 22 |
| 2. L'étape d'activation | 23 |
| 3. Traitement supplémentaire | 23 |
| I.2.4. Différentes formes du charbon actif | 24 |
| 1. Le charbon actif extrudé | 24 |
| 2. Charbon actif en poudre (CAP) | 24 |
| 3. Charbon actif granulé (CAG) | 25 |
| I.2.5. Propriétés des charbons actifs | 25 |
| I.2.5.1. Propriétés structurales | 25 |
| I.2.5.2. Propriétés texturales | 26 |
| I.2.6. Application du charbon actif | 27 |
| 1. Adsorbant | 28 |
| 2. Catalyseur | 29 |
| I.2.7. Régénération du charbon actif | 29 |
| 1. Régénération thermique | 29 |
| 2. Régénération chimique | 30 |
| 3. Régénération biologique | 30 |
| 4. Régénération électrochimique | 30 |

| | |
|--------------------------------|-----------|
| I.2.8. Conclusion | 30 |
|--------------------------------|-----------|

Partie 3 : Les pesticides

| | |
|---|-----------|
| I.3.1. Introduction | 31 |
| I.3.2. Définition | 31 |
| I.3.3. Classification des pesticides | 32 |
| 1. Classification en fonction de leurs cibles d'actions | 32 |
| 2. Classification en fonction de la nature chimique | 32 |
| I.3.4. Les herbicides | 33 |
| 1. Classification des herbicides | 34 |
| I.3.5. Devenir des pesticides dans le milieu | 35 |
| 1. Contamination des sols | 35 |
| 2. Contamination des eaux | 36 |
| 3. Contamination de l'air | 37 |
| 4. Contamination des aliments | 37 |
| I.3.6. Facteurs influençant le transfert des pesticides vers les eaux souterraines | 38 |
| 1. Facteurs liés aux propriétés du sol | 38 |
| 2. Facteurs liés aux propriétés des pesticides | 39 |
| 3. Temps de contact sol-pesticide | 39 |
| I.3.7. Toxicité des pesticides | 39 |
| I.3.7.1. Impact sur l'homme | 40 |
| I.3.7.2. Impact sur l'environnement | 40 |
| I.3.8. Indices toxicologiques | 41 |
| I.3.9. Composition des pesticides | 42 |
| I.3.10. Choix des herbicides | 42 |
| I.3.11. Métribuzine | |
| 1. Définition | 43 |
| 2. Propriétés physico-chimiques et environnementales | 43 |
| 3. Utilisation | 44 |
| 4. Mode d'action de la Métribuzine | 45 |

| | |
|--|----|
| 5. Comportement de la Métribuzine dans l'environnement | 45 |
| ➤ Comportement de la Métribuzine dans l'eau | 45 |
| ➤ Comportement de la Métribuzine dans le sol | 46 |
| ➤ Comportement de la Métribuzine dans les aliments | 46 |
| 6. Dégradation de la Métribuzine | 47 |
| 7. Adsorption sur les argiles | 47 |
| I.3.12. Conclusion | 48 |

Partie 4 : Adsorption

| | |
|--|----|
| I.4.1. Introduction | 49 |
| I.4.2. Définition et la nature d'adsorption | 49 |
| ➤ Adsorption physique | 50 |
| ➤ Adsorption chimique | 50 |
| I.4.3. Description du mécanisme d'adsorption | 50 |
| I.4.4. Classification des isothermes d'adsorptions | 51 |
| I.4.5. Modélisation des isothermes d'adsorption | 53 |
| ➤ Modèle de Langmuir | 54 |
| ➤ Modèle de Freundlich | 55 |
| I.4.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption | 56 |
| 1. Modèle de pseudo-premier ordre | 57 |
| 2. Modèle de pseudo-second ordre | 57 |
| 3. Modèle de la diffusion intraparticule | 58 |
| I.4.7. Etude thermodynamique | 58 |
| I.4.8. Facteurs influençant l'équilibre | 59 |
| I.4.9. Conclusion | 60 |

Référence bibliographiques

Chapitre II : Matériels et Méthodes

| | | |
|------------------|---|-----------|
| II.1. | Introduction | 72 |
| II.2. | L'adsorbat (Métribuzine) | 72 |
| II.3. | Les adsorbants | 73 |
| II.3.1. | L'argile | 73 |
| II.3.1.1. | Purification de la bentonite brute | 74 |
| II.3.1.2. | Protocole de la préparation des argiles modifiées | 75 |
| 1. | Activation par l'acide sulfurique (Mag-H) | 75 |
| 2. | Argile intercalé par le cuivre (Mag-Cu) | 76 |
| II.3.2. | Charbon actif | 76 |
| II.4. | Méthodes de caractérisations | 77 |
| II.4.1. | Diffraction des rayons X (DRX) | 77 |
| II.4.2. | Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) | 78 |
| II.4.3. | Microscopie électronique à balayage (MEB) | 79 |
| II.4.4. | Spectrométrie UV-Visible..... | 79 |
| II.4.5. | Mesure de la surface spécifique (BET) | 80 |
| II.5. | Caractérisation physico-chimiques des adsorbants | 81 |
| II.5.1. | Caractérisation physico-chimiques des argiles testées | 81 |
| II.5.1.1. | Composition chimique | 81 |
| II.5.1.2. | Analyse minéralogique | 83 |
| 1. | Analyse par DRX de la Mag-brute | 83 |
| 2. | Analyse par DRX de la Mag-H | 84 |
| 3. | Analyse par DRX de la Mag-Cu | 84 |
| II.5.1.3. | Analyse par infrarouge (IR) | 85 |
| 1. | Analyse par IR de la Mag-brute et Mag-H | 85 |
| 2. | Analyse par IR de la Mag-Cu | 87 |
| II.5.1.3. | Microscopie électronique à balayage (MEB) | 88 |
| II.5.1.4. | Caractérisations texturale | 89 |

| | |
|---|-----------|
| II.5.2. Caractérisation physico-chimiques du charbon actif | 90 |
| II.5.2.1. Diffraction des Rayon X | 90 |
| II.5.2.2. Etude par spectroscopie infrarouge | 91 |
| II.5.2.3. Structure morphologique et analyse élémentaire | 91 |
| II.5.2.4. Caractérisation de la texture poreuse par la méthode BET | 91 |
| II.6. Méthode de dosage | 93 |
| II.6.1. Protocoles expérimentaux | 93 |
| II.6.2. Préparation et étalonnage des solutions | 94 |
| II.6.3. Méthode | 94 |
| II.6.4. Isothermes d'adsorption | 95 |
| II.7. Conclusion | 95 |
| Références bibliographiques | 96 |

Chapitre III : Adsorption de la Métribuzine sur l'argiles brute et traitée

| | |
|---|------------|
| III.1. Introduction | 99 |
| III.2. L'adsorbants | 99 |
| III.3. L'adsorbat | 100 |
| III.4. Adsorption et la procédure d'analyse | 100 |
| III.5. Cinétique d'adsorption de la Métribuzine sur l'argile | 102 |
| III.5.1. Effet de quelques paramètres | 102 |
| a)- Effet du temps de contact | 104 |
| b)- Effet du pH de la solution | 104 |
| c)- Effet de la concentration | 106 |
| d)- Effet de la masse | 107 |
| e)- Effet de la température | 108 |
| III.5.2. Etude de la cinétique d'adsorption | 110 |
| III.5.3. Isothermes d'adsorption | 112 |
| III.5.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption de la Métribuzine..... | 113 |
| III.6. Etude thermodynamique | 116 |
| III .7. Conclusion | 119 |
| Références bibliographiques | 120 |

| | |
|--|--|
| <u>Chapitre IV</u> Adsorption de Métribuzine sur par l'argile intercalée par Cu | |
| IV .1. | Introduction122 |
| IV .2. | Argile échangée par Cu122 |
| IV .3. | Méthodologie expérimentale122 |
| IV .4. | Cinétique d'adsorption de la Métribuzine sur l'argile123 |
| IV .4.1. | Effet de quelques paramètres123 |
| a). | Effet du temps de contact123 |
| b). | Effet du pH de la solution125 |
| c). | Effet de la concentration126 |
| d). | Effet de la masse127 |
| e). | Effet de la température127 |
| IV .4.2. | Etude de la cinétique de rétention 128 |
| IV .4.3. | Isothermes d'adsorption128 |
| IV .4.3.1. | Modélisation des isothermes d'adsorption de la Métribuzine130 |
| IV .5. | Etude thermodynamique133 |
| IV .5.1. | Isotherme d'adsorption à différentes températures 134 |
| IV .5.2. | L'étude thermodynamiques d'adsorption de la Métribuzine sur la Maghnite |
| IV.6. | Conclusion.....137 |
| | Références bibliographiques138 |

Chapitre V : L'adsorption de la Métribuzine par le charbon actif

| | |
|-------------|---|
| V.1. | Introduction139 |
| V.2. | Caractéristiques des charbons actifs139 |
| ➤ | Charbon actif en poudre (CAP) |
| ➤ | Charbon actif en grains (CAG) |
| V.3. | Méthode d'analyse139 |
| V.4. | Méthodologie expérimentale140 |
| V.5. | Etude l'élimination de la Métribuzine par les Charbons actifs141 |
| a)- | Effet du temps de contact141 |
| b)- | Effet du pH de la solution142 |

| | |
|--|------------|
| c)- Effet de la concentration initiale de la Métribuzine | 144 |
| d)- Effet de la masse d'adsorbants | 146 |
| e)- Effet de la température sur l'équilibre d'adsorption | 147 |
| V.6. Etude de la cinétique d'adsorption | 148 |
| V.7. Isothermes d'adsorption | 150 |
| V.7.1. Modélisation des isothermes d'adsorption de la Métribuzine | 151 |
| V.8. Etude thermodynamique | 154 |
| V.9. Conclusion | 156 |
| Références bibliographiques | 158 |
| Conclusion générale..... | 161 |

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Surface spécifique et C.E.C de quelques familles argileux.

Tableau I.2: Ressources et consommation de matières carbonées fossiles combustibles en 2008.

Tableau I.3: La distribution poreuse par la répartition de la taille des pores.

Tableau I.4: les caractéristiques physico-chimiques et environnementales de la Métribuzine.

Chapitre II

Tableau II.1: Caractéristiques du Métribuzine.

Tableau II.2: Caractéristiques de la bentonite de Maghnia à l'état brute

Tableau II.3: Analyse chimique de la bentonite brute.

Tableau II.4: Analyse chimique des argiles exprimées par pourcentage d'oxyde.

Tableau II.5: Principales bandes d'absorption en Cm^{-1} .

Tableau II.6: Différentes caractéristiques de la texture de différentes bentonites préparées.

Tableau II.7: Composition chimique de la surface de l'échantillon CAC.

Tableau II.8: Les caractéristiques de la texture de charbon actif.

Chapitre III

Tableau III.1: Les valeurs de l'adsorption maximale de la Métribuzine et les paramètres de l'équation cinétique du premier et second ordre.

Tableau III.2: Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich à différents adsorbants.

Tableau III.3: Paramètres de linéarisation d'équation de distribution pour l'adsorption de la Métribuzine par la Maghnite brute.

Tableau III.4: Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption de la Métribuzine par la Maghnite-H.

Tableau III.5: les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la Métribuzine sur l'argile brute et traitée par 'acide.

Chapitre IV

Tableau IV.1: Les valeurs de l'adsorption maximale de la metribuzine et les paramètres de l'équation cinétique du premier et second degré.

Tableau IV.2: Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich.

Tableau IV.3: Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption de la Métribuzine par la Mag-Cu.

Tableau IV.4: Paramètres thermodynamique de l'adsorption de la Métribuzine par la Mag-Cu.

Chapitre V

Tableau V.1: Résultats des modèles de PPO et PSO de cinétique de l'adsorption de la Métribuzine.

Tableau V.2: Représentation les paramètres de modèle Langmuir et Freundlich.

Tableau V.3: les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption de la Métribuzine sur les CAP et CAG.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Observation d'un phyllosilicate (montmorillonite) à différentes échelles.

Figure I.2 : Structure générale des phyllosilicates.

Figure I.3 : Représentation des tétraédres de silicium et des octaédres alumineux ainsi que leur agencement en couche.

Figure I.4 : Agencement des tétraédres et des octaédres en feuillet 1 :1.

Figure I.5 : Représentation des empilements des feuillets (cas de la kaolinite).

Figure I.6 : Représentation schématique de minéraux type 2 :1.

Figure I.7 : Modèle structurelle l'illite.

Figure I.8 : Représentation de smectite.

Figure I.9 : Représentation de chlorite.

Figure I.10: Représentation schématique d'un feuillet de la montmorillonite.

Figure I.11: La surface interne et la surface externe des particules d'argile.

Figure I.12 : Représente schématiquement la méthode de préparation des argiles pontées.

Figure I.13 : Représentation de l'effet de l'activation acide.

Figure I.14: Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné.

Figure I.15: Charbon actif extrude.

Figure I.16 : Charbon actif en poudre.

Figure I.17 : Images obtenues par microscopie électronique.

Figure I.18: Représentation schématique microstructure du charbon actif.

Figure I.19 : Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif.

Figure I.20: Structures chimiques des principales familles de pesticides.

Figure I.21 : Principaux processus de dissipation des herbicides dans l'environnement.

Figure I.22 : La structure chimique de la Métribuzine.

Figure I.23 : Dégradation de la Métribuzine dans les sols.

Figure I.24 : Phénomène d'adsorption.

Figure I.25 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Figure I.26 : Classification des isothermes d'adsorption

Figure I.27 : Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir.

Figure I.28 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.

Chapitre II

Figure II.1: Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires

Figure II.2: Schéma représentative le spectrophotomètre infrarouge IR.

Figure II.3 : Spectre DRX de l'argile brute.

Figure II.4 : Spectres DRX de l'argile naturelle et traitée.

Figure II.5: Spectres DRX pour l'argile brute et cuivrique

Figure II.6: Spectres IR de l'argile naturelle et traitée.

Figure II.7 : Spectres infrarouges de l'argile brute et cuivrique.

Figure II.8: MEB Micrographe de (1) argile naturelle et (2) argile activée, argile modifiée 3

Figure II.9 : Le spectre DRX du charbon actif.

Figure II.10: Spectre IR du charbon actif en poudre.

Figure II.11: Images MEB du charbon actif

Chapitre III

Figure III.1: Structure de la Métribuzine.

Figure III.2: La longueur d'onde de la Métribuzine.

Figure III.3: La courbe d'étalonnage de la Métribuzine.

Figure III.4: Influence du temps de contact sur le rendement de la Métribuzine.

(pH de milieu, m= 0.5g, C_{initial} = 20 mg/L).

Figure III.5: Effet du pH de solution sur l'adsorption la Métribuzine par Mag-H et Mag-brute (C₀ =20 mg/ L, t=2 h, 3h, m=0.4g, T=20°C).

Figure III.6: Effet de la concentration initiale de la Métribuzine sur l'adsorption par le Mag-H, Mag-brute (pH=2.5, m=0.5 g, t= 2h, 3h à 20 °C)

Figure III.7: Effet de la masse d'argile brute et active sur l'adsorption de la Métribuzine (C₀=20 mg/l, t=2 h, 3h, pH=3, T =20°C).

Figure III.8: Effet de la température sur l'adsorption de la Métribuzine sur la Maghnite brute et traitée.

Figure III.9: Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption de la Métribuzine par l'argile brute et traitée à (T=20°C, C_i= 50 mg/l).

Figure III.10: Cinétique du pseudo-second-ordre de l'adsorption de la Métribuzine par l'argile brute et traitée à (T=20°C, C₀= 50 mg/l).

Figure III.11: Isotherme d'adsorption de la Métribuzine sur l'argile de Mag-brute et Mag-H. (V=50 ml, m=0.5 g, T=20°C).

Figure III.12: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de la Métribuzine sur l'argile.

Figure III.13: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Métribuzine sur l'argile.

Figure III.14: Courbes de linéarisation de la constante de distribution ($\ln K_{ad}$) en fonction de la température ($1/T$) pour la Mag-brute.

Figure III.15: Courbes de linéarisation de la constante de distribution ($\ln K_{ad}$) en fonction de la température ($1/T$) pour la Mag.H.

Chapitre IV

Figure IV.1: Courbe d'étalonnage de la Métribuzine à une longueur d'onde $\lambda = 293 \text{ nm}$

Figure IV.2: Cinétique d'adsorption de la Métribuzine sur la Mag-Cu à ($m=0,5\text{g}$, $C_{\text{initial}} = 20 \text{ mg/L}$, pH de solution, $T = 293 \text{ K}$).

Figure IV.3: Effet du pH sur l'adsorption de la Métribuzine par l'argile Mag-Cu ($t = 120 \text{ min}$, $\text{pH} = 1-12$, $m=0.5\text{g}$, $C_{\text{initial}} = 20 \text{ mg/L}$, $T = 293 \text{ K}$.)

Figure IV.4: Effet de la concentration initial de la Métribuzine sur la capacité d'adsorption à ($t = 120 \text{ min}$, $\text{pH}=2.45$, $m = 0.5\text{g}$, $T = 20 \text{ C}^\circ$).

Figure IV.5: Effet de la masse d'argile (Mag-Cu, Mag-brute) sur l'adsorption de la Métribuzine ($C_0=20 \text{ mg/l}$, $t=2 \text{ h}$, $\text{pH} = 2.45$, $T=20^\circ\text{C}$).

Figure IV.6 : Influence de la température sur Métribuzine sur Mag-Cu II ($C_0=20 \text{ mg/l}$, $t=2 \text{ h}$, $\text{pH} = 2.45$, T ambiante).

Figure IV.7: Représentation de modèle pseudo- premier ordre de la cinétique d'adsorption de la Métribuzine

Figure IV.8: Représentation de modèle pseudo second ordre de la cinétique d'adsorption de la Métribuzine

Figure IV.9: Isotherme d'adsorption de la Métribuzine sur magnite- Cu ($t = 120 \text{ min}$, $\text{pH} = 2.45$, $C_{\text{initial}} = 20 \text{ mg/L}$).

Figure IV.10: Isotherme d'adsorption de modèle Freundlich.

Figure IV.11: Isotherme d'adsorption de modèle Langmuir

Figure IV.12: Isotherme d'adsorption de Métribuzine à différentes températures et concentration sur la Mag-Cu.

Figure IV.13: les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour la bentonite Mag-Cu.

Chapitre V

Figure V.1: Courbe d'étalonnage de la Métribuzine dans une solution aqueuse à 293 nm.

Figure V.2: Cinétique d'adsorption de la Métribuzine sur le charbon actif en poudre et grain à ($C_0=10\text{ppm}$, $T=20\text{C}^\circ$, $V=50\text{ml}$, $m=50\text{ mg}$ et pH naturel).

Figure V.3: Effet du pH sur l'adsorption de la Métribuzine par les CAP et CAG à ($m=50\text{ mg}$, $V=50\text{ml}$, $C=100\text{mg/l}$)

Figure V.4: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de la Métribuzine par les charbons actifs à ($m= 50\text{ mg}$, $V= 50\text{ ml}$, $T= 20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4-6$).

Figure V.5: Effet de la masse des CAP et CAG sur l'adsorption de la Métribuzine à ($\text{pH}=4-6$, $C=100\text{ mg/l}$, $V=50\text{ml}$, $t=110\text{ CAP}$, 120 min CAG).

Figure V.6: Effet de la température sur l'adsorption de la Métribuzine par CAP et CAG. ($\text{pH}=4-6$, $C=90\text{ mg/l}$, $m=50\text{ mg}$, $t=110\text{ CAP}$, 120 min CAG , $V=50\text{ ml}$).

Figure V.7: Représentations graphiques de la Métribuzine en fonction de la concentration pour CA, le modèle de PSO-PPO.

Figure V.8: Représentation graphique des isothermes de l'adsorption de la Métribuzine sur les CAP et CAG à ($\text{pH}=4-6$, $m=50\text{ mg/l}$, $V=50\text{ml}$, $C=50\text{ mg/l}$).

Figure V.9: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de la Métribuzine sur CAP et CAG.

Figure V.10: Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme de la Métribuzine sur CAP et CAG.

Figure V.11: Représentation la thermodynamique pour l'adsorption de Métribuzine sur le CAP et CAG.

Introduction Générale

Introduction générales

Introduction générale

Actuellement les pesticides et leurs effets sur la santé humaine et l'environnement sont devenue un sujet de préoccupation majeur. Au cours des deux dernières décennies, la révolution industrielle et le développement technologique dans le domaine de l'agriculture a considérablement compliqué les problèmes de l'environnement [1].

L'importance de la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître et les différentes instances mondiales chargées d'inspecter et de proposer des réglementations de plus en plus strictes. Aujourd'hui, les pesticides en général sont considérés comme des micropolluants dangereux même lorsqu'ils existent sous forme des traces par différentes voies de leur dissipation dans l'environnement [2].

En Algérie, l'utilisation des pesticides à usage agricole est de plus en plus fréquente, suite à l'augmentation des superficies cultivées sur les plans de l'autosuffisance alimentaire [3]. D'autre part, le contrôle de résidus des pesticides reste encore non généralisé et mal conçu, de plus, les laboratoires analysent les produits alimentaires rarement pour déterminer leur contenance en substances chimiques vu le manque d'équipements permettant l'analyse, le contrôle et le suivi de la gestion de ces produits toxiques [4]. C'est ainsi que la moitié des fruits et des légumes vendus sur les étalages contiendraient ces substances chimiques [5]. Pire encore, on constate que des pesticides interdits de commercialisation et d'usage dans l'Union Européenne depuis les années 70 existent toujours en Algérie [6].

Notre étude effectuée sur l'impact des pesticides sur l'environnement, nous avons concentré sur la Métribuzine, c'est un herbicide présente une structure cyclique, en général soluble dans l'eau, appartient le groupe traizine, classé autant que polluant organique persistant, très connu et largement utilisée en Algérie [7]. Les recherches bibliographiques ont prouvé que la toxicité est relativement faible et son adsorption par les sols est généralement faible mais une partie de ce produit peut rester dans le sol [8].

Dans ce but, diverses techniques de purification de la Métribuzine sont utilisées, parmi celles-ci, nous trouvons le traitement par la technique d'adsorption est de plus en plus répandue pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques ou minéraux, en mettant en jeu des interactions électrostatiques adsorbant-adsorbat. L'adsorption sur charbon actif, qui se sont révélés efficaces mais très onéreux, il est non sélectif dans son action et exige des processus de régénération coûteux [9] et parfois génèrent des produits de dégradation plus toxiques que les produits de départ. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche utilisant

Introduction générales

des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et très abondants dans la nature comme les argiles, ce qui a mené de nombreux laboratoires de différents horizons à rechercher des matériaux alternatifs, recyclables, moins chers et présentent des propriétés d'adsorption intéressantes par leurs surfaces spécifiques et leur capacité d'échange cationique. En effet, parmi ces matériaux, nous citons l'exemple, les bentonites naturelles ou modifiées qui attirent une attention croissante [10], qui sont largement utilisées comme adsorbants pour l'élimination des polluants organiques toxiques à partir des solutions aqueuses. L'intérêt qu'on leur accorde est dû à leur faible coût et leur grande surface spécifique et leur capacité d'échange cationique.

En Algérie, les gisements d'argiles les plus importants se rencontrent principalement dans la partie Nord-Ouest du pays. Le matériau argileux qui provient du gisement de Maghnia (Tlemcen), composé essentiellement de Montmorillonite, est de loin le minerai le plus exploité [11], parmi ses propriétés physico-chimiques, ils présentent une capacité d'échange cationique relativement élevée et constituée de particules de l'ordre du micron, ce minéral présente une grande surface utile de contact qui lui confère la faculté de fixer de nombreux cations ou molécules écologiquement indésirables.

Sur la base de ces considérations, ce travail a pour centre d'intérêt principal la valorisation des propriétés adsorptives d'une argile brute de Maghnia (Mag-brute) et d'une argile traitée par acide (Mag-H) et modifiée par le cuivre (Mag-Cu), dans le domaine de l'élimination des micropolluants organiques toxiques susceptibles d'être présents dans les sols et dans les eaux de surface, en parallèle avec l'adsorption sur le charbon actif en deux formes poudre et en grain.

La présente thèse est structurée en cinq chapitres :

➤ **Le 1^{er} chapitre** est consacré à l'étude bibliographique. Il est subdivisé en quatre parties, la première partie donne un aperçu sur les argiles, la deuxième est réservée aux notions sur les charbons actifs, leurs propriétés physico-chimiques. La troisième partie résume les généralités sur les herbicides, en particulier la Métribuzine et la dernière discute le phénomène d'adsorption et la modélisation de ce phénomène.

➤ **Le 2^{ème} chapitre** est dédié à la caractérisation des adsorbants utilisés dans ce travail, nous présentons les différentes méthodes d'investigation (Diffraction des rayons X (DRX)), l'infrarouge IR, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse chimique par la fluorescence X, la mesure de la surface spécifique (BET), la capacité d'échange cationique utilisées pour caractériser les différents supports testés.

Introduction générales

➤ **Le 3^{ème} chapitre** portera sur l'adsorption de notre polluant (Métribuzine) par l'argile de Maghnia brute (Mag-brute) en suite traitée par l'acide (Mag-H), L'influence de certains paramètres opératoires, Les isothermes, les modèles d'adsorption suivie d'une étude cinétiques et thermodynamiques qui sont également présentées.

➤ **Le 4^{ème} chapitre** portera sur l'adsorption de notre polluant par l'argile de Maghnia modifié par les ions de cuivre (Mag-Cu), dans le même cadre opératoire utilisé précédemment.

➤ **Le 5^{ème} et dernier chapitre** présente les résultats et les discussions concernant la récupération de la Métribuzine par le charbon actif commercialisé (CAP-CAG), l'influence de certains paramètres opératoires, notamment l'étude cinétique, où nous avons utilisé plusieurs équations telles que le pseudo-premier ordre et pseudo second ordre et le modèle de la diffusion ainsi que l'étude thermodynamique.

En fin, une conclusion générale qui présente la synthèse de tous les résultats ainsi que des recommandations suggérées pour valoriser d'avantage l'utilisation des matériaux étudiés.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S.S. Andra, C. Austin, D. Patel, G. Dolios, M. Awawda, Arora M. Trends in the application of high resolution mass spectrometry for human biomonitoring: An analytical primer to studying the environmental chemical space of the human exposome. *J. Environment International*, 2017.
- [2] D. Moussa, K. D. Léonce, A. K. Narcisse, S. D. Baba, K. Antoine, T. K., Sory, D. Ardjouma, Niveau De Contamination Du Poivron par les pesticides. *European Scientific Journal, ESJ*, 14, 2018.
- [3] O. Bordjiba, A. Ketif. Effet de Trois Pesticides (Hexaconazole, Bromuconazole et Fluazifop-p butyl) sur quelques Métabolites Physio-Biochimiques du Blé dur : *Triticum durum*. Desf. *European Journal of Scientific Research ISSN*, 2009.
- [4] N. BENSID, Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques. Thèse de doctorat. Université d'Annaba, 2016.
- [5] L. Nicolle-Mir, Consommation de fruits et légumes contenant des résidus de pesticides : évaluation bénéfiques/risques pour la population québécoise. *J. Environnement, Risques & Santé*, 2018.
- [6] A. D. Mondédji. Analyse de quelques aspects du système de production légumière et perception des producteurs de l'utilisation d'extraits botaniques dans la gestion des insectes ravageurs des cultures maraichères au Sud du Togo. *Int. J. Biol. Chem. Sci*, 2015.
- [7] K. M. Moussaoui, R. Boussahe, Y. Tchoulak, O. Haouchine, M. Benmami, A. N. Dalachi, Thèse doctorat. Ecole Nationale Polytechnique, 2001.
- [8] O. Bouras, Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [9] H. ElAzzouzi, Processus Physico-chimiques d'Elimination des pesticides dans l'environnement : Cas de L'Imazéthapyr, Thèse de doctorat, Université de Rabat 2013.
- [10] F. Mourad, Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, Thèse de Magister, Université de Tizi-ouzou, 2012.
- [11] F. Zahaf, Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants, Thèse de doctorat. Université de Mascara, 2017.

Chapitre I :
Chapitre I :

Synthèse

bibliographiques

Les
Les

Argiles
Argiles

Partie 1 : Les Argiles

I.1.1. Introduction

Les argiles sont parmi les minéraux les plus connus à la surface de terre. En effet, depuis des millénaires l'homme a utilisé l'argile comme matière première essentielle à ses besoins quotidiens. Cette matière naturelle composée principalement des minéraux à cristallites très fines, sa formation est liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères.

Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents, leur petite taille en condition naturelle fait que ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques, la présence des charges électriques sur cette surface, du fait de leur réactivité vis-à-vis des cations interfoliaires (propriétés d'échange de cations), du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [1]. En conséquent ces minéraux sont considérés comme des puits naturels vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.

La connaissance des propriétés des argiles a permis le développement de nouvelles applications ou l'optimisation de celles déjà existantes. Ainsi, à l'approche du 21^{ème} siècle, l'argile a fait son entrée dans le domaine de la protection de l'environnement (barrières argileuses) et tout récemment dans celui des « nanaotechnologies » [2]. Il est possible de trouver maintenant des argiles naturelles ou synthétiques, pontées ou greffées, transformées artificiellement en matériaux composites à l'échelle microscopique, adaptées très précisément à leur emploi (adsorbant, catalyseurs, échangeur d'ions et agents additifs de formation...etc [3]. Alors que les argiles sont utilisées dans des secteurs très divers (agriculture, industrie, pharmacie, bâtiment...) [4].

Nous aborderons au cours de cette partie la description structurale des argiles, leurs principales propriétés, Nous nous intéresserons à l'intérêt de la modification de propriétés des surfaces d'argiles dans la dépollution des eaux contaminés par des substances organiques.

I.1.2 Définition

Le mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec argillos, dont la racine, argos, signifie « d'une blancheur éclatante ». Du XIIe au XVIe siècle, argile se disait « Ardille », puis ce mot est devenu « arzille », puis « arseille » pour finir en « argile » [5].

Le terme générique, « argile » est couramment utilisé pour désigner différentes roches sédimentaires, cristaux, présentant une forte teneur en minéraux. Ce sont des minéraux silicatés, avec des substitutions possible par du magnésium, du fer, du calcium et des alcalins, donc il existe différentes argiles selon leur composition et concentration en minéraux, avec des structures et des propriétés différentes [6].

Par la définition des argiles de **Lapparent [7]** qui est toujours valable : « il s'agit d'un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique que se compose ».

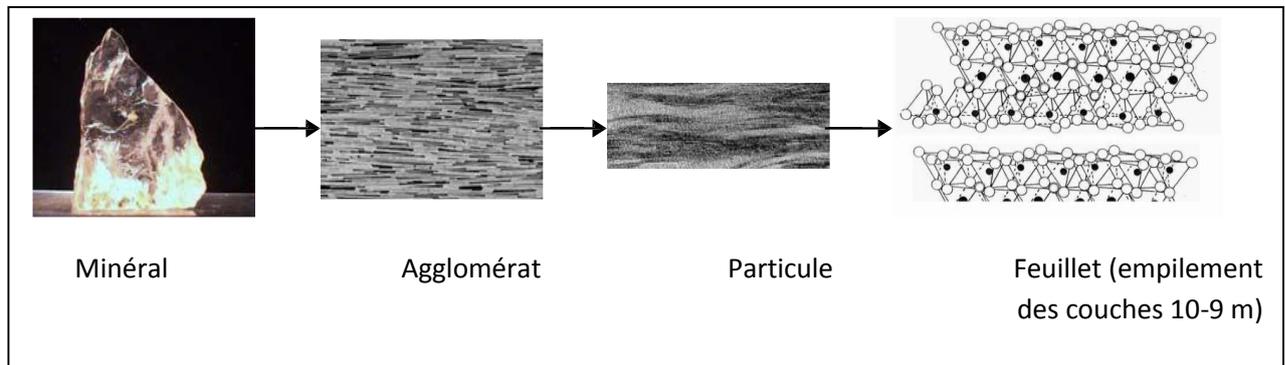


Figure I.1 : Observation d'un phyllosilicate (montmorillonite) à différentes échelles.

A l'œil nu, l'argile se présente sous la forme d'un agglomérat (Figure I.1) qu'on peut transformer en une poudre très fine dont la taille ne dépasse pas quelques micromètres (typiquement inférieur à $2\mu\text{m}$), nous allons utiliser le terme « agrégat » pour représenter les argiles à l'état poudreux. Les agrégats se composent, en général, de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire appelée « feuillet », ces derniers sont reliés entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, ainsi que des forces de van der Waals [8].

Dans la nature, l'argile naturelle est constituée d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés, les impuretés sont constituées des oxydes et hydroxydes de silicium (le quartz et le cristobalite), des minéraux ferrifères (hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4), des carbonates (calcite CaCO_3 , Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), des oxydes et hydroxydes d'aluminium (la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$) et de la matière organique [9].

I.1.3. Structure des argiles :

Les minéraux argileux appartiennent à la grande famille des silicates hydratés lamellaires caractérisée par la superposition de feuillets, d'où leur nom phyllithes [10].

Les feuillets sont séparés par des intervalles désignés sous le nom d'espaces interfoliaires, pouvant renfermer des cations ou molécule d'eau, l'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale. Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs feuillets (voir la figure I.2).

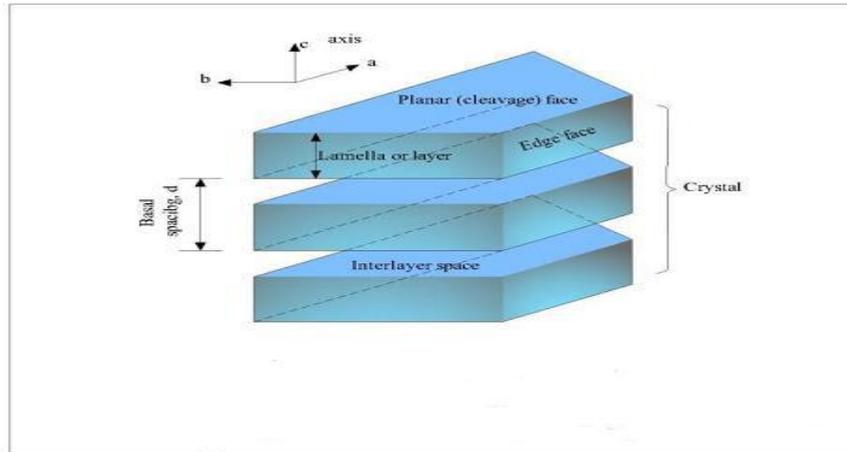


Figure I.2 : Structure générale des phyllosilicates [11].

I.1.3.1. Structure du feuillet

Les feuillets constitutifs des phyllosilicates sont formés par un empilement de couches tétraédriques de silicium (SiO_4) et de couches octaédriques aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_6$) ou magnésiens reliées par les atomes O et OH mis en commun [12].

L'interfeuillet est constitué de fluide d'eau assurant une liaison électrochimique entre les feuillets. Il existe différents types de liaisons interfeuillet, liées notamment à des phénomènes de substitutions isomorphiques à la surface des cristallites.

- Les couches tétraédriques (T) sont formées par un enchainement de tétraédres, la cavité centrale de chaque tétraédre est occupée par ion silicium Si^{4+} . Les couches octaédriques (O) sont formées par l'accolement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par deux ions d'oxygènes et quatre groupements OH, cependant leurs centres sont occupés par les cations trivalents tels que (Al^{3+} , Fe^{+3}) ou divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}) parfois même de cations monovalents Cr, Ti, Li... etc. La représentation des couches tétraédriques et octaédrique est donnée sur la figure (I.3).

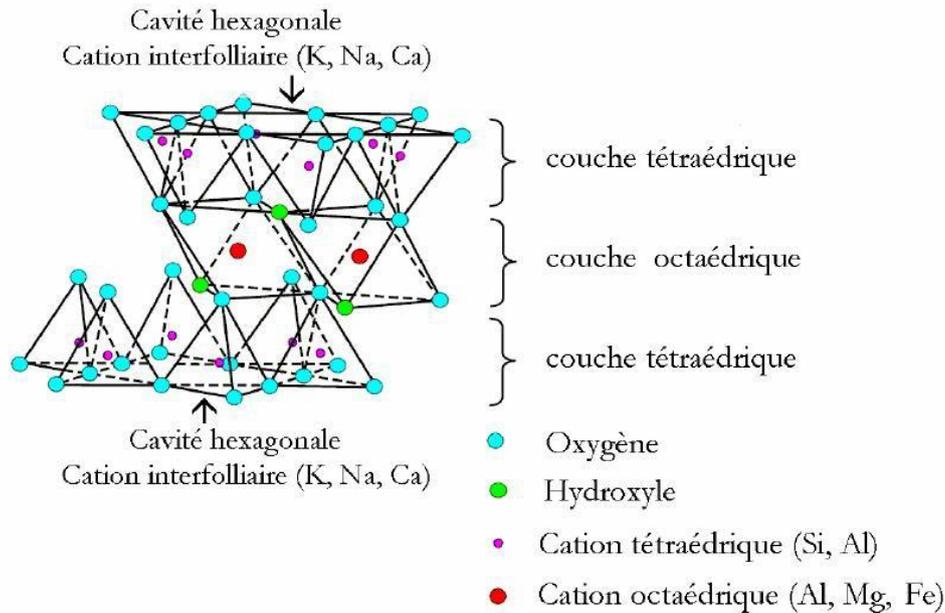


Figure I.3 : Représentation des tétraédres de silicium et des octaédres alumineux ainsi que leur agencement en couche [11].

I.1.4. Classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux forment un groupement important et complexe, d'espaces minéraux voisins souvent associées dans les gisements tels que la kaolinite, l'illite, la vermiculite et les smectites, auxquelles viennent s'ajouter d'autres formes mixtes comme les interstratifiés, l'illite-montmorillonite ou l'illite-chlorite.

Il existe donc plusieurs familles d'argiles différenciées par leurs compositions chimiques, la manière dont sont empilés les feuillets tétraédriques et octaédriques qui les constituent, la nature et l'épaisseur de l'espace interfoliaire. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'association internationale pour l'étude d'argiles (AIPEA) qui on distinguer 03 groupes [12] :

I.1.4.1. Minéraux à 7 Å ou série 1/1 (T-O)

Ce sont des phyllites 1/1 sans substitution dans les couches. Le feuillet élémentaire est constitué d'une couche tétraédrique accolée à une couche octaédrique. Le principal minéral de ce groupe est la kaolinite. Son feuillet est neutre et se caractérise par une épaisseur de 7.13 Å de formule $\text{Si}_2 \text{Al}_2 \text{O}_5(\text{OH})$ [18].

La capacité d'échange cationique est faible entre 0.03 à 0.15 meq/g. les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'intervention des forces de cohésion (force de Van der Waals) et éventuellement des liaisons hydrogène s'établissant entre les groupements hydroxyle de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent.

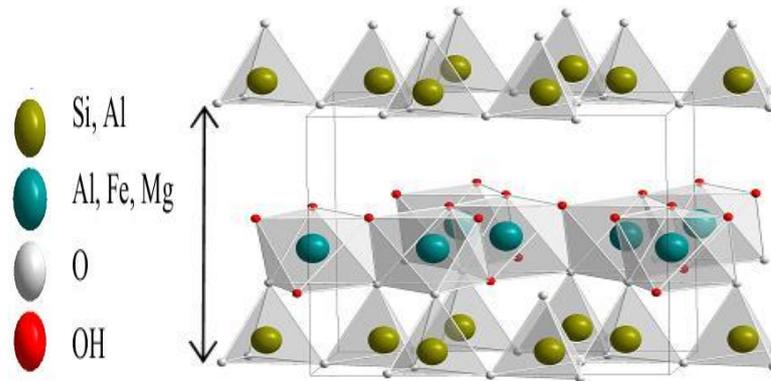


Figure I.4 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillet 1:1 [13].

1- kaolinite :

Les kaolins font partie de la famille des argiles. Ils appartiennent au groupe des silico-alumineux phylliteux, la phase principale constituant le kaolin est la kaolinite :

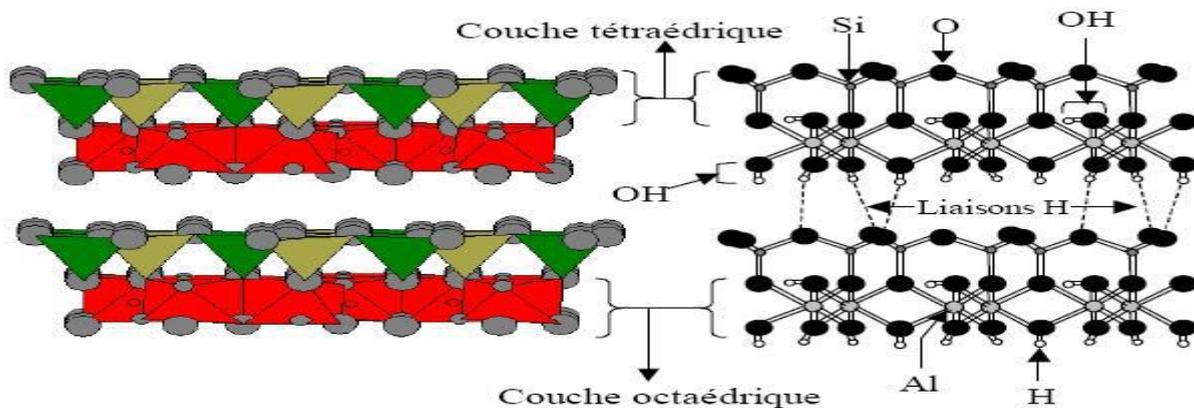


Figure I.5 : Représentation des empilements des feuillets (cas de la kaolinite) [11].

La capacité d'échange d'ions est très faible de part une occupation totale des sites octaédriques ce qui limite également les possibilités de substitutions d'ions. Néanmoins, il reste une possibilité d'échange en sites tétraédriques entre Si^{4+} et Al^{3+} . Cette substitution provoque l'apparition d'un défaut de charge qui est rééquilibré par le logement d'un cation compensateur très fortement retenu, la surface spécifique est de l'ordre de $40 \text{ m}^2/\text{g}$ [14]. Dans les applications

industrielles qui utilisent les kaolins sont l'industrie papetière, l'industrie céramique et le domaine pharmaceutique.

I.1.4.2. Minéraux à 10 Å ou de série 2/1 (T-O-T)

Ce sont des phyllites de type 2/1. Leur feuillet est formé d'une couche octaédrique insérée entre deux couches tétraédriques (Figure I.6).

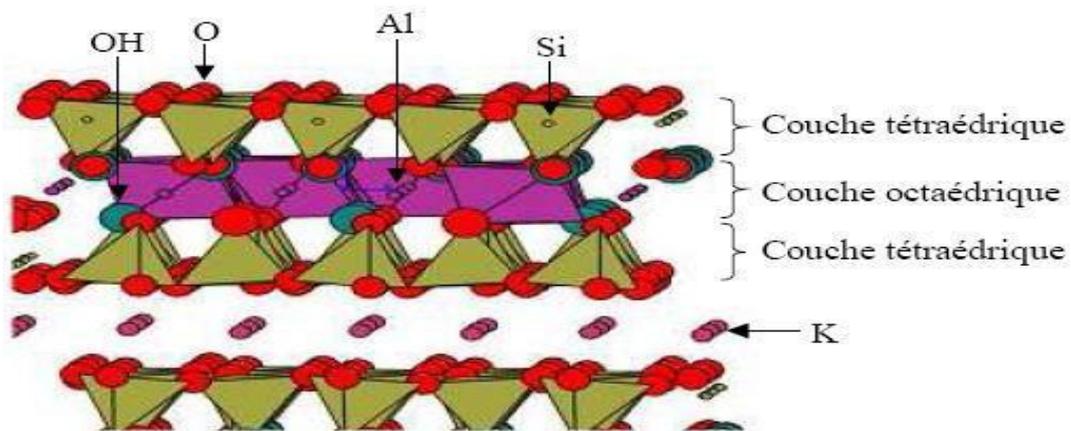


Figure I.6 : Représentation schématique de minéraux type 2 : 1 [11].

Les principaux minéraux de ce groupe sont :

A- Les illites

Ce sont des phyllites, compensées électriquement par des ions K^+ en position interfoliaire. L'équidistance moléculaire est de 10 Å. La formule générale est [15] :



Les valeurs de X sont voisines de 0,5.

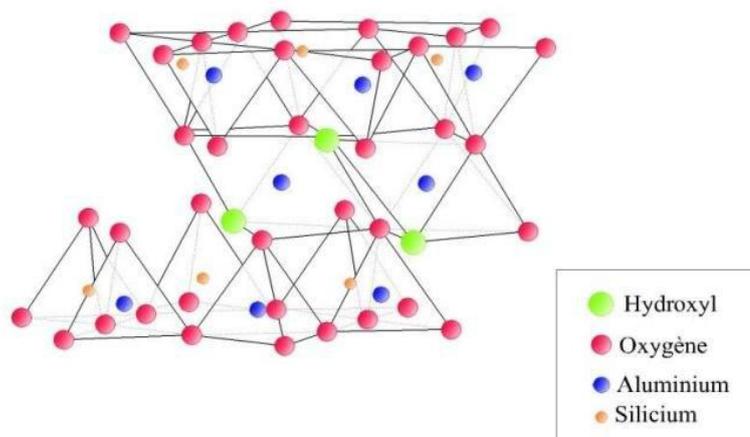


Figure I.7 : Modèle structural de l'illite [16].

B- Les smectites

Ce sont des minéraux de même type que l'illite avec une moindre organisation dans l'empilement des feuillets. Chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leurs écartements. Dans cet espace peuvent se loger divers cations, de l'eau et des molécules organique d'encombrement divers, d'où une équidistance réticulaire variant de 10 à 18 Å°.

Les smectites portent une charge négative à la surface, neutralisée par des cations dits compensateurs, la principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de la même taille mais de charge inférieure (la plus fréquente est la substitution d' Al^{3+} par Mg^{2+}). Ces charges entre les feuillets sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC) [17]. Donc ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée ou les molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative, cette possibilité de gonflement des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes [18].

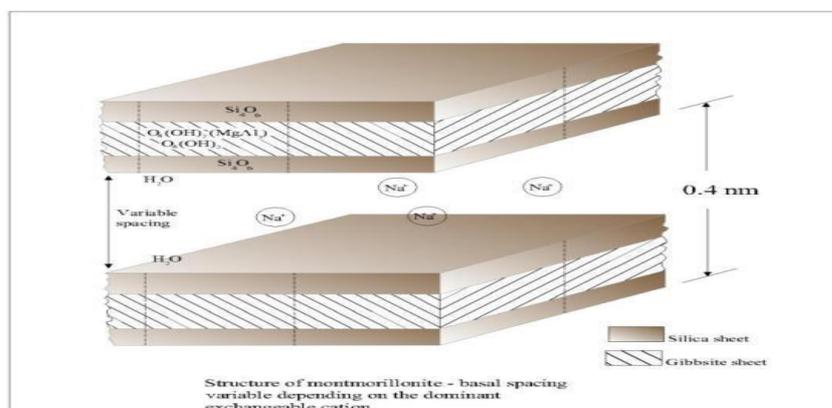


Figure I.8 : Représentation de smectite [11].

C- Vermiculite

La structure des vermiculites est voisine de celle des smectites, elles n'ont cependant pas la propriété de gonfler. La couche octaédrique des vermiculites contient du Fe et du Mg [19].

I.4.3. Minéraux à 14 Å° ou série 2/1/1(T-O-T-O)

Ce sont des phylites 2/1/1 de structure semblable à celle des illites et des smectites, mais l'espace interfoliaire est occupé par un hydroxyde de nature variées (couche composée de Mg

et OH) appelée feuillet brucitique. Cette couche octaédrique supplémentaire est stable et l'équidistance réticulaire caractéristique est alors d'environ 15 Å. Le chlorite appartient à cette catégorie de minéraux.

A- Les chlorites :

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, à structure de brucite (d'hydroxyde de magnésium) ou de gibbsite (d'hydroxyde d'aluminium) [20].

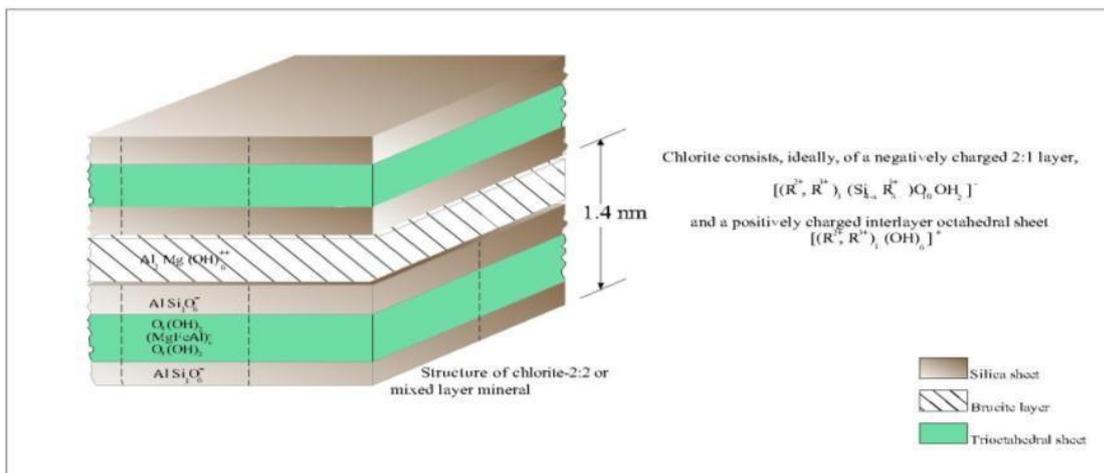


Figure I.9 : Représentation de chlorite [11].

I.1.5. LA BENTONITE

I.1.5.1. Définition

Le terme bentonite désigne actuellement le nom commercial d'un minéral qui contient essentiellement des smectites, dont la forme géologique la plus commune est la montmorillonite, appellation dérivant du nom d'un gisement à Montmorillon, au sud de la France. Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [21].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes.

I.1.5.2 Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est une argile gonflante faisant partie du groupe des smectites (minéraux à 10 Å type 2/1). sa structure a été établie à partir des travaux de **Hofman [22]**. Le feuillet est constitué d'une couche d'octaédres d'aluminium placée entre deux couches de tétraédres de silicium. Dans les sites octaédriques, les ions aluminium peuvent être remplacés partiellement et de façon aléatoire par des ions divalents Mg^{2+} , Fe^{2+} et Zn^{2+} ou trivalents Fe^{3+} . La figure I.10 représente La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut être décrite :



Avec : $M_{(x+y)}$: est les cations échangeables dans l'espace interfoliaire.

x : est la proportion d'atome de Si substitué par Al tétraédrique (le nombre de cations compensateurs.

Y : est la proportion d' Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

Dans la structure de la montmorillonite, on définit 3 types de surface : surfaces basales qui correspondent à régions extérieures du feuillet, surface internes, qui se trouvent dans l'espace interfoliaire et surface latérale qui comprend les épaisseurs des feuillets. Cette dernières est d'entendue négligeable devant la somme des étendues des surfaces externes et internes.

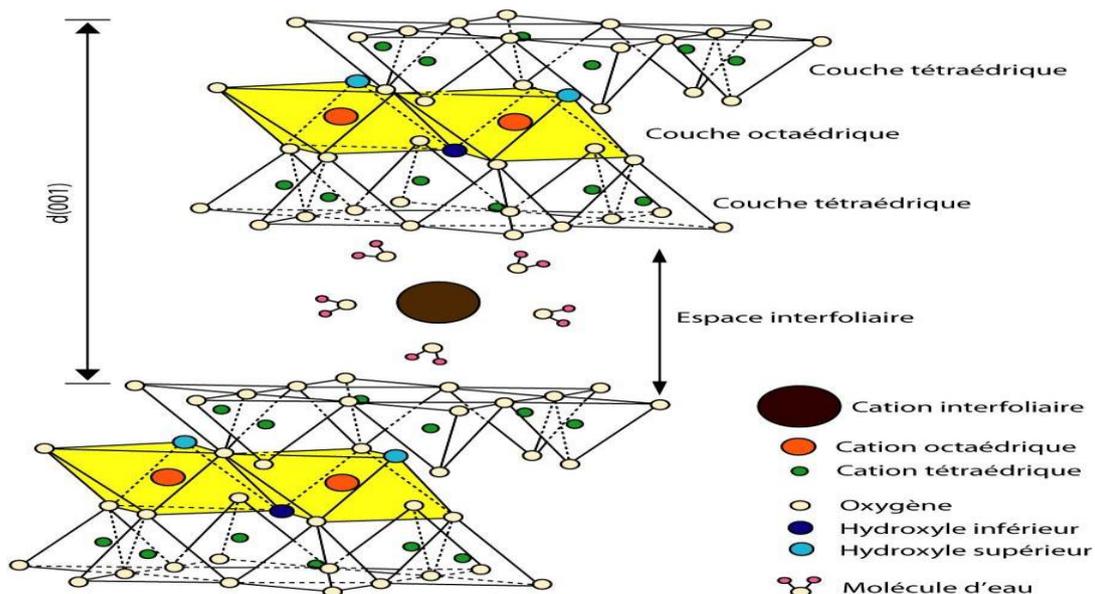


Figure I.10: Représentation schématique d'un feuillet de la montmorillonite [23].

1.1.5.3. Domaines d'application de la bentonite

Du fait des propriétés présentées par la bentonite citées plus haut, elles connaissent un champ d'applications très variés :

1- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse.

- La bentonite traitée par acide est utilisée dans nombreux réactions tels que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols.

- Les bentonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces, nous donnons par exemple : les bentonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, nous notant aussi les bentonites échangées par le Fe et le Co qui servent à la protonation de plusieurs espèces organiques.

- La Bentonite sodique échangée par des cations avec une densité de charge élevée tels que : Al, Cu, Fe sont des catalyseurs efficaces et sélectifs pour la production de l'acétate éthylique à partir de l'éthylène et l'acide acétique.

2- Par leur propriété utilisations dans l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants, notamment les Mt sodiques servent à épaissir un grand nombre de liquides : l'eau douce, eau salée, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc [24].

3- Les argiles avec des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour purifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés comme les jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux.

- La bentonite à base de sodium qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique.

- La bentonite à base de calcium (pascalite), qui ne possède pas ces propriétés de gonflement à des applications parapharmaceutiques.

4- D'autres utilisations reposent sur ses facultés d'absorption : Comme adjuvant pour nourriture animale, comme dégraissant et décolorant, comme additif aux amendements des sols.

1.1.6. Propriétés des argiles

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

1. Capacité d'échange cationique

Des substitutions d'ions peuvent se produire à l'intérieur des feuillets, par remplacement d'une partie des ions Al^{3+} par des ions bivalents (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}) dans la couche octaédrique ou d'ions Si^{4+} par des ions trivalents Al^{3+} dans la couche tétraédrique. Ces substitutions donnent naissance à des déficits de charges positives qui confèrent à l'ensemble du feuillet une charge négative.

Pour assurer la neutralité électrique de la particule d'argile, des cations échangeables viennent se placer à l'extérieur au niveau des espaces interfoliaires tels que Na^+ , Ca^{2+} , H^+ et K^+ . La capacité d'échange cationique est donc de charges positives compensant la charge superficielle, elle est définie comme la concentration totale des sites superficiels disponibles aux cations. Ce paramètre est exprimé en quantité de charge par unité de masse (milliéquivalents pour 100 grammes d'argile anhydre). La CEC est fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre [25].

Dans le cas des montmorillonites les cations et les molécules d'eau se fixent au niveau des espaces interfoliaires et des surfaces basales des particules. Pour les minéraux à 10 Å (montmorillonite, vermiculite) les liaisons de bordures ne sont responsables que de 5 à 20 % de la capacité d'échange [25]. Leur capacité d'échanges importantes, varie de 80 à 150 meq/100 grammes d'argile sèche [26].

Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, l'argile est saturée par une solution des cations tels que NH_4^+ , Ba^{2+} ou encore des cations de bleu de méthylène. Le dosage des ions après substitution permet de déterminer la CEC [32].

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle mesure, la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (la charge de surface et structurale).

La fine taille des minéraux argileux leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, compris entre les particules argileuses et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire (figure I.11).

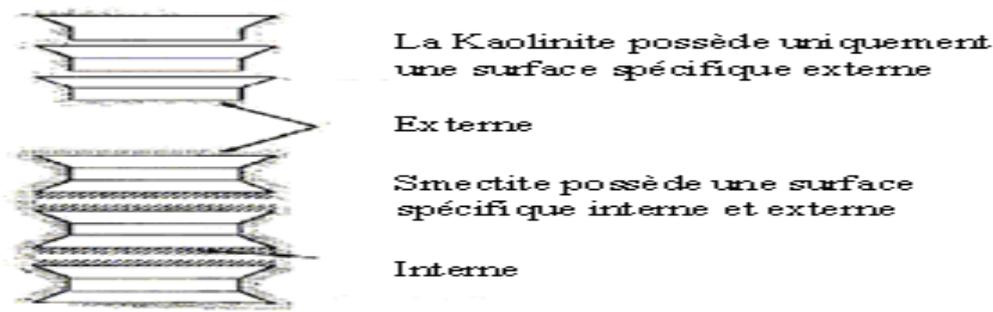


Figure I.11: La surface interne et la surface externe des particules d'argile [16].

Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile [25]. Donc pour les argiles ayant une valeur élevée de CEC elles ont tendance à peu gonfler, et cela à surfaces spécifiques égales.

La méthode BET, utilisant l'adsorption d'azote, ne met pas en jeu d'interactions spécifiques elle conduit à des valeurs de surface spécifique beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates

Le tableau I.1 résume les capacités d'échanges ainsi que les surfaces spécifiques approximatives des différentes catégories des argiles selon Morel 1996 [27].

Tableau I.1 : Surface spécifique et C.E.C de quelques familles argileux.

| Minéral | Surface interne (m ² /g) | Surface externe (m ² /g) | Surface totale (m ² /g) | C.E.C (meq/100g) |
|-------------|--|--|---------------------------------------|---------------------|
| kaolinite | 0 | 10-30 | 10-30 | 5-15 |
| Illite | 20-55 | 80-120 | 100-175 | 10-40 |
| Smectites | 600-700 | 80 | 700-800 | 80-150 |
| Vermiculite | 700 | 40-70 | 760 | 100-150 |
| Chlorite | - | 100-175 | 100-175 | 10-40 |

2. Surface spécifique :

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m². g⁻¹. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la quantité adsorbée q_{ads} de l'adsorbant en solution, correspondant à un adsorbant donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

Il est nécessaire de distinguer la surface interne et la surface externe d'une argile. La

première est la surface microporeuse S_{μ} représentée par les parois des micropores, elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme. La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe S_{ext} qui comprend les parois des mesopores et des macropores [28].

I.1.7. Les argiles modifiées

Ces trente dernières années, un très grand nombre de travaux de recherche a été publié sur les méthodes de modification des argiles par l'échange des cations interfoliaires par des molécules organiques, des métaux ou l'intercalation entre les feuillets argileux de gros polycations dans le but d'obtenir des matériaux microporeux à structures rigides avec un grand espacement interfoliaire [29]. Cette argile échangée ou pontées, utilisées comme matériaux adsorbants, ont montré une très grande efficacité à éliminer des substances organiques ou inorganiques polluants présentes dans les eaux contaminées.

L'utilisation des argiles modifiées par pontage pour la fixation de polluants organiques et inorganiques attiré l'intention de beaucoup de chercheurs [30]. Des études microscopiques ont permis de montrer que les argiles pontées fournissent des sites adsorption spécifiques pour les cations ou l'intercalation avec ces polluants soit différente d'un simple échange cationique. En d'autres termes, les matériaux composites que ce sont les argiles pontées pourraient être des bons candidats pour diminuer la mobilité des cations toxiques.

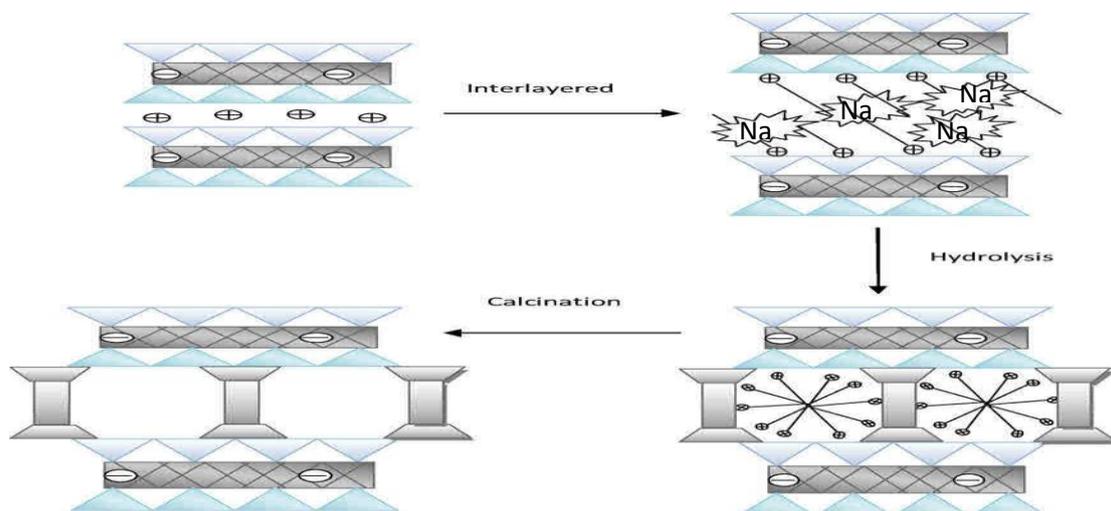


Figure I.12 : Représente schématiquement de la méthode de préparation des argiles pontées [15].

L'intérêt accordé cette décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement par leurs propriétés

adsorptives et catalytiques exceptionnelles [31]. Les caractéristiques recherchées lors du pontage par des polycations métalliques sont :

- Un écartement entre les feuillets supérieurs à la taille des canaux des zéolites, et qui reste stable thermiquement ;
- Une surface accessible développée par le pontage, supérieure à celle de l'argile collapsée ;
- Une porosité totale qui augmente ;
- Une acidité développée par ces matériaux pontés, qui peut être d'origine différente ce qui engendre des sites actifs différents.

La modification des argiles par pontage dépend de plusieurs facteurs, nous les citons comme suit :

- La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser ;
- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets) ;
- La concentration de l'argile dans la suspension, elle est fréquemment < 50 g/l.
- Le mode de séchage.

I.1.7.1 Activation acide de la bentonite

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral (HCl, H₂SO₄), dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface. Elle fait augmenter la surface spécifique de l'argile de $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ à $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales, et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique [32].

Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique (figure I.13). Les cations échangeables sont remplacés principalement par les cations d'Al³⁺ et de H⁺ [33].

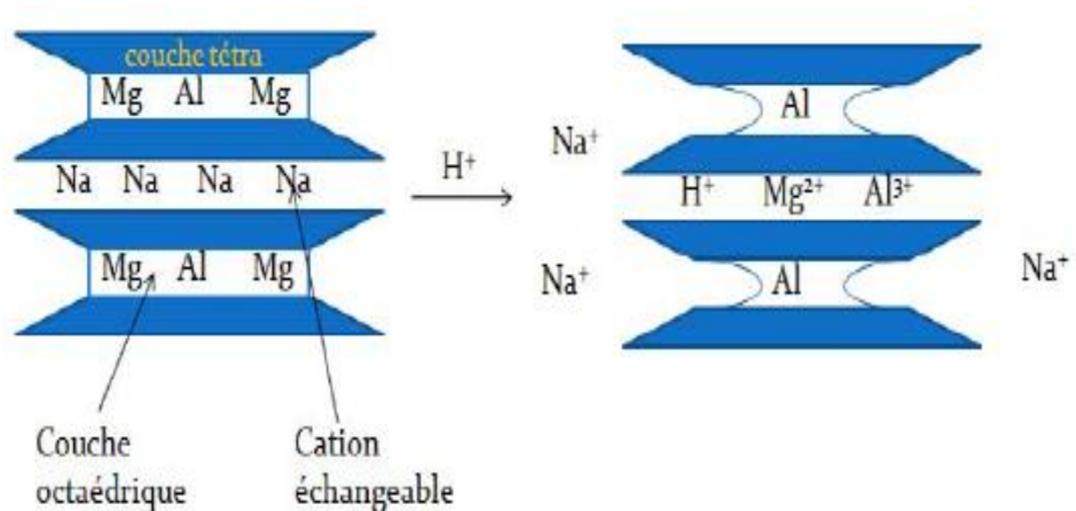


Figure I.13 : Représentation de l'effet de l'activation acide [15].

La destruction de la feuille octaédrique augmente non seulement avec l'augmentation de la concentration de l'acide, de la température et du temps de contact, mais aussi avec du taux de magnésium dans la couche octaédrique.

D'après l'étude **J. Ravichandran et al [34]** où ils ont traité la bentonite par HCl avec différentes concentrations, ils ont montré que la surface spécifique augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 1M. Pour des concentrations supérieures à 1M la surface spécifique commence à diminuer.

Un autre travail effectué par **B. Tyagi et al [35]** où ils ont traité la bentonite par H₂SO₄ avec différentes concentrations, ils ont montré que la destruction de la couche octaédrique à faible concentration. Plus de 3M la couche tétraédrique commence à se détruire.

I.1.8. Description de l'adsorption de surface d'argile

D'une façon générale, les cristaux d'argile peuvent être considérés comme des plaquettes possédant deux grands types de faces : les faces basales et les faces latérales. Les faces basales sont les plus développées. Leurs limites externes interrompent des liaisons à la fois dans les couches tétraédriques et octaédriques. Quel que soit le type de feuillet (1/1, 2/1), l'équilibre des charges entre cations et anions n'est pas assuré sur les faces latérales [36].

Charbon
Charbon

actif

Partie 2 : Charbon actif

I.2.1. Introduction

Dans cette partie, nous décrirons les origines et les méthodes de préparation du charbon actif et leurs principales propriétés. Nous donnerons également une idée sur les méthodes de caractérisation texturale et chimique du charbon actif.

Le charbon actif est un matériau utilisé depuis longtemps, d'abord comme adsorbant et ultérieurement, comme catalyseur. Les propriétés d'adsorption du charbon actif ont été utilisées très tôt, par les Egyptiens, en médecine et pour le traitement des odeurs. Aujourd'hui, l'adsorption sur le charbon actif est une opération utilisée dans des domaines très variés comme la chimie fine, la pétrochimie, mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents [37]. Dans ce domaine les utilisations les plus courants du charbon actif en tant qu'adsorbant sont le traitement d'eaux dans la station d'épuration industrielle et le traitement des gaz en général.

Le développement de procédés d'adsorption sur le charbon actif a mené les chercheurs à élaborer des charbons de plus en plus spécifiques, il subit un traitement adapté, les modifications de la physique et de la chimie de surface lui octroient de nouvelles caractéristiques, le terme « charbon actif » prend alors tout son sens.

I.2.2. Définition

Le charbon actif est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulents composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. Ils peuvent être fabriqués à partir d'un très grand nombre de matériaux. Contenant un fort pourcentage de carbone et faible pourcentage en matière inorganique. Les principales matières premières utilisées sont le bois. La noix de coco, le lignite, la tourbe...etc. la valorisation de différents déchets industriels [38] comme les résidus de procédés pétroliers, les résidus de la fabrication du café ou les boues activées et agricoles, connaît actuellement un essor important. Nous pouvons citer à titre d'exemples l'utilisation de certains noyaux de fruits : les noyaux d'olives, les coquilles d'amandes et la pulpe de pomme. Le charbon actif est donc un matériau peu coûteux.

Parmi les différentes formes de carbone, il en existe seulement deux qui soient cristallines, le diamant et le graphite. Les autres espèces : noire de carbone, charbon actif et coques sont amorphes et possèdent des propriétés adsorbantes [39].

Le conseil européen des fédérations de l'industrie chimique (**CEFIC**) donne la définition suivante pour le charbon actif : « C'est un produit carbone noire insoluble, sans odeur ni saveur, doté d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne ».

Les charbons activés peuvent être classés d'après leurs caractéristiques (la surface spécifique, les indices d'iodes et de phénol, la friabilité, la taille effective, le poids spécifique, le coefficient d'uniformité ...etc), d'après leurs origine organique ou minérale ou d'après leurs aspect commercial (en poudre : CAP ou en grain : CAG); le CAG est caractérisé par une granulométrie s'étalant de 1 à 5 mm, le CAP est composé de particule de 1 à 4 micron [40].

I.2.3. Origine et préparation du charbon actif

La qualité du charbon actif est considérablement influencée par le précurseur de départ et les différents traitements effectués. Les études et revues portant sur la préparation des charbons actifs montrent ainsi une forte disparité des surfaces spécifiques et volumes poreux [41].

I.2.3.1. Origine

Le charbon actif peut être préparé à partir de différentes sources carbonées fossiles tels que le lignite, la tourbe et des résidus pétroliers, mais l'épuisement de ces ressources incite les chercheurs à utiliser des ressources renouvelables issues de la biomasse.

Tableau I.2 : Ressources et consommation de matières carbonées fossiles combustibles en 2008 [42].

| Millions de tonnes | Ressources | Consommation | R/C |
|--------------------|------------|--------------|-----|
| Europe | 272246 | 1249 | 218 |
| Monde | 8262001 | 6771 | 122 |

Ratio R/C : nombres d'années restantes avant consommation totales des réserves naturelles (réserve demeurant en fin d'année divisée par la consommation de cette même année).

Fossiles combustibles sont Houille, lignite et charbon.

A ce jour, l'origine organique ou minérale utilisée comme une matière première pour préparer le charbon actif, il provient de diverses matières animales (os) ou végétales (coques de noix de coco, noyaux des dattes... etc), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont le plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire.

Par exemple, des charbons actifs obtenus à partir des restes de cultures vivrières [43] ou d'algues marines [44]. Proposent, avec un bas coût de fabrication, des caractéristiques rivalisant avec les produits commerciaux. A ce titre, **Suzuki** [45] a montré que des charbons actifs préparés à partir de sous-produits de la culture du riz présentaient des caractéristiques

économiques prometteuses. En effet, avec l'utilisation des pertes agricoles, leur production pour le traitement des eaux usagées a été réalisée à un coût raisonnable. Grâce à cette évolution, les producteurs s'inscrivent dans une démarche qui favorise le recyclage et la réduction des déchets, tout en réduisant l'utilisation des ressources mondiales.

I.2.3.2. Préparation des charbons actifs

Le principe de fabrication des charbons actifs réside dans l'obtention d'une matrice carbonée poreuse à partir de matériaux organiques contenant initialement du carbone.

Les précurseurs utilisés dans la fabrication des Charbon actif sont d'abord poncés et broyés afin d'obtenir une poudre qui constituera la matière première. De plus l'utilisation des sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets.

Les CA sont produits à partir de deux méthodes d'élaboration différentes [46] :

1. La carbonisation (ou pyrolyse) transforme le composé de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métallique et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène).

Un schéma détaillant le phénomène de carbonisation selon **Menéndez-Diaz et Martin Gullon** [47] est présenté en figure (I.14). La matière première, basée sur une structure organique macromoléculaire, est décomposée thermiquement par des réactions de déshydratation intramoléculaires au cours desquelles il y a formation principalement de liaisons insaturées(C=C). Cette première étape entraîne l'obtention de produits primaires principalement sous forme gaz et vapeurs. Ces espèces peuvent entraîner la formation du charbon actif (réactions secondaires) mais dépendent fortement de la température et du temps de séjour. Au cours de cette étape différents phénomènes peuvent être observés :

- Pour des températures proches de 500°C, il y a peu de réactions secondaires et les composés obtenus sont principalement composés de produits primaires stabilisés tels que des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou des oléfines.

- Pour des températures proches de 1000°C, les réactions secondaires de type condensation Diels-Alder sont favorisées. Ces réactions permettent la formation de charbon actif par enrichissement en carbone et augmentation du caractère aromatique par rapport au précurseur.

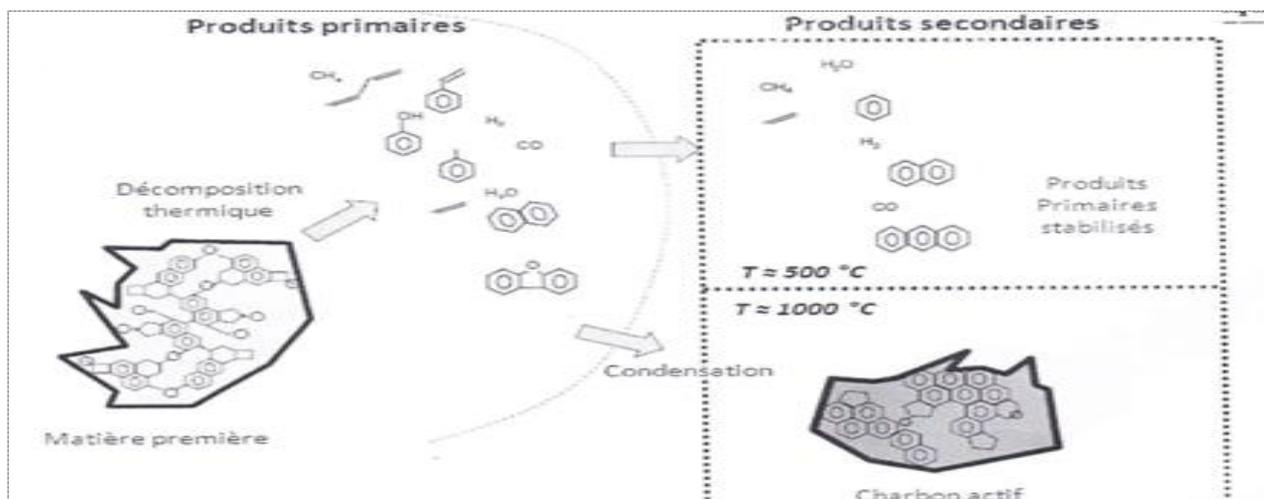


Figure I.14: Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné [47].

Nous venons de voir qu'au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent de façon aléatoire pour former des cycles aromatiques. Cet arrangement entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores [48]. Mais le produit obtenu possède qu'une porosité rudimentaire à cause des quelques matières carbonées désorganisées qui obstruent ces pores. Dans ces conditions, le charbon actif ne peut pas être employé comme adsorbant sans une étape d'activation.

2. L'étape d'activation : permet de générer une microstructure poreuse et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation. Pour cela, deux méthodes d'activation sont couramment employées :

- **L'activation physique :**

L'activation physique (activation par les gaz) consiste en une oxydation du charbon ce qui permet de développer les pores existants et d'en créer d'autre. Elle est réalisée entre (300 à 1000°C) à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine (des pores étroits) [49].

- **L'activation chimique :**

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois, elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide -sulfurique (H_2SO_4), le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), des sels de

cuivre ou la potasse [49]. Cette activation se fait à une température de 500°C qui donne un charbon actif où les pores plus larges méso- et macropores prédominent. Néanmoins, les charbons activés chimiquement gardent généralement des traces de l'agent responsable de l'oxydation de surface (phosphore, soufre, zinc).

3. Traitements supplémentaires :

La phase d'activation peut éventuellement être suivie d'une troisième phase consistant à modifier la surface du charbon via des réactions acido-basiques [50]. Il s'agit le plus souvent de créer des sites acides ou basiques supplémentaires pour favoriser des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogène avec l'adsorbat. Dans certains cas les charbons actifs bénéficient d'une dernière étape de préparation appelée la mise en forme. Celle-ci consiste à agglomérer les charbons actifs pour obtenir des grains de dimensions contrôlées et de résistance mécanique suffisante. Ces grains peuvent être cylindriques (obtenus par extrusion) ou sphériques (obtenus par granulation).

I.2.4. Différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont : extrudé, poudre et granulé :

1. Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé comme présentée dans la figure I.15 est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [51].



Figure I.15: Charbon actif extrudé.

2. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0.177 mm comme CAP [52].



Figure I.16: Charbon actif en poudre.

3. Charbon actif granulé (CAG)

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide [51].

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, il est aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches et les colorants

Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous.

I.2.5. Propriétés des charbons actifs

Les propriétés d'un charbon actif vont dépendre de son mode d'élaboration, en particulier des conditions de carbonisation et du mode d'activation utilisé.

I.2.5.1 Propriétés structurales

La structure atomique des charbons actifs est depuis longtemps le sujet d'intenses recherches [53]. Ce n'est que récemment que cette structure a été imagée (Figure I.17). En effet, des analyses par microscopie électronique à haute résolution ont permis pour la première fois d'obtenir des images de la structure atomique d'un charbon actif commercial. Ces analyses ont montré sans équivoque l'organisation des cycles carbonés.

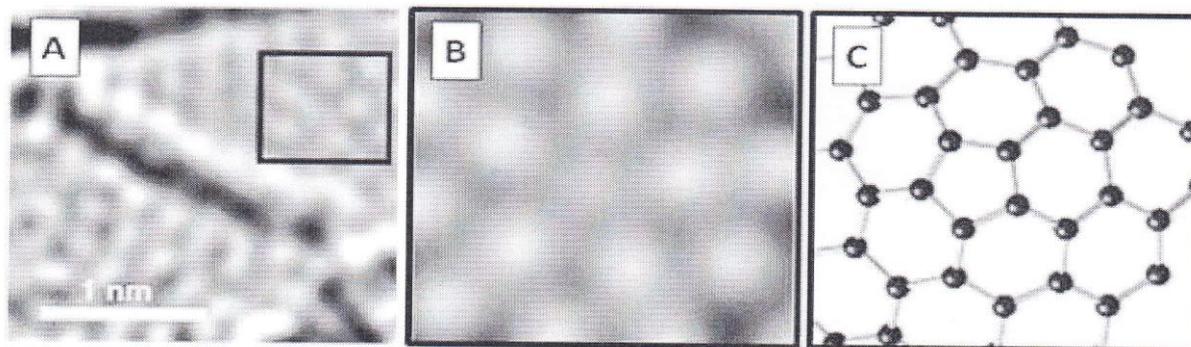


Figure I.17 : (A) Image obtenue par microscopie électronique à haute résolution avec correcteur d'aberration d'un charbon actif commercial (Norit GSX). (B) Région agrandie montrant l'arrangement pentagonal des carbones. (C) Image simulée de la structure [53].

Suite à la carbonisation, La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycle aromatiques qui forment des feuilles de carbone (appelés graphène) disposés de manière irrégulière les uns par rapport aux autres [54]. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille. Le nuage d'électron délocalisé sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent d'adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices (pores), qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs. La figure (I.18) montre une représentation schématique de la structure d'un charbon actif. Une telle structure explique les surfaces importantes développées par les charbons actifs [53]. L'espace libre entre ces feuillettes constitue la porosité du charbon.



Figure I.18: Représentation schématique microstructure du charbon actif [53].

I.2.5.2 Propriétés texturales [55]

Les matériaux poreux possédant des cavités ou des canaux, appelés pores peuvent être regroupés sous le terme de texture. Un pore intra granulaire est défini comme étant une cavité plus profonde que large, existant dans un grain de matière.

Diverses techniques permettent d'analyser la texture du charbon actif et des solides poreux en général, on cite : la chromatographie gaz- solides, les rayons X, la microscopie électronique ...etc. On rend compte de cette texture par deux paramètres : la surface spécifique et la distribution poreuse.

1- La surface spécifique ou aire massique, est la surface développée par le charbon actif qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire. Elle est rapportée à l'unité de masse de charbon (m^2/g).

2- La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leurs volumes massiques (cm^3/g), leurs rayons (Å) et leurs surfaces (cm^2). Ils sont généralement classés en trois types selon leurs largeurs d'après les recommandations de l'union internationale de chimie pure et application (IUPAC) :

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques ($0,5$ à $2 \text{ m}^2/\text{g}$) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption. Ces macropores jouent le rôle de couloirs de passage pour les molécules du soluté, vers les mésopores et les micropores.

- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à $75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores

- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption. Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

Tableau I.3 : La distribution poreuse par la répartition de la taille des pores.

| Désignation | Rayon moyen des pores (nm) | Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | Surface spécifique ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) |
|-------------|-------------------------------|--|---|
| Micropores | < 2 | 0.2-0.6 | 400-900 |
| Mésopores | 2-50 | 0.02-0.1 | 20-70 |
| Macropores | > 50 | 0.2-0.8 | 0.5-2 |

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif. Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage des molécules vers les micropores.

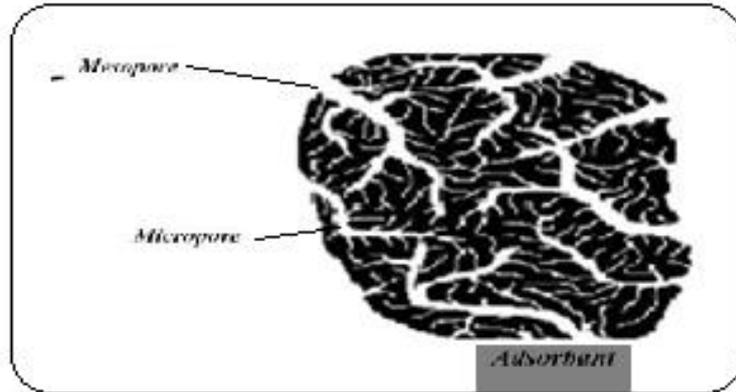


Figure I.19: Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif.

En pratique, la caractérisation de la texture des matériaux poreux repose essentiellement sur l'adsorption physique de diazote à sa température normale de liquéfaction, c'est-à-dire à 77 K. Le volume poreux et la taille des pores sont déterminées à partir d'isothermes d'adsorption-désorption.

I.2.6. Les applications des charbons actifs

Le charbon actif est un matériau stable, pratiquement inflammable en raison de l'absence de produits volatils et doué d'excellentes propriétés d'adsorption qui sont à la base de ses utilisations [56].

1. Adsorbant

Le charbon actif est un bon adsorbant, utilisé dans différents domaines :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces [57].
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires : le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.

2. Catalyseur

Synthèse chimique et craquage catalytique : le charbon actif peut agir comme catalyseur ou comme support des catalyseurs à base de métaux précieux.

➤ Filtres à cigarette : les charbons à base de houille ou de noix de coco sont utilisés dans la fabrication du filtre à cigarette ; ces derniers éliminent une partie des gazes toxiques contenus dans la fumée des cigarettes.

➤ Support bactérien : ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie aux traitements des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées. Les études faites sur l'utilisation du charbon actif comme support bactérien.

➤ Dans l'industrie, les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nanomètres (nm) tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures :

- Extraction de l'or de ses minerais, stockage de l'hydrogène (nano fibre de charbon actif).
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés (platine ou nickel sur charbon actif).
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare).

I.2.7. Régénération du charbon actif [58]

La saturation de la surface d'un charbon actif par adsorption d'un soluté limite sa durée d'utilisation. Il est possible alors : soit de le remplacer ou le traiter par l'un des procédés de régénération (thermique, chimique, biologique ou électrochimique) pour lui redonner tout ou partie de sa capacité d'adsorption. La régénération constitue une partie importante des coûts d'exploitation des procédés d'épuration par charbon actif.

1. Régénération thermique

En général, la régénération thermique s'effectue, en deux étapes, à savoir la carbonisation puis l'activation. On peut chauffer le charbon dans des fours ou par infrarouge. Le charbon régénéré thermiquement présente des propriétés légèrement différentes du charbon originel ; la taille des grains, la microporosité et la densité apparente, subissent une légère diminution tandis que la teneur en cendre augmente. Ce type de régénération, efficace à 100%, reste le procédé le plus appliqué actuellement, bien que la consommation d'énergie soit importante, et que la manipulation du charbon saturé entraîne 5 à 10% de perte de masse par cycle de régénération. La régénération thermique est certainement le procédé qui donne la meilleure qualité de

charbon, mais elle est grosse consommatrice d'énergie, c'est pourquoi d'autres procédés plus économiques sont également utilisés.

2. Régénération chimique

Elle est basée sur l'emploi d'un solvant spécifique de la substance polluante adsorbée sur la surface du charbon actif. L'efficacité de la régénération est donc liée aux choix du réactif d'extraction en plus de tous les paramètres influençant l'adsorption ou la désorption. Les solvants organiques les plus utilisés sont : l'acétone (CH_3COCH_3), l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), le méthanol (CH_3OH), l'acide formique (HCOOH), le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le chloroforme (CHCl_3), etc. On peut aussi citer les oxydants tels que le chlore, le permanganate de potassium et l'eau oxygénée.

3. Régénération biologique

La régénération biologique ou biorégénération utilise les bactéries pour éliminer les substances polluantes biodégradables adsorbées à la surface du charbon actif. Ce dernier est placé dans un récipient alimenté par un fluide bactérien contenant les nutriments, nécessaires à l'activité bactérienne. Après destruction de polluants le charbon actif, est lavé avant utilisation. Les avantages de la régénération biologique sont doubles : d'une part, elle évite les transferts de pollution, d'autre part, les économies d'énergie réalisées et les faibles pertes de masse de charbon sont économiquement intéressantes.

4. Régénération électrochimique

Elle consiste à éliminer les substances polluantes ayant saturé un charbon actif par l'application sur ce dernier d'un potentiel électrique en présence d'électrolyte conducteur. Le charbon, placé dans une colonne, et porté à un potentiel anodique ou cathodique. La nature de l'électrolyte et sa concentration, les valeurs du courant électrique et du temps d'application du potentiel, le pH, jouent un rôle important dans la variation du taux de régénération.

I.2.8. Conclusion

La principale application du charbon actif est la purification. C'est la vaste structure poreuse de la matrice charbonneuse qui assure l'adsorption par le charbon actif des produits contaminants indésirables des liquides et des flux gazeux, de manière économique.

En revanche la surface spécifique et la structure poreuse de charbon actif dépendent beaucoup des matières de départ et du mode de traitement.

Pesticides

Pesticides

Partie 3 : Pesticides

I.3.1. Introduction

Il existe une grande diversité d'organismes pouvant porter atteinte aux cultures, aux élevages animales, à la santé humaine, aux bâtiments d'élevage [59]. Bien que plusieurs solutions préventives pour contrer l'effet de ces organismes nuisibles, la solution chimique, soit les pesticides encore appelée phytosanitaires. Mais l'utilisation importante des produits phytosanitaires en agriculture a engendré la contamination de l'environnement et quelquefois toxiques pour l'être humain. À la suite de leur application, ces molécules sont susceptibles de quitter leur site d'application et sont alors considérées comme des micropolluants organiques à l'origine de la pollution de tous les compartiments environnementaux.

L'Algérie est classée parmi les pays qui utilisent plus grandes quantités de pesticides, dont l'Association Algérienne pour la protection de l'environnement tire la sonnette d'alarme : « L'Algérie est un grand consommateur de pesticides 30000 tonnes sont épandues chaque année » [60].

Les limites pour les résidus des pesticides présents dans les aliments devraient être subordonnées au contrôle et devraient tenir compte des limites internationales maximales recommandées pour les résidus des pesticides élaborées par la Commission du Codex Alimentarius [61], Ils sont en effet fréquemment mis en cause dans la dégradation de la qualité des eaux douces souterraines et des eaux côtières, de l'air et du sol, dans la réduction de la biodiversité terrestre constatée dans les zones agricoles [62].

I.3.2. Définitions

L'étymologie du mot pesticide s'est construite à partir du suffixe « cide » qui signifie « tuer, frapper, abattre » et de la racine anglaise pest (animal, insecte ou plante nuisible comme un virus, bactérie, champignon, ver, mollusque, insecte, rongeur, oiseau et mammifère) provenant du latin pestis (peste) qui désignait le fléau en général. Donc les pesticides sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés par les agriculteurs pour lutter contre les animaux ou les plantes jugés nuisibles aux plantations [63].

Selon l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (USEPA) définit un pesticide comme étant n'importe quelle substance prévue pour empêcher, détruire, repousser, ou atténuer n'importe quel parasite. Ceci inclut les insecticides, les herbicides, les fongicides, les

fumigènes, et d'autres substances [64]. Dans les textes relatifs à la réglementation européenne les pesticides sont aussi appelés produits phytosanitaires, produits phytopharmaceutiques ou produits antiparasitaires à usage agricole ».

La définition juridique d'un pesticide selon le Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (**MDDEP**) est : « toute substance, matière ou micro-organisme destiné à contrôler, détruire, amoindrir, attirer ou repousser, directement ou indirectement, un organisme nuisible, nocif ou gênant pour l'être humain, la faune, la végétation, les récoltes ou les autres biens, ou destiné à servir de régulateur de croissance de la végétation, à l'exclusion d'un vaccin ou d'un médicament, sauf s'il est topique pour un usage externe sur les animaux » [65]. Néanmoins, ils restent des produits toxiques et présentent donc des dangers potentiels pour l'homme, les animaux et l'environnement.

I.3.3. Classification des pesticides

Les pesticides qui sont sur le marché à nos jours sont caractérisés par une telle variété de structures chimiques, de groupes fonctionnels et d'activités, ce qui rend leur classification assez complexe. D'une manière générale, ces produits peuvent être classés soit en fonction de la nature de l'espèce à combattre (espèce cible : cible d'action), soit en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les composent :

1. Classification en fonction de leurs cibles d'actions :

Les pesticides peuvent être classés sur la base de leurs objectifs de ravageurs visés. Ces catégories sont décrites ci-dessous [66] :

- Les fongicides sont utilisés pour protéger les plantes et les animaux cultures de champignons.
- Les herbicides sont utilisés pour tuer les plantes adventices, de manière à libérer des plantes cultivées souhaitées de la concurrence.
- Les insecticides sont utilisés pour tuer les insectes nuisibles et les vecteurs de maladies humaines mortelles [67] telles que le paludisme, la fièvre jaune...etc.

2. Classification en fonction de la nature chimique

Cette classification est basée sur la nature chimique de la substance active qui compose majoritairement les pesticides. Compte tenu de la variété des propriétés physico-chimiques des pesticides disponibles sur le marché, il existe un très grand nombre de familles chimiques.

Les plus anciens connus sont chimiquement minéraux (sulfates de cuivre, sel d'arsenic) mais aussi les principaux groupes chimiques organiques, qui sont les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, les triazines et les urées substituées. Les structures chimiques caractéristiques de certaines de ces familles sont présentées en figure I.20.

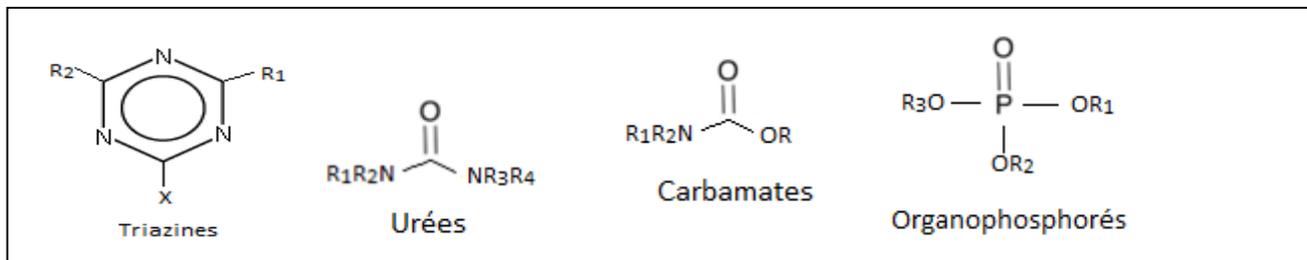


Figure I.20 : Structures chimiques des principales familles de pesticides

Ce deuxième type de classification ne permet pas de définir de manière systématique un composé. Certains pesticides peuvent en effet être composés de plusieurs fonctionnalités chimiques. Ils peuvent alors être classés dans une ou plusieurs familles chimiques.

I.3.4. Les herbicides

Un produit herbicide est défini comme une préparation ayant la propriété de tuer les végétaux. Le terme « désherbant » est un synonyme d'herbicide. En protection des cultures, les herbicides sont employés pour lutter contre les adventices, ou mauvaises herbes, destinées à détruire ou à limiter la croissance des végétaux, qu'ils soient herbacés ou ligneux.

Sur le marché, les herbicides peuvent se présenter sous une multitude de formes, solides ou liquides. Ces produits phytosanitaires se distinguent par rapport à leur voie de pénétration dans les végétaux et à leur déplacement dans la plante [68] :

- Herbicides à pénétration racinaire : appliqués sur le sol, ils pénètrent par les organes souterrains des végétaux (racines, graines, plantules). Ce sont les traitements herbicides de prélevée, effectués avant la levée de la plante considérée (culture ou mauvaise herbe).

- Herbicides à pénétration foliaire : appliqués sur le feuillage, ils pénètrent par les organes aériens des végétaux (feuilles, pétioles, tiges). Ce sont les traitements herbicides de post-levée, effectués après la levée de la plante considérée (culture ou mauvaise herbe).

- Herbicides de contact : herbicides qui agissent après pénétration plus ou moins profonde dans les tissus, sans aucune migration d'un organe à un autre de la plante traitée.

- Herbicides systémiques : herbicides capables d'agir après pénétration et migration d'un organe à un autre de la plante traitée.

1. Classification des herbicides

Les herbicides peuvent être répertoriés suivant leurs caractéristiques physico-chimiques selon les familles suivantes [68] :

- **Les triazines** : Ce groupe présente une structure cyclique. Les triazines (atrazine, simazine, Métribuzine, ...) sont en général peu solubles dans l'eau. Leur persistance peut ainsi atteindre 6 à 12 mois pour certains. Elles possèdent une grande stabilité chimique et sont assez fortement adsorbées sur le complexe argilo-humique,

- **Les acétamides** comme l'alachlore et le métolachlore. Ces deux substances sont très similaires chimiquement du fait d'un groupement commun N-COCH₂Cl. Les propriétés physico-chimiques sont également semblables : ils présentent une forte solubilité dans l'eau et une pression de vapeur plutôt élevée.

- **Les aryloxyacides** : ces molécules sont constituées d'un noyau benzénique, naphténiq ue ou anthracénique dont un des atomes d'hydrogène est substitué par un atome d'oxygène lié à une chaîne hydrocarbonée comportant un groupe carboxyle (CO₂H). Les aryloxyacides sont très polaires et peu volatils. Ces herbicides acides sont très solubles dans l'eau et ils se retrouvent sous leur forme dissociée à pH neutre.

- **Les urées** : les urées sont thermosensibles et sont facilement dégradées en isocyanates, leur dégradation est par contre lente dans l'environnement. Les urées sont assez persistantes et se retrouvent assez souvent dans les eaux.

- **Les toluidines** comme la trifluraline. Celle-ci est fortement adsorbée dans le sol. Sa demi-vie par évaporation à partir des surfaces de sol humide ou des eaux peu profondes varie de quelques heures à 50 heures. La photo-décomposition, la volatilisation et la dégradation microbienne sont les principaux processus responsables de l'élimination de la trifluraline dans les eaux de surface. La concentration maximale de la trifluraline dans l'eau potable est fixée à 0,045 mg/l [69].

Les herbicides seront dits sélectifs quand utilisés dans des conditions normales d'emploi, ils respectent certaines cultures et permettent de lutter seulement contre certaines mauvaises herbes de ces cultures. Au contraire, ils seront totaux quand, utilisés aux doses conseillées pour cet usage, ils sont susceptibles de détruire ou d'empêcher le développement de toute la végétation avec des persistances d'action variables [70].

La sélectivité des herbicides correspond à une modification d'au moins une des phases de l'action des produits dans la plante : mise en contact du produit avec la cible, pénétration, transport éventuel, site d'activité et métabolisme de dégradation.

I.3.5. Devenir des pesticides dans le milieu

Dès leur application, les produits phytosanitaires se dissipent dans les trois compartiments environnementaux que sont l'eau, l'air, et le sol, en suivant différentes voies : la volatilisation, l'entraînement vers les eaux de surface par ruissellement, le transfert vertical à travers les sols, la photolyse, l'absorption par les organismes vivants (Figure I.21) [71].

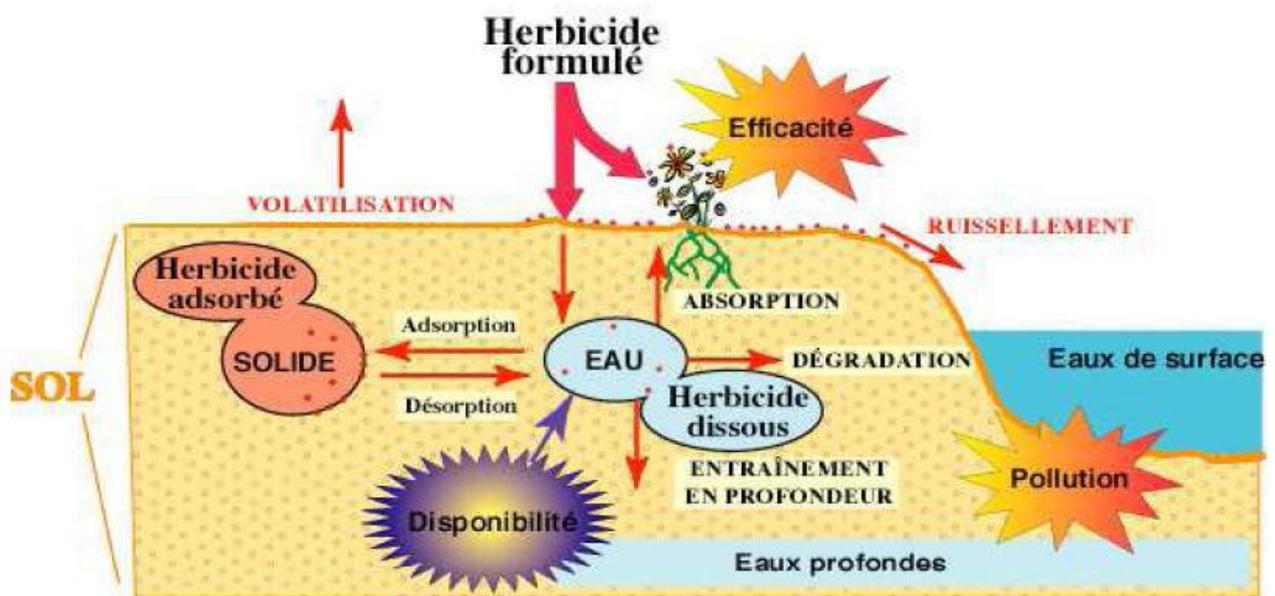


Figure I.21 : Principaux processus de dissipation des herbicides dans l'environnement.

1. Contamination des sols

Les pesticides dans les sols peuvent provenir des activités agricoles, mais également des activités de désherbage des réseaux routiers et de l'entretien des espaces vert et des jardins. Les contaminations engendrées par ces activités constituent des pollutions diffuses. Les herbicides sont généralement plus persistants dans les sols que les insecticides ou les fongicides et leurs produits de dégradation sont stables [72].

Au niveau du sol, deux processus majeurs conditionnent le devenir des pesticides : la dégradation et la rétention par la matrice solide du sol (phénomènes d'adsorption-désorption). Une fraction du pesticide peut rester mobile dans la solution du sol et constitue la fraction dite disponible. En effet, le pesticide va être disponible pour les organismes vivants (plantes,

microorganismes), on parle dans ce cas de biodisponibilité mais également pour l'entraînement en profondeur vers les eaux souterraines, engendrant ainsi leur contamination

➤ **Rétention des pesticides dans le sol**

La rétention est l'un des premiers phénomènes auxquels sont soumis les pesticides arrivant dans un sol. Le terme « rétention » englobe l'ensemble des phénomènes physico-chimiques et biologiques qui conduisent à une immobilisation plus ou moins longue des pesticides : absorption par les végétaux ou par la microflore du sol, précipitation, adsorption. Elle a une influence prépondérante sur le devenir des pesticides, en particulier sur leur mobilité ainsi que sur leur biodisponibilité dans le sol [73].

➤ **Dégradation des pesticides**

La dégradation traduit la capacité d'un produit à être transformé au cours du temps en un composé dont la structure moléculaire diffère. On parle généralement de molécule « mère » pour caractériser la molécule introduite initialement au niveau de la parcelle et de métabolites pour caractériser les produits issus de la transformation de la molécule mère. Le produit ultime de cette dégradation est généralement le dioxyde de carbone. On parle alors de minéralisation.

Dès qu'ils atteignent le sol ou la plante, les pesticides commencent à disparaître : ils sont dégradés ou sont dispersés. Les matières actives peuvent se volatiliser, ruisseler ou être lessivées et atteindre les eaux de surface ou souterraines, être absorbées par des plantes ou des organismes du sol ou rester dans le sol, rarement plus de 5 à 10 ans [74].

La dégradation des herbicides s'accompagne de l'apparition de métabolites, avec changement de la structure chimique, ce qui provoque des modifications de leur toxicité et de leur comportement dans les sols par rapport à celui de la molécule mère. Les réactions de dégradation sont sensibles à différents paramètres environnementaux et dépendent de la structure chimique des pesticides.

2. Contamination des eaux

Les pesticides peuvent aussi être transportés par ruissellement et contaminer ainsi les eaux de surface et les nappes phréatiques. On observe actuellement une contamination préoccupante et généralisée des eaux par les pesticides. Les dispositions réglementaires en matière d'eau potable sont établies par le code de la santé publique en application des directives européennes [75], pour les pesticides, les limites de qualité sont ainsi fixées pour les eaux souterraines et les eaux brutes destinées à la consommation humaine [76].

3. Contamination de l'air

On évoque très souvent la pollution des eaux par les pesticides mais très peu de l'air. En effet, la qualité des eaux est très surveillée pour son utilisation et des normes existent. Par contre, aucune norme n'existe pour l'air. Aucun contrôle n'est réalisé avant son utilisation. Sa contamination est donc très peu connue et surtout très peu recherchée.

Des résidus de pesticides peuvent également être retrouvés dans l'air suite à des usages agricoles, collectifs ou domestiques. Le transfert peut se faire dès l'utilisation du pesticide ou après érosion des sols ou volatilisation. Les pesticides peuvent ensuite être transportés sur de longues distances. Ainsi, les zones rurales ne sont pas les seules concernées. On retrouve aussi des pesticides dans l'air des zones urbaines, principalement en lien avec des usages non agricoles [77].

4. Contamination des aliments

Les fruits sont ravagés par de nombreux insectes et champignons. Ces préjudices peuvent avoir lieu très tôt, d'autres ne surviennent que très tard, peu de temps avant la cueillette ou durant la conservation du fruit. Dans tous les cas l'effet négatif est considérable et la perte est importante.

Plusieurs solutions ont été proposées et pratiquées, mais le traitement par des pesticides organiques et systémiques s'est imposé comme la solution la plus efficace et commode. Ils sont appliqués en traitements pré et post récolte (trempage dans des bains fongicides) pour préserver les denrées dans le champ et lors de l'entreposage et le transport [78].

La contamination des aliments est essentiellement liée à l'usage de pesticides dans le cadre agricole pour protéger les cultures. Les principaux aliments contaminés sont les fruits et légumes, mais aussi les céréales. Des résidus de pesticides peuvent également être retrouvés dans les produits animaux ou d'origine animale, après contamination de la chaîne alimentaire. Il est difficile d'établir une liste des aliments les plus contaminés car le devenir des pesticides dans les aliments est variable selon le pesticide et l'aliment considérés. Ainsi, le fait d'utiliser des pesticides sur une culture n'entraîne pas nécessairement la présence de résidus dans les aliments tels qu'ils sont consommés (les pesticides peuvent rester sur la peau ou être éliminés après lavage des aliments...) [78].

I.3.6. Facteurs influençant le transfert des pesticides vers les eaux souterraines

Les mécanismes qui interviennent dans les phénomènes de dispersion dans le sol sont complexes et pour certains encore mal connus. Ils sont en effet gouvernés par de multiples facteurs tels que les propriétés physico-chimiques des météorologiques [79].

1. Facteurs liés aux propriétés du sol

• La matière organique

De façon générale, plus un pesticide est adsorbé au niveau du sol moins son transport est important. Ainsi, la matière organique, principale phase adsorbant dans les sols est considérée comme l'un des facteurs-clefs influençant la mobilité des pesticides. En effet, de nombreux travaux ont montré que la MO réduit et retarde la migration des pesticides vers les eaux souterraines [80].

• Le pH

Le pH du sol est une caractéristique importante qui peut affecter de manière significative l'adsorption des pesticides. En effet, le pH conditionne les charges portées par le pesticide ionisable et les surfaces adsorbants du sol [101].

D'une manière générale, une diminution des quantités retenues de pesticides ionisable est observée quand le pH augmente [81]. Ainsi, pour les pesticides à caractère acide, leur dissociation en anions avec l'augmentation du pH résulte en une réduction de leur rétention par les sols. Ceci a été constaté pour différentes molécules : le 2,4-D [82], en effet, les espèces anioniques sont faiblement adsorbées en raison de la répulsion électrostatique avec les surfaces adsorbantes du sol qui portent souvent des charges négatives. Par ailleurs, en conditions acides, certains pesticides (des acides faibles) existent majoritairement sous leur forme neutre, moins soluble que la forme anionique, et sont donc plus retenus.

Une corrélation négative de l'adsorption avec le pH a également été rapportée dans le cas de pesticides basiques tels que le prochloraz [83]. L'atrazine, le terbutylazine ou encore le fluoroxypyr (famille des triazines). Pour ces molécules, la diminution du pH du sol résulte en une augmentation de la fraction cationique des pesticides étudiés, ce qui favorise leur rétention par la matière organique et les argiles chargées négativement.

• La température :

La température est également un paramètre pouvant indirectement influencer l'adsorption en agissant sur la solubilité du pesticide. En général, lorsque la température augmente, le pesticide devient plus soluble et il est par conséquent moins retenu par le sol [84].

2. Facteurs liés aux propriétés des pesticides

Au même titre que les caractéristiques physico-chimiques du sol, les propriétés des pesticides revêtent une grande importance dans les processus d'adsorption. La structure moléculaire du pesticide joue un rôle important dans la détermination de sa réactivité chimique et de ses interactions avec les surfaces adsorbantes du sol. La présence de groupements chimiques fonctionnels donnés se traduit par des propriétés comme l'ionisabilité, la polarité ou encore la solubilité. Par exemple, les pesticides possédant des groupements carboxyliques ou phénoliques vont se comporter comme des acides. En revanche, les molécules présentant des noyaux du type triazine, pyridine et pyrimidine présenteront plutôt un caractère basique. Le caractère hydrophobe, lui, est conditionné par la présence de groupements aliphatiques et aromatiques [85].

D'une façon générale, les corrélations établies entre les propriétés physico-chimiques des pesticides et les capacités de rétention des sols définissent les relations structure-activité du type QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship).

3. Temps de contact sol-pesticide

Le temps de résidence des produits phytosanitaires dans les sols peut affecter de manière significative leur rétention. Le terme de « vieillissement » est généralement utilisé pour faire référence à l'augmentation du temps de contact sol-pesticide. De nombreuses études ont montré que le vieillissement engendre une augmentation des quantités adsorbées et une diminution de la fraction désorbée du pesticide. Il s'en suit une réduction du transfert vers les eaux souterraines.

La dégradation des pesticides au cours du vieillissement n'étant pas dans la plupart des cas suffisante pour expliquer la diminution des quantités transférées, il est possible que la diffusion à l'intérieur des agrégats du sol ait rendu les molécules moins disponibles au transfert [86].

I.3.7. Toxicité des pesticides

Les pesticides présentent des risques et des dangers pour la santé humaine et l'environnement car ils provoquent la plupart des effets nocifs pour ces derniers. Quand la toxicité des herbicides dépend de plusieurs facteurs. Quatre éléments peuvent être pris en considération : le climat, le sol, la plante traitée et les techniques d'application [87].

I.3.7.1 Impact sur l'homme

La contamination par les pesticides peut s'effectuer par inhalation, par ingestion ou par contact avec la peau. Des études scientifiques ont montré que l'exposition à certains pesticides affaiblit le système immunitaire, hormonal et nerveux. Elle peut aussi avoir des effets cancérogènes (notamment le cancer des poumons, de l'intestin et de la prostate) [88].

Ainsi, chez les agriculteurs, malgré une espérance de vie plutôt supérieure à la moyenne du fait d'une sous-mortalité par les maladies cardiovasculaires et par cancers en général, il a été remarqué que l'incidence de certains types de cancers a augmenté. Il s'agit en général de cancers peu fréquents voire rares tels que les cancers des lèvres, de l'ovaire, du cerveau, du mélanome cutané et de la plupart des cancers du système hématopoïétique (leucémies, myélomes, lymphomes). Le cancer de la prostate et de l'estomac, cancers nettement plus fréquents, seraient également concernés. Il s'est également avéré que des produits de dégradation des pesticides peuvent être aussi toxiques, ou même plus toxiques que la molécule d'origine [89].

L'utilisation des herbicides a aussi engendré une contamination plus directe des consommateurs. En effet, une étude de l'Académie des Sciences Américaine (1987) a mentionné la présence de résidus de pesticides dans les différents aliments.

I.3.7.2. Impact sur l'environnement

Les apports des herbicides dans l'environnement sont, en dehors d'accidents ponctuels, de nature diffuse et chronique. Issus pour l'essentiel des traitements agricoles, les apports résultent d'épandages multiples au cours de l'année. Environ 2.5 millions de tonnes de pesticides sont appliqués chaque année sur les cultures de la planète. La part qui entre en contact avec les organismes cibles, ou qu'ils ingèrent, est minime. Elle est évaluée à 0.3% ce qui veut dire que 99.7 % des substances déversées s'en vont "ailleurs" dans l'environnement, principalement dans les sols et les eaux [90].

Comparée à la toxicité humaine, la nocivité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan dans les processus d'homologation qui donnent les normes réglementaires pour chaque contaminant. Or, de l'utilisation accumulée de l'herbicide résulte une dégradation lente et progressive de la biodiversité des sols agricoles qui peuvent ainsi être assimilés plus à des systèmes artificialisés dévolus à une culture intensive qu'à des écosystèmes terrestres naturels. Ce processus de dégradation de la vie biologique en milieu terrestre est consécutif à l'intensification du système de production qui a longtemps été la règle en agriculture.

Ainsi, les herbicides parviennent jusqu'au sol et touchent bactéries, champignons, algues, vers de terre et insectes. Ces dégradations cumulées ont un effet nocif sur la fertilité du sol. Les vers de terre, agents actifs de la fertilité, sont particulièrement atteints par les herbicides via l'eau polluée qui imbibe le sol.

Les morts de mammifères imputables aux herbicides sont généralement la conséquence de l'ingestion d'une nourriture contaminée. Des mortalités massives ont été observées lors de grandes opérations de lutte menées avec des organochlorés. Pour ce qui est des oiseaux, de nombreux cas mortels ont été recensés par ingestion directe de granulés ou d'insectes ayant ingéré des toxiques [91].

I.3.8. Indices toxicologiques

Les principaux indicateurs de toxicité sont les suivants :

- **Dose létale 50 (DL50)**

En 1975, l'OMS a établi une classification des pesticides en fonction de leur toxicité avec le critère de la dose létale 50 (DL50). Le degré de toxicité des pesticides est étudié sur des rats et animaux de laboratoire au moyen de la DL 50 (dose létale 50). La DL 50 est une caractéristique de la toxicité aiguë : C'est la quantité de pesticide ingérée nécessaire pour provoquer la mort de 50% des rats participant à une expérience en laboratoire. Cette dose létale 50 est exprimée en ppm. (Partie par million, mg par kg). On distingue différents degrés de toxicité [92] :

- Toxicité aiguë : mort de l'animal.
- Toxicité subaiguë : trouble du métabolisme, du comportement, de la fécondité.
- Toxicité chronique (ou indirecte) : résulte de l'absorption répétée de petites doses de produits.

La dose létale 50 ne permet pas de mesurer le danger réel que présentent les pesticides, les expériences sont faites sur des animaux de laboratoire, loin des conditions réelles auxquelles l'homme peut être soumis. La toxicité peut se manifester à long terme, il faut distinguer la toxicité des pesticides pour une dose absorbée en une fois et celle qui résulte d'absorptions répétées. Les DL50orales aiguës de la Métribuzine varient entre 164 mg.kg⁻¹ pour le colin de Virginie et 300 mg.kg⁻¹ pour le rat et pour lapin 15 mg.kg⁻¹.

- **Limite maximale de résidus (LMR)**

Le LMR de pesticides correspond à la concentration maximale admissible dans une denrée. Elle est établie à partir des bonnes pratiques agricoles (BPA) fixées lors de l'autorisation de mise sur le marché du produit phytosanitaire. Elles reflètent l'utilisation des quantités minimales nécessaires pour protéger efficacement les cultures et qui aboutissent à des niveaux de résidus acceptables [93].

Les LMR s'expriment en milligramme de résidus par kilogramme de produit alimentaire.

- **Dose journalière admise (DJA)**

C'est la quantité d'une substance pouvant être quotidiennement consommée au cours d'une vie entière sans présenter le moindre risque ou effet secondaire [94].

Selon le Codex Alimentaire (FAO/OMS) [95-96], un résidu de pesticide est toute substance (dérivé, métabolite, impureté...) présente dans les aliments, les produits agricoles ou les aliments pour animaux par suite de l'utilisation d'un pesticide.

I.3.9. Composition des pesticides

Chaque pesticide correspond au nom commercial du produit par un distributeur ou un fabricant. Ce produit se compose de deux types de constituants : les matières actives qui lui confèrent son activité herbicide et le formulant qui complète la formulation. Selon **Isenring R** [97], la formulation des pesticides vise à assurer une efficacité optimale à la substance active et à en faciliter l'application pour l'agriculteur. Ce produit commercialisé est donc un mélange de plusieurs composants : il contient la substance active associée à divers formulant : les diluants (solvants, charges), les additifs (matière colorante ou odorante) et les adjuvants (produits destinés à améliorer la performance de la substance active) qui peuvent eux-mêmes présenter une certaine toxicité pour la plante traitée et l'utilisateur. Les formulations sont soit liquides (ex : concentrés solubles (SL) ou concentrés émulsionnables (EC), ou suspensions concentrées (SC)) ou solides (exemple : en poudre mouillable (WP) ou en granulés dispensables (WG).

I.3.10. Choix des herbicides

Pour notre étude nous avons choisi de définir et de tester un herbicide nommé la Métribuzine, fréquemment utilisé par l'agriculteur algérien. Nous avons d'évaluer le pouvoir

d'adsorption de la Métribuzine sur les argiles et le charbon actif commercial afin de minimiser la contamination d'eau.

I.3.11. Métribuzine

1. Définition

La Métribuzine appartient à la famille des herbicides. Elle est introduite dans l'environnement par son application aux plantes et/ou aux sols. Cet herbicide subit une variété de processus de dégradation et de transport. Il est commercialisé pour la première fois par « The American Cyanamid Company ». Ce type d'herbicide est préconisé pour le contrôle des mauvaises herbes dans les champs de cultures légumineuses, de céréales, de tournesol et d'arachide et utilisés en Algérie dans les champs de pomme de terre.

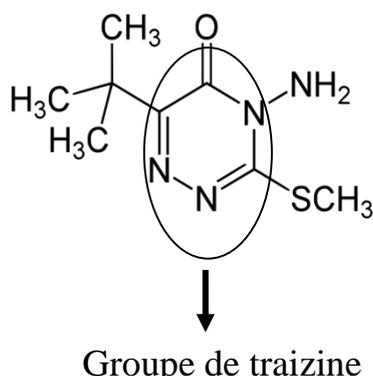
La Métribuzine ($C_8H_{14}N_4OS$) est un herbicide sélectif, sa matière active est homologuée pour utilisation sur certains végétaux (luzerne, asperge, orge, carotte, pois-chiche, féverole, maïs de grande culture, lentilles, pois, pomme-de-terre, soja, lupin blanc doux, tomate et blé), les arbres fruitiers (pommier, abricotier, cerisier, pêcher, poirier et prunier) pour combattre les graminées annuelles et les dicotylédones [98].

2. Propriétés physico-chimiques [99]

Les principales caractéristiques physico-chimiques et environnementales de la Métribuzine sont données par le tableau I.4.

Tableau I.4 : les caractéristiques physico-chimiques et environnementales de la Métribuzine

| | |
|--------------------------|---|
| Fonction | Herbicide |
| Groupe chimique | Triazinone |
| Matière active | Métribuzine |
| Nom chimique | - IUPEC: 4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3- méthylthio-1,2,4-triazin-5-one. - CAS: 4-amino-6-(1, 1-diméthyléthyl)-3-(méthylthio)-1,2,4-triazin-5-one. |
| Les propriétés chimiques | - Formule moléculaire : $C_8 H_{14} N_4 OS$. - Masse Moléculaire : 214.3 g /mol. - Point de fusion : 257 ° F, 126.2 °C - Solubilité maximale dans l'eau : $1,05 \times 10^{+3}$ mg/l à 20 °C. - Tension de vapeur à 20°C : est inférieur à $1,3 \times 10^{-3}$ PA - Toxicité : DL50 chez les rats est de 2200 mg/kg. - DJA est de 0,025 mg/kg/jour. - PKa: 1.0 à 21.8°C. - Density: 1,31g/cm ³ a 20 °C |
| Description physique | La Métribuzine est un solide cristallin blanc incolore avec une faible odeur. |

**Figure I.22** : La structure chimique de la Métribuzine.

Ce groupe des triazines présente une structure cyclique, sont en général peu solubles dans l'eau. Leur persistance peut ainsi atteindre 6 à 12 mois pour certains. Elles possèdent une grande stabilité chimique et sont assez fortement adsorbées sur le complexe argilo-humique, c'est en raison de l'importance de la contamination des eaux.

3. Utilisation [100]

La Métribuzine est employée en pré-levée et en post-levée pour lutter contre les mauvaises herbes qui parasitent diverses cultures agricoles :

- Pomme de terre : 450 – 650 g/ha (en pré et post-levée et en sols légers) 650 – 900 g/ha (en pré levée et en sols moyens à lourds).
- Tomate : 450 g/ha (avant et 10 jours après repiquage et en sols légers) 700 g/ha (avant repiquage et en sols lourds).
- Ne pas appliquer la Métribuzine sur sols purement sableux contenant moins de 1% de matière organique.
- Si des pluies très abondantes surviennent peu de temps après l'application, la culture peut enregistrer une certaine phytotoxicité.
- Le niveau de tolérance à la Métribuzine des variétés de tomates, étant variable, il est nécessaire de le déterminer avant de passer à la pratique, afin d'éviter certains risques de phytotoxicité. [101].

4. Mode d'action de la Métribuzine

La Métribuzine est adsorbée par les racines et le feuillage des mauvaises herbes. Elle agit en bloquant la photosynthèse. Son spectre d'activité est large, principalement en ce qui concerne les dicotylédones, mais aussi les graminées [102].

5. Comportement de la Métribuzine dans l'environnement

Au niveau de sa dispersion dans l'environnement, la Métribuzine présente des qualités intéressantes lorsqu'elle est utilisée avec un surfactant approprié. Le degré de la lixiviation dans la nappe phréatique est une fonction inverse de la teneur du sol en matières organiques. Les demi-vies mesurées ont été indiquées entre 5 et 50 jours [103].

• Comportement de la Métribuzine dans l'eau

Aujourd'hui, les herbicides sont reconnus comme des substances chimiques relativement dangereuses pour les écosystèmes [104]. La concentration maximale de la Métribuzine dans l'eau potable est fixée à 0,08 mg/l [105]. Sa demi-vie dans les eaux stagnantes est d'environ sept jours. Les types les plus communs d'herbicides trouvés dans l'eau extérieure des États-Unis et du Canada sont l'atrazine et la Métribuzine.

- **Comportement de la Métribuzine dans les sols**

La Métribuzine est de persistance modérée dans le sol, La demi-vie de ce polluant dans le sol change selon son type et les conditions climatiques [105]. Comme il est faiblement absorbé dans les sols, donc son potentiel de lixiviation vers les eaux souterraines est élevé, ce sont les microorganismes qui dégradent la Métribuzine non absorbée par les plantes et non adsorbée par le sol. Les pertes par la volatilisation et/ou photo dégradation sont négligeables.

- **Comportement dans les aliments**

Les herbicides sont connus comme étant des substances chimiques relativement dangereuses pour la santé humaine. Cependant, ce ne sont pas tous les herbicides qui ont la même toxicité pour l'environnement [106].

Des rapports indiquent que des rats ayant reçu par sonde gastrique 1 à 200 mg/kg de Métribuzine marquée radioactivement, ont été éliminés à environ 80 % la première journée suivant l'administration, à 95 % après la deuxième journée. Des quantités pratiquement égales ont été trouvées dans l'urine et les matières fécales [107].

L'apport maximal de la Métribuzine absorbée avec les aliments est, en théorie, de 0,12 mg/jour, lorsque le calcul est fondé sur les limites maximales de résidus tolérées par la direction des aliments du ministère de la santé nationale et du bien-être social. On n'a trouvé aucune information récente sur les teneurs réelles de la Métribuzine dans les aliments. Cette substance n'a pas été décelée dans une enquête sur les résidus de pesticides dans les aliments des Canadiens, réalisée de 1976 à 1978 (limite de détection de 50 parties par milliard) [108].

La Métribuzine ne s'est pas avérée mutagène dans plusieurs essais bactériens ou dans des essais sur la mutation microbienne ponctuelle. Les résultats d'un essai de mortalité dominante chez la souris ont été négatifs. La Métribuzine n'a induit aucune anomalie chromosomique dans la spermatogonie du hamster [109].

6. Dégradation de la Métribuzine

La décomposition de la Métribuzine dans l'environnement est due en grande partie aux processus microbiologiques et chimiques et la dégradation microbienne est la principale voie d'élimination de la Métribuzine du sol [110]. Elle serait rapidement détoxifiée par désamination par le champignon du sol [111].

La dégradation de la Métribuzine augmente avec l'augmentation du pH. En conséquence, le pH est directement lié à sa phytotoxicité et sa mobilité vers les écosystèmes. Par ailleurs, comme l'adsorption augmente graduellement quand le pH diminue jusqu'au pKa de la Métribuzine (la protonation du groupement amine due à l'adsorption de la Métribuzine sur la matière organique.

La figure I.23 montre les métabolites de dégradation de la Métribuzine dans les sols. Les métabolites de la Métribuzine sont la déaminoMétribuzine (DA), la déaminodiketoMétribuzine (DADK) et la dikétoMétribuzine (DK) [111].

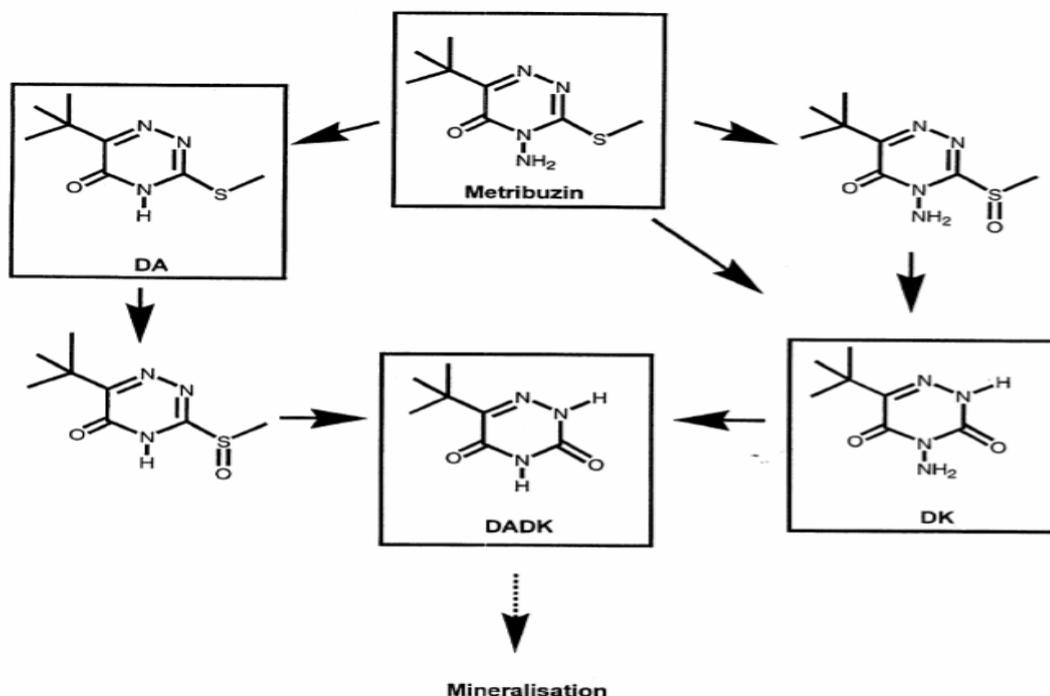


Figure I.23 : Dégradation de la Métribuzine dans les sols [111].

Des rapports indiquent, les métabolites identifiés dans les tissus sont le métabolite désaminé, le métabolite dicéto est de 2 à 3 fois plus toxique pour les rats que le composé mère, alors que les métabolites désaminé et dicéto désaminé ont une toxicité équivalente [112].

Bien que la Métribuzine subisse une certaine dégradation non biologique, la métabolisation microbienne demeure le principal mécanisme d'élimination de cette substance dans le sol. Les constantes relatives aux vitesses de dégradation de la Métribuzine sont étroitement liées à l'activité microbienne et fortement corrélées avec la quantité d'herbicide disponible dans la solution de sol, le coefficient d'absorption de Freundlich, la teneur en argile, en sable et en matières organiques du sol et la quantité de potassium disponible [113].

8. Adsorption sur les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates constitués en couches. Ils sont en général caractérisés par des particules de petites dimensions et donc de grande surface spécifique. L'adsorption de la Métribuzine sur les minéraux argileux dépend de la nature de l'argile et augmente avec l'augmentation de la surface spécifique du sol [112].

I.3.12. Conclusion

Comprendre et prévoir les risques de contamination des eaux impliquent que soient identifiées et décrites les voies de dissémination des produits : volatilisation, transferts associés à la circulation de l'eau, adsorption par le sol, transformation physico-chimique ou biologique.

Les mécanismes impliqués sont encore mal connus et constituent un objet de recherche majeur pour la chimie du sol. Ces questions sont compliquées par le fait que les herbicides appartiennent à des familles chimiques très diverses, et que les molécules actives soient en général accompagnées d'additifs ou d'adjuvants de formulation qui peuvent modifier le comportement de la molécule active.

En raison de sa position d'interface dans l'environnement entre l'atmosphère et les eaux souterraines, le sol joue un rôle déterminant dans le devenir des herbicides. Il apparaît donc nécessaire d'étudier le devenir des herbicides dans les sols afin de mieux en mesurer l'impact sur l'environnement.

Adsorption
Adsorption

Partie 4 : Adsorption

I.4.1. Introduction

Certains polluants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques pour l'eau. Par conséquent, leur traitement ne dépend pas seulement de la dégradation biologique [114]. Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés ; la coagulation-floculation [115] et dernièrement l'électrocoagulation [116], se sont efficaces, mais dans la plupart des cas très onéreux.

Dans le domaine de traitement des eaux contaminées, les axes actuels de recherche s'orientent principalement vers deux tendances : un procédé de coût très bas et des effluents dont la qualité respecte les normes internationales imposées [114]. Pour cela, les traitements physico-chimiques sont les méthodes les plus répondues industriellement. Le but de ces études est l'amélioration de l'efficacité du procédé adéquat à la rétention du maximum d'éléments toxiques tout en cherchant à optimiser les conditions opératoires, qui dépendent principalement des réactions chimiques et des phénomènes physiques. Pour cette objet les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs) et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts [117] et avant tout l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations dans le rôle anti-polluant.

I.4.2. Définition et la nature d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat [117]. D'après **Weber et Morris** [118] « tout solide est un adsorbant potentiel », mais on cherche à l'exploiter en le magnifiant par l'emploi de solide de porosités élevées. Notamment l'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [119]. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

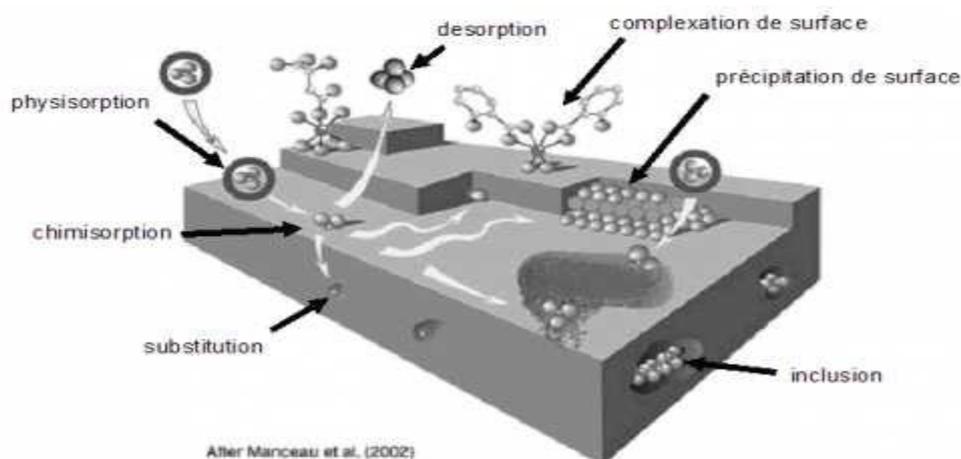


Figure I.24 : Phénomène d'adsorption [119].

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption :

➤ **Adsorption physique (ou physisorption)**

La physisorption résulte d'une interaction physique électrostatique entre l'adsorbât et l'adsorbant. Dans la physisorption les liaisons molécule-surface sont de faible énergie, en général, comprises entre 0 et 40 KJ/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [120].

➤ **Adsorption chimique (chimisorption)**

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées [121]. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Elle génère de fortes énergies d'adsorption l'ordre de 40 kJ/mole et plus, favorisée par les températures élevées [122]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [123].

I.4.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.25 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 [120].

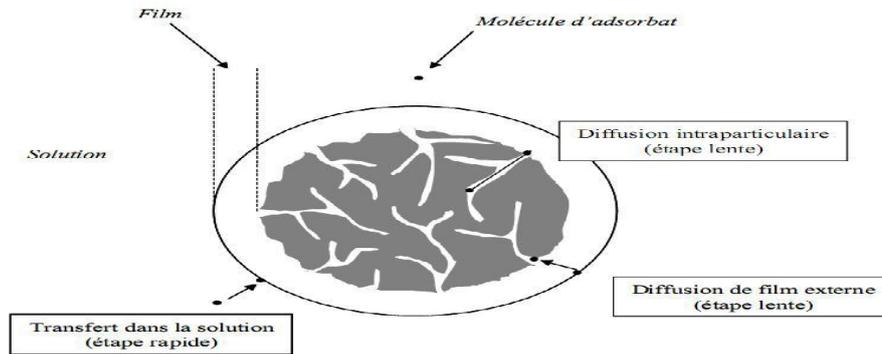


Figure I.25 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [124].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [125] :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire 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.

I.4.4. Classification des isothermes d'adsorptions

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par **Gilles et coll** [126]. En quatre principales classes (figure I.26).

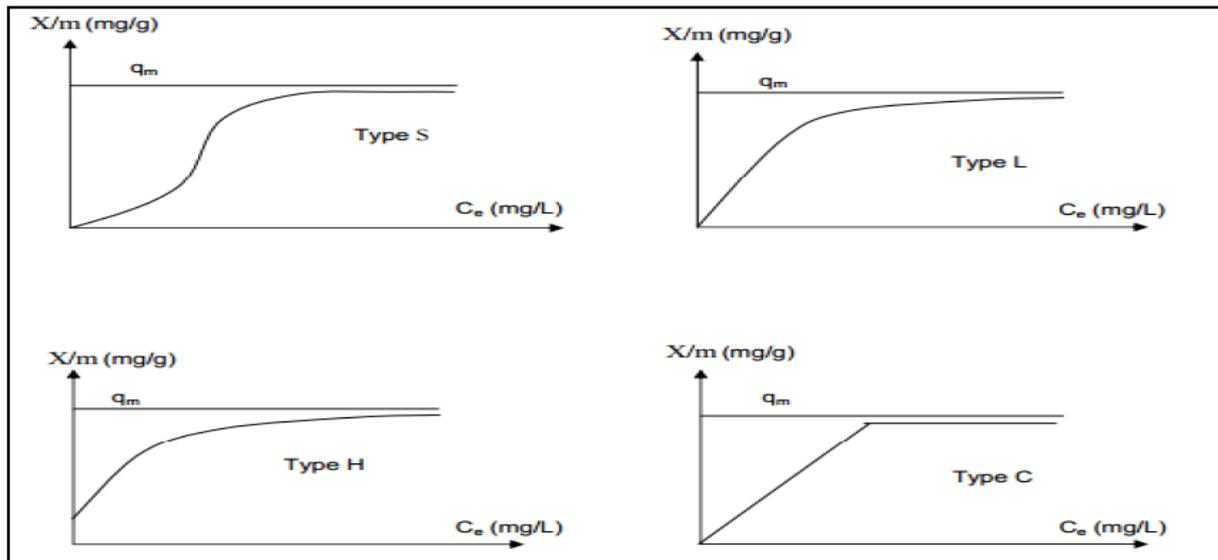


Figure I.26: Classification des isothermes d'adsorption [127].

S : Sigmoide ; L : Langmuir ; H : Haute affinité ; C : partition Constante.

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

1. Classe L ($1/n < 1$)

L'allure de la courbe indique qu'à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, le nombre de sites vacants diminue. Ce type d'isotherme traduit une haute affinité adsorbat/adsorbant, avec la possibilité pour le soluté de s'adsorber soit horizontalement à la surface de l'adsorbant, soit verticalement ce qui traduit une compétition minimale entre l'adsorbat et le solvant pour les sites d'adsorption, l'isotherme est alors modélisable par l'équation de Langmuir [128].

2. Classe S ($1/n > 1$)

L'augmentation de la concentration du soluté conduit à l'augmentation de l'adsorption du produit, l'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [129]. Ce type d'adsorption est souvent observé avec les smectites (montmorillonites) et quelques fois avec d'autres argiles. L'adsorption des composés

organiques sur des argiles pauvres en matières organiques est le plus souvent caractérisée par cette isotherme.

3. Classe H ($1/n \ll 1$)

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L, quand la surface de l'adsorbant présente une grande affinité pour le composé. Elle est obtenue lorsqu'il y a chimisorption du soluté.

4. Classe C ($1/n = 1$)

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce type, d'isotherme est spécifique du phénomène de dissolution du soluté dans une solution. Il traduit des interactions coopératives (physisorption) entre l'adsorbat et l'adsorbant.

I.4.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes [130].

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de (produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. L'isotherme permet d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la concentration du polluant dans la phase solide (en mg/g d'adsorbant) à l'équilibre en fonction de la concentration du polluant à l'équilibre (en mg/l) dans la solution

La quantité fixée à l'équilibre est déterminée par la relation suivant :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad \text{I.1}$$

Avec : q_e : la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant (mg/g).

C_e : la concentration à l'équilibre du l'adsorbat (mg/l).

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).

m : la masse initiale de l'adsorbant (g).

V : le volume de solution (L).

Afin de quantifier la relation entre q_e et C_e , deux modèle largement utilisée qu'il s'agisse de Freundlich et Langmuir,

1- Modèle de Langmuir [131]

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement dirigées vers la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place. L'hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène »
- Il n'y a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution ;
- L'adsorption est limitée à la monocouche.

Selon Langmuir à l'équilibre, a décrit l'équation suivant :

$$q_t = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{I.2}$$

Avec : q_e : la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g) ;

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).

Après linéarisation on peut utiliser la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_f q_e} + \frac{C_e}{q_e} \quad \text{I.3}$$

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.2) en C_e/q_e en fonction de C_e permettent de déterminer q_m et K_L .

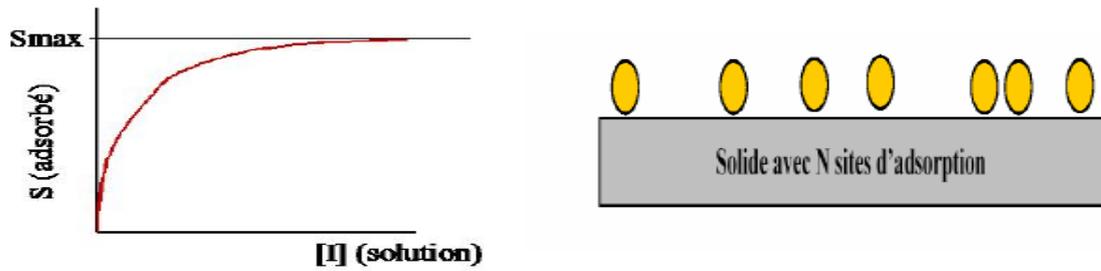


Figure I.27 : Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi facteur de séparation. **Hall et al [132]**, ont défini un paramètre R_L comme suit :

$$R_L = \frac{1}{(1+k_L C_0)} \quad \text{I.4}$$

C_0 : la concentration initiale du soluté dans la solution en mg^{-1} .

K_L (l/mg) est la constante d'équilibre de Langmuir.

R_L : indique la nature de la forme de l'isotherme.

- $R_L > 1$ Adsorption défavorable.
- $0 < R_L < 1$ Adsorption favorable.
- $R_L = 0$ Adsorption irréversible.
- $R_L = 1$ Adsorption linéaire.

2- Modèle de Freundlich [133]

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926, elle est une isotherme empirique basée sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il est supposé que plus les sites de fixation sont occupés plus la liaison diminue avec l'augmentation du taux d'occupation du site. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n_f}} \quad \text{I.5}$$

La linéarisation de cette équation donne :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad \text{I.6}$$

q_e : capacité d'adsorption.

C_e : concentration en équilibre d'adsorbant en solution.

K_f : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

$1/n$: est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite.

Selon les valeurs de $1/n$, on distingue :

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

C'est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K$.

Des valeurs élevées de K et $1/n$ traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour les faibles concentrations en soluté. Cette équation se différencie de la précédente par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interaction entre particules adsorbées. Les paramètres K et $1/n$ spécifiques de couples polluant-matériau ont une importance dans la comparaison des performances des matériaux. L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface. Selon cette équation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration ou de la pression. En général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption des composés dilués dans le solvant, ce qui est le cas des pesticides dans l'eau. Contrairement à la modélisation de Langmuir, l'adsorption selon Freundlich est en multicouches.

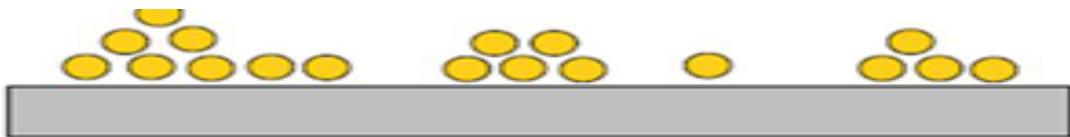


Figure I.28 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.

I.4.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet d'avoir une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

1. Modèle de pseudo-premier ordre

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren [141] et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t , et que l'adsorption est réversible. L'expression de pseudo-premier ordre, est de la forme :

$$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t) \quad \text{I.7}$$

Avec : q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g ;

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) ;

Après intégration, l'équation devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{I.8}$$

La constante de vitesse K_1 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

2. Modèle de pseudo-second ordre

Selon Ho et McKay [142] ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [143]. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{I.9}$$

L'intégration de l'équation (I.9) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{I.10}$$

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$), peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe t/q en fonction de t .

3. Modèle de la diffusion intraparticule

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de **Weber et Morris [118]** suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption.

Le coefficient de diffusion par ce modèle, Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps ($t_{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale. L'expression mathématique de ce modèle est la suivante [144] :

$$q_t = K_{nt}t^{0.5} + X_i \quad \text{I.11}$$

Où : K_{int} : La constante de la diffusion intra particule de Weber en ($\text{mg/g min}^{1/2}$).

X_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

Les valeurs de K_{int} et de X_i la constante peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe de q_t en fonction de $t^{0.5}$.

I.4.7. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des changements de l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie standard libre (ΔG°) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface solide- liquide [145].

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface à la température T, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbant, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{I.12}$$

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG (KJ.mol^{-1}), qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable, la condition est donc que l'énergie libre soit négatif ($\Delta G < 0$).

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation (I.13).

La relation thermodynamique : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation de **Vant' Hoff** :

$\Delta G = - RT \ln K$ [146], nous permet d'aboutir à l'équation d'**Eyring** [147].

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{I.13}$$

Avec : K : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits $8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

T : température °K.

I.4.8. Facteurs influençant l'équilibre

La capacité d'adsorption d'un solide dépend d'un certain nombre de paramètres, on peut citer :

➤ **La surface développée ou surface spécifique du matériau**

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux. Aussi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonites) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m²/g, mais les adsorbants industriels (les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à 1200m²/g) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH [148], donc l'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant.

➤ **La nature d'adsorbat**

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile.

➤ **Le temps de contact entre le solide et le soluté**

Le temps de contact joue le rôle d'une facteur limitante, à l'équilibre, il y a échangé dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution.

➤ **La nature de l'adsorbant**

Étant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée : le gel de silice par exemple est un adsorbant énergique de l'eau et les alcools, le charbon actif au contraire est un adsorbant médiocre de l'eau, et il est souvent classé comme hydrophobe [149].

➤ **Influence du pH**

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié.

➤ **Influence de la température**

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température.

I.4.9. Conclusion :

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement un phénomène de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes.

Références bibliographiques

- [1] A. Meunier, Argiles. Collection géosciences, 435 pages, 2013.
- [2] L. Thibault, Couplages électro-chimio-hydro-mécaniques dans les milieux argileux. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2004.
- [3] P. Duchaufour, Abrégés de pédologie. 2ème édition .Masson, Paris, 1988.
- [4] P. Duchaufour, Introduction à la science du sol (sol, végétation, environnement). 6ème édition, 2015.
- [5] M. E. Chávez-Delgado, C.V. Kishi-Sutto, M. Rosales-Cortes, P. Gamboa-Sánchez, Topic usage of kaolin-impregnated gauze as a hemostatic in tonsillectomy, Journal of Surgical Research, 2014.
- [6] H. Chafai, Adsorption du salicylate de sodium et du Cr par le polypyrrole J. Mater. Environ. Sci, 4, 285-292, 2013.
- [7] J. Lapparent, Formules structurales et classification des argiles. J. Zeitschr. Krist, 2005.
- [8] B. Gregoire, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [9] M. Ferhat, « Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence des flocculant minéral et biologique », Mémoire de Magister, Université Tizi-Ouzou, 2012.
- [10] G.W, Brindley, S. Yamanaka, A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. American Mineralogist, 64, 830-835, 1979.
- [11] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg, 2011.
- [12] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau, « Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature ». Tome2, Ed. Masson, Paris, 1982.
- [13] M. L. Seung, T. Diwakar, Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. Applied Clay Science, 59, 84– 102, 2012.
- [14] B. Benguella, « Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat, Université de Tlemcen-Algérie, 2009.
- [15] M. Zenasni, « Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue) », Université de Lorraine ,2015.

-
- [16] S. Cailleres, S. Henin, Genèse et Synthèse des Argiles. C.R. Colloque Int. CNRS, Paris, 105, 1961
- [17] S. Chatterjee, BP. Chatterjee, AK. Guha, «Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics », Colloids Surf A: Physicochem. Eng Aspects 299,146-152, 2007
- [18] J. Mering, G. Pedro, « Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1 », Bulletin du groupe français des argiles 21, 1-30, 1969.
- [19] S. Achour, N. Seghairi. Influence de la minéralisation d'eaux algériennes sur l'adsorption de matériel humique par la bentonite, Tribune de l'Eau,56, 623,15-21, 2003.
- [20] O. Bouras, Propriétés adsorbants d'argiles pontées organiques : Synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat. Université de Limoges. France, 2003.
- [21] F. Z. Azzouz, Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen. Mémoire de Magister, université de Tlemcen, 2006.
- [22] U. Hofman, K. Endell, D. Wilm, Kristallstruktur und Quellung von. Montmorillonit, Z. Krist. 86, 340-348, 1933.
- [23] E. Eslinger, D. R Peaver, « Clay minerals for petroleum geologists and engineers », Soc. Economic palaeontologists and mineralogists, Short course 22,422, 1988.
- [24] C.E. Chitour, physique-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide, Tome 2,2004.
- [25] Y. Bentahar, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Thèse doctorat, Université Nice, 2016.
- [26] F. Zahaf, Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants, Thèse de doctorat. Université de Mascara, 2017
- [27] R. Morel, « les sols cultivés », Ed. Lavoisier, Paris, 1996.
- [28] D. Xu, X. Zhou, X. Wang, Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonit: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences, Applied Clay Science, 39, 133–141, 2008.

- [29] G. Pédro, Les minéraux argileux dans « pédologie (2-constituants et propriétés du sol) ». Eds. Duchaufour Ph, et Southier B. Masson, Paris 665, 1994.
- [30] K. D. Belaid, S, Kacha, M. Kameche, Z. Derriche, adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 496-503, 2013.
- [31] H. Zhu, W. H. Geo, E. F, Vansant. The porosity and water adsorption of alumina pillared montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377-385,1995.
- [32] A. Bakhti, Z. Derriche, A. Iddou, M. Larid. A study of the factors controlling the adsorption of Cr(III) on modified montmorillonites. *European journal of soil science*, 683–692,2001.
- [33] DM. Moore and RC. Reynolds, X-ray diffraction and the identification and analysis of clay mineral, 2nd edition, Oxford University Press,1997.
- [34] J. Ravichandran, B. Sivasankar, *Clays and clays minerals*. 854-858,1997.
- [35] B. Tyagi, C. D. Chudasama, R. V. Jasra. *Spectro chimica Acta Part A: Molecular and Bio molecular Spectroscopy*, 273-278, 2006.
- [36] S. Kadouche, *Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux*, Thèse Doctorat, Université de Tizi Ouzou, 2013.
- [37] O. M'brek, « Synthèse et caractérisation d'adsorbants d'argiles organophiles et leurs applications pour l'élimination du furfural des eaux résiduaires », thèse doctorat, Université Oran, 2015.
- [38] S. Ur. Muhammad, k. Ilgook, I. H. Jong, Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. *Carbohydrate Polymers*, 1314– 1322, 2012.
- [39] M. Ziati, « adsorption et électosorption de l'arsonic (III) sur charbon actif à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement ». Thèse de doctorat. Université Annaba, 2012.
- [40] B. Li, Z. Lei, X. Zang, Z. Huang, *Catalysis Today*, 515-520, 2010.
- [41] P. J. Suha, S. M. Carrot, MML and Carrot, R: Lignin- from natural adsorbent to activated carbon, *Biore Source. Technology*, 2301-2312, 2007.
- [42] A. Boucif Allam, *Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Diuron Métribuzine) sur un charbon actif en poudre*, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Supérieur Alger, 2009.
- [43] A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis, H. M. H. Gad, *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 235, 2004.

-
- [44] R. Aravindhan, J. R Rao, B. U. Nair, *Journal of Hazardous Materials*, 688-694, 2009.
- [45] R. M. Suzuki, AD. Andrade, JC. Sousa, MC. Rollemberg, *Bioresour. Technol*, 1985-1991, 2007.
- [46] L. Youcef, A. Ouakouak, D. Boulanouar, S. Achour, Etude du pouvoir adsorbant du Charbon actif en poudre pour l'élimination des phosphates des eaux naturelles, *LARHYSS Journal*, P-ISSN 1112-3680-ISSN 2602-7828, 2014.
- [47] J. A. Menéndez-Díaz, I. Martín-Gullón, *Interface Science and Technology*, vol.7, 1-47, 2006.
- [48] J. Matos, C. Nahas, L. Rojas, M. Rosales. Synthesis and Characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood.1. Physical activation and pyrolysis. *Journal Hazard Mater*, 360-369, 2011.
- [49] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptoberuothiazole par voie photochimique et par adsorption sur bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister, Université Stif, 2007.
- [50] J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, MF. Almiada, J. Rivera-Utrilla, M. Sanchez-Polo. *J. Environ.Manage*, 833-846, 2007.
- [51] J. Starck, P. Burg, S. Muller, J. Bimer, G. Furdin, p. Fioux, c. vix Guterl, D. Begin, P. Faure, B. Azalrbre, *Carbon*, 44, 2459, 2006.
- [52] Moreno-castilla, C. *Carbon*, 42, 83-94, 2004
- [53] C. Ayrál, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon active, INP de Toulouse, 2012.
- [54] R.K. Sing, S. Kumar, A. Kumar. Development of parthenium based activated carbon and its utilization for adsorptive removal of p-cresol from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 2008. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.117.
- [55] A. Kumar, S. Kumar, D. V. Gupta. Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics. *Hazardous Matterals*, 147, 155-166, 2007
- [56] L. C. A. Oliveira, E. Pereira, I. R. Guimaraes, A. Vallone, M. Pereira, J. P. Mesquita, K. Sapag. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents, *J. Hazard. Mater*, 165, 87-94, 2009.
- [57] C. Namasivayam, D. Sangeetha, Removal and recovery of vanadium (V) by adsorption onto ZnCl₂ activated carbon: Kinetics and isotherms, *J. Adsorption* 12, 103-117, 2006.
- [58] B. Li, Z. Lei, X. Zhang, Z. Huang, *Catalysis Today*, 158, 515-520, 2010.

- [59] R. Calvet, E. Barriuso, P. Benoit, M. P. Charnay, Y. Coquet, Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales. Ed. France Agricole. 637, 2005
- [60] F. Z. Chiali. H. Merzouk, S. A. Merzouk, A. Medjodoub, M. Narce, Chronic low level metribuzin exposure induces metabolic alterations in rats. *J. Pesticide. Biochemistry and physiology*, 106, 38-44, 2013.
- [61] FAO. Codex alimentarius : Dispositions générales. Volume 1A. Ed. Food & Agr.Org, Rome. 397, 2001.
- [62] J. N. Aubertot, J. M, Barbier, A. Carpentier, J. J. Gril, L. Guichard, P. Lucas, S. Savary, I. Savini, M. Voltz, Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux, rapport INRA et CEMAGREF, 2005.
- [63] M. Kanda, G. Djaneye-Boundjou, K. Wala, K. Gnandi, Batawila K, A. Sanni, K. Akpagana Application des pesticides en agriculture maraichère au Togo. *Vertigo : la revue électronique en sciences de l'environnement*, Volume 13, 2013.
- [64] C. Gatignol, J. C. Etienne. Pesticides et santé. Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 262, 2010.
- [65] K. M. Moussaoui, R. Boussahel, Y. Tchoulak, Utilisation, évaluation et impacts des pesticides en Algérie, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 31,2001.
- [66] M.D. Landgraf, S.C. da Silva, M.O. Rezende, Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid simples from peat and vermi compost. *Analytica. Chimica. Acta.* 368,155-164, 1998.
- [67] K. 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 céréalières après extraction en solvant chaud pressurisé. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 292p, 2009.
- [68] F. Benmahdi, Etude de la rétention d'un herbicide dans un sol agricole, Mémoire de Magister, Université Batna, 2008.
- [69] M. Mokhtari, Recherche de résidus de quelques fruits et légumes. Mémoire de Magistère, Ecole nationale polytechnique (ENP), Alger,103, 2011.
- [70] A. Scheyer, Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiées dans les phases gazeuses, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie, 2003.
- [71] E. H.Azzouzi, Processus Physico-chimiques d'Elimination des pesticides dans l'environnement : Cas de l'Imazéthapyr, Thèse de Doctorat, Université de Rabat, 2013.
- [72] H.M. LeBaron, J.E. McFarland, and O. C. Burnside, The Triazine Herbicides 50 years

Revolutionizing Agriculture, 1stedn. Elsevier, Amsterdam, 2008.

[73] M. Annabi, Stabilisation de la structure d'un sol limoneux par des apports de composts d'origine urbaine : relation avec les caractéristiques de leur matière organique, Thèse de Doctorat Agronomie de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon. 237, 2005.

[74] J. N. Aubertot, J. M, Barbier, A. Carpentier, J. J. Gril, L. Guichard, P. Lucas, S. Savary & Voltz, « Pesticides, agriculture et environnement ». Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Expertise scientifique collective, synthèse du rapport, INRA et CEMAGREF, France, 134, 2011.

[75] Directive 91/414/CEE du 15/07/91 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques. Journal Officiel de la Communauté Européenne N°L 230 du 19 août 1991.

[76] Document d'aide technique pour les normes directives et objectif associés à la qualité de l'eau potable en Ontario, 2003.

[77] O. Oussaoui, Biodégradation des pesticides : Etude comparative des activités bactériennes et fongiques, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique (ENP), Alger, 91, 2010.

[78] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele Jr, Colloid Interface Sci, 2006.

[79] L. Youcef. Elimination de polluants minéraux des eaux par des procédés de précipitation et d'adsorption, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie, 2006.

[80] M. Ariaz-Estevez, E. Lopez-Periago, E. Martinez-Carballo, J. Simal-Gandara, J. Meiuto, L. Garcia-Rio, The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of ground water resources. J. Agric. Ecosyst. Environ., 123, 247-260, 2008.

[81] N.H. Song, L. Chen, H. Yang, Effect of dissolved organic matter on mobility and activation of chlorotoluron in soil and wheat. Geoderma, 146, 344-352, 2008.

[82] C.A. Spadotto, A.G. Horns by Soil Sorption of Acidic Pesticides: Modeling pH effects. J. Environ. Qual., 32, 949-956, 2003.

[83] J. Hu, T. Zhu, Q. Li, Organochlorine Pesticides in China. In: Li A., Tanabe S., Jian G., Giesy J.P, Lam P.K.S. (Eds.), Persistent Organic Pollutants in Asia. Developments in Environmental Science, 7. Elsevier, Saint Louis, p. 159-211, 2007.

[84] C.D.S. Tomlin, The Pesticide Manual. Ed. British Crop Protection Council. Farnham, United Kingdom, 1344, 2000.

[85] A. Gil, F. C. C. Assis, S. Albeniz, S. A. Korili: Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. Chem. Eng. J, 168, 1032-1040, 2011.

[86] C. Bliefert, R. Perraud, « Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets ». Editions de boeck, Bruxelles, 2004.

- [87] W.J. Weber, R.L. Warren, L.R. Swain, F. H. Yelverton, Physicochemical property effects of three herbicides and three soils on herbicides mobility in field lysimeters. *J. Crop. Prot.*, 26, 299-311, 2007.
- [88] F. Fadil, Etude de la dégradation des herbicides chlorophén oxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales. Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2010.
- [89] F. Bouazza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Diplôme de Magister. Université de Tlemcen, 2012.
- [90] S. Roulier, N. Baran, C. Mouvet, X. Morvan, F. Stenemo, H. Albertchsen, L. Clausen, N Javis. Controls on atrazine leaching through a soil-unsaturated fractured limestone sequence at Brévilles, France. *J. Contam. Hydrol.*, 84, 81-105, 2011.
- [91] J. Mahreu, Les pesticides : quelles conséquences pour la santé. Association Santé Environnement France (ASEF), 2014. www.asef-asso.fr.
- [92] ACTA . "Recueil des effets non intentionnels des produits phytosanitaires".8ème édition, Paris, 492, 2002.
- [93] J.C. Montoya, J.L. Costa, R. Liedl, F. Bedmar. P. Daniel. Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. *Geoderma*, 137, 161- 173, 2006.
- [94] S. Cluzeau, M. C. Patunelle, C. Lhoutellier. Index phytosanitaire, Association décoordination technique agricole, ACTA, Paris, 644, 2000.
- [95] A. T. Hariri, S. A. Moallem, M. Mahmoudi, B. Memar, H. Hosseinzadeh, Sub-acute effects of diazinon on biochemical indices and specific biomarkers in rats: protective effects of crocin and safranal. *Food. Chem. Toxicol.* 48, 2803-2808, 2010.
- [96] OMS : Organisation Mondiale de la Santé. Environmental health criteria, 38, Genève, p 81, 2004.
- [97] R. Isenring, Les pesticides et la perte de biodiversité. Pesticides Action Network Europe, Belgique, 28, 2010.
- [98] Document de décision de réévaluation- RRD 2006-15. Réévaluation de la métribuzine.(ARLA) de Santé Canada, 2006.
- [99] O. Kitous, A. Cheikh, H. Lounici, H. Gri, A. Pauss, N. Mameri, Application of the electrosorption technique to remove Metribuzin pesticide. *Journal of Hazard. Mater.*, 161, 1035–1039, 2009.
- [100] La Métribuzine, 1986. Document sur le site web : www.hc-sc-gc.ca.
-

- [101] Document de décision de réévaluation- RRD 2006-15. Réévaluation de la métribuzine.
- [102] N. Singh, S. B. Singh, effect of fly ash on sorption behavior of metribuzin in agricultural soils. *J. Environ. Sci. Health*, 47, 89-98, 2012.
- [103] K. Majumdar, N. Singh. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere*, 66, p 630-637, 2007
- [104] M. Louchahi Mohamed Rabie, Magister « Enquête sur les conditions d'utilisation des pesticides en agriculture dans la région centre de l'algérois et la perception des agriculteurs des risques associés à leur utilisation ». Ecole nationale supérieure d'agronomie, 2015.
- [105] E. Ayranci., N. Hoda, Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2,4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth. *Hazardous Materials*.112, 163-168, 2010.
- [106] J.C. Fortier, C. Messier. *Revue en science de l'environnement Vertigo*. Vol 6. Canada. 2010.
- [107] N. Singh, Metribuzin mobility in soil columns as affected by urea fertiliser. *J. Pest. Manag. Sci*, 62,402-406, 2008.
- [108] A. Vigouroux-Villard. Niveaux d'imprégnation de la population générale aux pesticides : sélection des substances à mesurer en priorité. Rapport de stage, Université de Paris,11-14, 2006.
- [109] P.E. Daniel, F. Bedmar, J.L. Costa. Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean humid pampas. *Envir. Toxi. Chemi*, 21,2567-2572, 2012.
- [110] A. Medjoub. Evaluation des effets métaboliques d'un gavage les pesticides (Mancozèbe, Métribuzin) chez le rat Wister. Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2013.
- [111] C. Arvalis. Solutions concrètes pour réduire l'impact des produits phytosanitaires. Guide pratique, édition Est, Paris, 96, 2012.
- [112] K. Li, B. Xing, W. A. Torello, Effect of organic fertilizers derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching. *Environ. Pollut*, 134, 178-194, 2005.
- [113] P. O'Neill. *Environmental chemistry*. 2ème édition, CHAPMAN & HALL. Chapitre 1 (p 148, p186-188), 1985.
- [114] T. Agustiono, T. Kurniawan, Y. Gilbert, S. Chana, W. H. Loa, S. Babel. Physico chemical treatment techniques for wastewater with heavy metals. *Chem. Eng. J*,118, 83-9, 2006.

- [115] M. E. Losi, C. Amrhein, W.T. Frankenberger, « Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate- contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils », *J. Environ. Qual.*, 23, 141- 1150, 1994.
- [116] I. Ben Amara, N. Soudani, A. Hakim, H. Bouaziz, A. Troudi, K. M. Zeghal, N. Zeghal Dimethoate-induced oxidative damage in erythrocytes of female adult rats: possible protective effect of vitamin E and selenium supplemented to diet. *Toxicol Ind Health.* 28, 222-237, 2012.
- [117] I. A. W. Tan, B.H. Hameed, A.L. Ahmad. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 127, 2007.
- [118] W. J. Weber, J. C. Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *J. Sanit. Eng. Div. ASCE* 89, 31, 1963.
- [119] S. Arris, « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous-produits de céréale ». Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2008.
- [120] S. U. Khan, *Fundamental aspects of pollution control and environmental science*, Elsevier, New York, 1980.
- [121] M. R. Katika, P. J. Hendriksen, N. C. DeRuijter, H. Van Loveren, A. Peijnenburg Immunocytological and biochemical analysis of the mode of action of bis (tri-n-butyltin) trioxide (TBTO) in Jurkat cells. *Toxicol. Lett.* 212, 126-136, 2012.
- [122] A. Benaissa. Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 15-36, 2012.
- [123] N. Oubagha. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, 22-23, 2012.
- [124] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [125] N. Naib, Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, 2006
- [126] C. H. Gilles, D. Smith. A. Huitson, *J. Colloid. Interf. Sci.*, Vol 47, 755-765, 1974.
- [127] L. Yu, Y-M Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.*, 220-229, 2014.
- [128] L. M. Sun, F. Meunier, *Adsorption. Aspects théoriques*, Les Technique de l'Ingénieur, Opérations Unitaires ; Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J 2 730, 2003.

-
- [129] Karagozoglu B., M. Tasdemir, E. Demirbas et M. Kobya. The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater*, 147, 297-306, 2001.
- [130] F. Tomoya, D. O'Hagan. Successful fluorine- containing herbicide agrochemicals, *Journal of Fluorine Chemistry*, 167, 16-29, 2014.
- [131] I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Am. J. Chem. Soc*, 38, 2221-2295, 1916.
- [132] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant patterns conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 212-223 1966.
- [133] H. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen, *Phys. Chem.* 57 385-470, 1906.
- [134] M.J. Temkin, V. Pyzhev, « Recent modifications to Langmuir isotherms », *Acta. Physio. Chim.* 12: 217-225, 1940.
- [135] G. McIntyre, J.J. Rodrigues, E.L. Thackston. D.J. Wilon, Inexpensive heavy metal removal by foam flotation. *J. Water Pollution Control Federation*, 55, 1144 – 1149, 1983.
- [136] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, « The equation of the characteristic curve of activated charcoal ». *Dokl Akad. Nauk Sssr*, 55: 327-329, 1947.
- [137] Foo. K.Y., Hameed. B.H, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J*, 156 2-10, 2010.
- [138] H.M. Selim, Retention and run off losses of atrazine and metribuzin in soil. *Environmental Quality*, 32, p1058-1071, 2009.
- [139] M. Tuzen, A. Sari, Biosorption of selenium from aqueous solution by green algae biomass: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, *J. Chem. Eng*, 158, 200-206, 2010.
- [140] W.D. Harkins, E.J. Furlong « The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and The Existence of Two Condensed Phases in Films on Solids ». *J. Chem. Phys*, 12, 112-113, 1944.
- [141] S. Lagergren, B.K. Svenska, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Vetenskapsakad Handlingar* 24, 1-39, 1908.
- [142] S. Hoy, G. McKay, « A Two-Stage Batch Sorption Optimized Design for Dye Removal to Minimize Contact Time », *Process Safety Environment Protection*, 76, 313, 1998.
- [143] C.C. Travis, E.L. Etnier, « A survey of sorption relationships for reactive solutes. *Journal of Environmental Quality* 10, 3-17, 1981.
-

- [144] M.J.D. Low, Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids, *Chemical Reviews*, 60, 267-312, 1960.
- [145] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, D. Malli, B. Prasad, I.M. Mishra, « Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104, 2006.
- [146] A. Rais, K. Rajeev, « Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon », *App. Surf. Sci.*, 257, 1628–1633, 2010.
- [147] M.M. Bouregghda, « Valorisation d'un déchet alimentaire : le marc de café, transformé en charbon actif. Etude de son comportement dynamique lors de l'adsorption des colorants textiles », thèse de Magister, Université de Tlemcen, 2001.
- [148] F. Edeline. « L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux » Ed. Cebedoc Sprl. Liège, 1998.
- [149] G. Sreelatha, V. Ageetha, J. Parmar, P. Padmaja. Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder and chitosan, *J. Chem. Eng.*, 56, 35-42, 2011.

Chapitre II :
Chapitre II :

Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, on a présenté les principales techniques analytiques étudiées et les outils expérimentaux utilisés dans ce travail. On commencera par présenter l'adsorbat (structure et propriétés de la Métribuzine) et les adsorbants. La méthode de purification de l'argile brute exploitée ainsi que les procédures expérimentales adoptées pour modifier organiquement cette argile seront décrites dans cette partie.

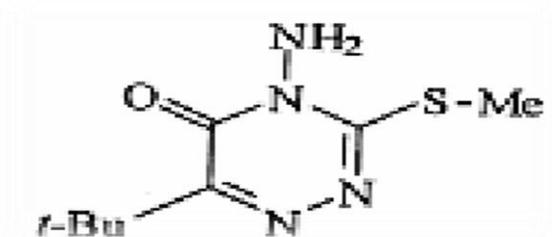
Nous présenterons également la caractérisation physico-chimiques de la Maghnite brute et traité chimiquement, ainsi que le charbon actif commercial en poudre et grain, en l'occurrence la spectrométrie ultraviolet/invisible UV et la spectroscopie infrarouge IR, nous évoquerons aussi les techniques de caractérisation des solides telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), nous donnerons également un aperçu sur la mesure de la surface spécifique la méthode de BET (Brunauer, Emmett et Teller). Nous allons ensuite décrire le mode opératoire des essais d'adsorption.

II.2. L'adsorbat (Métribuzine)

La Métribuzine est un herbicide de la famille des triazines, les usages rapportés pour la Métribuzine étaient liés à son action herbicide pour des usages agricoles. Les principaux utilisateurs de ce composé étaient les agriculteurs (désherbage du maïs, de pomme de terre, des vignes et des vergers). La Métribuzine a été introduite sur le marché en 1962, c'est un herbicide de classe III (légèrement toxique) selon la classification de l'OMS. D'autre part les techniques spécifiques comme l'oxydation et l'adsorption ou certains procédés membranaires donnent de meilleurs résultats pour l'élimination des pesticides [1].

Tableau II.1 : Caractéristiques de la Métribuzine.

| | |
|-------------------------|--|
| Nom | : Métribuzine |
| Masse molaire | : 214.3 g/mol |
| Formule chimique | : C ₈ H ₁₄ N ₄ OS |
| Solubilité | : 1.05 g.l ⁻¹ |
| λ_{max} | : 293 nm |



Structure moléculaire de la Métribuzine

II.3. Les adsorbants

Dans le domaine de traitement de l'eau, plusieurs travaux sur l'adsorption ont été réalisés et différents types de matériaux adsorbants ont été étudiés. Parmi ces matériaux, nous nous sommes intéressés à l'étude de deux adsorbants, l'argile et le charbon actif.

Dans notre étude, nous avons testé séparément deux adsorbants, à savoir, l'argile de Maghnia à l'état brute et traité chimiquement par l'acide sulfurique H_2SO_4 et intercalée par des cations de cuivre et le charbon actif commercial sous forme de grains et poudre.

II.3.1. L'Argile

L'argile utilisée dans ce travail est prélevée du gisement Hammam Bouhrara situé à Maghnia (Tlemcen). Elle est commercialisée par la société Algérienne ENOF.

L'argile brute est extraite du gisement sous forme de blocs, elle se présente en masse onctueuse, blanche à blanc grisâtre, friable par temps sec et bourgeonnants en gonflant par temps humide.

Tableau II.2 : Caractéristiques de la bentonite de Maghnia à l'état brute [2].

| Caractéristiques | S (m ² /g) | H (%) | IG (%) | CEC (még/100 g) | pH | Cation échangeables | | | |
|-------------------------|--------------------------|----------|-----------|--------------------|------|---------------------|------------------|-----------------|----------------|
| | | | | | | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ |
| Bentonite de Maghnia | 80 | 22.48 | 7.45 | 95 | 6.25 | 30.6 | 12.8 | 36.2 | 9.5 |

Avec : **H**: taux d'humidité, **IG**: indice de gonflement, **CEC** : capacité d'échange cationique

De ces données, il apparaît de façon évidente que :

- Le pH d'argile étudié proche de la neutralité (légèrement acide) peut être dû aux carbonates, bicarbonates alcalins ou les silicates qui constituent l'argile, qui rentrent généralement dans la composition d'argile brute [3].

- Le taux d'humidité est important. Cela explique le caractère hygroscopique d'argile cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100°C [4]. La quantité de cette eau dans la plupart du temps correspond à celle des couches intercalaires entre les feuillets de silicates est dépendante de la nature des ions adsorbés.

- La valeur de l'indice de gonflement est assez importante, ceci peut être dû à une forte ionisation et à la finesse des particules entrant dans la constitution de la bentonite [5].

- La valeur de CEC obtenus pour l'argile étudiée sont proches du domaine donné pour la montmorillonite, ce qui en accord avec le nombre élevé de cations interfoliaires.

Les résultats de l'analyse chimique quantitative de la bentonite naturelle de Maghnia réalisée par fluorescence X sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau II.3: Analyse chimique de la bentonite brute (pourcentage en poids).

| Composant | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | SO ₃ | PAF |
|--------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------------------|-----------------|-----|
| Pourcentage% | 69,30 | 14,67 | 1,16 | 0,30 | 1,07 | 0,50 | 0,79 | 0,16 | 0,91 | 11 |

Au vu des données du tableau II.3, les oxydes prédominants dans la structure de cette bentonite sont la silice et l'alumine (SiO₂ et Al₂O₃). La structure de cette argile correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (connu par l'argile 2/1) [6]. Il est à noter que la teneur en silice est importante (69.30 %), et par conséquent le rapport SiO₂/Al₂O₃ égale à 4,75. certains auteurs présentent ce rapport comme le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de Montmorillonite, notamment sa valeur varie entre 2 et 5,5[7].

II.3.1.1. Purification de la bentonite brute [8]

La récupération de la phase argileuse montmorillonite présente dans l'échantillon d'argile brute, nécessite plusieurs traitements basés essentiellement sur le principe de la sédimentation et de certains traitements chimiques, conduisant à l'élimination de la différente impureté identifiée lors de sa caractérisation par les différentes méthodes physiques et chimiques.

a- La sédimentation

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant entre la taille des particules et leur vitesse de chute dans un liquide donné, et qui permet l'élimination de la matière insoluble dans l'eau.

Expérimentalement, une quantité de 10 g d'argile brute et 1 litres d'eau distillée sont agitées mécaniquement pendant 2 heures à température ambiante pour bien disperser les feuillets, cette suspension argileuse est laissée au repos pendant 2 heures dans l'éprouvette de 1 litre. La partie surnageant récupérée après 17 h de décantation est filtrée, séchée à 80 C° pendant une nuit, une poudre est obtenue avec un diamètre inférieure de 2 µm.

Le rendement de cette opération est quasiment faible (l'ordre de 6 à 7 %), nous associons, alors, un traitement chimique pour avoir éliminé les impuretés restantes.

b- Traitement chimiques

- **Attaque par HCl :**

La bentonite obtenue est immergée dans une solution contenant 500 ml d'acide HCl (0,5N) sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 h, pour éliminer les

carbonates CO_3^{2-} et les sulfures. La montmorillonite récupérée par décantation est lavée plusieurs fois à l'eau distillé jusqu'à la neutralisation totale. La disparition des ions chlorures testés aux nitrates d'argent AgNO_3 . L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.

- **Traitement à l'eau oxygénée**

Pour éliminer les matières organiques issues de la décomposition des végétaux, l'argile récupéré est ensuite traité par l'eau oxygénée à 110 ml pendant 2 heures dans les proportions suivantes : 1 volume de la suspension argileuse et $\frac{1}{2}$ volume de H_2O_2 , puis la suspension est laissée au repos pendant 24 heures. Elle est ensuite chauffée à $90\text{ }^\circ\text{C}$ afin d'éliminer et décomposer l'eau oxygénée résiduelle.

- **Sodation :**

Afin de rendre la montmorillonite sodique, les fractions récupérées sont soumises à un échange d'ions par contact avec une solution de NaCl sous agitation pendant 4 heures. L'opération est répétée trois fois pour saturer l'argile par le sodium. Plusieurs lavages à l'eau distillée sont effectués pour éliminer les chlorures excédentaires jusqu'à obtention d'un test négatif au chlorure d'argent (AgNO_3), puis sécher à 60°C . L'argile ainsi purifiée est sodée est notée bentonite-Na.

II.3. 1.2. Protocole de la préparation des bentonites modifiées

1. Activation par l'acide sulfurique

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide (H_2SO_4 ou HCl) dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface. Elle fait augmenter la surface spécifique par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique. Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique [6] pour donner une argile échangée par des protons. Sa préparation a été réalisée en utilisant une méthode similaire à celle décrite selon le protocole suivi au Laboratoire Environnement et Minéralurgie [7].

Dans un erlenmeyer, broyer 30 g de la bentonite puis verser dans un volume d'eau distillée (120 ml). Le mélange est remué à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2 h à température ambiante. Une solution d'acide sulfurique 0,25 M (100 ml) est ajoutée. La solution ainsi obtenue est maintenue pendant deux jours (48h) sous agitation. Après filtration et lavage à plusieurs reprises avec de l'eau distillée (jusqu'à un $\text{pH} = 7$), le gâteau obtenu est séché dans

un four pendant 24 h, à 105 °C, puis broyer. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par **Mag-H**.

2. Argile intercalé par le cuivre (Mag-Cu)

L'échange au cuivre est une insertion quasi-réversible entre les feuilles des argiles gonflantes (dans l'espace interfoliaire), pour étudier le comportement de la Métribuzine vis-à-vis de la bentonite échangée avec ces ions métalliques. L'échange de la bentonite intercalé par le cuivre est réalisé selon la procédure classique qui fait appel à un échange cationique [9].

Expérimentalement, Nous avons préparé une suspension d'argile sodée à 10 g/l. Initialement bien homogénéisés pendant 30 min, sous une forte agitation. La solution de sel métallique de CuSO_4 (1 M). Après la décantation et élimination du surnageant, on recommence trois fois l'opération « échange au cuivre ». L'insertion des ions métalliques est assurée après 4 heures environ. Le précipité est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'au test négatif de SO_4^{+2} par la solution de BrCl_2 .

Les échantillons sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée, séchées dans l'étuve à 60°C pendant 24 heures. Elle est ensuite broyée est analysée. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par **Mag-Cu**.

II.3.2. Charbon actif

Le charbon actif utilisé dans cette étude est un produit de *DARCO Aldrich*. Il produite à partir de bois par l'activation à la vapeur, Ce charbon granulaire été broyé et tamisé sous deux formes :

➤ **Charbon actif poudre (CAP)**

C'est un charbon commercialisé ayant une surface spécifique égale à 658 m^2/g . la granulométrie de 20 μm (d'autres auteurs citent de 10 à 50 μm) [10].

Le **CAP** est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé [11] et particulièrement adapté aux usines possédant une filière complète de clarification [12]. Il est généralement utilisé pour traiter l'eau contaminée par des polluants organiques ou minéraux.

➤ **Charbon actif en grains (CAG)**

Le CAG caractériser par une surface spécifique égale à 550 m^2/g et une granulométrie comprise entre 0,3-0,5 mm [10], pH de milieux acide, L'utilisation de filtres à charbon actif en grains dans les installations de production d'eau potable a été mise en œuvre dans le but de retenir par adsorption une partie de la pollution organique, généralement l'utilisation par le CA est très onéreux.

II.4. Méthodes de caractérisations

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'identification des propriétés texturales et structurales des matériaux adsorbants. Cette contribution à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'étude du processus d'adsorption des polluants organiques et inorganiques. Actuellement, il existe diverses méthodes et techniques d'analyses qui permettent la caractérisation des matériaux. En fonction de ces techniques, il est possible d'avoir des informations sur la structure, la chimie et la morphologie.

II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse radiocristallographie permet l'identification des espèces cristallines. Ce processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la *loi de Bragg* ce qui s'exprime par l'équation suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{II.1}$$

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm).

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

d : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille exprimé en Å.

hkl : indices de Miller, désignent la direction considérée dans le cristal.

θ : Angle de diffraction (°).

L'indexation des différents pics de diffraction du diagramme de rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentées en se référant aux fiches ATSM (American Society for Testing Materials) appel aussi JCPDS.

A partir de cette relation qui lie la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances inter réticulaires de la famille de plans (hkl) qui diffractent ces rayons, on peut calculer les distances interfoliaires d_{001} et les plans hkl correspondants.

Les diagrammes de diffraction de rayons X sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre *Siemens* de type *D5000* équipés d'un tube à anticathode de cuivre (longueur d'onde λ de la raie $K\alpha$ du cuivre 1,5406 Å). Les analyses ont été effectuées à la température ambiante et une radiation monochromatique $CuK\alpha$. Le domaine observé de l'angle 2θ était compris entre (2-80°).

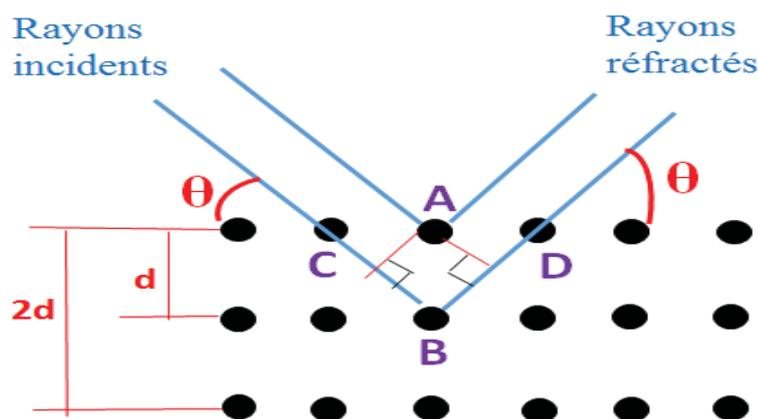


Figure II.1 : Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires

II.4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Seule la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent (4000 à 400 cm^{-1}) est habituellement explorée. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons. On distingue deux modes de vibrations [13] :

- Les vibrations d'élongation λ avec vibration de distance interatomique.
- Les vibrations de déformation δ avec vibration de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier *Perkin Elmer* type *1720-x*. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . La préparation des échantillons consiste à mélanger quelques milligrammes (2 mg) de capsules séchées préalablement à 60 °C et finement broyées avec 200 mg de KBr. Le mélange est compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse [14].

La figure II.2 Représentant l'intensité transmise en fonction de la fréquence constitue le spectre d'absorption infrarouge de la substance étudiée.

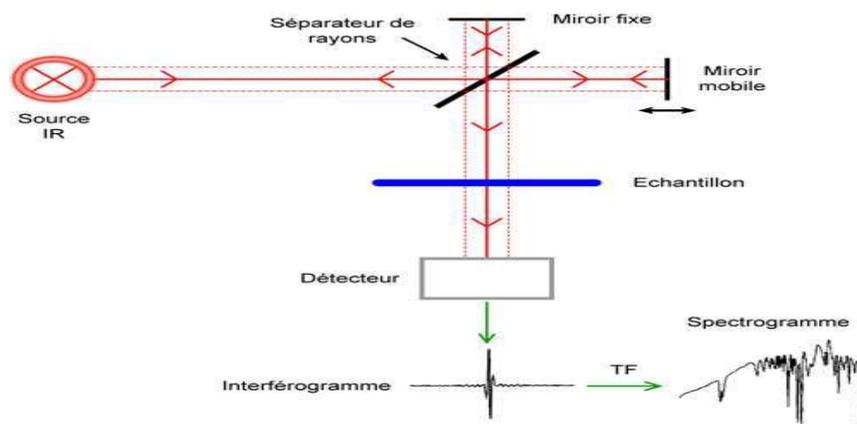


Figure II.2: Schéma représentatif le spectrophotomètre infrarouge IR.

La bentonite absorbe les radiations IR selon la fréquence de vibration de liaisons de sa structure et de celles de ces éventuelles impuretés, celle-ci peut aller des groupements -OH (vers 2650 cm^{-1}) jusqu'à les unités tétraédriques SiO_4 et AlO_4 (vers 500 cm^{-1}). L'analyse de ces spectres montre les principales bandes d'absorption des modes de vibration des différents groupements fonctionnels.

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H ou (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH [15].

II.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur les interactions électro-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDX) donne une information semi-quantitative sur la composition chimique du matériau examiné [16]. Les clichés de microscope électronique à balayage délivré par un microscope JSM-6360, pour observer l'organisation et la morphologie des agrégats de particules solide.

II.4.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est une technique spectroscopique mettant en jeu des photons dont les longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm-400 nm), du visible (400 nm-750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont

le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Cette technique consiste à mesurer l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et de la comparer à l'intensité (I_0) de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique. Le rapport I_0/I , appelé transmittance T , est habituellement exprimé en pourcent (%). L'absorbance (A) est exprimée à partir de la transmittance : $A = \log(T)$

La fonction qui relie l'absorbance à la longueur d'onde de la lumière utilisée constitue le spectre électronique de la substance utilisée. L'intensité et le positionnement des différentes bandes d'absorption observées sur ce spectre sont caractéristiques des structures électroniques particulières des divers groupements contenus dans le produit analysé. Ces groupements sont appelés chromophores, et sont responsables de l'absorption électronique. L'absorption d'énergie est quantifiée et résulte du passage des électrons de l'état fondamental vers un état excité d'énergie supérieure. L'incertitude relative à l'absorbance est $\pm 0,003$.

A partir d'une solution mère, nous avons préparé soigneusement une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotomètre UV-visible. Ceci permet d'établir la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO , au maximum de la bande d'adsorption, en fonction de la concentration C , La validité de la loi de *Beer-Lambert* étant respectée.

II.4.5. Mesure de la surface spécifique (BET)

L'analyse volumétrique est une méthode qui permet de déterminer les surfaces spécifiques et la porosité des matériaux. La surface spécifique, appelée aussi aire massique est calculée en utilisant les différents procédés de l'adsorption des gaz à basse température fondée sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller connus sous les initiales B.E.T, datant de 1938) [17], est développée d'après la théorie de Langmuir. Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant représente la surface totale, (porosité ouverte comprise) par unité de masse de ce produit accessible aux atomes et aux molécules, elle est exprimée en m^2/g .

Le principe de cette méthode repose sur l'adsorption physique d'une couche monomoléculaire d'azote à sa température de liquéfaction. L'équation II.2. Permet de

déterminer le volume adsorbé en monocouche V_m en portant le premier terme de l'équation P/V ($P - P_0$) en fonction de P/P_0 dans le domaine des pressions relatives situé entre 0.05 et 0.35.

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

Ou : P : la pression d'équilibre du gaz adsorbé (mm Hg);

P_0 : la pression de saturation de l'adsorbat à la température de l'adsorption (mm Hg) ;

P/P_0 : valeur de la pression relative d'équilibre ;

V : est le volume de gaz adsorbé (en cm^3);

V_m : est le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monomoléculaire adsorbé, exprimé en cm^3 ;

C : est une constante reliée à l'énergie d'adsorption de la première couche, à l'énergie de liquéfaction de l'azote, à la température et à la constante des gaz parfaits R .

Les aires des surfaces spécifiques (S_{BET}) des bentonites et du charbon actif étudiés ont été calculées en utilisant l'équation BET en considérant une aire de la molécule d'azote de 0.162 nm^2 .

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote du charbon actif et des bentonites ont été mesurées au moyen d'un appareil de type ASPA 2010. Préalablement à l'analyse, l'échantillon du charbon actif a été dégazé à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 72 h sous vide. Les échantillons de bentonites ont subi un prétraitement à 150°C pendant 5 h (dégazage et déshydratation).

II.5. Caractérisation physico-chimiques des adsorbants

Nous présenterons les résultats issus de l'ensemble des caractérisations texturales et chimiques par différentes techniques d'analyse effectuée sur les bentonites brute et traitée par échange cationique ainsi que le charbon actif.

II.5.1. Propriétés physico-chimiques des argiles testées

L'argile est un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

II.5.1.1. Composition chimique

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon. Le principe de cette méthode consiste à bombarder la matière à analyser par un faisceau de rayons X, ce qui aboutit

à une émission secondaire des rayons X. On obtient donc un spectre de rayons X émis qui présente les pics caractéristiques des différents éléments existant dans l'échantillon. L'analyse du spectre peut se faire de deux manières : analyse dispersive en longueur d'onde et analyse dispersive en énergie. La position des pics renseigne sur la nature de l'élément (analyse qualitative) alors que son intensité permet de quantifier la teneur de chaque élément.

La fluorescence X permet la caractérisation chimique de plusieurs matières comme les céramiques, les argiles, les aluns, les minéraux, les métaux, les huiles...etc. Dans le cadre de ce travail, on utilise cette technique pour déterminer la composition chimique des argiles.

Les résultats de l'analyse chimique quantitative de la bentonite naturelle et modifiée par acide et intercalée par le cuivre réalisé par fluorescence X sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau II.4: Analyses chimiques des argiles exprimées par pourcentage d'oxyde [8].

| Oxyde | Mag-brute | Mag-H | Mag-Cu |
|--------------------------------|-----------|-------|--------|
| SiO ₂ | 69.39 | 71.70 | 52.17 |
| Al ₂ O ₃ | 14.67 | 21.71 | 14.03 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.16 | 2.68 | 0.71 |
| MnO | 0.098 | ... | ... |
| CaO | 0.30 | 0.28 | 0.23 |
| MgO | 2.14 | 0.8 | 1.07 |
| K ₂ O | 0.79 | 0.77 | 1.05 |
| Na ₂ O | 0.5 | 0.21 | 0.01 |
| TiO ₂ | 0.16 | 0.15 | 0.12 |
| SO ₃ | 0.91 | 0.34 | |
| CuO | ... | ... | 2.15 |
| PF à 900°C | 11 | 11 | 16.6 |

(%) * P.F : Perte au feu

Au vu des données du tableau II.4, les oxydes prédominants dans la structure de cette bentonite sont la silice et l'alumine (SiO₂ et Al₂O₃). La structure de cette argile correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (connu par argile 2/1) [14].

Il est à noter que la teneur en silice est importante (>50 %), et par conséquent le rapport SiO₂/Al₂O₃ égale à 4.73 pour la Mag- brute et 5.11 pour la Mag-H et 2.40 pour la Mag-Cu. Ceci

est en accord avec plusieurs travaux consultés. Ils ont souligné que la valeur de ce rapport est généralement comprise entre (2 et 5.5) pour les argiles de type 2/1 [15]. Ces résultats confirment que l'argile utilisée est essentiellement constituée par la Montmorillonite.

D'après le tableau ci-dessus, les teneurs en oxydes de fer, de potassium semblent peu variables environ 1,16 - 2,79 % pour Fe_2O_3 , et < 1 % pour le TiO_2 . La teneur en oxyde de fer, est assez importante dans notre bentonite cuivreuse. D'après la littérature [18], le fer se trouve sous forme d'hydroxydes, à savoir la goéthite, et/ou d'oxydes tels que l'hématite.

Enfin, la teneur en CaO est l'état de trace pour Mag-brute et Mag-H, contrairement au MgO qui se trouve dans tous nos échantillons avec des teneurs qui varient environ de 0,8 à 2,14%.

II.5.1.2. Analyse minéralogique

Afin de mieux définir la composition minéralogique des matériaux argileux, nous avons besoin de déterminer la nature et la quantité des différentes impuretés qu'ils contiennent. Leur quantification est difficile. Certaines d'entre elles sont abondantes, tandis que d'autres sont à peine détectables aux rayons X.

1. Analyse par DRX de la Mag-brute

Le spectre DRX de l'argile naturelle présenté sur la figure II.3, révèle la présence des impuretés cristallines se composent essentiellement de quartz, de calcite. Le minérale argileux prépondérant est la montmorillonite, caractérisée par un pic à $2\theta = 6.83^\circ$ ($d=12,71 \text{ \AA}$) et une série de pics secondaires d'intensité variables.

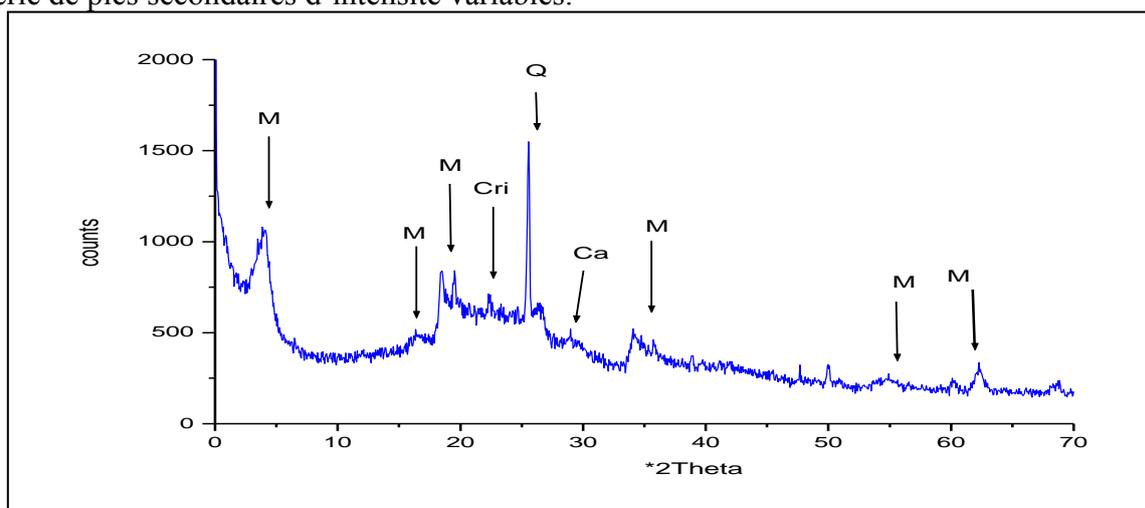


Figure II.3 : Spectre DRX de l'argile Magnesia brute.

Les principaux pics des autres phases solides sont les suivant :

- Le quartz se voit à $2\theta = 26.34^\circ$ [6] ;
- La calcite a un maximum à $2\theta = 28^\circ$;

2. Analyse par DRX de la Mag-H

L'examen du spectre DRX de l'argile traitée présenté dans la figure II.4, confirme une bonne purification avec :

▪ Une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz situé à $2\theta=26,34^\circ$ [6].

▪ Une intensification de certaines raies localisées à $2\theta= 5.37^\circ$, $d= 16,44 \text{ \AA}$ (montmorillonite), $2\theta=9.30^\circ$; $d= 9,5 \text{ \AA}$ (illite), $2\theta=29^\circ$; $d= 3,07 \text{ \AA}$ (montmorillonite) $2\theta=12,5^\circ$; $d= 7,07 \text{ \AA}$ (Kaolinite) [19].

▪ Apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers $2\theta=20.65^\circ$.

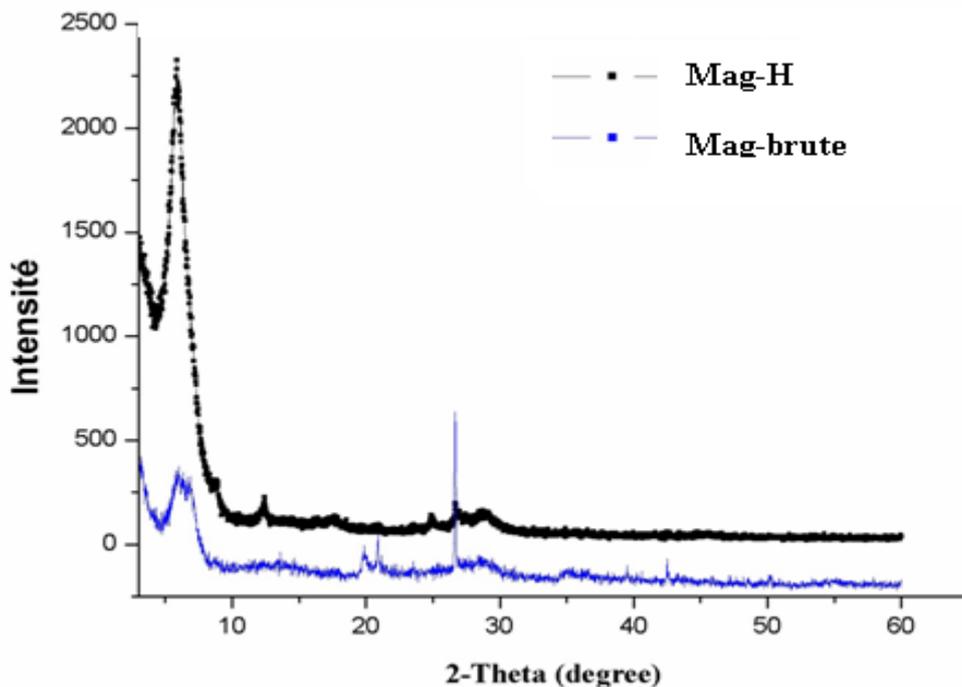


Figure II.4: Spectres DRX de l'argile naturelle et traitée.

3. Analyse DRX de la Mag-Cu

Une étude comparative des propriétés spectroscopiques de l'argile de Maghnia à différents stades de sa purification a été menée afin de caractériser le matériau élaboré Mag-Cu et de s'assurer de sa pureté et de sa structure.

Nous avons effectué des spectres de poudre de deux échantillons d'argile : brute et intercalée par le cuivre (Mag-Cu).

- Le spectre de Mag-Cu dans la figure révèle la diminution de l'intensité des pic (001).
- La comparaison des spectres des rayons X de la Mag-Cu et de la bentonite brute, ne présente pas de différences fondamentales. Cependant la raie 001 semble diminuer dans le cas de la Mag-Cu, cette observation n'est pas surprenante car l'ion cuivrique ($r_i=0,73 \text{ \AA}$) est plus petit que l'ion de sodium ($r_i= 1,02 \text{ \AA}$) [20]. La littérature [21] signale des résultats analogues. Les valeurs $d = 12,5 \text{ \AA}$ et $12,6 \text{ \AA}$ correspondent à une argile échangée au cuivre avec une seule couche d'eau. La distance réticulaire de $12,5 \text{ \AA}$, observée avec la Mag-Cu est en accord avec les données précédentes.

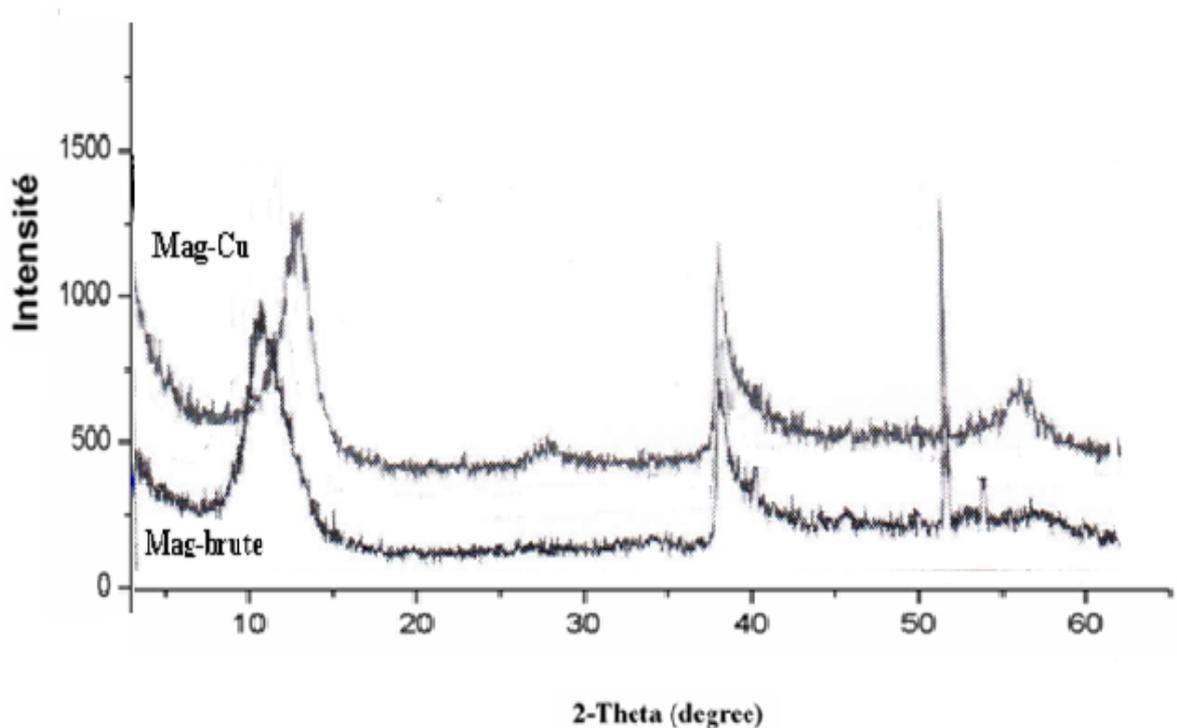


Figure II.5 : spectres DRX pour l'argile brute et cuivreuse.

II.5.1.3. Analyse par Infrarouge (IR)

1. Argiles brute et traité (Mag-brute et Mag-H)

On remarque dans la figure II.6 des deux spectres de FT-IR de l'argile activée à l'acide et de la Magnite-brute sont superposables alors il y a une juxtaposition de tous les bandes relatives aux vibrations des groupements OH, et les bandes de déformation angulaire dues aux molécules d'eau absorbées, ainsi que le pic attribué aux elongations Si-O-Al.

Les effets du processus d'activation de l'acide sur le spectre FT-IR de la Maghnite traitée Figure II.6 sont résumés comme suit :

- L'intensité de la bande d'absorption à 3630 cm^{-1} (AlAlOH) couplé par AlMgOH (étirement vibrations) diminue avec le traitement à l'acide.
- Les bandes à 3425 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} (absorption d'eau entre les couches) deviennent plus diffus avec un traitement acide [22].
- L'intensité de la Si-O en dehors du plan et Si-O-Si (2 catégories) dans le plan d'étirement des bandes à 1116 , 1043 et 999 cm^{-1} ne sont pas affectés par le traitement à l'acide.
- Le AlAlOH (920 cm^{-1}), AlFe³⁺OH (883 cm^{-1}) et AlMgOH (846 cm^{-1}) des bandes de déformation diminue avec le traitement acide. L'intensité de la bande à 796 cm^{-1} avec traitement, reflète des altérations de la quantité de silice amorphe, conformément aux conclusions des autres travaux [23-24].
- L'intensité de la bande à 628 cm^{-1} (soit Al-OH ou Si-O flexion et/ou Al-O étirement vibration) diminue progressivement avec le traitement à l'acide en bon accord avec les résultats de Komadel [25].
- L'intensité de la bande à 467 cm^{-1} (Si-O-Al et Si-O-Mg couplé par OH vibration ou Si-O vibration de flexion) est essentiellement inchangée.

La phase majeure (Montmorillonite) représente environ 75% du poids de la matière première. Les principales impuretés sont le quartz, le feldspath, les carbonates et la cristobalite, ainsi que certaines matières organiques.

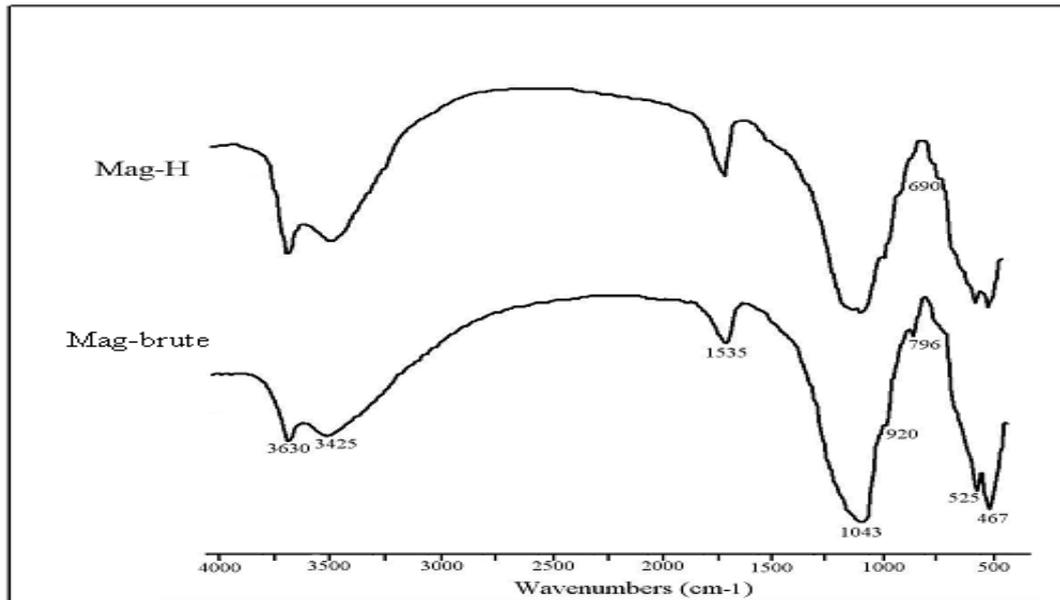


Figure II.6: Spectres IR de la Maghnite brute et traitée.

3. Analyse par IR de la Mag-Cu

Cette technique est complémentaire de la diffraction aux rayons X. l'échantillon est préalable et séché à une température de 105 °C, puis soumis à des analyses, nous avons procédé à l'étude IR des deux échantillons d'argiles.

La comparaison des propriétés spectroscopiques des différents échantillons révèle que l'argile étudiée est constituée principalement de montmorillonite. Les bandes d'adsorption rassemblées dans le tableau II.5 sont caractéristiques de la montmorillonite les spectres infrarouges sont regroupés dans la figure II.7.

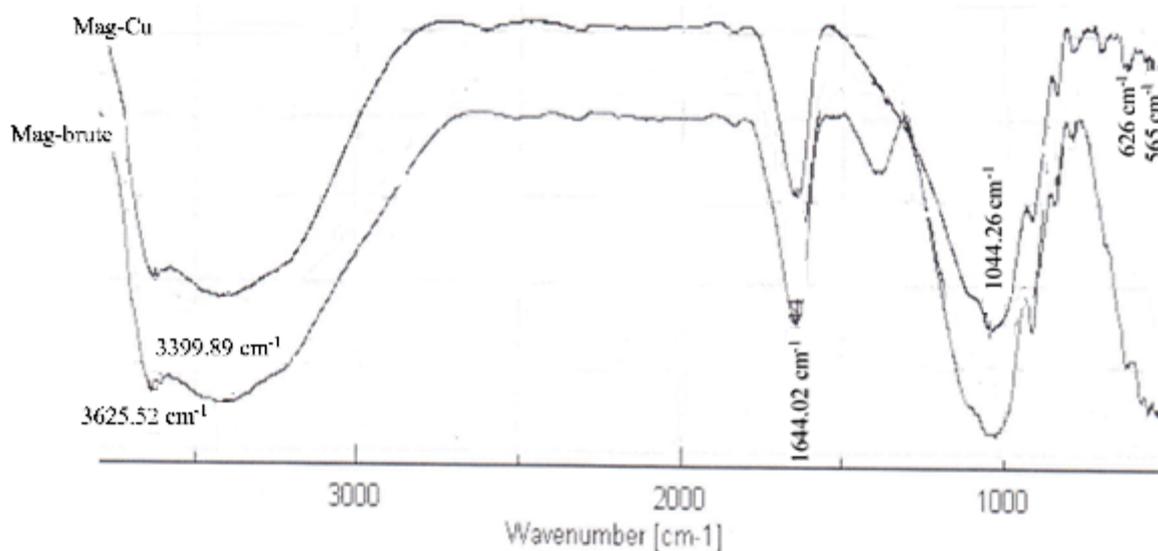


Figure II.7 : Spectres infrarouges de l'argile brute et cuivreuse.

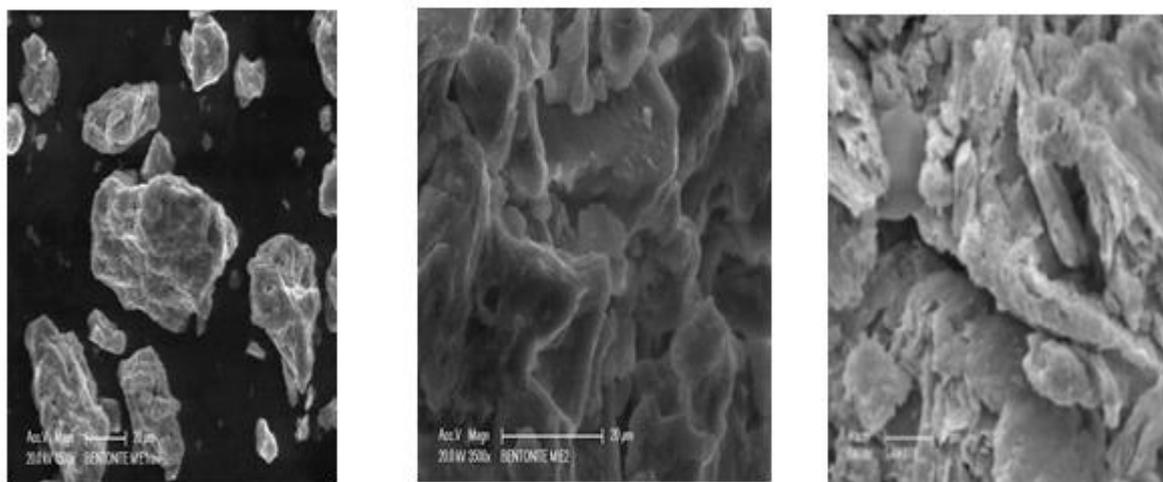
Tableau II.5: Principales bandes d'absorption en Cm^{-1} .

| Principales bandes d'adsorption | Argile brute | Argile cuivreuse (Mag-Cu) [26] |
|---------------------------------|--------------|---------------------------------|
| Epaulement ^a | 3625 | 3625 |
| v O-H | 3399 | 3413 |
| Déformation ^b | 1644 | 1642 |
| v Si-OH | 1044 | 1041 |
| v Si-O-Al | 515 | 620 [27] |

^a Epaulement caractéristique de la montmorillonite. ^b déformation angulaire due aux molécules d'eau situées dans l'espace interfoliaire.

II.5.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des poudres de l'argile brute et traitée par acide et intercalé par le cuivre sont montrés dans la Figure II.8 a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type *HITACHI SC-2500*. Il peut être clairement observé que l'argile a acquis une surface plus uniforme et homogène, ce qui confirme la bonne purification de notre matériau [28].



(1)

(2)

(3)

Figure II.8 : MEB Micrographe de Maghnite brute (1) et Maghnite traitée (2) et Maghnite modifiée (3).

II.5.1.4. Caractérisations texturale

La surface spécifique des adsorbants a été déterminée par analyse BET (physiorption de l'azote 77 K) avec un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,999.

Elle nous renseigne sur la texture des différents échantillons préparés. La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET). Le tableau II.9 regroupe les différentes caractéristiques de la texture de différentes bentonites préparées. Les volumes microporeux et mésoporeux déduits à partir des données des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ et de CO₂ sont calculés respectivement, selon les méthodes de Dubinin-Radushkevich (DR) et Barrett, Jolmer et Halenda (BJH) qui seront décrites ci-après.

Tableau II.6 : Différentes caractéristiques de la texture de différentes bentonites préparées.

| Caractérisation texturale | Mag-brute | Mag-H | Mag-Cu |
|---|-----------|-------|--------|
| Surface spécifiques (S_{BET}) | 141 | 160 | 57.8 |
| Volume des micropores V_{DR} (N ₂) (cm ³ /g) | 0.19 | 0.2 | 0.1 |
| Volume des mésopores V_{meso} (BJH) (cm ³ /g) | 0.58 | 0.78 | 0.28 |
| Volume totale des pores (cm ³ /g) | 0.67 | 0.89 | 0.32 |
| Largeur moyenne des pores (nm) | 3.43 | 3.58 | 2.87 |
| Volume des micropores $V_{DR}(CO_2)$ (cm ³ /g) | 0.01 | 0.03 | 0.01 |

D'après ces résultats, nous remarquons que les bentonites ont un large éventail de surface qui varie de 57,8 pour Mag-Cu à 160,1 m²/g pour Mag-H.

La surface spécifique de la Silice est de 6 m²/g [29] ou pour d'autres échantillons d'argile (20,8 m²/g) [30], ceci est donc en accord avec la composition globale du solide dans lequel la silice est majoritaire.

Par ailleurs, l'activation acide attaque profondément la structure des feuillets des argiles et libère en solution certains métaux tels que : Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺. Cette activation permet l'augmentation de la surface spécifique et l'abaissement de la capacité d'échange cationique et la génération des sites actifs d'adsorption [31]. Il est important de signaler, qu'une surface spécifique élevée permettrait d'améliorer la capacité d'adsorption des gaz et des ions métalliques [32]. D'après le tableau, nous remarquons une décroissance concernant le volume poreux de 0,89 pour Mag-H à 0,67 cm³.g⁻¹ pour Mag-brute et 0,32 cm³.g⁻¹ Mag-Cu.

II.5.2. Propriétés physico-chimiques de charbon actif

II.5.2.1. Diffraction des Rayon X

Le spectre DRX de la figure II.9 présente la courbe intensité en fonction de l'angle 2 théta du charbon actif en poudre. Ce diffractogramme a montré des pics larges indiquant la présence d'une structure amorphe du carbone. L'absence des pics majeur pourrait être due au manque de substances inorganiques dans le charbon actif [33-34], le composé cristallin majeur identifié à partir de la littérature est quartz [35].

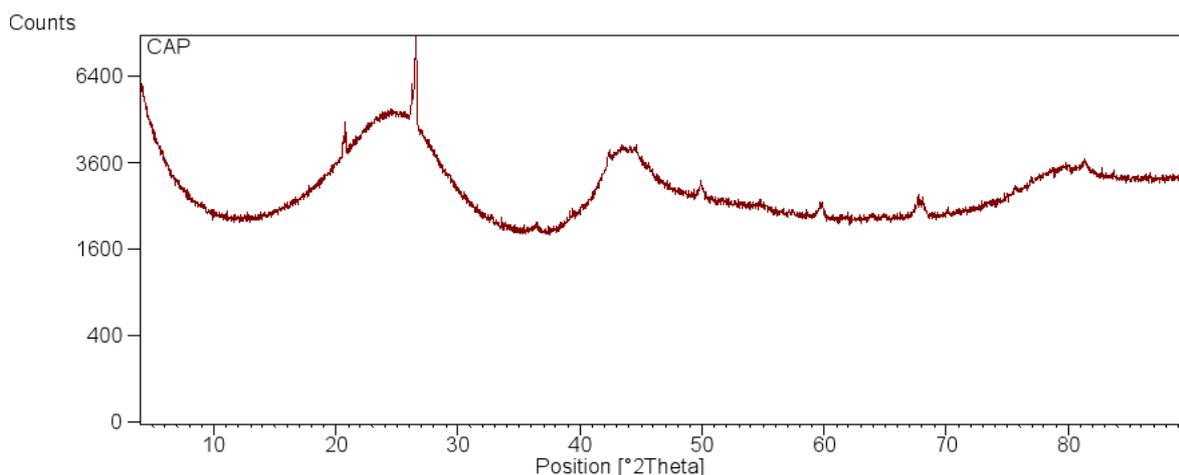


Figure II.9 : Le spectre DRX du charbon actif

II.5.2.2. Etude par spectroscopie infrarouge

Le spectre IR du charbon actif est représenté sur la figure II.10. Nous avons pu observer plusieurs bandes de vibration de différents groupements dans la structure du charbon. En effet, les pics de vibration 3734 et 3566 cm^{-1} peuvent indiquer des vibrations de valence dans les hydroxyles (acides et phénols) OH [35]. La bande 2316 cm^{-1} pourrait attribuer à la vibration de la triple liaison de nitriles ($\text{C} \equiv \text{N}$) [36]. Le pic observé à 1506 cm^{-1} indique la présence des groupes fonctionnels carboxyliques à la surface du charbon [35-36]. Tandis que, le pic situé à 1382 cm^{-1} semble montrer la présence de groupes C-H [37]. De plus, il y a plusieurs petites bandes entre 1506 et 1382 cm^{-1} qui peuvent être assimilées à des modes de vibration des noyaux aromatiques [38].

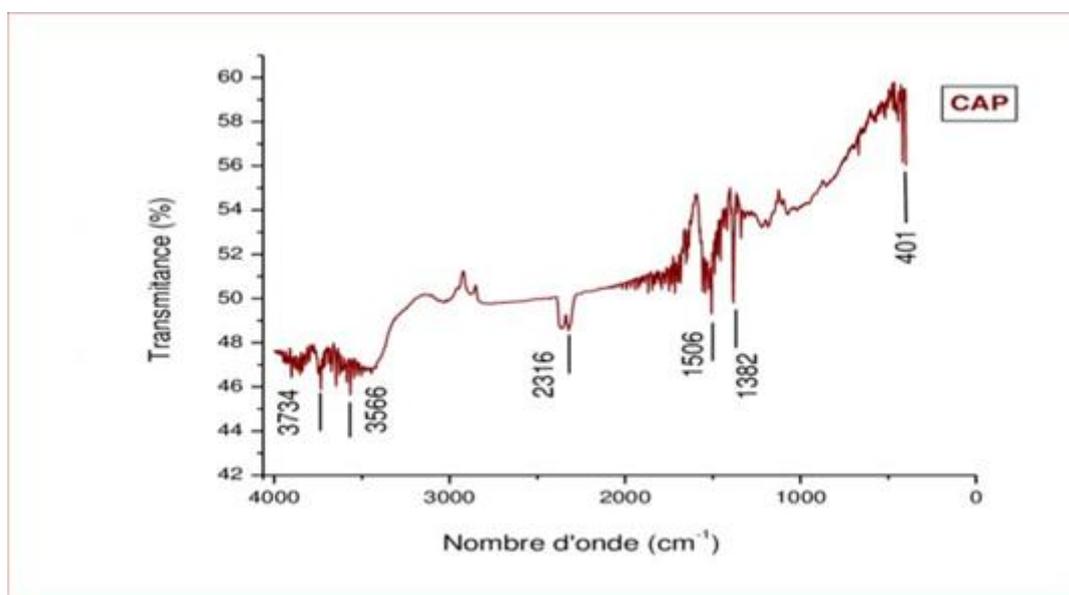


Figure II.10: Spectre IR du charbon actif en poudre.

II.5.2.3. Structure morphologique et analyse élémentaire

Les images observées à la microscopie électronique à balayage de la surface du charbon actif sont montrées sur la figure II.11. Celles observées à de grands grossissements ($\times 1000$) montrent une surface irrégulière et très poreuse avec des fissures et des crevasses. Cette observation est liée à la valeur élevée de la surface spécifique BET du charbon activé commercial comme illustré dans le tableau II.7.

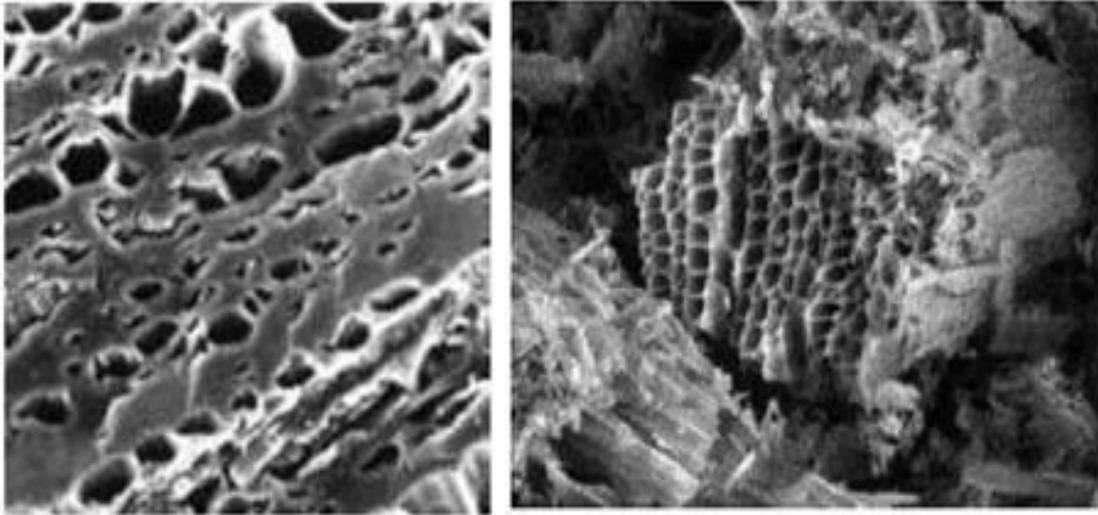


Figure II.11: Images MEB du charbon actif [38].

Tableau II.7 : Composition chimique de la surface de l'échantillon CAC [39].

| Eléments | Pourcentage massique (%) |
|----------|--------------------------|
| Na | 0.13 |
| Al | 0.14 |
| Mg | 0.3 |
| Fe | 0.53 |
| Si | 1.09 |
| O | 6.44 |
| C | 91.38 |

II.5.2.4. Caractérisation de la texture poreuse par la méthode BET

Les mesures des surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T). La surface spécifique d'un solide est donnée par la relation :

$$S_{BET} = (\sigma \times V_s \times N) / V_m \quad \text{II.3}$$

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat, égale à $16,2 \text{ \AA}^2$ à 77K pour l'azote.

N : nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{+23}$ molécules).

V_m : volume molaire (22,4 litres).

V_s : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P.

Préalablement à l'analyse, l'échantillon du charbon a été dégazé à 100°C pendant 72 h sous vide.

Tableau II.8 : Les caractéristiques de la texture de charbon actif [40].

| Paramètres | Valeurs |
|--|---------|
| Aire de la surface totale S_{BET} (m^2/g) | 1108 |
| Aire de la surface externe S_{ext} (m^2/g) | 497.61 |
| Aire de la surface microporeuse (m^2/g) | 610.7 |
| Volume microporeux (cm^3/g) | 0.269 |

II.6. Méthode de dosage

L'efficacité de la dépollution de l'eau par la bentonite, Charbon actif a été estimée à partir de la quantité de l'herbicide, qui est déterminée par la mesure d'absorbance en spectrométrie UV visible (Double Beam Scanning UV-Visible (de 200 à 800nm).

II.6.1. Protocoles expérimentaux

▪ Matériel

Le pH-mètre utilisé est de type CRISON micro pH 2001, muni d'une électrode combinée. L'électrode est remplie avec une solution de KCl 3M + AgCl. L'appareil est étalonné avec des solutions tampons (Orion de pH 4,01, 7,01 et 10,01).

L'agitation des réacteurs est effectuée à l'aide d'un rotateur (*Rotary-mixer 34526*) et Un agitateur mécanique de type *Buhler KS10*.

Le dispositif utilisé pour obtenir les isothermes d'adsorption dans les conditions ambiantes est un agitateur multiposte (9 postes) à bain thermostaté (à température contrôlée) avec une oscillation horizontale réglée (300 cps/mn), de marque « *Memmert IPP200-500* ».

Les supports solides utilisés dans le présent travail ont été séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 h avant tout essai d'adsorption. Elle est de marque « *MEMMERT* » modèle *INB 200*.

▪ Réactifs

Tous les produits chimiques sont de qualité analytique d'une haute pureté. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

▪ Le choix de micropolluant

Nous avons examiné l'adsorption, sur deux supports parmi les matériaux poreux, l'argile de Maghnia brute et préparées (Mag-H, Mag-Cu), le charbon actif commercial d'un micropolluant organique de polluer les eaux. Le polluant utilisé est la Métribuzine. Le choix de cette molécule organique de nature aromatique a été motivé, d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement, d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau. Ils possèdent de plus des groupements chimiques variés.

II.6.2. Préparation et l'étalonnage des solutions

La préparation des solutions de Métribuzine fait dans des flacons teintés ou sombres, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée en grande quantité et elles sont renouvelées tous les mois, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO , au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C_0 et qui obéit à la loi de *Beer-Lambert*. Tenons compte que les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.

II.6.3. Méthode

Toutes les manipulations se font à température ambiante, le protocole se déroule comme suit : Dans des erlenmeyers en pyrex, le contact solide/liquide est maintenu par agitation magnétique continue, les surnageant sont séparés des matériaux par centrifugation. La concentration résiduelle du polluant a été mesurée par spectrophotométrie UV visible. Au cours de l'étude de l'adsorption, les essais sont réalisés sous l'influence des différents paramètres physicochimiques telle que le pH et le temps d'équilibre, la concentration d'adsorbat, la masse d'adsorbant.

Les quantités adsorbées sont calculées par la méthode de reste est souvent appliquée pour déterminer et calculée les quantités de produit adsorbées sur les surfaces solides.

La capacité d'adsorption du solide q_e est exprimé en (mg /g) est donnée par la relation suivant :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad \text{II.4}$$

Où : m : la masse du solide (g) ;

V : le volume d'une solution (ml) ;

C_0 : concentration initial en substances (mg/l) ;

C_e : la concentration de polluant en équilibre (résiduelles).

L'évaluation du rendement d'élimination de substance organique est suivie par le paramètre R où R est défini comme suit :

$$R = \frac{(C_0 - C_e) 100}{C_0} \quad \text{II.5}$$

II.6.4. Isothermes d'adsorption

La construction des isothermes d'adsorption consiste à suivre l'influence de la concentration initiale du soluté sur la quantité adsorbée par l'adsorbant. C'est un outil simple et puissant pour caractériser l'affinité adsorbant-adsorbé. Les résultats peuvent être modélisés par des modèles empiriques, ce qui permet la compréhension du mécanisme d'adsorption. Dans ce travail, on a étudié l'influence de la concentration initiale de la Métribuzine sur les argiles et le charbon actif en faisant varier la concentration initiale d'herbicide de 10 mg.l⁻¹ à 50 mg.l⁻¹. Les rapports solide-liquide utilisés sont les mêmes indiqués précédemment. Le pH a été fixé. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé par la cinétique d'adsorption.

II.7. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de passer en revue les principales méthodes analyses adoptées au cours de notre travail. Les caractéristiques des adsorbants testés la bentonite de Maghnia dont la Montmorillonite est le minéral prédominant, le charbon actif commercial ici utilise en deux formes.

Les diverses méthodes de dosage de la Métribuzine et le protocoles expérimentaux apparaissent également présentes dans ce chapitre.

Références
Références

bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. Gendrault. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en traizine, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, France, 2004.
- [2] ENOF. Rapport d'analyse des bentonites de Maghnia (Hammam Bouhrara) et de Mostaghanem (M'zila), Laboratoire ENOF, Maghnia, Algérie, 2007.
- [3] E. Tombacz, M. Szekeres, Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions, the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science* 27, 75-94, 2004.
- [4] S. Caillère et S. Hénin, *Minéralogie des argiles*, Edition Masson, Paris, 1963.
- [5] J. Rodier, B. Legube, N. Merlet, et coll. *L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer*, 9ème éd., Dunod, Paris, 2009.
- [6] M. Djebbar. Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants. Thèse de doctorat en chimie des matériaux, Université d'Oran. Algérie, 2014.
- [7] G. Derafa. Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques. Mémoire de magister. Université Ferhat Abbas-Setif. Algérie, 2014.
- [8] M. Belbachir, A. Bensaoula. Composition and method for catalysis using bentonites US patent 6, 247, 527, US, 2001.
- [9] H. Boulkrah. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister en chimie. Université de Skikda. Algérie. 2008.
- [10] J. P. Fournier. Evaluation d'une technologie compacte de production d'eau potable. Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en sciences de l'environnement. Université Du Québec. Montréal. Canada. 2006.
- [11] Lenntech. Purification et traitement de l'eau, disponible sur le site <http://www.lenntech.fr/>. 2016.
- [12] GLS. L'élimination des pesticides pour la production d'eau potable. *Ménotec n° 08*. Révision A, 2006.
- [13] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2016.

- [14] H. Zaghouane, H. Boudiaf, « Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques », Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas Sétif, 2011.
- [15] F. Zahaf, Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants, thèse doctorat, université de Mascara, 2017.
- [16] L. Youcef, S. Achour, Elimination de polluants des eaux (Fluor, cadmium, phosphates), 2014.
- [17] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Tellet, Application des procédés de précipitation chimique et d'adsorption, Edition Presses Académiques. J. Amer. Chem. Soc. 60, 306-319, 1938.
- [18] J. Sei, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, H. Quiquampoix et S. Straunton, Clays and Clay minerals, 50, 212, 2002.
- [19] H. Zhao, C. H. Zhou, L. M. Wu, J. Y. Lou, N. Li, H. M. Yang, S. T. Dong, W. H. Yu, Appl. Clay. Sci, 74, 154- 162, 2013.
- [20] M. Soma, Y. Furukawa, I. Harada, Clay and Clay Minerals 35, J.M. Adams, T.V, 1987.
- [21] S. Ur. Muhamad, M. Munir, M. Ashfaq, N. Rashid. Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. Chemical Engineering Journal, Vol. 228, pp. 54 -62, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.094>.
- [22] V. C. Farmer, In Infrared Spectra of Minerals, Farmer V.C .Ed.; Mineralogical Society: London.331.1974.
- [23] K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, «Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions». Adsorption, 12, 185-204, 2006.
- [24] O. Madejova, 52003° FTIR technique sun clay mineral studies, vibration spectroscopy 31. 1-10, 1993.
- [25] P. Komadel, J. Clay Miner, 38,127, 2003.
- [26] F. Z. Zeggai, M. Belbachir, A. Hachemaoui, In-Situ Preparation of Conducting Polymers/Copper (II)-Maghnite Clay Nanocomposites . 5-9, 2017.
- [27] J. D. Sudha, S. Sivakala, C. K. Chandrakanth, K. S. Neethu, K. N. Rohini, R. Ramakrishnan .Percolated conductive polyaniline-clay nanocomposite in polyvinyl chloride through the combined approach porous template and self-assembly. Express Polymer Letters 8, 107-115, 2014.
- [28] Y. Seki, K. Yurdakoc, Adsorption of promethazine hydrochloride with KSF montmorillonite. Adsorption, 12, 89–100, 2006.

- [29] K. Subramaniam, S. Yiacoumi, C. A. Tsouris. Surface forces control the interactions between colloidal particles in natural aquatic. *Colloids. Surf*, 177, 133- 46, 2001.
- [30] C. R. Bliefert, P. Perraud. *Chimie de l'environnement Air-Eau-Sols, déchets*. Ed-Paris ; Bruxelles : De Boeck université. (2001) 343-350.
- [31] L. Amirouche. Etude du 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 de Tizi-Ouzou- Algérie. 2011.
- [32] O. Bouras. Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat en chimie et microbiologie de l'eau, Université de Limoges. France, 2003.
- [33] F. Bouhamed, Z. Elouear, J. Bouzid. Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 741–749, 2012. doi:10. 1016/j.jtice.2012.02.011
- [34] A. K. Ouakouak, L. Youcef, S. Achour, Élimination des nitrates par adsorption sur charbon actif en poudre. *Courrier de Savoir*, 17, 93-97, 2013.
- [35] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister. Université de Souk-Ahras. 2013.
- [36] M. Danish, R. Hashim, M. N. Mohamad Ibrahim, O. Sulaim. Characterization of physically activated acacia mangium wood-Based carbon for the removal of methyl orange dye. *Bio. Resources*, 8, 4323-4339. 2013.
- [37] N. Babakhouya. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Mémoire de magistère en génie de l'environnement, Université M'Hamed Bougara Boumerdès. Algérie. 2010.
- [38] M. L. Sekirifia, Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux. Thèse de doctorat, Université d'Annaba. Algérie. 2013.
- [39] O. Mebrek, Synthèse et caractérisation d'adsorbants d'argiles organophiles et leurs applications pour l'élimination du furfural des eaux résiduaires, Université d'Oran, 2015.
- [40] N. Bouziane. Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister en chimie. Université de Constantine. Algérie, 2007.

Chapitre III :
Chapitre III :

Adsorption de la

Métribuzine par l'argile

brute et traitée
brute et traitée

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le protocole expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption de la Métribuzine comme polluant, sur la bentonite brute et la bentonite modifiée par l'acide comme des matériaux adsorbants, une étude expérimentale a été menée considérant a étudié l'influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption. Après, nous avons appliqué les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, pour simuler les données de cinétique d'adsorption de la Métribuzine. Les modèles de Langmuir, Freundlich ont été appliqués et comparés vis à vis de leurs capacités à reproduire les isothermes d'adsorption de la Métribuzine sur les matériaux utilisés. Les paramètres thermodynamiques ont également été évalués afin de prédire la nature du processus d'adsorption.

III.2. L'adsorbants

La bentonite utilisée au cours de notre travail est extraite du gisement de Hammam-Bouhrara situé à Maghnia (Tlemcen). Elle nous a été fournie à l'état finement broyé par la société (ENOF de Maghnia). Nous avons testé séparément la bentonite de Maghnia à l'état brute et traitée chimiquement par l'acide sulfurique H_2SO_4 .

➤ Préparation de la maghnite traitée par l'acide (Mag-H) :

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide).

Dans un erlenmeyer, on verse un volume d'eau distillée (120 ml), nous ajoute 30 g de la bentonite, Le mélange est remué à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2 h à température ambiante. Une solution d'acide sulfurique 0,23 M (100 ml) est ajoutée. La solution ainsi obtenue est maintenue pendant deux jours (48H) sous agitation. La suspension est ensuite filtrée, lavée a l'eau distillé a plusieurs reprises jusqu'à l'élimination complète d'ions sulfate, un test de nitrate de baryum au résidu de rinçage est nécessaire pour s'assurer que les sulfates sont totalement éliminés (jusqu'à un pH = 7), le gâteau obtenu est séché dans un four pendant 24 h, à 105 °C, puis broyer. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par **Mag-H**.

III.3. L'adsorbat

Durant notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un herbicide qui appartient à la famille des herbicides de triazines, nommée Métribuzine (C₈ H₁₄ N₄OS), les usages rapportés pour la Métribuzine étaient liés à son action herbicide pour usages agricoles. Les principaux utilisateurs de ce composé étaient les agriculteurs (désherbage du maïs, de pomme de terre, des vignes et des vergers) [1].

La Métribuzine (4-amino-6 (1,1-diméthyléthyl) -3-(méthylthio) -1,2,4-triazine-5(4H) one), est un solide cristallin blanc avec une solubilité dans l'eau de 1100 mg/l (ppm) à 20°C, ce qui le rend mobile dans le sol, avec une durée de vie de 30 à 60 jour, ce produit présente un caractère légèrement acide [2].

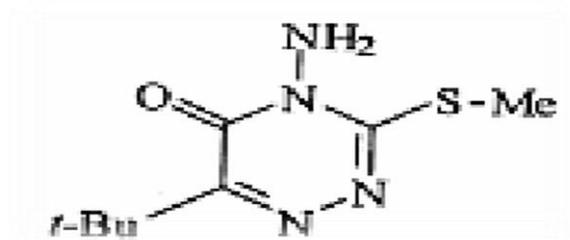


Figure III.1: Structure de la Métribuzine.

III.4. Adsorption et la procédure d'analyse

Toutes les manipulations ont été réalisées à température ambiante, le protocole d'adsorption se déroule comme suit : une masse connue de la bentonite est mise en suspension dans un volume connu d'une solution de la Métribuzine à la concentration désirée, les suspensions sont alors agitées ; la phase solide et la phase liquide sont séparées par la filtration suivie par centrifugation, La Métribuzine restant en équilibre est analysé par la spectrométrie U.V visible.

Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{III.1}$$

Le rendement d'élimination R (%) est défini par :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e).100}{C_0} \quad \text{III.2}$$

Où : q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en mg/g.

C_0 : Concentration initiale en mg/l.

C_e : Concentration à l'équilibre en mg/l.

V : Volume de la solution en l.

m : Masse d'adsorbant en g.

Avant d'entamer la procédure d'adsorption, on doit déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) pour laquelle l'absorbance est favorable en grande proportion qui sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. En utilisant le Spectromètre Double Beam Scanning UV-Visible.

Cette expérience préliminaire a pour but de s'assurer que les particules d'argiles ne sont pas ou sont peu entraînées par la solution, et donc de l'efficacité des grilles.

Dans le domaine de l'eau, cette technique est surtout utilisée pour quantifier des familles de matières organiques [3].

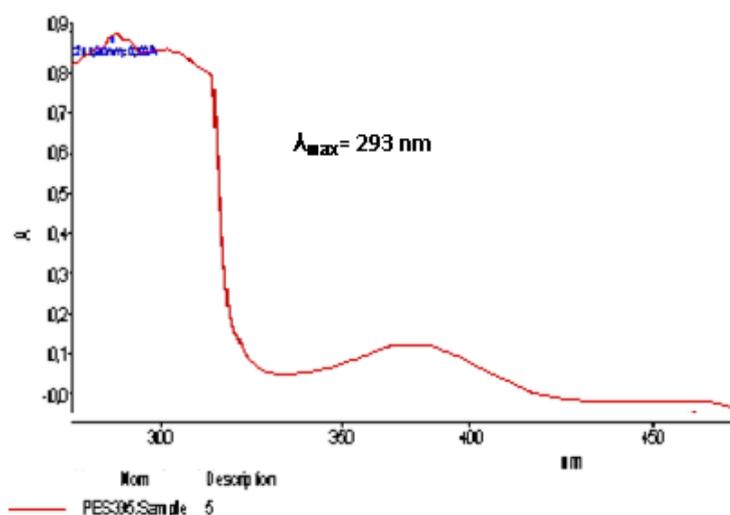


Figure III.2 : La longueur d'onde de la Métribuzine.

Le spectre UV de la Métribuzine révèle l'existence d'une bande d'absorption, correspond à $\lambda = 293$ et 230 nm (la Métribuzine est une molécule aromatique, qui possède un groupement d'amine, un groupement de soufre, un groupement cétone et 1, 2, 4-triazine).

La mesure de l'absorbance en UV à 293 nm permet une détermination rapide de la concentration en Métribuzine dans les solutions.

Sur la base de ces résultats, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour la Métribuzine utilisée afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée.

La concentration de la solution mère de la Métribuzine (50 ppm) a été préparée par la dissolution respective dans l'eau bi-distillée et sous agitation magnétique de 30 minutes pour faciliter la dissolution. Les solutions filles devront servir à l'analyse, ont été obtenues par dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

Nous avons réalisé une courbe d'étalonnage exprimant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en Métribuzine. Elle est représentée par la figure III.3, cette courbe nous servira de base dans l'analyse quantitative de notre polluant durant les expériences de l'adsorption.

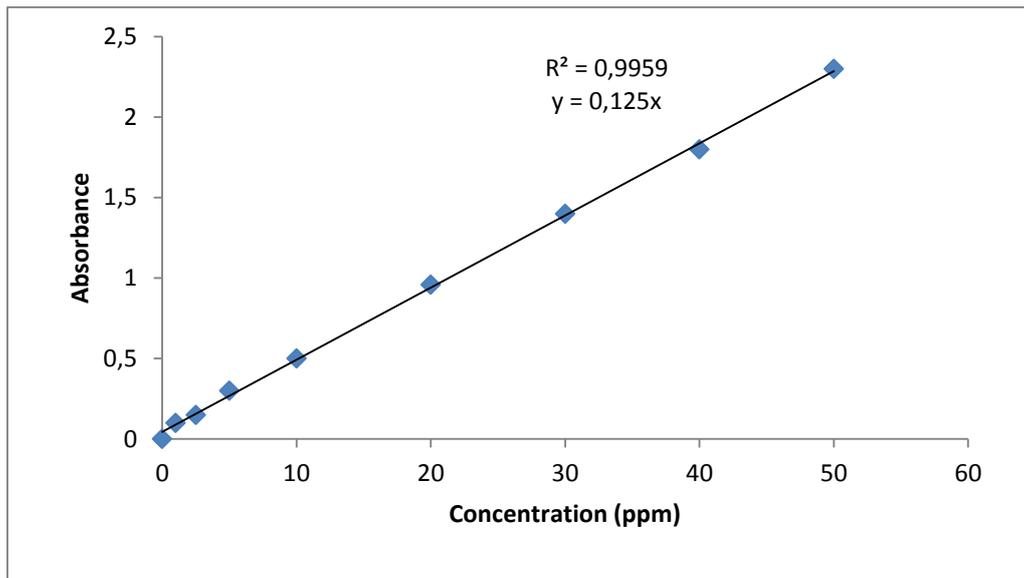


Figure III.3 : La courbe d'étalonnage de la Métribuzine.

Les données expérimentales rapportées dans la Figure III.3 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,995$. Ce résultat est considéré comme un bon ajustement linéaire, cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution de la Métribuzine donnée (C_{eq} en mg/L).

III.5. Cinétique d'adsorption de la Métribuzine sur l'argile

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence de plusieurs paramètres physicochimiques sur sa rétention.

III.5.1. Effet de quelques paramètres

Le processus d'adsorption de la Métribuzine sur les deux argiles Mag-brute et Mag-H a été discuté en fonction des différents facteurs à savoir :

a). Effet du temps de contact

L'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

La détermination du temps correspondant à l'équilibre d'adsorption, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption pour chaque adsorbant. La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devront se produire en mono ou en multicouches. Pour cela nous avons suivi les cinétiques d'adsorption de Métribuzine à température ambiante de 20°C, un volume de 20 ml de solution contenant le polluant de concentration 20 mg/l de la Métribuzine est mis en contact au temps entre 5 min et 4 heures, avec une quantité de 0.5 gramme d'adsorbant (Mag-brute, Mag-H) dans un bécher de 0,5 litre. Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation de la solution, cette étude a été réalisée à pH naturel de la solution.

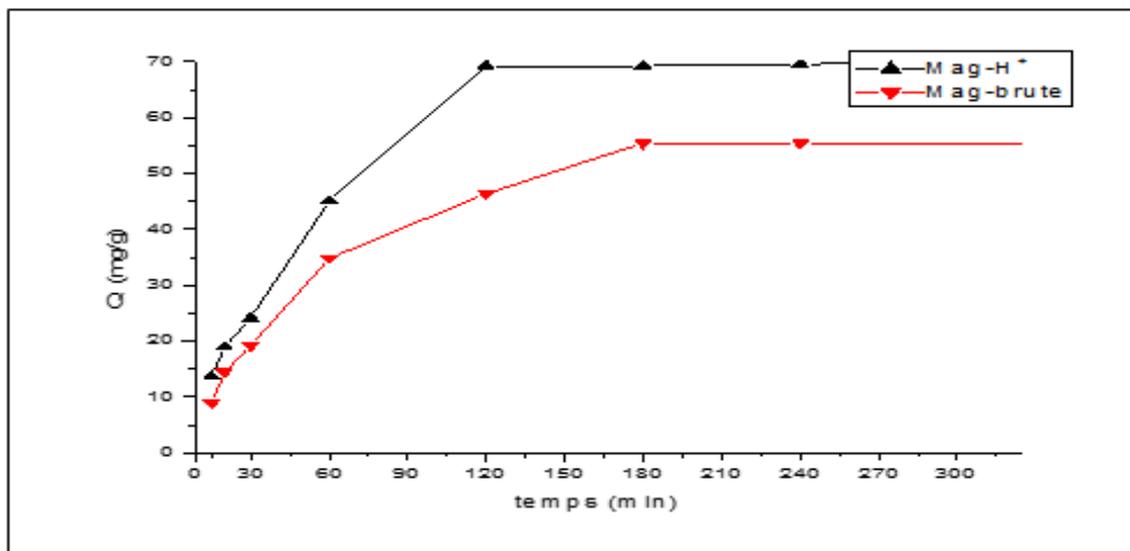


Figure III.4: Influence du temps de contact sur le rendement de la Métribuzine.

(pH de milieu, $m = 0.5\text{g}$, $C_{\text{initial}} = 20\text{ mg/L}$).

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences, représentés sur la figure III.4 montrent que l'évolution des courbes d'élimination de la Métribuzine par l'argile brute et traitée présentent les mêmes allures dès les premières minutes de contact, suivie d'une augmentation

jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Sauf que la comparaison entre les deux adsorbants, nous permet facilement de conclure que la maghnite traitée présente un pouvoir adsorbant supérieur que la maghnite brute. Ainsi que l'évolution de l'élimination peut être décomposée en trois phases : une première très rapide, suivie d'une deuxième de rapidité moyenne, pour atteindre le palier de saturation. Ce phénomène expliqué en première étape par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés [4]. Pour expliquer les résultats ainsi obtenus, et les relier à la caractérisation physico-chimique des deux argiles, nous avons constaté que la Mag-H présente une capacité d'échange cationique très importante par rapport au Mag-brute qui peut être responsable de cette grande affinité pour ce polluant étudié. L'autre critère est la distance interfoliaire de la bentonite traitée qui est supérieure de la Maghnite brute [5].

D'après la figure précédente, les courbes atteignent un état d'équilibre 2 heures et 3 heures d'agitation avec les adsorbants de Mag-H et Mag-brute respectivement. En effet, la valeur maximale d'élimination de la Métribuzine correspondant à ces temps est d'environ 52mg/g et 70mg/g pour Mag-brute et Mag-H.

Plusieurs travaux [6] montre que la bentonite (montmorillonite) présente une capacité d'échange cationique très importante qui peut être responsable de cette grande affinité pour cet adsorbat étudié. Ainsi que la distance interfoliaire de la bentonite qui est supérieure aux autres adsorbants argileux comme exemple le kaolin et le feldspath..., ainsi que leur surface spécifique qu'elles développent.

b). Effet du pH de la solution

Le pH est l'un des paramètres influant sur la fixation des molécules sur les surfaces solides, car ce dernier contrôle l'apparition des charges sur la surface et sur les molécules fixées [7]. Nous nous sommes alors proposé d'étudier son influence sur l'interaction herbicide-adsorbant L'influence du pH initial des solutions de la Métribuzine sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH=2 à pH=14 dans des conditions identiques pour tous les matériaux choisis dans cette étude ($C_0=20$ mg/l de Métribuzine, $T=20^\circ\text{C}$, $m=0.5$ g d'adsorbant sont introduits dans 20 ml de solution de notre polluant). Les ajustements de pH ont été faits par ajout des solutions de HCl 0,1N ou de NaOH 0,1N. Les erlenmeyers contenant les échantillons

mis sous agitation pendant 3 heures et 2 heures pour les supports Mag-brute, Mag- H respectivement.

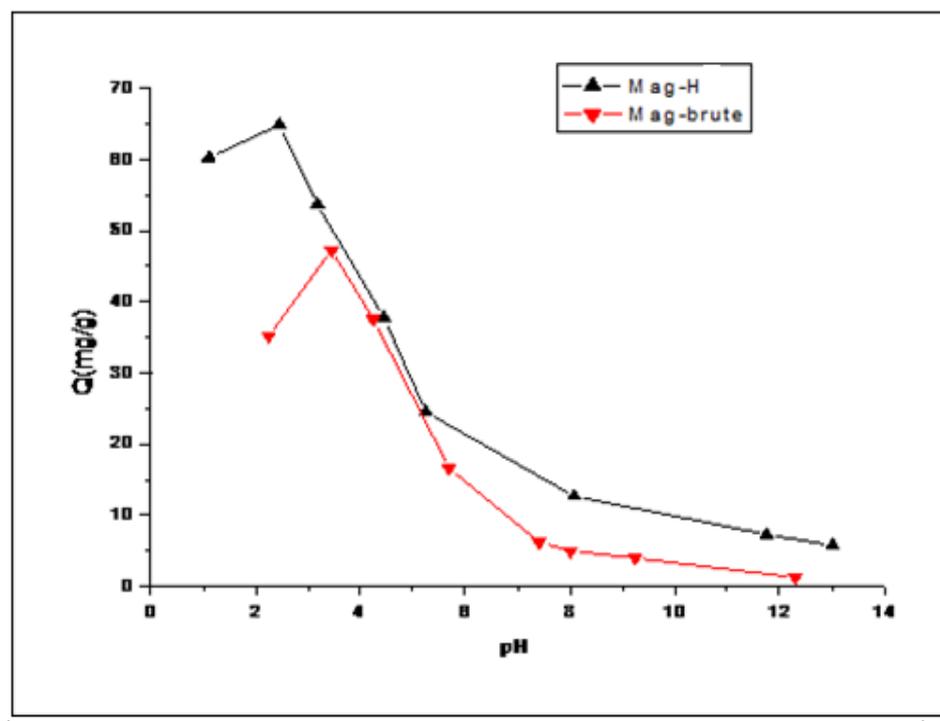


Figure III.5 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption de la Métribuzine par Mag-H et Mag- brute ($C_0 = 20$ mg/L, $t = 2$ h, 3h, $m = 0.5$ g, $T = 20^\circ\text{C}$).

L'examen de l'influence sur l'adsorption de Métribuzine indique clairement, d'une manière générale, le pH joue un rôle important dans l'étude de la cinétique d'adsorption.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III.4, on peut déduire que le pH optimal de l'adsorption de la Métribuzine sur les différentes matrices étudiées est bien le pH de la solution qui est à de 3. Les résultats similaires ont également été observés par **Benmahdi et al [8]**, a montré que la Métribuzine est stable à pH de la solution égale à 2 et 3 sont devenues instables si le pH augmente.

La représentation graphique du taux d'adsorption en fonction du pH montre que l'adsorption décroît avec l'augmentation du pH qui peut être expliqué par le caractère intrinsèque des pesticides, ce qui confirme leur sensibilité aux variations du pH [9].

L'effet de pH sur l'adsorption de Métribuzine par la bentonite montre un maximum à pH acide, qui diminue en milieu acide ($\text{pH} = 4-8$) et s'annule à $\text{pH} = 12$ (milieu basique).

Ces résultats sont similaires à ceux cités en bibliographie où plusieurs chercheurs ont travaillé sur différents types d'argile : H-kaolinite, montmorillonite, montmorillonite- Cu et Ca-montmorillonite [10].

Les résultats obtenus pourraient être liés à la modification de la surface minérale, dans la

région de la couche intercalaire, de l'argile. Cette dernière subit une hydratation créant un environnement hydrophile comme l'a suggéré **Lawrence et coll [11]** pour d'autres composés organiques adsorbés sur d'autres argiles.

De nombreuses recherches scientifiques **[10-12]** ont permis de conclure que le pH a un effet remarquable sur l'adsorption des différentes molécules organiques sur quelques matériaux argileux comme la montmorillonite. Une marge de pH a ainsi été déterminée suite à des études préliminaires qui ont montré qu'au-delà de $\text{pH}=7$, aucune adsorption n'est mesurée pour plusieurs types de la montmorillonite. Aussi à des pH inférieurs à 4, on assiste à une destruction totale de ces supports.

On a observé que l'adsorption de la Métribuzine diminue brusquement de 65 % à 22,4 % pour le Mag-H et de 45 % à 12 % pour la Mag-brute quand le pH augmente de 3 à 5, ce qui confirme que la forme anionique est plus soluble dans la solution aqueuse et par conséquent moins retenue par le solide.

c). Effet de la concentration en Métribuzine

L'effet de la concentration sur l'adsorption de la Métribuzine a été effectué à des concentrations variant de 5 à 50 mg/l pour les deux matériaux. Tous les essais ont été faits par le même protocole expérimental précédent.

Les courbes de la figure III.6 traduisent l'effet de la concentration sur la quantité adsorbée de la Métribuzine sur la Mag-brute et Mag- H.

D'après les résultats obtenus, on peut constater que la capacité d'adsorption augmente toujours avec l'augmentation de la concentration initiale en Métribuzine dans les mêmes conditions opératoires. Par exemple pour C_0 croissant de 5-50 mg/l, Q_t augmente de 10.12 à 62.3 mg/g pour la Maghnite traitée et de 2.35 à 34.67 mg/g pour la bentonite brute. Cette observation peut être expliquée par le fait que C_0 fournit la force d'entraînement nécessaire pour surmonter la résistance au transfert de masse de la Métribuzine entre la phase aqueuse et la phase solide, permettant à plus de molécules de Métribuzine d'atteindre la surface des adsorbants (sites vacants et groupes fonctionnels de surface), dans l'ensemble du processus **[13]**, par conséquent l'augmentation de C_0 améliore l'adsorption de la Métribuzine.

Toutefois, le pourcentage d'élimination de la Métribuzine est réduit avec l'augmentation de la concentration initiale, ou les phénomènes de diffusion semblent être plus limitant **[14]**.

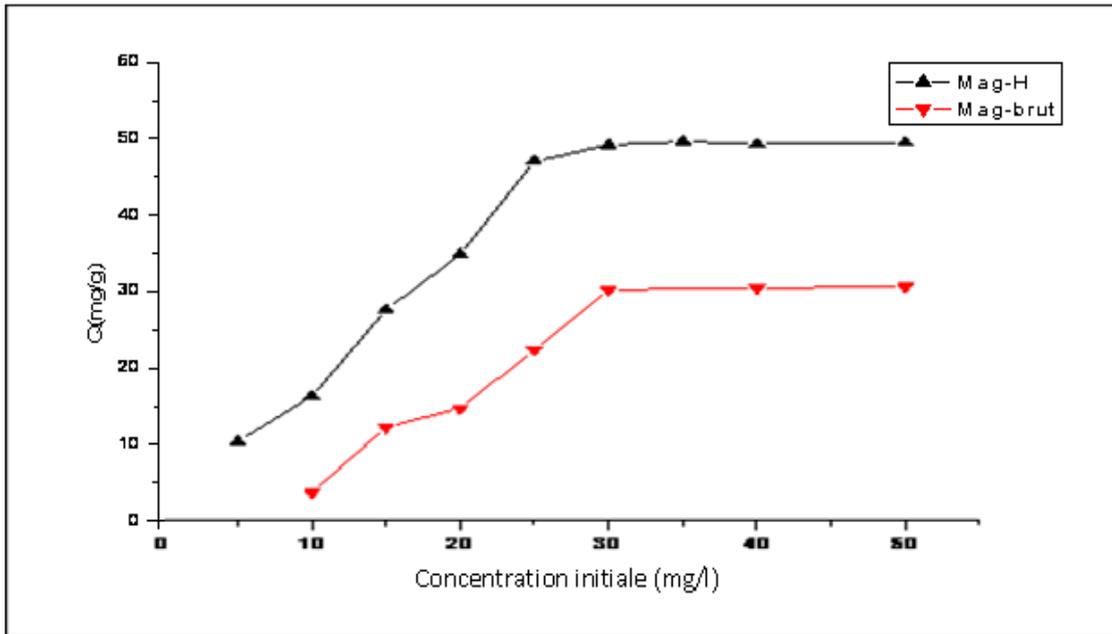


Figure III.6: Effet de la concentration initiale de la Métribuzine sur l'adsorption par le Mag-H, Mag-brute (pH= 2.5, m=0.5 g, t= 2h, 3h à 20 °C)

d). Effet de la masse

L'étude de l'influence de la masse du solide appliquée sur la capacité d'adsorption de Métribuzine nous a conduits à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant la concentration initiale du substrat en solution.

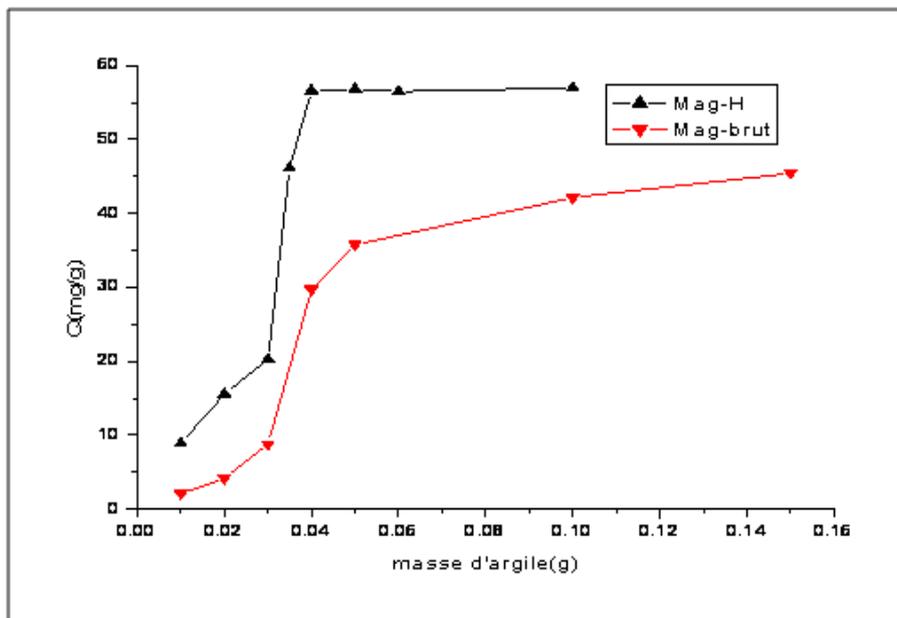


Figure III.7: Effet de la masse d'argile brute et active sur l'adsorption de la Métribuzine

$C_0=20$ mg/l, t=2 h, 3h, pH=3, T 20°C.

Les résultats de la figure III.7 montrent clairement qu'il y a une augmentation dans le rendement d'élimination de la Métribuzine avec la dose de l'argile mise en jeu. Cela est dû à l'accroissement du nombre de sites d'adsorption en augmentant la dose de la bentonite introduite. Par contre, il y'a une diminution de la quantité de la Métribuzine adsorbée par unité de masse de l'adsorbant Q_e (mg/g), ce qui est expliquée par le fait que la quantité de la Métribuzine est fixe (60 mg/g) pour Mag-H, et lorsque la dose la Maghnite brute dépasse 100 mg, le taux d'élimination de la Métribuzine contenue d'augmenter.

Ces résultats peuvent être attribués à l'accroissement de la surface disponible aux valeurs élevée des doses appliquées en adsorbant. En effet si la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontrer (molécule-site) augmente également, conduisant à une meilleure rétention.

Une dose élevée de l'argile signifie la disponibilité d'une surface spécifique plus grande ou d'un nombre de sites d'adsorption plus important. Plusieurs auteurs ont observé une amélioration du taux d'abattement d'absorbât avec l'augmentation de la dose de l'argile [15].

e). Effet de la température

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption ait été soigneusement étudiée, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des pesticides ont été réalisées, ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption n'est pas toujours vérifiée [16] et dépend essentiellement du couple adsorbant à adsorbat. Lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité adsorbée diminue quand la température augmente. Au contraire, quand la quantité adsorbée augmente avec la température, l'adsorption est endothermique.

Pour étudier l'influence de la température sur les cinétiques d'adsorption des adsorbats par les différents types d'argiles, les expériences ont été réalisées dans un bain marie, dans un intervalle de température allant de 10°C à 50°C,

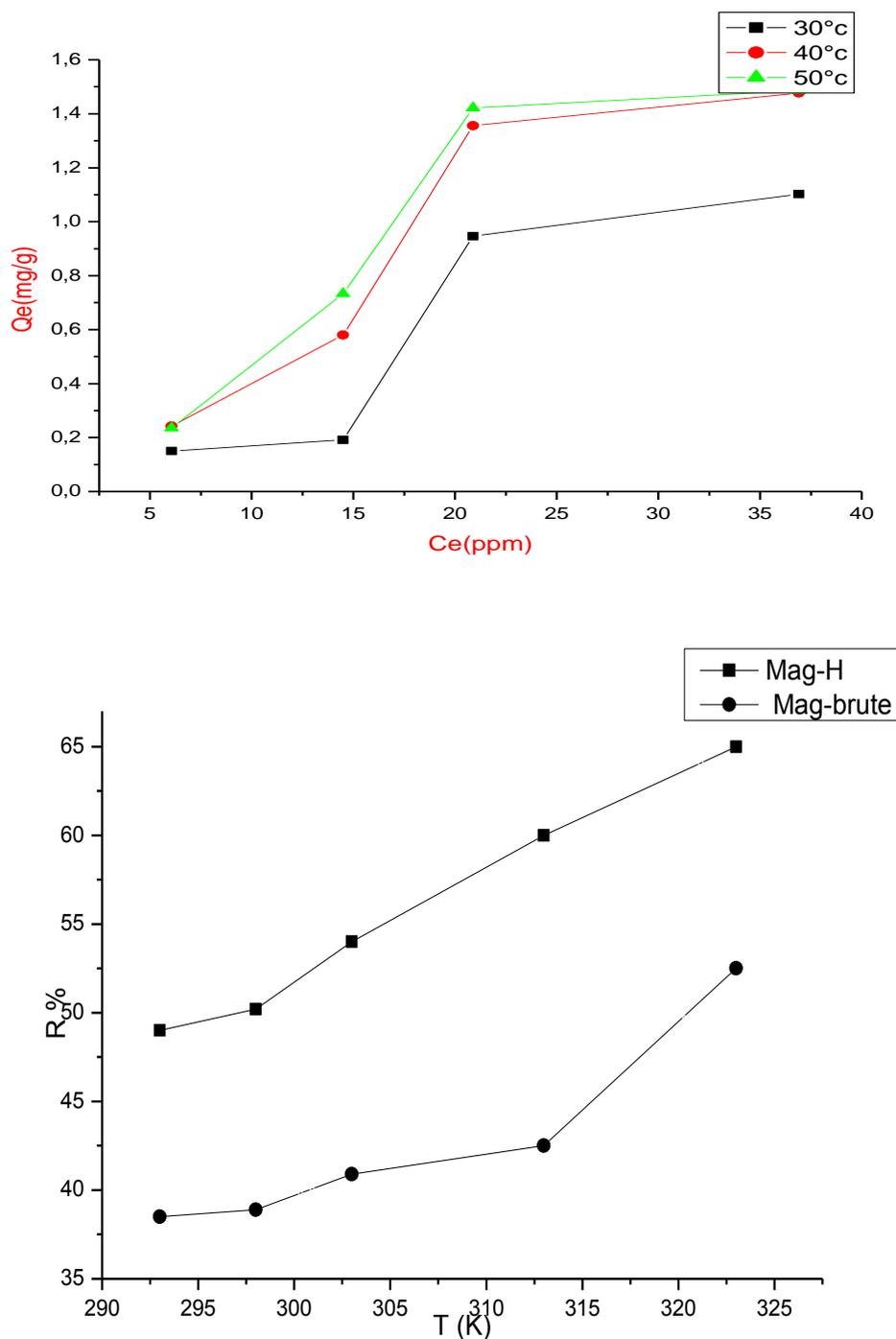


Figure III.8. Effet de la température sur l'adsorption de la Métribuzine sur la Maghnite brute et traitée.

Il a été observé à partir de la figure III.8, que la température élevée permet d'améliorer la quantité adsorbée de la Métribuzine sur la bentonite brute et traitée. Les résultats expérimentaux obtenus prouvent que ce paramètre affect positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au

niveau des interfaces des milieux liquides et solides. Donc il est intéressant de noter que l'apport du chauffage joue un rôle important dans la cinétique de rétention de la Métribuzine, indépendamment de leur affinité pour ce support. Ce qui signifie que le processus de rétention pourrait être endothermique.

L'élévation de température fait augmenter la mobilité des molécules de la Métribuzine en leur facilitant la pénétration dans la structure interne du minéral argileux. **Zou et al [17]** explique que l'augmentation de l'adsorption avec l'augmentation de la température peut être attribuée à l'augmentation du nombre de sites de surface actifs disponibles en raison de la diminution de l'épaisseur de la couche limite qui entoure l'adsorbant, de sorte que la résistance au transfert de masse de l'adsorbat dans la couche limite diminue.

III.5.2. Etude de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés afin d'exprimer les constantes de vitesse de l'adsorption des solutés sur les solides.

La constante de vitesse d'adsorption est déduite à partir du modèle établi par **Lagergreen [18]** et développée par **Ho [19]**. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur les différents adsorbants.

- **Pour le premier ordre** : la constante de vitesse d'adsorption k_1 est donnée par la relation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{III.1}$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{III.2}$$

Avec

q_e et q_t sont respectivement la quantité de la Métribuzine adsorbée ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) à l'équilibre et au temps « t » (min);

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ($\text{min}^{-1}\cdot\text{g}/\text{mg}$)

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le second ordre ($\text{min}^{-1}\cdot\text{g}/\text{mg}$).

Les constantes de vitesse d'adsorption de la Métribuzine sur la Mag-Brute, Mag-H pour le premier ordre, le pseudo second ordre et second ordre sont déterminés graphiquement en portant :

Pour le premier ordre en traçant la courbe de $\ln (q_e -qt)$ en fonction du temps afin de déterminer la constante K_1 .

Pour le pseudo second ordre en traçant la courbe de $\frac{1}{q_e -qt}$ en fonction du temps afin de déterminer la constante K_2 .

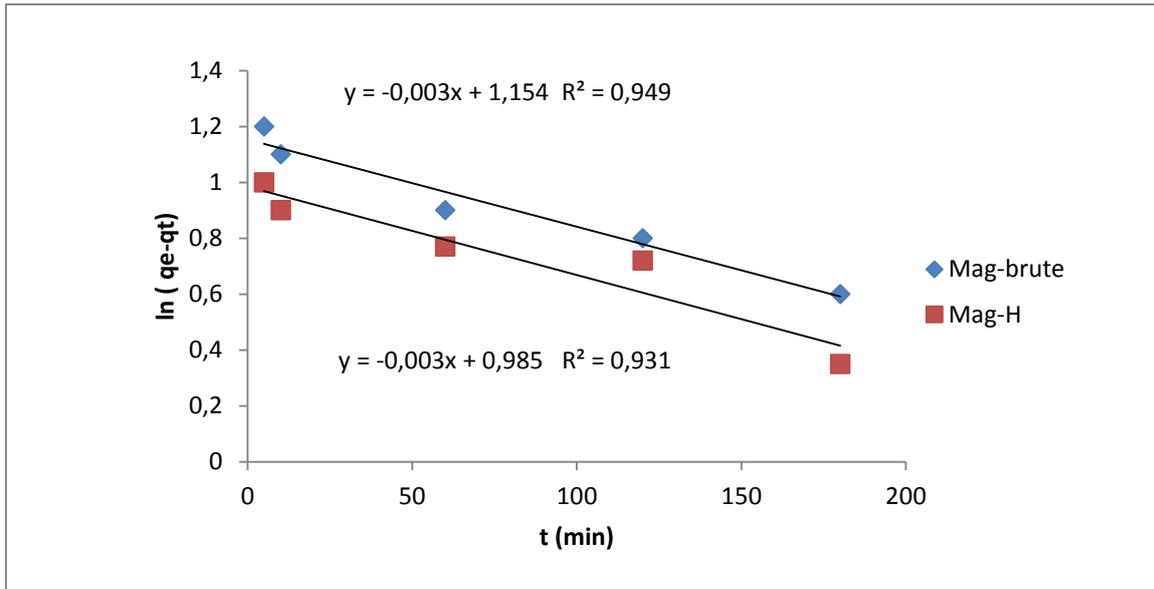


Figure III.9 : Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption de la Métribuzine par l'argile brute et traitée à température ambiante et $C_i = 50$ mg/l.

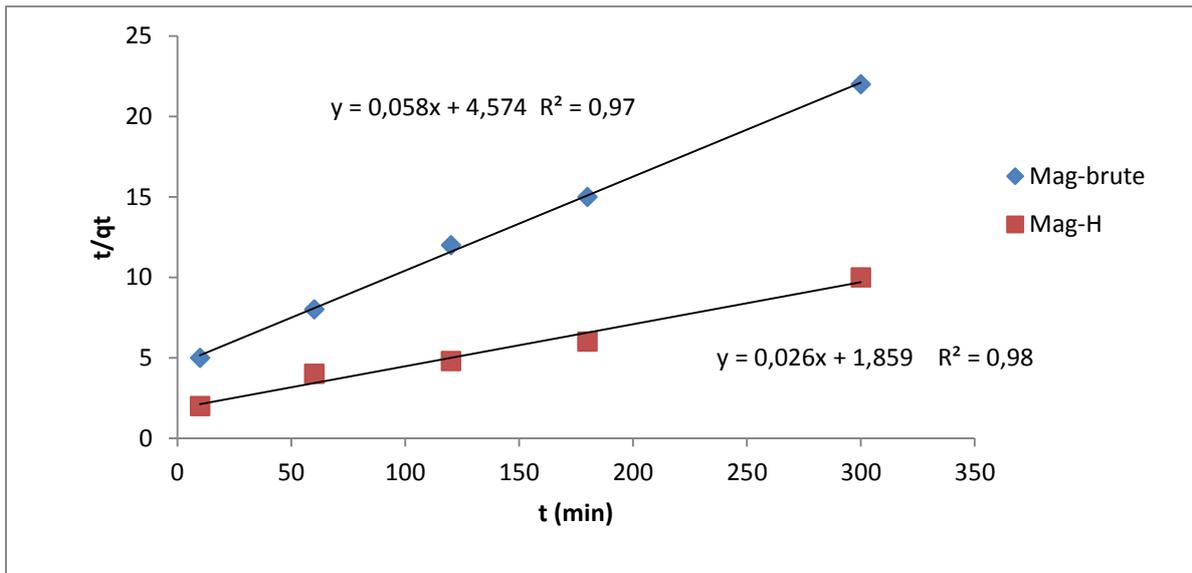


Figure III.10 : Cinétique du pseudo-second-ordre de l'adsorption de la Métribuzine par l'argile brute et traitée à température ambiante et $C_i = 50$ mg/l.

D'après les figures de la cinétique d'adsorption, nous a permis de calculer les constantes cinétiques de chaque modèle pour les différents supports utilisés. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les valeurs de l'adsorption maximale de la Métribuzine et les paramètres de l'équation cinétique du premier et second ordre.

| Adsorbant | Q_{exp} (mg/g) | Modèle premier-ordre | | | Modèle second-ordre | | |
|------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------|-----------------------|-------------------------------|--------------|
| | | $Q_{e,cal}$ (mg/g) | K_1 (min ⁻¹) | R^2 | $Q_{e,cal}$ (mg/g) | K_2 (min ⁻¹) | R^2 |
| Mag-H | 70.1 | 82.4 | $k=0,017$ | $R^2 = 0,94$ | 74.9 | $K=0.007$ | $R^2 = 0,98$ |
| Mag-brute | 55.6 | 62.9 | $K=0.014$ | $R^2 = 0,93$ | 64.5 | $K=0.0067$ | $R^2 = 0,97$ |

A partir de la régression linéaire des tests précédents, nous pouvons conclure que la rétention de la Métribuzine sur l'argile utilisée est très bien décrite par une cinétique du 2^{ème} ordre. Cela apparait sur les valeurs de différents facteurs de corrélation.

Cependant la constante cinétique d'adsorption d'ordre 2 (k_2) ne reflète pas l'affinité du substrat en vers les supports étudiés. Ceci nous amène donc à penser que la cinétique d'adsorption de la Métribuzine pourrait être décrite par une cinétique plus complexe où doivent figurer des ordres fractionnaires dans l'expression de la vitesse [20].

III.5.3. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption, mais dans cette étude, on ne s'intéresse qu'aux modèles de *Langmuir* et de *Freundlich* car ils sont les plus simples et les plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de la relation : $Q_e = f(C_e)$.

Q_e : la quantité du substrat adsorbée par gramme d'adsorbant.

C_e : la concentration à l'équilibre.

L'exploitation de la formule $Q_e = f(C_e)$ sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant de chaque modèle.

Les isothermes retrouvées pour l'adsorption de la Métribuzine sur les argiles (Mag-brute, Mag-H) sont représentées comme suit (figure III.11) :

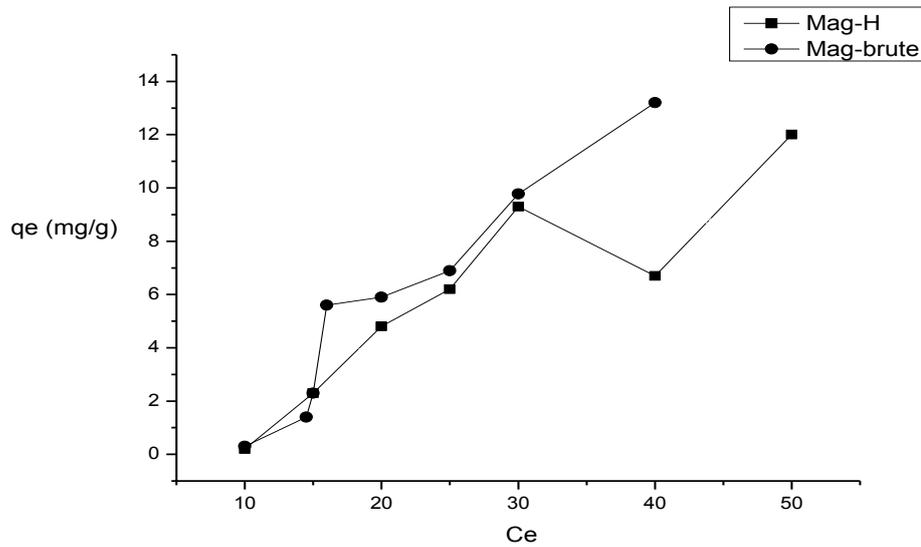


Figure III.11 : Isotherme d'adsorption de la Métribuzine sur la Mag-brute et Mag-H.

($V_0=50$ ml, $m=0.5$ g, $T=20^\circ\text{C}$).

On constate, d'après les figures exposées auparavant, que l'allure des isothermes diffère d'un matériau à l'autre. En général, elle est de type S ce qui indique qu'une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

III.5.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption de la Métribuzine

Afin de déterminer le mécanisme de l'adsorption de la Métribuzine par la Maghnite brute et la Maghnite modifiée, nous avons tenté de tester les équations des isothermes de Langmuir et Freundlich, les paramètres (K_L , Q_{\max} , K_f et n) pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations des isothermes décrites dans le chapitre (I).

$$\text{Equation de Langmuir : } \frac{C_e}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_m}\right) \cdot C_e \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad \text{III.3}$$

$$\text{Equation de Freundlich : } \ln Q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e + \ln K_f \quad \text{III.4}$$

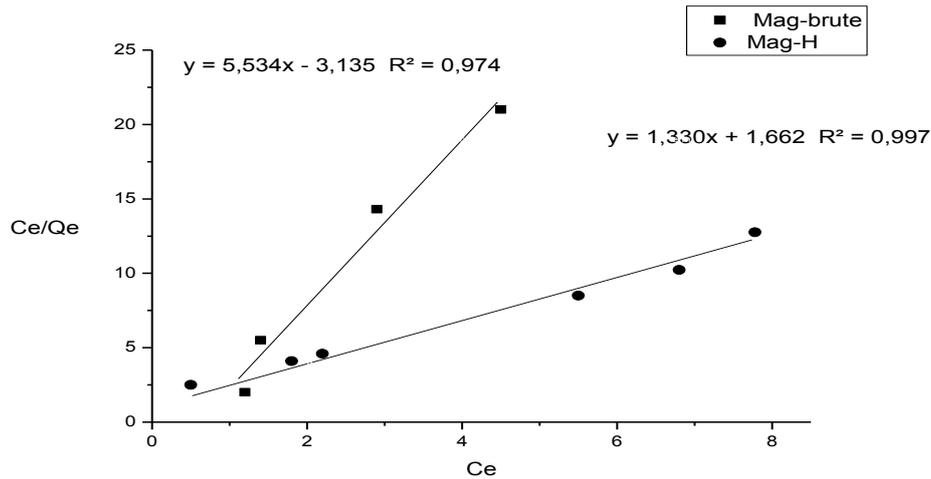


Figure III.12 : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption de la Métribuzine sur l'argile.

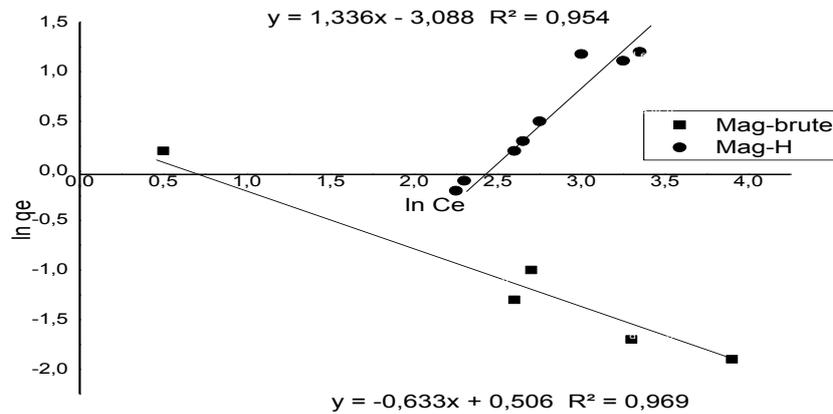


Figure III.13 : Isothermes de Freundlich pour l'adsorption de la Métribuzine sur l'argile.

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich tracées (Figures III.12 et III.13 respectivement) permettent d'obtenir, par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes (Q_m , K_L , n et K_f) sont regroupées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich à différents adsorbants.

| Sample | Constantes de Langmuir | | | Constantes de Freundlich | | |
|-----------|------------------------|-------------|-------|--------------------------|-------|-------|
| | q_m (mg/g) | K_L (L/g) | R^2 | N | K_f | R^2 |
| Mag-H | 72.18 | 0.89 | 0.99 | 2.18 | 3.02 | 0.95 |
| Mag-brute | 57.12 | 0.45 | 0.974 | 1.97 | 2.34 | 0.96 |

D'après les valeurs rapportées sur le tableau précédent concernant les facteurs de corrélation, nous pouvons conclure que la rétention de la Métribuzine par les deux supports étudiés suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir par comparaison au modèle de Freundlich (R^2 Langmuir $>$ R^2 Freundlich).

En effet, le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption ayant lieu sur les sites homogènes tandis que celui de Freundlich décrit une adsorption des molécules à l'interface solide-solution se fait sur des surfaces hétérogènes comportant différents types de sites d'adsorption [21].

Pour les isothermes d'adsorption des argiles, la variabilité des valeurs de n obtenues ($1.97 \leq n \leq 2,18$) ne peut pas refléter différentes distributions des sites d'adsorption et ainsi différents processus mis en jeu dans la rétention de notre polluant organique dans les argiles. De plus, comme n est différent de l'unité, les isothermes sont considérées comme non linéaires dans la gamme de concentrations étudiées.

D'après la classification proposée par **Gilles et coll [22]**, les isothermes obtenues pour ces derniers adsorbants sont de type S (La valeur de n supérieure à l'unité). Ce type d'isotherme est obtenu dans le cas où le solide présente une affinité plus grande pour le solvant que pour le soluté.

Cependant, quand la concentration du substrat augmente dans la phase aqueuse, plusieurs couches de molécules peuvent se former sur la surface du support. La position des molécules adsorbées est vraisemblablement verticale sur la surface et la liaison est probablement monofonctionnelle [11].

Comme illustré sur le tableau III.2 les valeurs de k varient d'un adsorbant à l'autre. Un autre classement de l'affinité substrat /adsorbant, basé cette fois sur les critères de **Jamet et coll [23]**, permet de diviser les solides étudiés en trois catégories :

- **$k < 1$** : indiquant que les deux supports (Mag-brute et Mag-H) présentent une très faible affinité vis-à-vis de la Métribuzine.
 - **$1 < k < 4$** : valeurs obtenues seulement avec la bentonite. C'est un signe d'une affinité moyenne de cette argile vis-à-vis de la Métribuzine.
 - **$k > 4$** : il s'agit des charbons actifs, traduisant clairement une affinité élevée de Métribuzine.

III.6. Etude thermodynamique :

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) suivant les couples soluté-adsorbant considérés. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de **Gibbs-Helmholtz** :

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad \text{III.5}$$

$$\Delta G_0 = \Delta RT \ln k_0 \quad \text{III.6}$$

$$K_0 = \frac{q_e}{c_e} \quad \text{III.7}$$

T : température en degrés Kelvin ;

R : constante de gaz parfait ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ;

ΔH° : enthalpie standard ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$);

ΔS° : entropie standard ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ;

K_0 : coefficient de distribution de sorption ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$).

Le coefficient de distribution de sorption (K_0) peut être exprimé en matière d'enthalpie, d'entropie et de température comme le montre l'équation III.8 suivante :

$$\ln K_0 = \Delta S^\circ / R - (\Delta H^\circ / RT) \quad \text{III.8}$$

Les valeurs de ΔH° et de ΔS° de la Métribuzine sur les adsorbants étudiés sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_0$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) de milieu en degré Kelvin, où $\Delta H^\circ/R$ est la pente et $\Delta S^\circ/R$ l'origine.

L'effet de la température sur la capacité d'adsorption de la Mag-brute et Mag-H a été étudié en réalisant une série d'isothermes à 313 et 323°K à des concentrations variables (20, 30, 40 et 50 ppm à pH acide).

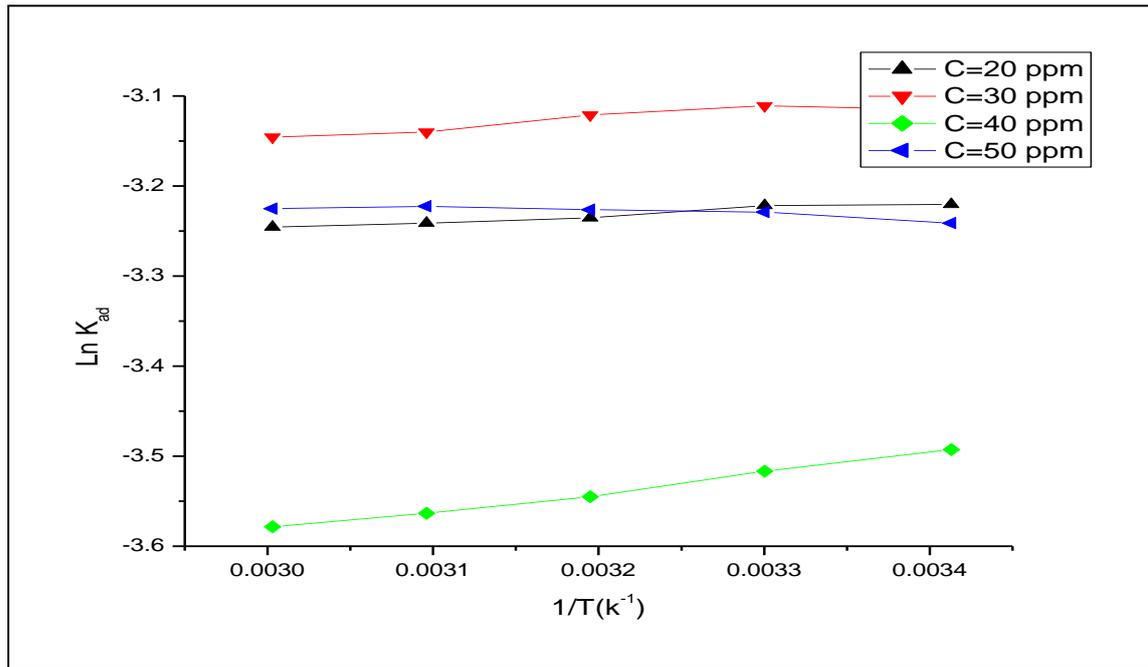


Figure III.14 : Courbes de linéarisation de la constante de distribution ($\text{Ln } K_{ad}$) en fonction de la température ($1/T$) pour la Mag-brute.

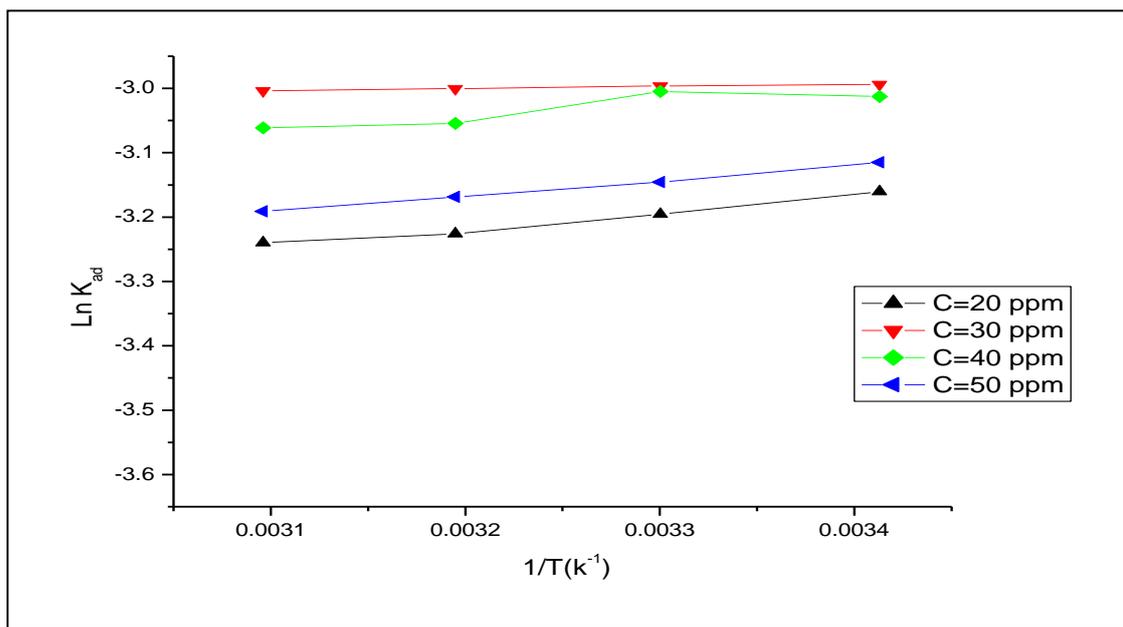


Figure III.15 : Courbes de linéarisation de la constante de distribution ($\text{Ln } K_{ad}$) en fonction de la température ($1/T$) pour la Mag.H.

A partir des figures ci-dessus, nous avons obtenu le coefficient de corrélations, l'équation de distribution pour l'adsorption de la Métribuzine par la Mag-brute et Mag-H qui sont rapportés dans les tableaux suivant :

Chapitre III Adsorption de la Métribuzine par l'argile brute et traitée

Tableau III.3 : Paramètres de linéarisation d'équation de distribution pour l'adsorption de la Métribuzine par la Maghnite brute :

| Ci (ppm) | Equation | R ² |
|----------|-----------------------|----------------|
| 20 | y = -63.869x - 3.4383 | 0.9912 |
| 30 | y = -78.099x - 3.3805 | 0.9859 |
| 40 | y = -215.03x - 4.2273 | 0.9919 |
| 50 | y = -41.469x - 3.0989 | 0.9847 |

Tableau III.4 : Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption de la Métribuzine par la Maghnite-H.

| Ci (ppm) | équation | R ² |
|----------|-----------------------|----------------|
| 20 | y = -260.06x - 4.0506 | 0.9832 |
| 30 | y = -32.367x - 3.1038 | 0.9802 |
| 40 | y = -165.84x - 3.5783 | 0.9744 |
| 50 | y = -242.04x - 3.9417 | 0.9968 |

D'après les résultats de la figure III.14 et III.15 et le tableau III.3 et III.4, nous permettent de calculer ΔH et ΔS d'adsorption de la Métribuzine sur la Mag-brute et Mag- H. Les résultats des paramètres thermodynamiques de la Maghnite étudiés sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la Métribuzine sur l'argile brute et traitée par acide.

| Paramètres Thermodyn amiques | ΔH° (kJ/mol) | | ΔS° (j/mol.k) | | ΔG°_{293} (kJ/mol) | | ΔG°_{303} (kJ/mol) | | ΔG°_{313} (kJ/mol) | | ΔG°_{323} (kJ/mol) | |
|------------------------------------|------------------------------|--------|-------------------------------|--------|------------------------------------|--------|------------------------------------|--------|------------------------------------|--------|------------------------------------|--------|
| | Mag-H | Mag- B | Mag-H | Mag- B | Mag-H | Mag- B | Mag-H | Mag- B | Mag-H | Mag- B | Mag-H | Mag- B |
| Ci (ppm) | | | | | | | | | | | | |
| 20 | 2.16 | 0.53 | 33.67 | 28.58 | -9.86 | -8.37 | -10.20 | -8.66 | -10.54 | -8.94 | -10.87 | -9.23 |
| 30 | 6.09 | 0.65 | 25.80 | 28.10 | -7.55 | -8.23 | -7.81 | -8.51 | -8.07 | -8.79 | -8.33 | -9.08 |
| 40 | 18.00 | 1.79 | 29.74 | 35.14 | -8.70 | -10.29 | -8.99 | -10.64 | -9.29 | -11.00 | -9.59 | -11.35 |
| 50 | 2.01 | 0.34 | 32.76 | 25.76 | -9.60 | -7.55 | -9.93 | -7.80 | -10.25 | -8.06 | -10.58 | -8.32 |

D'après le tableau ci-dessus on remarque que les valeurs positives de ΔH confirment que l'adsorption de la Métribuzine par les deux supports argileux est un processus endothermique. Ces résultats indiquent que le processus d'adsorption de la Métribuzine par la Maghnite est spontané. Avec l'augmentation de la température, les valeurs négatives de ΔG° augmentent. Ceci montre que les températures élevées, dans l'intervalle étudié, favorisent l'adsorption. L'énergie libre obtenue entre -2.74 et -3.84 kJ•mol⁻¹. Selon **Weng et al [24]** explique que le mécanisme d'adsorption n'est pas dû aux échanges d'ions, mais à l'attraction de la Métribuzine à la surface électropositive de la Maghnite a pH acide. La valeur négative de la variation de l'enthalpie -1.755 et -1.98 kJ.mol⁻¹ indique que l'adsorption de la Métribuzine par la Maghnite est un processus exothermique. Ainsi la valeur positive de l'entropie +4.33 et 5.58 J.mol⁻¹ montre que l'adsorption de la Métribuzine sur les argiles est accompagnée par un désordre du milieu. Selon une interférence aléatoire accrue à l'interface solide/liquide pendant l'adsorption de la Métribuzine par la Maghnite.

III.7. Conclusion

L'étude expérimentale que nous avons menée a été consacrée à l'élimination, par adsorption sur la maghnite de maghnia à l'état brute et traitée par l'acide (Mag-brute et Mag-H), de la Métribuzine dans l'eau distillée et la détermination de l'effet des paramètres réactionnels sur la rétention de cet herbicide. De l'ensemble des résultats obtenus, on a pu conclure que :

- Des bons rendements sont obtenus en utilisant une concentration de 20 mg/l. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 3 heures et de 2 heures d'agitation pour la maghnite brute et traitée par l'acide respectivement.
- La rétention de la Métribuzine augmente avec l'augmentation de la masse de la maghnite introduite.
- L'adsorption était maximale pour une teneur en Métribuzine de 20 mg/l et 0.5g pour la maghnite traitée (Mag-H) et Maghite brute (Mag-brute) respectivement.
- L'adsorption de la Métribuzine sur la maghnite traitée (Mag-H) et Maghite brute (Mag-brute) est influencée par la variation du pH, l'adsorption est plus importante pour des pH acide (2,1 et 2,6) pour la maghnite traitée (Mag-H) et Maghite brute (Mag-brute) respectivement.

Les résultats obtenus dans ce travail ont montré que, sur le plan scientifique, la maghnite traitée par l'acide (Mag-H) présente un pouvoir adsorbant très important pour l'élimination de la Métribuzine par rapport à la Maghnite brute (Mag-brute).

Références bibliographiques

- [1] A. Medjdoub. Evaluation des effets métaboliques d'un gavage par les pesticides (Mancozèbe, Métribuzine) chez le rat Wistar. Thèse doctorat Physiologie et Biochimie de la Nutrition. Tlemcen. Université de Tlemcen, 2013.
- [2] J. Morgan, Evidence on the developmental and reproductive toxicity of Metribuzin. Ed. DRAFT, California, 2001.
- [3] N. Seghairi. Nora. Pouvoir adsorbant de bentonites brutes et activées vis-à-vis de polluants organiques aromatiques des eaux- Comparaison avec différents adsorbants, Thèse de Doctorat, Université Med Khider Biskra, 2007.
- [4] I. M. Monarrez. Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse de Doctorat, institue agronomique Paris – Grignon, 20015894.
- [5] O. Baghriche, K. Djebbar, T. Sehili. Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie, 2008.
- [6] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptoberuothiazole par voie photochimique et par adsorption sur bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister, Université Stif, 2007.
- [7] J. E. McFarland, O. C. Burnside, H. M. LeBaron, 2011- The Triazine Herbicides. Ed. Elsevier, Hungary. 600, 2011.
- [8] F. Benmahdi, Etude de la rétention d'un herbicide dans un sol agricole, Mémoire de Magister Université du Batna, 2008.
- [9] H. El Bakouri, Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N), Université Abdelmalek Essaadi. Thèse de doctorat, 2006.
- [10] J. N. Seiber, (Ed) Ragsdale N.N. and Kuhr R. J., Acs. Symposium series, N° 336, 80-105, 1987.
- [11] M. A. M. Lawrence, R. K. Kukkadapu, S. A. Boyd, J. Appl. Clay. Sci, 13, 13-20, 1998.
- [12] M. El Madani, Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron, Thèse d'état, 2004.

-
- [13] K.D. Belaid, S. Kacha, M. Kameche, Z. Derriche, adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 496-503, 2013.
- [14] R. C. Gupta, 2014- *Biomarkers in Toxicology*. Ed. Academic. Press, India. 1152, 2014.
- [15] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organiques: synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat. Université de Limoges. France, 2003
- [16] P. Saha, S. Chowdhury, S. I. Gupta, K. Kumar, Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite green onto clayey soil of Indian origin, *Chemical Engineering Journal*, 165 874-882, 2010.
- [17] Q. Zou, Y. Pu, Z. Han, N. Fu, S. Li, M. Liu, L. Hang, A. Lu, J. Mo, S. Chan, Ultrasonic degradation of aqueous dextran: Effect of initial molecular weight and concentration, 447-451, 2012.
- [18] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Vetenskapsakad. Handbook*, 24, 1-39, 1898.
- [19] Y. S. Ho, G. McKay, The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Res.* 33, 578-584, 1999.
- [20] T. F. McMahon, Metribuzin: Review of Toxicology Data Submitted under FIFRA section 6(a) (2) by the Registrant. Ed. United States Environmental Protection Agency, Washington. 30, 1993.
- [21] W. C. S. Huang, Y. G. Hsieh, T. H. Huang, P.T. Hsieh, B. H. Han, Y. K et al, Studies on the conducting nano _composite prepared by in situ polymerisation of aniline monomers in a neat (aqueous) synthetic mica clay, *J. poly. Sci*, 46, 1800-1809, 2008.
- [22] C. H. Giles, M. Mc Evant, S. W. Nakhawas, D. J. Smith, *J. Chem. Soc*, 3973, 1960.
- [23] P. Jamet, R. Bonnert, A second order finite element method for the one-dimensional Stefan problem, *Int J. Numerical Methods in Engineering*, 8, 1974.
- [24] T.H. Weng, M. H. Li, S.P. Teng, Bridging the gap between batch and column experiments: a case study of Cs adsorption on granite. *J. Hazardous Materials*, 161, 409-415, 2009.

Chapitre IV:
Chapitre IV:

Adsorption de la

Métribuzine par l'argile

intercalée par Cu
intercalée par Cu

IV.1. Introduction

L'optimisation des paramètres influençant sur l'adsorption est une étape essentielle dans les procédés d'extraction solide-liquide. Elle nous permet de déterminer la concentration maximale adsorbée par le solide dans les conditions opératoires choisies.

Dans ce travail, nous présentons la procédure expérimentale utilisée lors de l'étude de la rétention de la Métribuzine par la Mag-Cu, ainsi que les méthodes d'analyse et les résultats obtenus suivis de leurs interprétations.

IV.2 Argile échangée par Cu

L'échange au cuivre est une insertion quasi-réversible entre les feuilles des argiles gonflantes (dans l'espace interfoliaire), pour étudier le comportement de la Métribuzine vis-à-vis de la bentonite échangée avec ces ions métalliques.

Nous avons préparé une suspension d'argile sodée à 10 g/l initialement bien homogénéisés pendant une durée de 30 min, sous agitation rapide on ajoute de la solution du sel métallique de CuCl_2 (1M). Après la décantation et élimination du surnageant, on recommence trois fois l'opération « échange au cuivre ». L'insertion de cuivre est assurée après 4 heures environ. Le précipité est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'au test négatif de chlore, l'échantillon séché dans l'étuve à 60°C pendant 24 heures. Elle est ensuite broyée et analysée.

IV.3. Méthodologie expérimentale

Pour chaque expérience d'adsorption 0.5g de la Maghnite est mélangée avec 20 ml de solution de la Métribuzine, à la concentration désirée ; puis agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre du composé. Par la suite, le mélange est filtré, quelque millilitre de la solution surnageant est prélevé pour analyse par spectrophotométrie UV. La quantité de la Métribuzine adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiales et finales, elle est donnée par la relation suivante :

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{IV.1}$$

➤ La courbe d'étalonnage

La Métribuzine a été dosé à une longueur d'onde $\lambda = 293$ nm, l'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 50 ppm. Le tracé de la courbe d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration) est représenté sur la figure IV.1 :

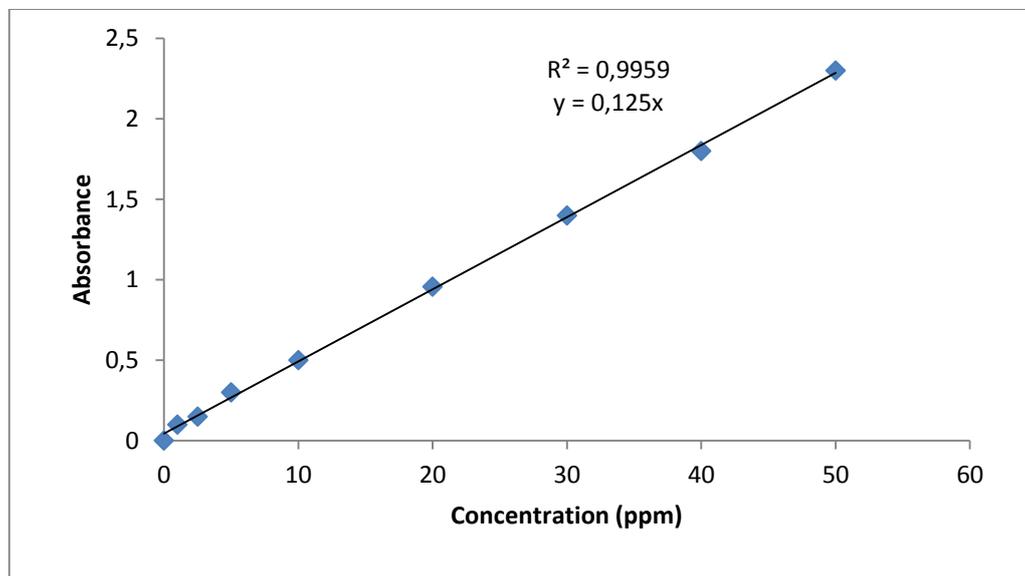


Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage de la Métribuzine à une longueur d'onde $\lambda = 293$ nm

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction des concentrations étalons de la Métribuzine est $A = 0.125 C$, avec un coefficient de régression R^2 qui est égal à 0.9959. Ce résultat est considéré comme un bon ajustement linéaire, cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution de la Métribuzine donnée (C_{eq} en mg/l).

IV.4. La cinétique d'adsorption de la Métribuzine sur l'argile traitée.

IV.4.1. Effet de quelques paramètres :

a). Effet du temps d'agitation :

De la mise en contact d'une suspension d'argiles avec la Métribuzine, résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente.

L'étude de la cinétique d'adsorption du système Métribuzine / argile a été réalisée pour une durée maximal de 3 heures à température ambiante et à pH de la solution. La concentration initiale de la Métribuzine a été fixée à 20 mg.l^{-1} . L'agitation de la suspension se fait à l'aide d'un agitateur rotatif avec une vitesse de 250 tpm avec une masse de 0.5 g d'argile utilisé (Mag-Cu).

La figure VI.2 montre que la vitesse d'adsorption est lente au début du processus et devient rapide au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre à 02 heures de contact,

Chapitre IV Adsorption de la Métribuzine par l'argile intercalée par Cu

L'allure des cinétiques d'adsorption sur l'argile intercalé (Mag-Cu) fait apparaître des comportements différents pour la Métribuzine par rapport à l'argile brute et l'argile activée.

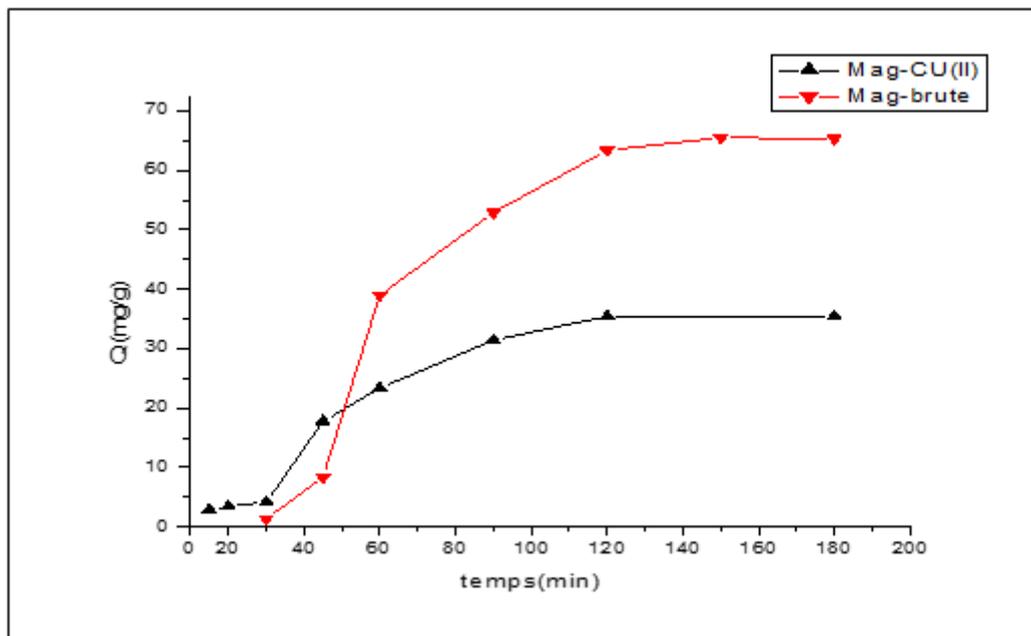


Figure IV.2 : Cinétique d'adsorption de la Métribuzine sur la Mag-Cu, Mag-brute.

($m = 0.5$ g, $C_{\text{initial}} = 20$ mg/L, pH de la solution, $T = 293$ K).

L'évolution des courbes d'élimination de la Métribuzine par les argiles peut être décomposée en trois phases : une première très rapide suivie d'une deuxième de rapidité moyenne, pour atteindre le palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué en première étape par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

Selon **Tumin et al [1]**, le mécanisme d'adsorption de polluant cationique sur les argiles modifiées par des ions métalliques est assez lent (de l'ordre de quelques heures de contact), l'adsorption des cations sur Mag-Cu atteint son maximum après 02 heures d'agitation. Il est important de signaler, que la quantité de la Métribuzine adsorbée n'est pas assez considérable lors de l'expérience pourrait être expliquée d'une part par la saturation des sites d'adsorption de notre adsorbant Mag-Cu, d'autre part, la Métribuzine relié par la magnérite cuivreuse au temps de contact résulte probablement de la nature physique des forces d'interactions adsorbant-adsorbat.

En effet, l'argile Mag-Cu possède une surface spécifique important mais il est caractérisé par une faible teneur en oxyde de fer qui joue, d'après la littérature, un rôle déterminant dans la

rétenion de polluant organique [2]. Le taux d'élimination à temps équilibre de fixation de la Métribuzine sur le Mag-Cu est de 35.2%.

Plusieurs recherches [3-4] montre que la faible cinétique d'adsorption serait due à une diffusion lente de l'herbicide dans les micropores des adsorbants, en particulier de la fraction argile et matière organique. Cela peut aussi résulter d'une limitation de la cinétique d'adsorption.

b). Effet de pH

Parallèlement à l'étude cinétique d'adsorption des polluants sur ces argiles, nous avons suivi la variation du pH initial des solutions représentées sur la figure IV.3, A cet effet, on a utilisé toujours le même dispositif expérimental. On introduit 20 ml de la solution à 20 ppm contaminée par la Métribuzine dans 0.5 g de la Mag-Cu, chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre du composé, on fait varier le pH de (1-12) par l'ajout de HCl (1N) et NaOH (1N). On fait des prélèvements de chaque échantillon puis ont mesuré l'absorbance de la solution par spectrophotomètre UV.

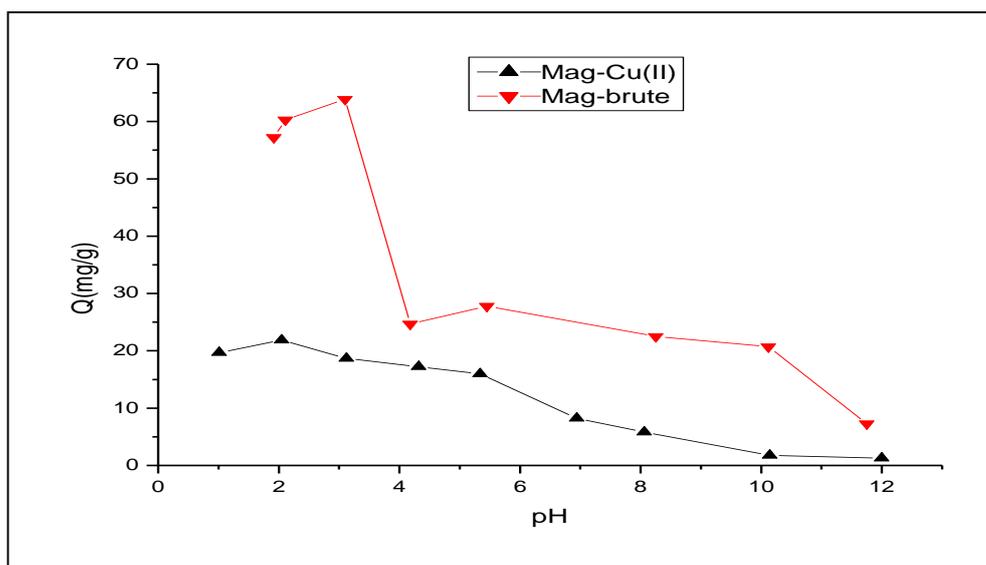


Figure IV.3 : Effet du pH sur l'adsorption de la Métribuzine par la magnite (Mag-Cu, Mag-brute) à ($t=120$ min, $\text{pH}=1-12$, $m=0.5$ g, $C_{\text{initial}}=20$ mg/l, $T=293$ K)

Dans la gamme des pH testée (Figure IV.3), nous pouvons constater que la rétention sur la Mag-Cu diminue lorsque le pH augmente. Les meilleurs rendements sont obtenus lorsque les pH sont acides (pour la Mag-Cu le pH à environs 2.35).

Il est évident que l'adsorption de la Métribuzine sur de l'argile dépend fortement du pH de la solution. Où la quantité d'adsorption variant au cours de cette gamme, on remarque un

maximum à pH acide, elle diminue rapidement au pH = 5-10 et presque s'annule à pH=10-12 au milieu basique.

À pH acide, l'herbicide était non dissocié et les interactions de dispersion étaient prédominantes [5]. Toutefois, à pH basique, l'adsorption la plus faible est due à la répulsion entre la surface chargée négativement des échantillons de montmorillonite et les anions de la Métribuzine.

Etude de **Boufatit et Ait- Amart** [6] ont montré que le pH pouvait affecter le degré d'ionisation d'une molécule que cela pouvait augmenter ou diminuer les forces d'interactions adsorbant-adsorbat.

Suite aux variations obtenues, le pH est un facteur important dans toute l'étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbants et d'adsorbats ainsi que le mécanisme d'adsorption.

c). Effet de la concentration de la Métribuzine :

Effet de la concentration initiale de la Métribuzine a été étudié, en agitant 20 ml de solution où le pH de la suspension a été ajusté à la valeur de 2.45 par ajout de HCl (0,1M), mélangé avec 30 mg d'argile a une température ambiante, les concentrations choisies variant entre 10-50 ppm.

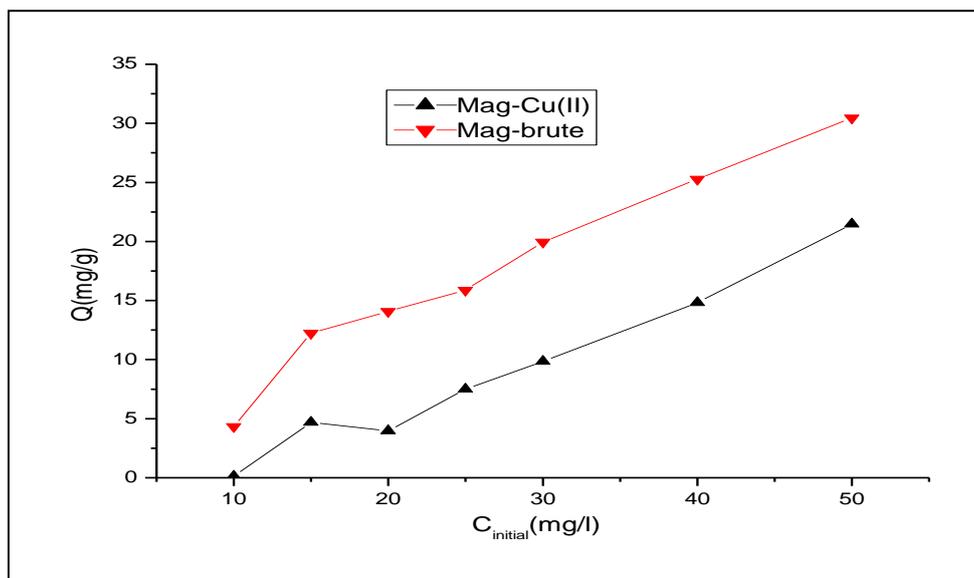


Figure IV.4: Effet de la concentration initiale de la Métribuzine sur la capacité d'adsorption

à ($t= 120$ min, $pH=2.45$, $m= 0.5$ g, $T = 20C^{\circ}$).

D'après les résultats de figure IV.4, on remarque que l'augmentation de la concentration, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée pour la Métribuzine. Dans ce cas, il y aura donc plus des molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules du support et par conséquent la rétention devient plus importante.

d). Effet de la masse d'argile :

Afin de déterminer la quantité d'argile utilisée, on fixe la concentration de la Métribuzine à 20 mg/l, à pH 2.45 et à la température de 20°C. Nous introduisons des masses d'argile (Mag-Cu), de 0.2 à 1g dans une série d'Erlen-Meyer de 100ml, Ces d'Erlen-Meyer sont soumis à une forte agitation magnétique constante pendant un temps de contact de 2h, temps au bout duquel l'équilibre supposé déjà atteint. Par la suite, les échantillons sont filtrés et centrifugée, les filtrats sont analysés par UV-VIS à longueur d'onde maximum appropriée.

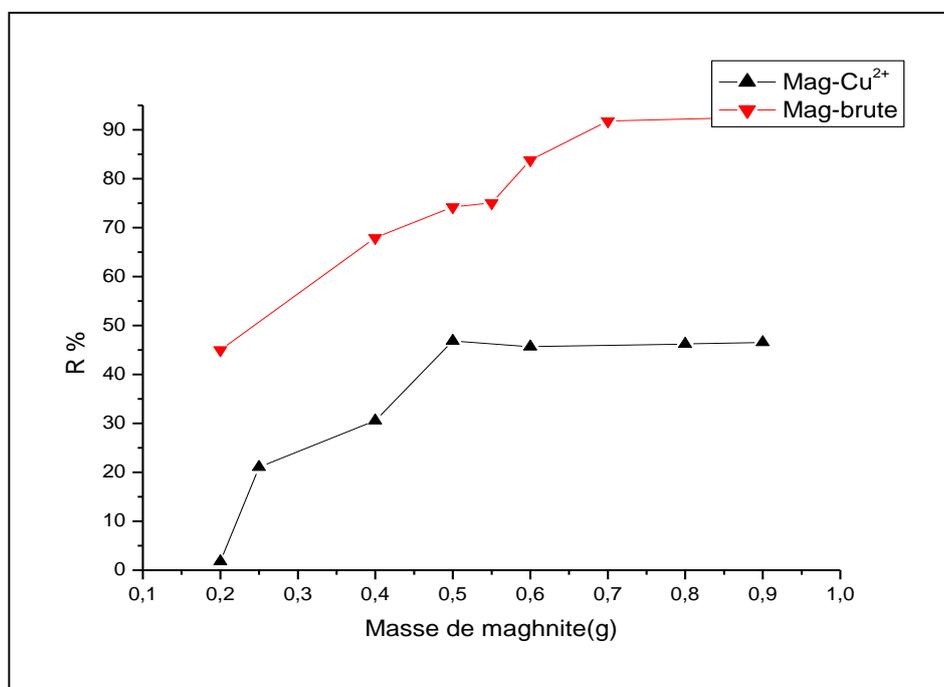


Figure IV.5: Effet de la masse d'argile (Mag-Cu, Mag-brute) sur l'adsorption de la Métribuzine à ($C_0=20$ mg/l, $t=2$ h, $pH=2.45$, $T=20^\circ\text{C}$).

Ces résultats peuvent être attribués à l'accroissement de la surface disponible aux valeurs élevée des doses appliquées en adsorbant. En effet si la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontre (molécule-site) augmente également, conduisant à une meilleure rétention.

La cinétique d'adsorption devient plus en plus rapide en augmentation la masse d'argile donc la vitesse de transfert de matière est proportionnelle au gradient de concentration ainsi

qu'à la surface d'échange. Dans notre cas la concentration initiale en Métribuzine limité le rendement de la rétention, Autrement dit, une augmentation de la masse de l'adsorbant entraîne une amélioration du rendement de rétention jusqu'au point maximum.

e). Effet de la température

La température à un effet majeur sur le processus d'adsorption, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption.

L'effet de la température de la solution sur l'adsorption de la Métribuzine sur l'argile cuivreuse a été étudié pour une gamme de température entre 20 et 55°C.

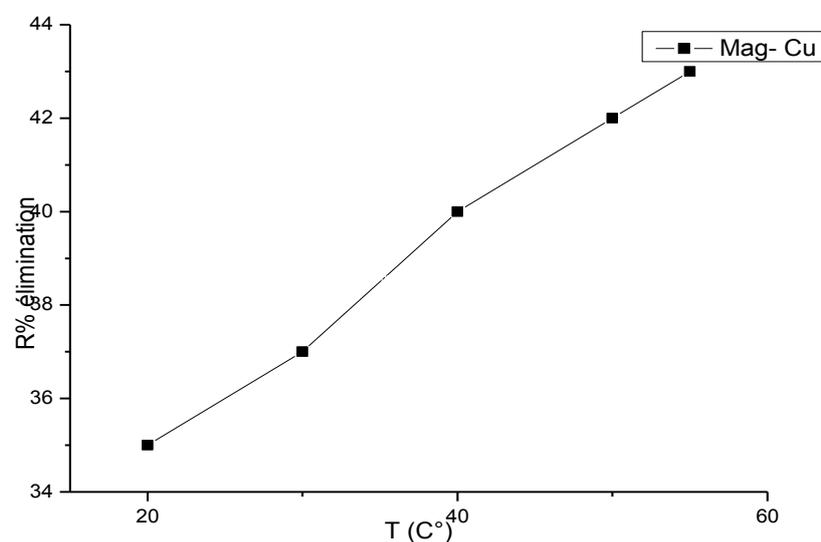


Figure IV.6 : Influence de la température sur de la Métribuzine sur la Mag-Cu ($C_0=20$ mg/l, $t=2$ h, $pH=2.45$, T ambiante).

La courbe montre une différence plus au moins marquée de l'effet de la température :

- L'augmentation de la température favorise la rétention de la Métribuzine.
- Le pourcentage d'élimination croît avec la température confirmant par-là, un processus endothermique [7].

IV.4.2. Etude de la cinétique d'adsorption

IV.4.2. 1. Modèle du premier ordre [Equation de Lagergren]

La cinétique du premier ordre est exprimée par l'équation de Lagergren :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

VI.2

IV.4.2. .2. Modèle du pseudo second ordre (Ho et Mc Kay)

Le modèle cinétique du second ordre est exprimé par l'équation de Ho et Mc Kay :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{VI.3}$$

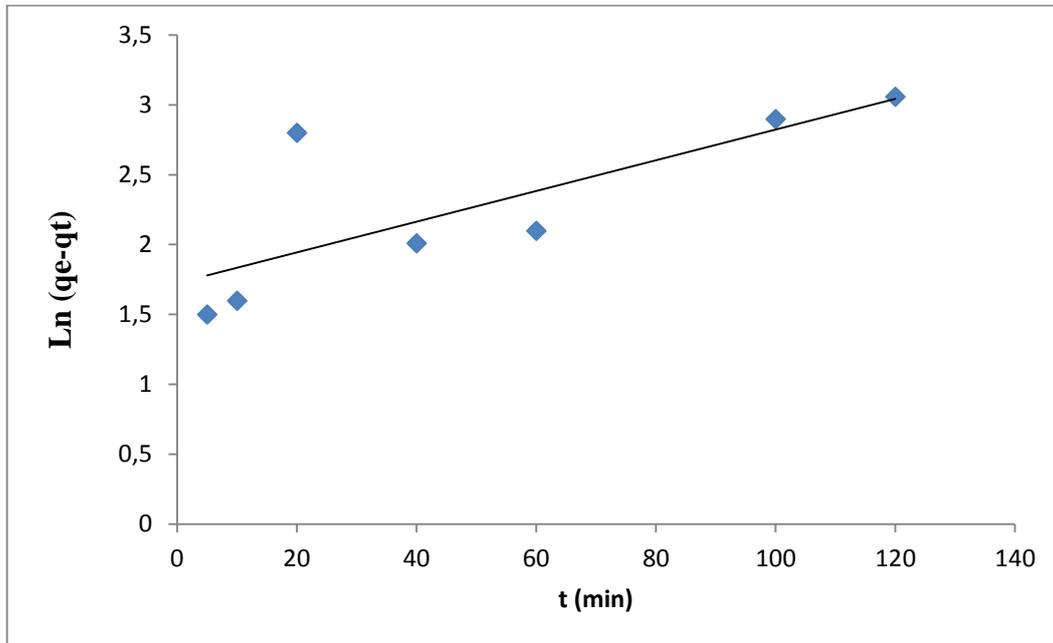


Figure IV.7: Représentation de modèle pseudo- premier ordre de la cinétique d'adsorption de la Métribuzine.

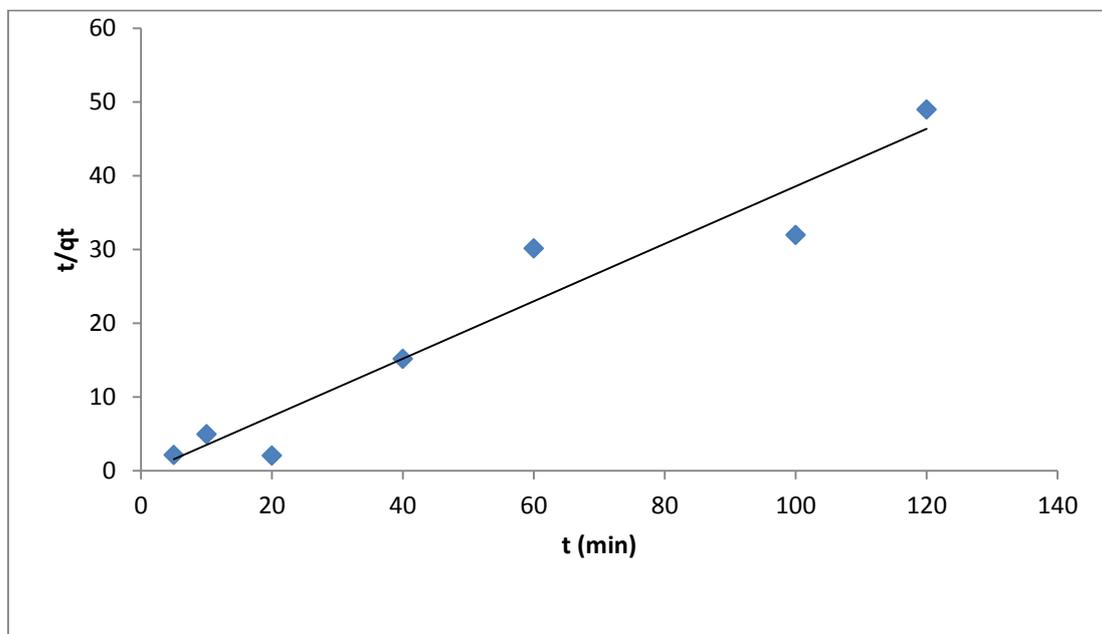


Figure IV.8 : Représentation de modèle pseudo second ordre de la cinétique d'adsorption de la Métribuzine

Chapitre IV Adsorption de la Métribuzine par l'argile intercalée par Cu

Les résultats de l'étude cinétique sont représentés sur les figures IV. 7 et IV.8. Les paramètres relatifs aux deux modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Les valeurs de l'adsorption maximale de la Métribuzine et les paramètres de l'équation cinétique du premier et second ordre.

| Adsorbant | Modèle pseudo-premier ordre | | | Modèle pseudo-second ordre | | |
|-----------|-----------------------------|--|-----------------------|----------------------------|--|-----------------------|
| | Q _e (mg/g) | K ₁ (min ⁻¹) | R ² | Q _e (mg/g) | K ₂ (min ⁻¹) | R ² |
| Mag-Cu | 35.6 | k=0,0274 | R ² = 0,80 | 58 | K=0.0024 | R ² = 0,92 |

Dans l'ensemble, les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée à l'équilibre déterminée expérimentalement Q_e est plus proche de celle calculée (Q_{e cal}) en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre, ce modèle s'applique parfaitement dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbat étudiés et les valeurs obtenues des coefficients de détermination R² sont proche de l'unité

IV.4.3. L'isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants.

Pour étudier les isothermes d'adsorption de la Métribuzine par l'argile intercalé par le cuivre, le volume de 50 ml de concentrations différentes Métribuzine allant de (10 à 120 mg/l) sont mis en contact avec une masse de 0.5 g pour chaque adsorbant, à une température de 20°C.

L'isotherme d'adsorption de la Métribuzine sur Mag-Cu correspond à l'isotherme de type S qui traduit une affinité décroissante pour la substance. Nous remarquons que la capacité d'adsorption de la Métribuzine sur l'argile augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale de notre polluant [8].

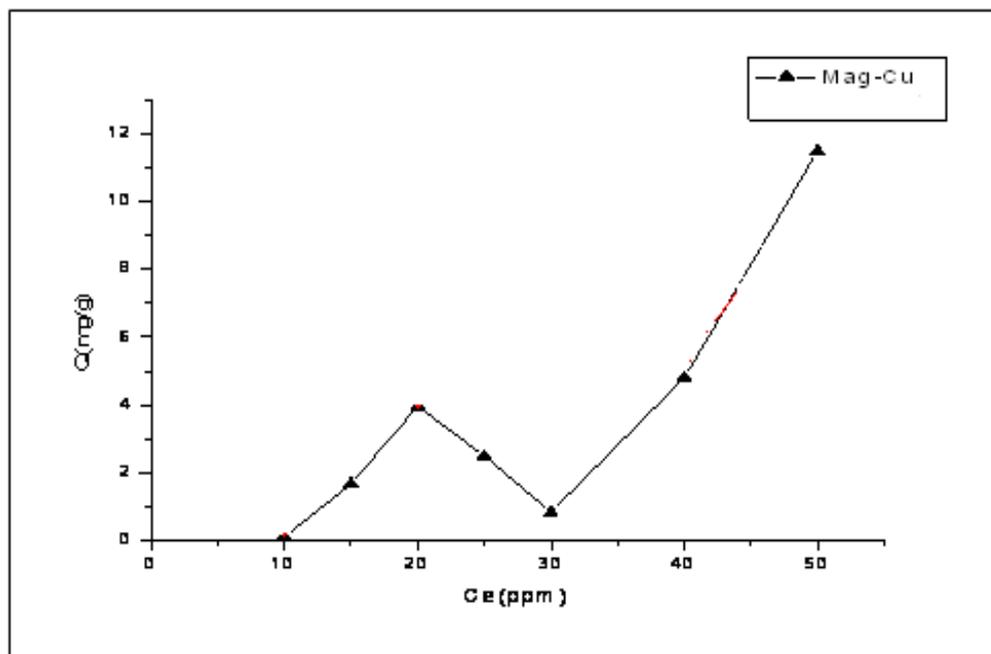


Figure IV.9 : Isotherme d'adsorption de la Métribuzine sur la Mag-Cu.

(t= 120 min, pH =2.45, C_{initial} = 20 mg/l).

IV.4.3.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

Cette étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leurs simplicités de mise en œuvre.

Les modèles classiques des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich : qui permettent par régression linéaires d'obtenir les valeurs des constantes (Q_m, K_L, 1/n, K_F, K₀, ΔQ), afin de mieux interpréter les résultats d'adsorption obtenus.

a) Linéarisation par le modèle de Langmuir :

L'équation de Langmuir est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_m}\right) \cdot C_e \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad \text{IV.4}$$

b) Linéarisation par le modèle de Freundlich :

L'équation de Freundlich est linéarisable de la manière suivante :

$$\ln Q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e + \ln K_f \quad \text{IV.5}$$

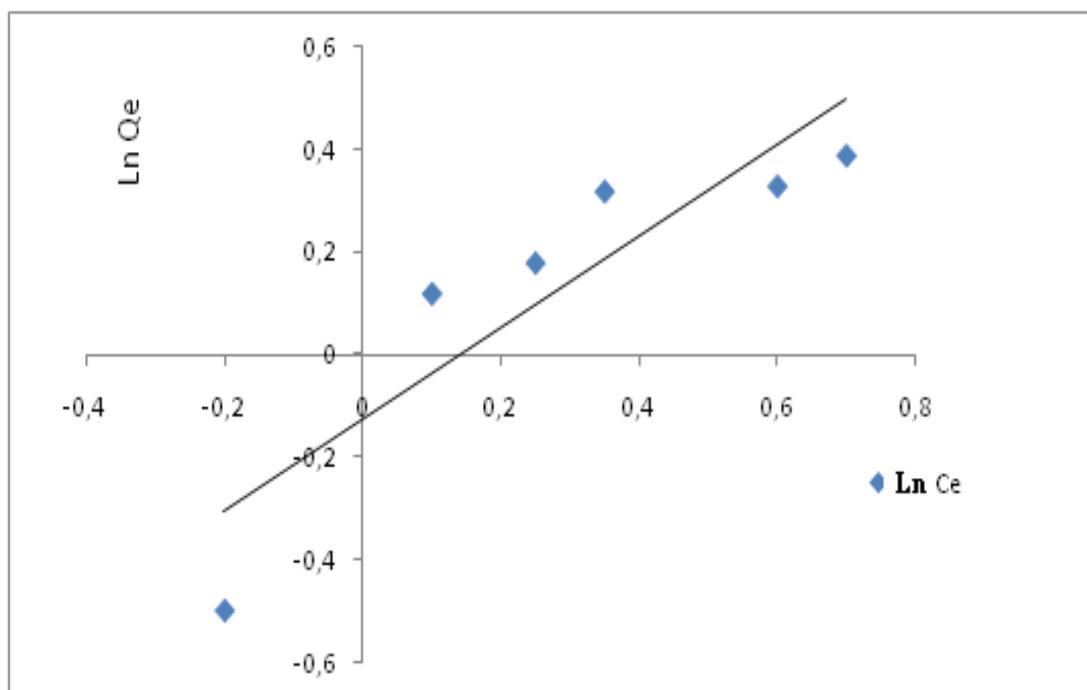


Figure IV.10: Isotherme d'adsorption du modèle Freundlich.

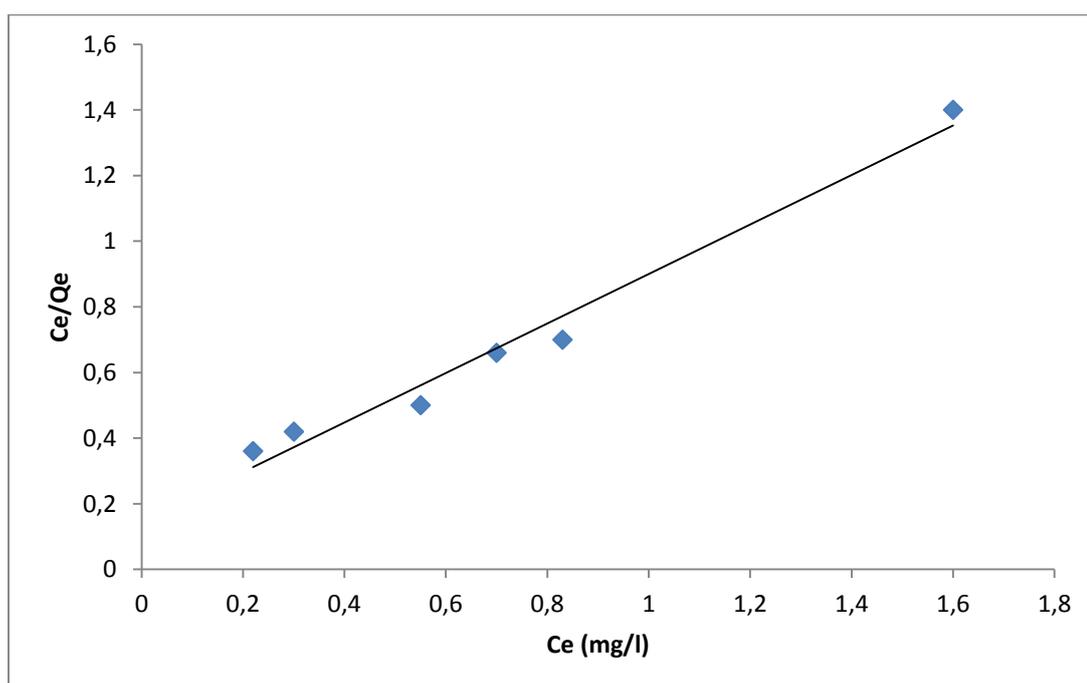


Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption du modèle Langmuir

La représentation linéaire des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du substrat par les catalyseurs utilisés, nous permet de déduire les valeurs relatives à son adsorption. Ces valeurs sont regroupées sur le tableau VI.2.

Tableau VI.2 : Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich.

| Adsorbant | Les constants de Langmuir | | | Les constantes de Freundlich | | |
|-----------|---------------------------|-------|-------|------------------------------|-------|-------|
| | $Q_m(\text{mg/g})$ | K_l | R^2 | n | K_f | R^2 |
| Mag-Cu | 54.8 | 0.25 | 0.94 | 1.09 | 1.56 | 0.919 |

D'après les résultats représentés sur les courbes de la Figures IV.10, IV.11 et le tableau VI.2, on a constaté que les résultats expérimentaux coïncident parfaitement avec la forme linéaire du modèle Langmuir avec un coefficient de corrélation 0.94.

A partir de ces résultats nous pouvons conclure que la rétention de la Métribuzine par le support étudié suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir (facteurs de corrélation plus proche de l'unité), Nous remarquons également que les paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption varient d'un support à l'autre.

Par ailleurs, la constante de Langmuir K_l traduit la capacité d'adsorption d'un polluant considéré par le solide. La valeur de k est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbée, autrement dit, plus la valeur de k est élevée plus la quantité retenue est importante.

Les résultats obtenus permettent de conclure que, les isothermes d'adsorption de la Métribuzine sont mieux décrites par le modèle de Langmuir.

Les valeurs de n sont > 1 dans notre cas indiquant d'isothermes de type S selon la classification de **Giles et al [9]**, ce type d'isotherme est obtenu lorsque le solide présente une plus grande affinité pour le solvant plutôt que pour le soluté à de faibles concentrations. Pendant ce temps, lorsque la concentration augmente dans la phase aqueuse, les couches des plusieurs molécules peuvent être formées sur la surface du support d'argile qui provoque l'adsorption, est quantitativement plus importante.

IV.5. Etude thermodynamique :

IV.5.1. Isotherme d'adsorption à différentes températures

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption ait été soigneusement étudiée, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. En effet, ces études ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée. Lorsque l'adsorption est endothermique, la quantité adsorbée diminue

quand la température augmente. On trouve l'intervalle de température allant de 30°C à 50°C dans un bain marie.

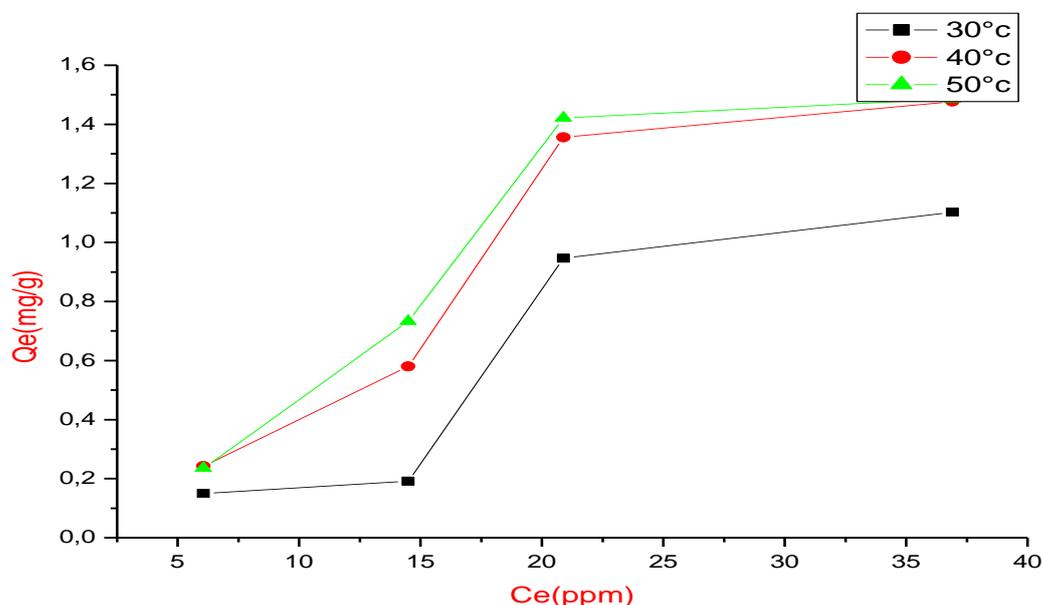


Figure IV.12 : Isotherme d'adsorption de la Métribuzine à différentes températures et concentrations sur la Mag-Cu.

D'après ces figures on remarque que l'isotherme d'adsorption de la Métribuzine sur les deux supports est de type S.

On remarque que l'effet de la température sur la capacité d'adsorption s'explique par le fait qu'une élévation de la température conduit à une augmentation considérable de la capacité d'adsorption et qui devient de plus en plus efficace à des températures supérieures à 20 °C. On peut dire que ce paramètre minimise ainsi les forces de répulsion qui sont trouvées à l'interface du milieu liquide-solide [10].

IV.5.2. L'étude thermodynamiques d'adsorption de la Métribuzine par la Maghnite intercalée :

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$).

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de **Gibbs-Helmholtz** :

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad \text{VI.6}$$

$$\Delta G_0 = \Delta RT \ln k_{ads} \quad \text{VI.7}$$

$$K_{ads} = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{VI.8}$$

Avec : ΔG : l'enthalpie libre (joule/mole)

ΔH : l'enthalpie (joule/mole)

ΔS : l'entropie (joule/mole.K)

T : température absolue (K)

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbant

R : constante des gaz parfaits (8.312 joule/mol. K)

Les chaleurs d'adsorption ΔH et les entropies ΔS des adsorbats sur les argiles sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de la température du milieu en degré

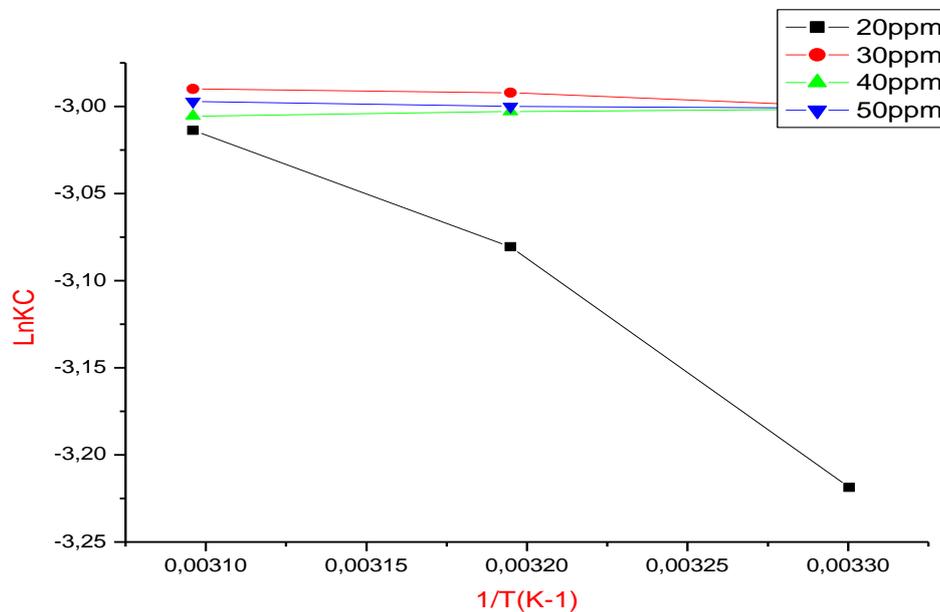


Figure IV.13 : les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour la Mag-Cu

Chapitre IV Adsorption de la Métribuzine par l'argile intercalée par Cu

Tableau IV.3 : Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption de la Métribuzine par la Mag-Cu.

| Ci (ppm) | Equation | R ² |
|----------|-----------------------|----------------|
| 20 | $y = -105x + 1.11$ | 0.967 |
| 30 | $y = -49,06x + 2,837$ | 0.915 |
| 40 | $y = -19,31x + 3,065$ | 0.959 |
| 50 | $y = -19,21x + 2,937$ | 0.906 |

D'après les figures nous avons obtenu des droites avec de bons coefficients de corrélations, ce qui nous permet de calculer ΔH et ΔS d'adsorption d'adsorbats sur l'adsorbant. Les résultats des paramètres thermodynamiques sont regroupés dans les tableaux IV.4.

Tableau IV.4: Paramètres thermodynamique de l'adsorption de la Métribuzine par la Mag-Cu.

| Ci (ppm) | ΔH° (kJ/mol) | ΔS° (j/mol.k) | ΔG°_{303} (kJ/mol) | ΔG°_{313} (kJ/mol) | ΔG°_{323} (kJ/mol) |
|----------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 20 | 0.8736 | 9,152 | -1,899 | -1,990 | -2,082 |
| 30 | 0.408 | 23,60384 | -6,743 | -6,979 | -7,215 |
| 40 | 0.160 | 25,5008 | -7,566 | -7,821 | -8,076 |
| 50 | 0.159 | 24,43584 | -7,244 | -7,488 | -7,732 |

D'après les tableaux IV.3 et IV.4, les valeurs faibles de ΔH (à 10 kJ/mol) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique. Ainsi la valeur positive de l'entropie montre que l'adsorption des adsorbats sur les argiles est accompagnée par un désordre du milieu.

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG données sur le tableau IV.4 montrent que le processus d'adsorption des adsorbats sur la Mag-Cu est un processus spontané [11].

IV.6. Conclusion :

Dans cette étude, l'élimination de la Métribuzine a été établie sur la bentonite de Maghnia intercalé par le cuivre. Le pH est un facteur significatif dans les processus d'adsorption, si bien qu'aux conditions expérimentales les valeurs optimales de pH, nécessaires à la fixation de la Métribuzine se situent à des valeurs comprises entre 2 et 3. Les résultats de la linéarisation des isothermes d'adsorption obtenus à l'aide des équations de Freundlich, de Langmuir pour l'adsorption de la Métribuzine ont permis d'obtenir de bon coefficient de corrélation. En effet, si nous les comparions, nous pouvons dire que l'isotherme de Langmuir traduit le mieux le modèle de l'adsorption.

Les valeurs acceptables de régression des différentes droites obtenues confirment l'adéquation de nos résultats expérimentaux avec une réaction du second ordre.

Ces travaux ont conclu que l'argile échangée par le cuivre peut être considérée comme adsorbant faible par rapport à la maghnite brute (Mag-brute) ainsi que la maghnite traitée par acide (Mag-H) pour l'élimination de la Métribuzine.

Références bibliographiques

- [1] N. D. Tumin, A. L. Chuah, Z. Zawwani, S. A. Rashid, J. Engineering Science and Technology, 3, 180-189. 2008.
- [2] L. Amirouche, A. Outiou, Etude du 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, 20. 2011.
- [3] B. Nabile. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, 2007.
- [4] V.K. Gupta, A.Mittal, V. Gajb. Adsorption and desorption studies of water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials. J. Colloid. Interf. Sci., 284, 89-98, 2005.
- [5] F. Bouazza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 9-11, 2012.
- [6] M. Boufatit, H. Ait- Amart. Removal of N, N-dimethylaniline from a dilute aqueous solution by Na⁺/K⁺ saturated montmorillonite, J. Desalination, 206, 300-310, 2007.
- [7] M. S. Onyango, Y. Kojima, O. Aoyi, E. C. Bernardo, Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite, J. Colloid. Interf. Sci, 279, 341–350, 2004.
- [8] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. J. Hazardous Materials, 147, 401–411, 2007.
- [9] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhawa, D. Smith, J. Chem. Soc, 1960.
- [10] B. Ara, J. Shah, M. Rasul Jan, C. Aslam, "Removal of metribuzin herbicide from aqueous solution using corn cop", J. Sci. Enviro, 2, 146-161, 2013.
- [11] R. Sha'ato, E. Buncel, D. C. Gamble, G. W. VanLon, Canadian Journal of Soil Science, 303, 2000.

Chapitre V :
Chapitre V :

Adsorption de la

Métribuzine par le charbon

actif
actif

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité du charbon actif commercial (CAP, CAG) pour épurer des solutions aqueuses contenant de la Métribuzine. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption. Après, nous avons appliqué différents modèles cinétiques tels que les équations de vitesse du pseudo-premier ordre, du pseudo-deuxième ordre, pour simuler les données de la cinétique d'adsorption de la Métribuzine. Les modèles de Langmuir, Freundlich ont été appliqués et comparés vis à vis de leurs capacités à reproduire les isothermes d'adsorption de la Métribuzine sur les matériaux utilisés. Les paramètres thermodynamiques ont également été évalués afin de prédire la nature du processus d'adsorption.

V.2. Caractéristiques des charbons actifs

➤ **Charbon actif en poudre (CAP)**

C'est un charbon commercialisé en poudre, ayant une surface spécifique égale à 658 m²/g et une granulométrie de 20 µm (mésoporeux). Il nous a été fourni par DARCO Aldrich.

➤ **Charbon actif en grains (CAG)**

Le CAG que nous avons utilisé est un produit de DARCO Aldrich caractérisé par un pH acide, une surface spécifique égale à 550 m²/g et une granulométrie comprise entre (0,3-0,5 mm).

V.3. Méthode d'analyse

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible. La première étape est la détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) qui appartient à l'intervalle de 200 à 400 nm, qui nous permet de résulter une mesure d'absorbance en UV à 293 nm.

La deuxième étape est la vérification de la loi de Beer-Lambert. Pour cela, nous avons tracé la courbe d'étalonnage de Métribuzine (figure V.1), afin de déterminer les domaines de concentration ou les quels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite).

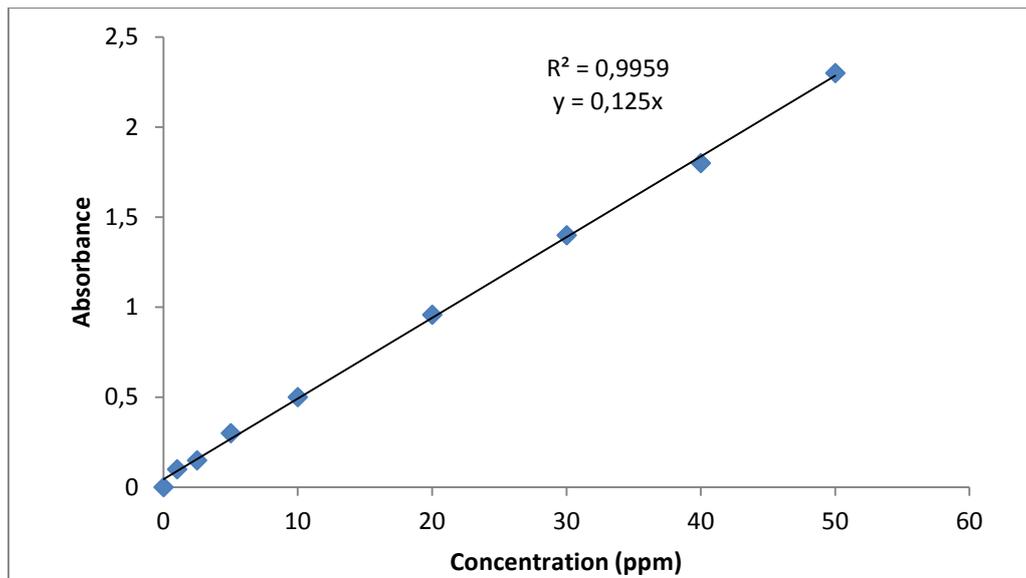


Figure V.1: Courbe d'étalonnage de la Métribuzine dans une solution aqueuse à 293 nm.

V.4. Méthodologie expérimentale

Différents paramètres réactionnels ont été variés. Nous avons commencé par l'étude de la cinétique d'adsorption en faisant agiter une solution synthétique de la Métribuzine à 20 mg/l avec une dose de 50 mg de CA pendant 3 heures. Les prélèvements au cours du temps, ainsi que le dosage de la teneur résiduelle du composé organique permettent de suivre la cinétique de sa rétention sur l'adsorbant utilisé, l'influence de la masse du CAP (10 à 100 mg). Nous avons également testé l'effet de la teneur initiale de la Métribuzine (1 à 50 mg/l). L'effet du pH de traitement a été étudié en tamponnant le milieu par utilisation des solutions HCl (0,1 N) et NaOH (0,1 N) durant l'essai. Le pH a été varié de 1 à 12. Par la suite, chaque mélange est filtré puis centrifuger, quelque millilitre de la solution surnageant est prélevé pour analyse par spectrophotométrie UV. La quantité de la Métribuzine adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiales et finales, elle est donnée par la relation suivante :

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{V.1}$$

Où : m : La masse du solide (g) ;

V : Volume d'une solution (ml) ;

C_0 : Concentration initial de la substance (mg/l) ;

C_e : La concentration de polluant en équilibre (résiduelle).

V.5. Etude l'élimination de la Métribuzine par les Charbons actifs

a). Effet du temps de contact :

Dans le but d'estimer le temps de contact pour atteindre l'équilibre nécessaire de système adsorbat/adsorbant. La cinétique d'adsorption a été réalisée pour une durée maximale de 3 heures. Dans des erlenmeyers contenant chacune 50 ml d'une solution de la Métribuzine à une concentration de 50mg/l dans une série de fiole de 250 ml agités et régulés à $20\pm 1^\circ\text{C}$. Ces solutions sont mises en contact, au temps $t=0$, avec une masse de 50 mg de charbon actif en deux forme et le surnageant après filtration et la centrifugation est immédiatement dosé par spectrophotométrie UV/visible à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}}=293$ nm qui nous donne l'absorbance de l'échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer-Lambert, et ainsi déterminer la quantité Q_e de notre polluant fixée par un gramme d'adsorbant à des temps variés.

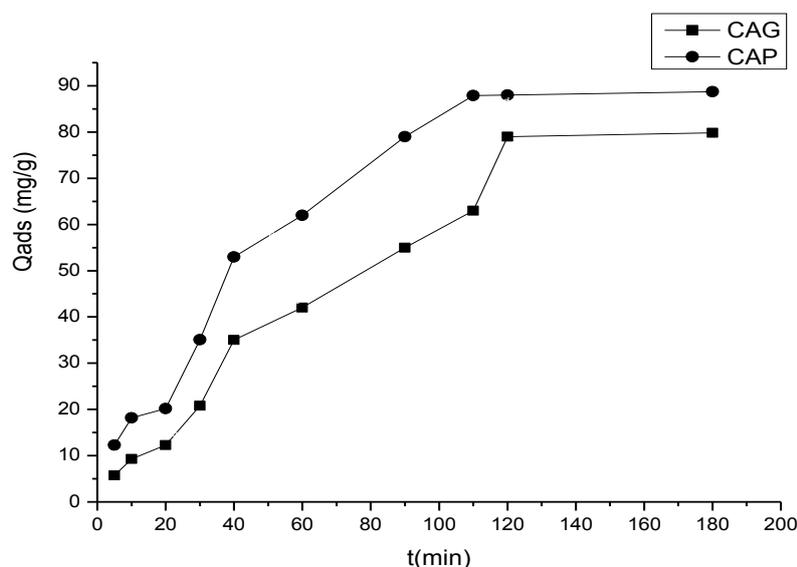


Figure V.2 : Cinétique d'adsorption de la Métribuzine sur le charbon actif en poudre et grain à ($C_0=50$ ppm, $T=20^\circ\text{C}$, $V=50\text{ml}$, $m=50\text{mg}$ et pH naturel).

Les résultats obtenus montrent que pour toutes les expériences, la capacité d'adsorption évolue rapidement dans un premier temps, puis les courbes atteignent un plateau correspondant à l'état d'équilibre.

La première étape correspond à l'adsorption de la Métribuzine sur les sites les plus accessibles, probablement localisé sur les surfaces externes des particules [1]. Ensuite, au cours de deuxième étape, l'adsorption de la Métribuzine se poursuit mais plus lentement. Cette

limitation de la vitesse d'adsorption pendant de la deuxième étape est souvent attribuée à la diffusion moléculaire de l'adsorbat vers des sites moins accessibles tels que les micropores du charbon actif [2].

A l'issue de ces deux étapes, les quantités retenues de la Métribuzine cessent d'évoluer et la présence d'un palier sur la cinétique indique que l'équilibre atteint peu rapide pour CAP que pour le CAG est obtenue après 110 et 120 min respectivement.

Dans ces conditions opératoires, on constate que le charbon actif présente le plus important taux d'élimination de la Métribuzine (86.53%) en comparaison avec les autres matériaux étudiés précédemment, argile de maghnia (Mag- brute, Mag-H, Mag-Cu). Il est à noter que ces variations sont dues au mode de conditionnement des matériaux cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption. Cet important taux de fixation est probablement dû aux propriétés texturales du charbon actif (CA). En effet, la grande surface externe que présente ce dernier permet l'accès aux micropores, siège de l'adsorption [3].

Ceci rejoint l'étude de **Yaacoubi et Ayele** [4] qui indique que le charbon actif à une grande affinité pour la Métribuzine en raison de la faible taille de sa molécule et des interactions favorables entre ces solutés et le charbon actif en poudre. En plus les travaux comme de **Le Cloirec** [5] montre que les composés aromatiques s'adsorbent bien sur charbon actif.

b). Effet du pH de solution

Le pH initial des solutions polluées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [6], il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer ; la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [7].

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption de la Métribuzine par les CAP et CAG, en utilisant 50 ml de chaque solution de concentration 100 mg/l pour des pH différents, à une température ambiante et un temps de contact bien déterminer, la quantité de charbon actif utilisée est 50 mg. Les résultats sont représentés sur la figure V.3. Le pH de la solution est ajusté, si besoin en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique.

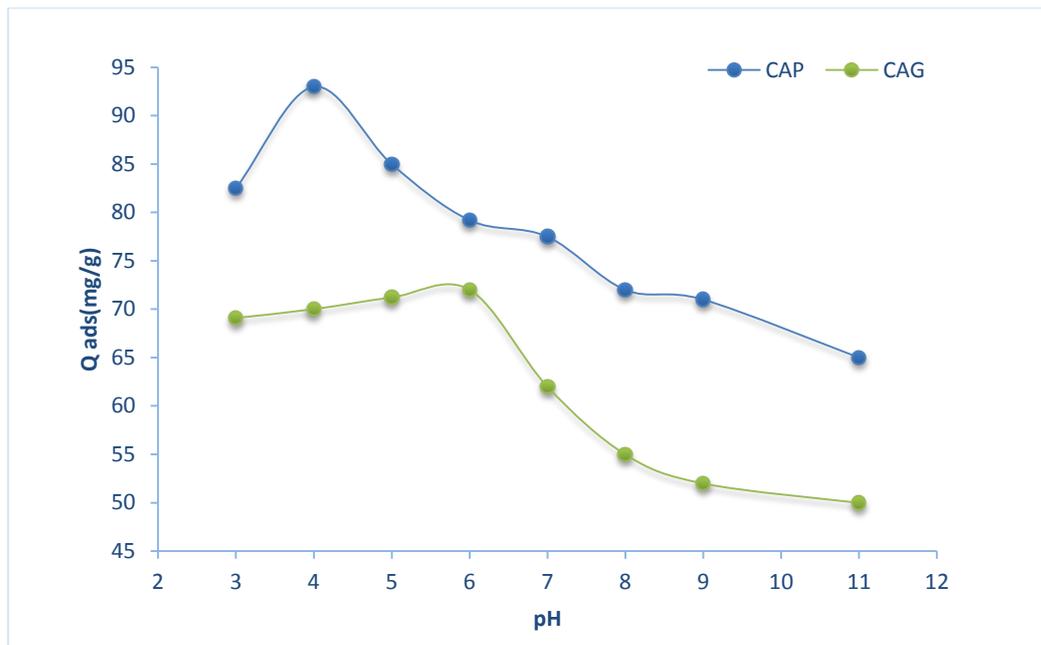


Figure V.3: Effet du pH sur l'adsorption de la Métribuzine par les CAP et CAG.
($m=50$ mg, $V=50$ ml, $C=100$ mg/l).

A partir de la figure V.3, on observe une légère augmentation de la quantité adsorbée de la Métribuzine lorsque le pH de la solution augmente pour les deux charbons actifs CAP et CAG. La petite évolution de la quantité adsorbée dans le domaine des pH étudiés s'explique par le fait que lorsque le pH est acide la surface de charbon actif est chargée négativement et la molécule du polluant cationique en solution sont chargées positivement [8]. L'adsorption peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes des charbons actifs et notre polluant. Ces interactions augmentent lorsque le pH augmente car la surface de charbon devient plus en plus négative lorsque la solution devient de plus en plus basique.

Les deux figures montrent l'influence du pH sur l'adsorption de la Métribuzine sur le charbon actif. Il apparaît que l'élimination par adsorption est influencée par la valeur du pH qui modifie la charge ionique de la surface de l'adsorbant, ainsi que le degré d'ionisation de l'adsorbat. De plus, la solubilité de la Métribuzine est influencée par le pH.

L'influence du pH est liée à la libération de protons H^+ par le matériau et le milieu, créant ainsi de nouveaux sites d'échanges et la formation de nouvelles espèces chimiques en solution.

L'élimination de la métribuzine par le charbon actif en poudre augmente au fur et à mesure que le pH augmente jusqu'à $pH = 4$, pour lequel la quantité adsorbée est maximale 93 mg/g. Par contre, à $pH = 6$, le charbon actif en grains donne une quantité adsorbée de 72 mg/g.

En revanche, à des pH faibles, les charges des sites d'adsorption deviennent positives. Ceci favorise la formation des complexes avec les cations des molécules de la Métribuzine. Dans le même contexte, **Ho et McKay [9]** ont indiqué que les groupes carboxyliques COOH peuvent participer dans une réaction de type échange d'ion, En effet, deux groupes adjacents peuvent lier des cations avec libération de H⁺, comme le montre la réaction suivante :



Suite aux variations obtenues, le pH est un facteur important dans toute l'étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbants et d'adsorbats ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Les résultats présentés dans la figure V.3 montrent que l'adsorption de la Métribuzine sur CAP et CAG n'est pas influencée par la variation du pH. Les travaux de **Gendrault [10]** ont abouti aux mêmes résultats. Ces chercheurs ont expliqué ce phénomène par le fait que la charge électrique négative (environ à pH =3) de la surface des particules de CAP augmente avec les pH basiques. Les molécules non ionisées comme la Métribuzine ne verront pas leur adsorption modifiée. La protonation de la Métribuzine à lieu à des pH très acides (pka=1,0 pour l'acide conjugué de la Métribuzine).

c). Effet de la concentration initiale de la Métribuzine

L'étude de la cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale qui présentée sur la figure V.4, montre que la quantité adsorbée de Métribuzine est meilleure pour la forte concentration (120 mg/l). Nous observons que l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation dans l'adsorption du polluant, Ceci a été observé par des autres recherches [11].

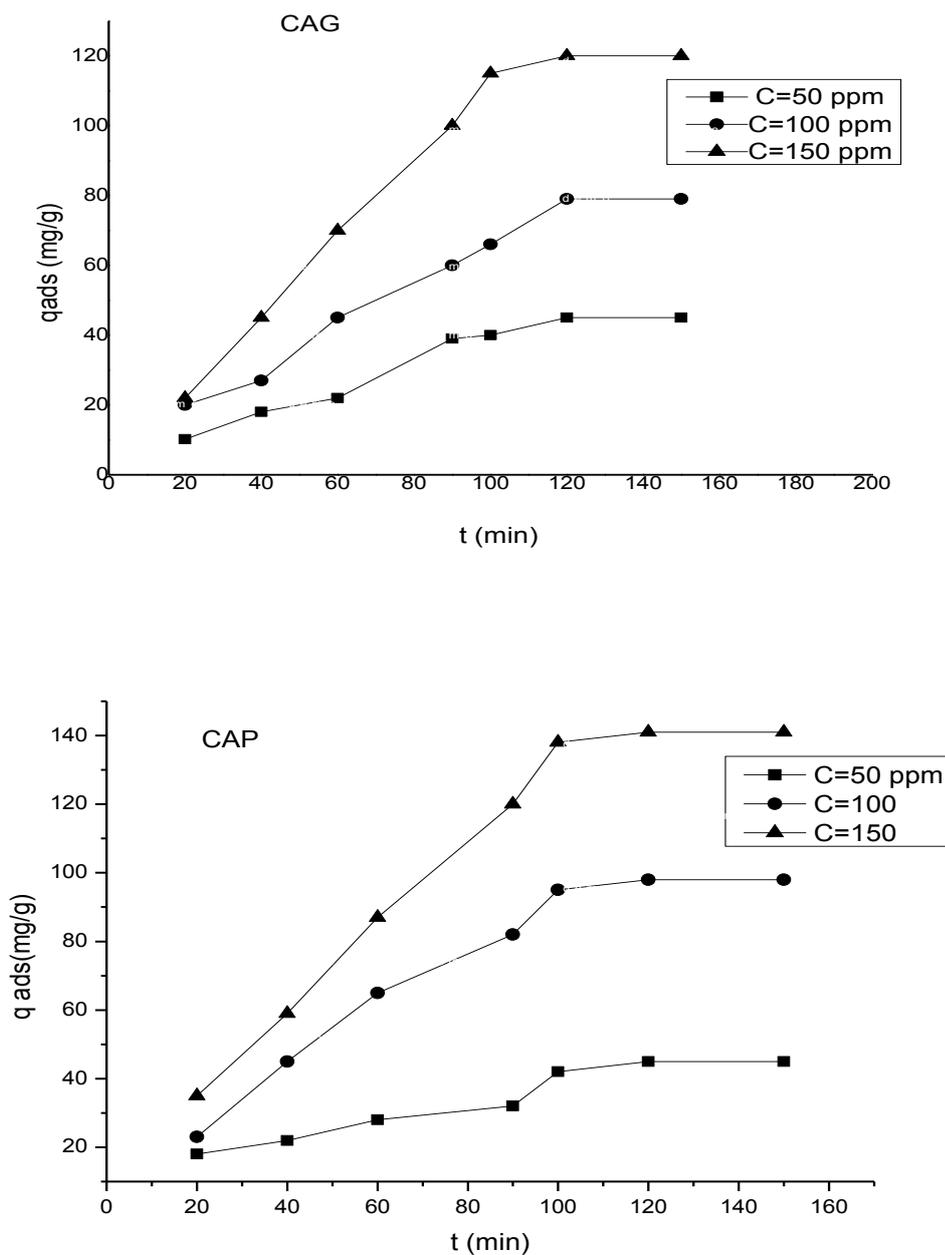


Figure V.4 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de la Métribuzine par les charbons actifs ($m= 50$ mg, $V= 50$ ml, $T= 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=4-6$).

Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 120 min pour les concentrations faibles et de 110 min pour la concentration initiale de 150 mg/l, pour les deux charbons actifs, ceci indique que la vitesse d'adsorption est rapide. Les quantités maximums adsorbées à l'équilibre pour la Métribuzine sont 49,3 mg/g, 97,99 mg/g et 45,7 mg/g pour CAP et 43 mg/g, 80,3 mg/g et 120 mg/g pour CAG respectivement pour les concentrations de 50 mg/l, 100 mg/l et 150 mg/l respectivement.

L'adsorption pendant les premières minutes de la réaction interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps [12]. Pour les temps de contact élevés la molécule a besoin de temps pour se diffuser à l'intérieur du pore de l'adsorbant [13]. Pour le reste de la quantité non absorbée est interprété par la saturation de la surface de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupés).

d). Effet de la masse d'adsorbants

L'effet de la masse des Charbons actifs CAP et CAG sur l'adsorption de la Métribuzine est représenté sur la figure V.5, on fait varier la masse des CA de 10 mg à 100 mg, la concentration de notre polluant est fixé à 50 mg/l à un pH acide pour tous les solutions contaminées à température ambiante au temps de contact de 110 min pour CAP et 120 min pour CAG.

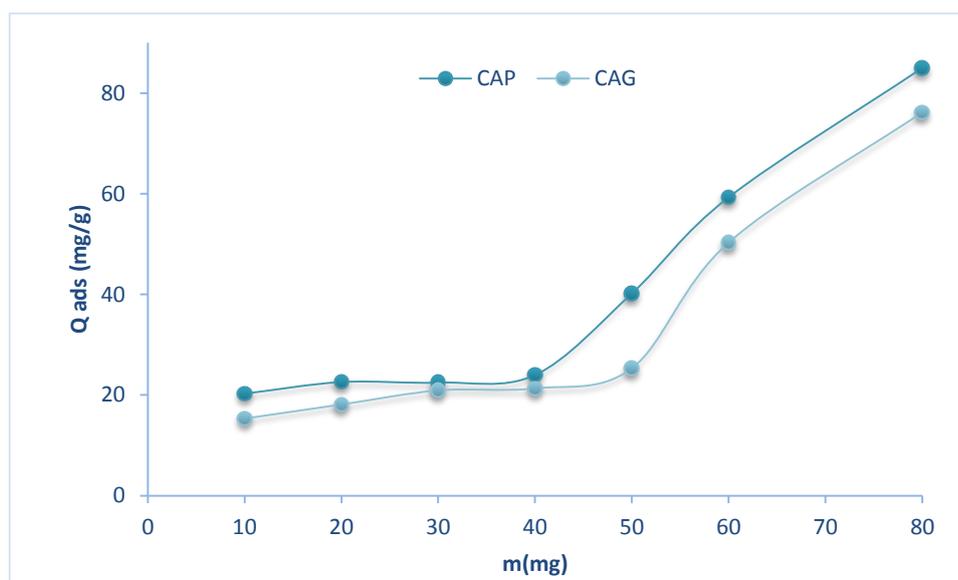


Figure V.5: Effet de la masse des CAP et CAG sur l'adsorption de la Métribuzine.
(pH= 4-6, C=100 mg/l, V=50ml, t=110 CAP, 120 min CAG).

La Figure V.5 représente la quantité de la Métribuzine adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant. Cette figure montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination du polluant augmente lorsque la masse d'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption [14], Par conséquent l'augmentation de la quantité de Métribuzine adsorbé.

Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) diminue pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption [15].

e). Effet de la température sur l'équilibre d'adsorption

L'adsorption est affectée par la chaleur, autrement dit que la quantité de l'adsorbat décroît avec l'augmentation de la température [16].

Afin d'étudier l'évolution de la température sur l'équilibre d'adsorption de la Métribuzine des expériences ont été réalisées dans le domaine allant de 20 à 60 °C.

Dans notre cas nous avons étudié la variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact, à des températures plus de 20°C.

Les résultats expérimentaux obtenus illustrés dans la figure V.6, prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus.

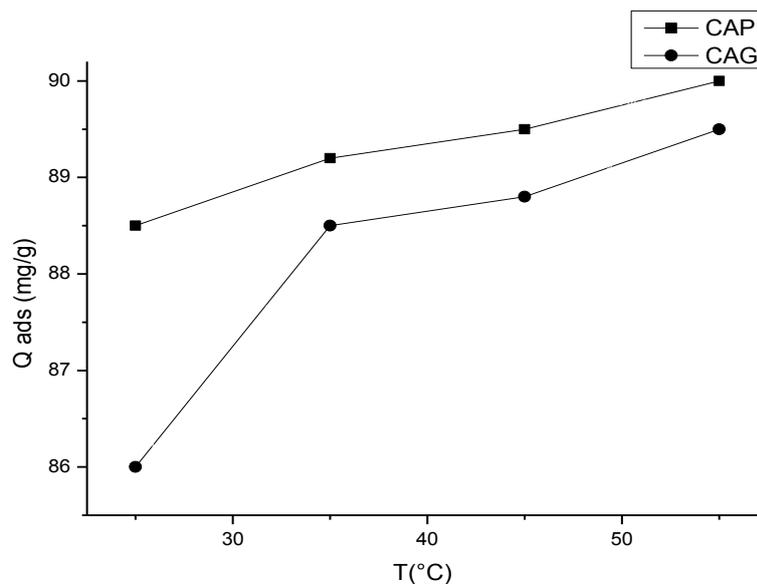


Figure V.6 : Effet de la température sur l'adsorption de la Métribuzine par CAP et CAG.

(pH= 4-6, C= 90 mg/l, m= 50 mg , t=110 CAP, 120 min CAG, v=50 ml).

L'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de la diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des particules d'adsorbant, à cause de la diminution de la viscosité de la solution [17].

La figure V.6 traduit l'effet de la température sur les quantités adsorbées de la Métribuzine. Permet de nous indiquer que la température n'a pratiquement pas d'effet sur l'adsorption du polluant, Alors que l'augmentation de la température favorise une petite

augmentation de la quantité adsorbée de la Métribuzine, celle-ci montre que l'augmentation de la température n'influe pas beaucoup sur l'adsorption de la Métribuzine sur les deux charbons. Néanmoins, le processus est endothermique. L'augmentation de la température permet d'augmenter la mobilité de la molécule de la Métribuzine [18].

V.6. Etude cinétique d'adsorption

La réalisation d'une cinétique de l'adsorption a été indispensable pour déterminer le temps d'équilibre d'adsorption de la Métribuzine sur les différents matériaux utilisés CAP-CAG. La réalisation de l'étude cinétique permettra également de calculer l'ordre global de la cinétique d'adsorption et de mettre en évidence le mécanisme qui intervient lors du transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [19].

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces charbons actifs (poudre et grain) dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté deux modèles de cinétique qui sont modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO).

A. Le modèle pseudo premier ordre (PPO)

L'expression est donnée par Lagergren [20] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{V.2}$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{V.3}$$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [21].

B. Le modèle pseudo-second-ordre (PSO)

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [22] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{V.4}$$

K_1 et k_2 : constantes de vitesse de réaction de premier et second ordre d'adsorption de la Métribuzine sur les deux CA en min^{-1} .

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second applicable à un intervalle de temps plus large [21].

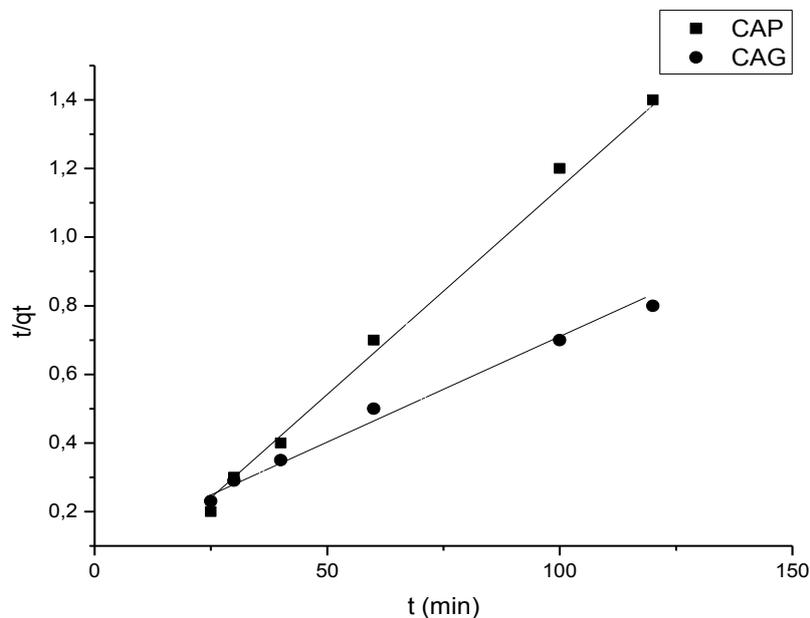


Figure V.7: Représentations graphique du t/q_t de la Métribuzine en fonction du temps pour CA, le modèle de PSO-PPO.

Les résultats obtenus sur les modèles de PPO et PSO de la cinétique d'adsorption de la Métribuzine sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau V.1 : Résultats des modèles de PPO et PSO de la cinétique de l'adsorption de la Métribuzine.

| Adsorbant | Modèle pseudo-premier- ordre | | | | Modèle pseudo-second- ordre | | |
|------------|------------------------------|--------|----------------------|----------------|-----------------------------|----------------------|----------------|
| | Exp | Qe | K ₁ | R ² | q _e | K ₂ | R ² |
| | (mg/g) | (mg/g) | (min ⁻¹) | | (mg/g) | (min ⁻¹) | |
| CAP | 103.6 | 103.33 | 0.674 | 0.99 | 104.2.2 | 0.039 | 0.99 |
| CAG | 92.15 | 91.22 | 0.349 | 0.98 | 93.91 | 0.009 | 0.99 |

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [23].

A partir des résultats du tableau V.1, nous remarquons que le modèle qui présente le facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second-ordre avec un facteur $R^2=0.99$ on peut en déduire donc que le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption de notre polluant sur les charbons actifs (CAP et CAG). L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de la vitesse de pseudo-second-ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption du polluant [24]. Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont plus proches à des quantités adsorbées expérimentalement. Les vitesses d'adsorption (k_2) diminuent lorsque la concentration de polluant augmente ceci revient à l'augmentation de la compétition sur les sites d'adsorption par contre la compétition diminue sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles concentrations [25].

V.7. Isothermes d'adsorption de la Métribuzine par les charbons actifs

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [26]. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption [27]. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale de la Métribuzine sur la quantité adsorbée (mg/g) par le CAP, CAG, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales allant de (10-100 mg/l). Les isothermes d'adsorption mesurées à température ambiante de 20°C sont représentées sur la Figure V.8. Les isothermes d'adsorption de CAP et CAG montrent une forme L selon la classification de Giles, indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbant.

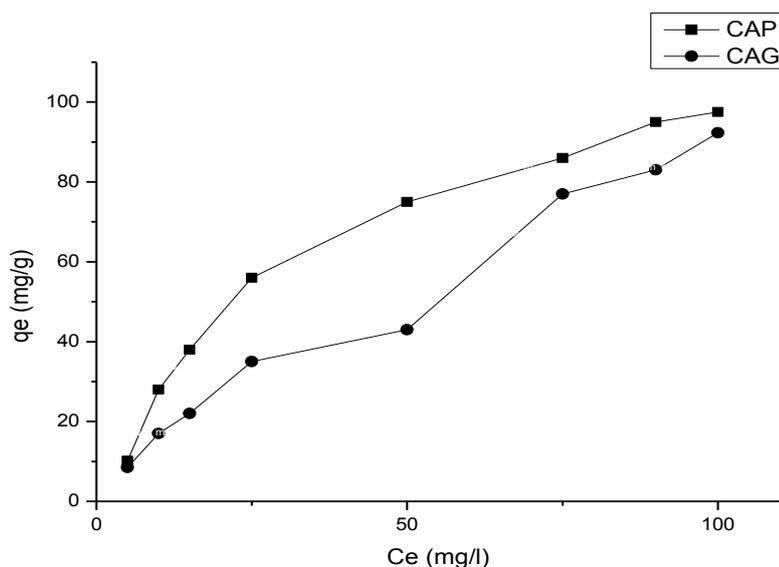


Figure V.8 : Représentation graphique des isothermes de l'adsorption de la Métribuzine sur les CAP et CAG (pH=4-6, m=50 mg/l, V= 50ml, C=50 mg/l).

En se référant toujours à la figure V.8, on remarque que l'affinité de charbons actifs vis-à-vis de notre polluant est très importante dès les premières concentrations.

V.7.1. Modélisation des isothermes d'adsorption de la Métribuzine

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption et sur les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbant. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, Il existe d'autres modèles qui seront applicables ou pas, suivant que le coefficient de corrélation R^2 sera élevé ou pas.

Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir de ce coefficient R^2 ($0 < R^2 < 1$) valeur de la quantité maximum obtenue à partir des différents modèles et celle obtenue expérimentalement.

A-Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Ce modèle est décrit par l'expression suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{V.5}$$

Ou :

q_e : la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g);

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l ou mmol/l).

Les paramètres q_m (mg/g) et K_L (l.mg⁻¹ ou l. mmol⁻¹) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \quad \text{V.6}$$

La représentation graphique de l'équation (V.6) de C_e/q_e en fonction de C_e permettent de déterminer q_m et K_L .

B- Modèle de Freundlich :

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption des polluants sur des surfaces hétérogènes :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n_f} \quad \text{V.7}$$

Ou :

q_e , C_e : ont les mêmes définitions que ci-dessus.

K_f : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

n : l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

Si $n = 1$ adsorption linéaire, si $n < 1$ l'adsorption chimique et si $n > 1$ l'adsorption physique est favorable [25].

La Linéarisation et la représentation graphique de l'équation (V.7) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K_f et n_f .

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \tag{V.8}$$

Interprétation des modèles présentés dans les figures 9 et 10 et les résultats des paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau V.2.

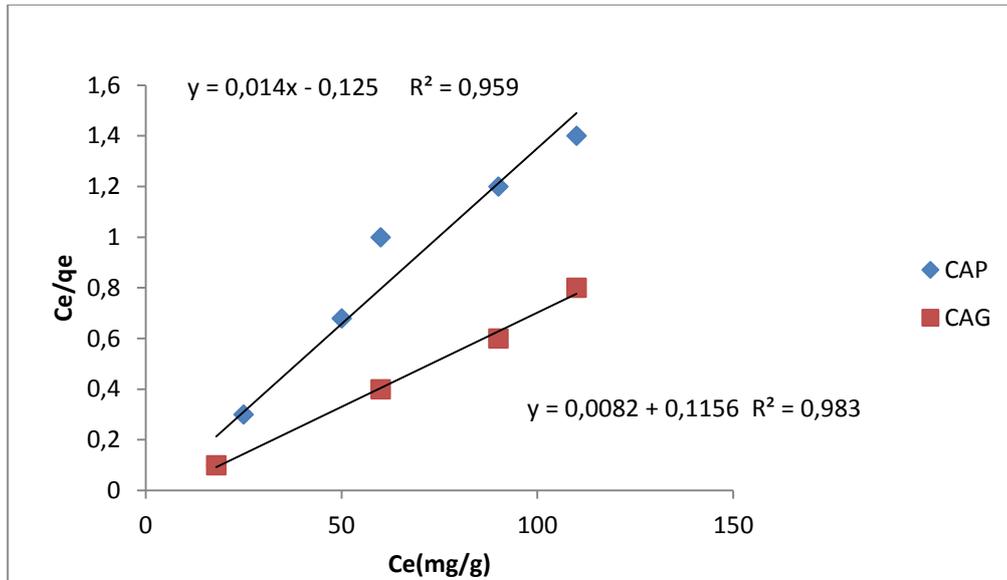


Figure V.9 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de la Métribuzine sur CAP et CAG.

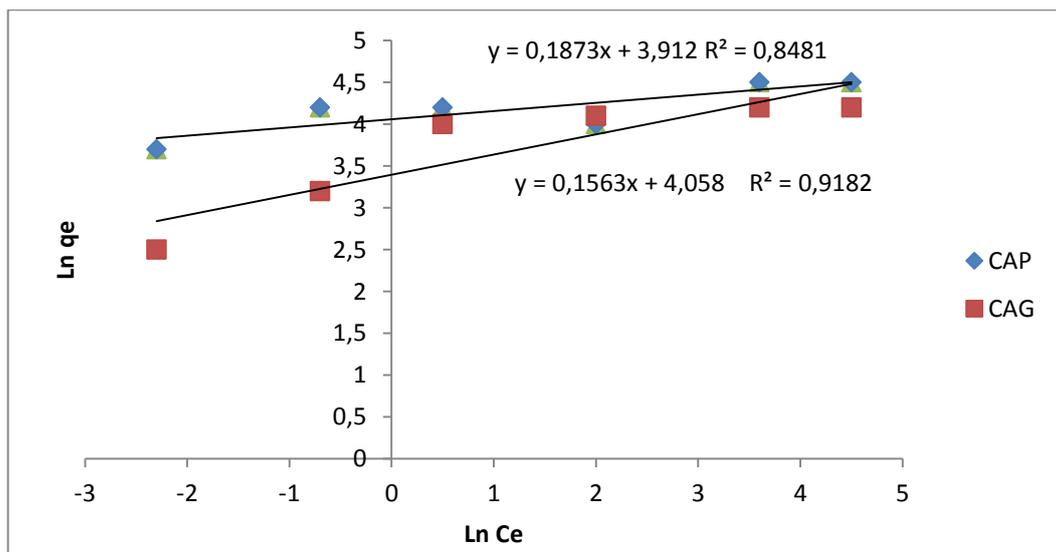


Figure V.10 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme de la Métribuzine sur CAP et CAG.

Tableau V.2 : Représentation des paramètres des modèles Langmuir et Freundlich.

| Adsorbants | Constantes de Langmuir | | | Constantes de Freundlich | | |
|------------|------------------------|--------------------|-------|--------------------------|-------|-------|
| | $q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{l/mg})$ | R^2 | n | K_f | R^2 |
| CAP | 115 | 0.14 | 0.96 | 6.5 | 55.0 | 0.91 |
| CAG | 92.93 | 0.2 | 0.98 | 3.6 | 53.3 | 0.86 |

D'après les résultats donnés dans le tableau V.2, on peut constater que sous leur forme linéaire la meilleure description du phénomène est obtenu avec Langmuir dans le cas du Charbon actif, ce modèle prévu une adsorption en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, pour ce modèle, les sites sont énergétiquement équivalents. La capacité maximale d'adsorption selon ce modèle pour le Charbon actif en poudre est égale à 115 mg/g et un $R^2 = 0,96$. Tandis que pour le charbon actif en grain, la valeur de facteur de corrélation ($R^2 = 0,983$) est proche de l'unité et capacité d'adsorption égale à 92.93 mg/g, indiquant une bonne représentation des résultats expérimentaux par ces modèles.

Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes et une adsorption monomoléculaire de la Métribuzine sur nos CA, même résultat observé dans l'adsorption de la Métribuzine sur un Charbon actif mésoporeu [24].

Les valeurs de n du modèle de Freundlich sont supérieures à 1 qui montrent que l'adsorption est favorable et physique [25].

Selon les valeurs de k varient d'un adsorbant à l'autre. Un autre classement de l'affinité substrat/adsorbant, basé cette fois sur les critères de **Jamet et coll** [28], permet mettre notre adsorbant dans la catégorie de $K > 4$: il s'agit des charbons actifs, traduisant clairement une affinité élevée de Métribuzine.

V.8. Etude thermodynamique

Pour calculer les paramètres thermodynamiques, l'énergie libre ΔG° , enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° on utilise les équations suivantes [29] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{V.9}$$

$$\log \left(\frac{qe}{Ce} \right) = \frac{\Delta S^\circ}{2.303 R} + \frac{-\Delta H^\circ}{2.303 R T} \quad \text{V.10}$$

Où :

ΔH° : l'enthalpie (kJ/mol).

ΔS° : l'entropie en (J/mol. K).

T: la température en kelvin.

R : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/molK).

q_e : la quantité adsorbée (mg/g).

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l).

A partir de l'équation V.10, On trace le courbe $\log (q_e/C_e)$ en fonction de $1/T$, représenter dans la figure V.11.

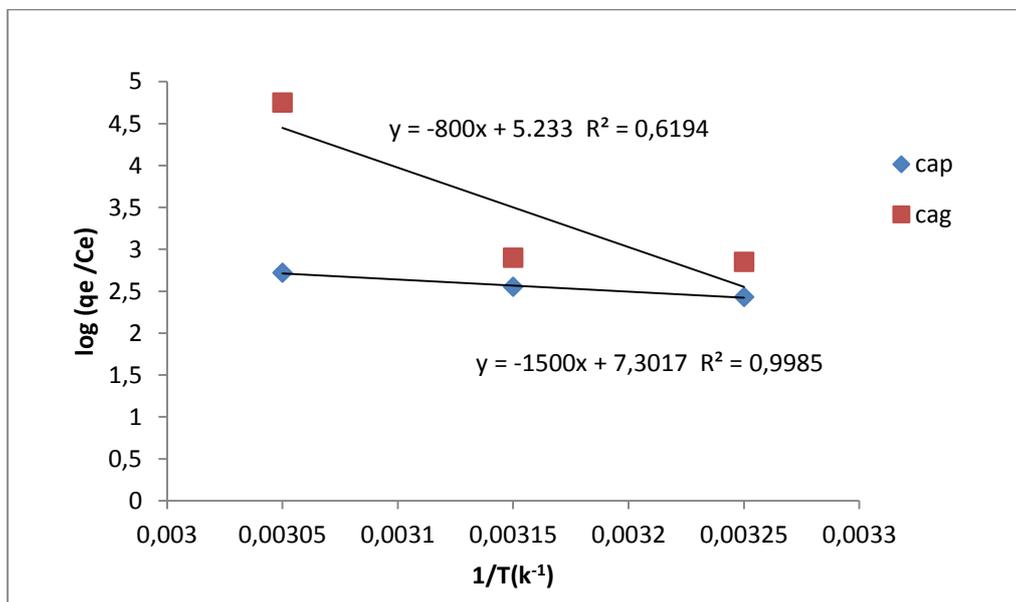


Figure V.11: Représentation de la thermodynamique pour l'adsorption de Métribuzine sur le CAP et CAG.

D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative dans les deux cas. Ceci indique que l'adsorption de la Métribuzine sur les CAP et CAG est spontanée [24]. Quel que soit la température, le processus d'adsorption de la Métribuzine sur les CAP et CAG est physisorbé puisque les valeurs de ΔG° sont inférieures à 20 KJ/mol [30].

L'enthalpie libre est positive, ce qui implique que le processus de l'adsorption est endothermique ainsi qu'une température plus élevée facilite l'adsorption, ΔS° est positive, cela veut dire que les molécules de la Métribuzine restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution au cours du processus d'adsorption [25].

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption de la Métribuzine sur les CAP et CAG.

| CAP | Paramètres thermodynamiques | | |
|-----------|-----------------------------|---------------------------|------------------------------|
| | ΔH° (kJ/mol) | ΔG° (kJ/mol) | ΔS° (J/ k mole) |
| T=308 ° k | 30.19 | -0.44 | 144.04 |
| T=318° k | | -0.45 | |
| T=328 ° k | | -0.47 | |
| CAG | Paramètres thermodynamiques | | |
| | ΔH° (kJ/mol) | ΔG° (kJ/mol) | ΔS° (J/ k mole) |
| T=308 ° k | 16.24 | -0.31 | 102.66 |
| T=318 ° k | | -0.32 | |
| T=328 ° k | | -0.33 | |
| T=323 ° k | | -3.021 | |

D'après le tableau V.3, les valeurs positives de ΔH° obtenue pour l'adsorption de la Métribuzine par le charbon actif montre que le processus est endothermique. Plusieurs résultats de l'adsorption de la Métribuzine par le charbon actif [31] ont montré que les valeurs de l'enthalpie calculées sont positives et que le processus est bien de nature endothermique.

Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption de la Métribuzine sur différentes charbon actif grain et poudre est accompagnée par un désordre du milieu. Ce résultat montre que les molécules de la Métribuzine adsorbées sur la surface du charbon actif sont organisées de façon beaucoup plus aléatoire que par rapport à la situation dans la phase aqueuse.

V.9. Conclusion

Les tests d'adsorption ont servi à établir l'affinité des charbons actifs vis-à-vis du polluant pour optimiser son élimination. Les influences du pH, de la concentration initiale, de la dose d'adsorbant et de la température ont été étudiées.

Il a été observé dans les expériences que les échantillons adsorbés avec CAP et CAG présentaient plus d'affinité et une capacité d'adsorption plus élevée, Il est à noter que ces variations sont dues à la structure de la Métribuzine. Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

On observe une légère augmentation de la quantité adsorbée de la Métribuzine lorsque le pH de la solution augmente pour les deux matériaux étudiés.

L'étude de la cinétique en fonction de la concentration a montré que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration des solutions des polluants. Le pourcentage d'élimination de la Métribuzine augmente lorsque la masse d'adsorbant augmente. Le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption sur les charbons actifs CAP et CAG avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.998$.

Les valeurs de ΔG_0 sont négatives, ceci montre une réaction d'adsorption spontanée avec des valeurs positives de ΔH_0 qui indiquent un processus endothermique, ΔS_0 est positive, cela veut dire que les molécules de la Métribuzine restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution.

Les isothermes d'adsorption sont simulées très correctement par le modèle linéaire de Langmuir, à en juger par la valeur du coefficient de corrélation ($R^2 > 0.957$). Affirment une adsorption monocouche et homogène, les valeurs de n de modèle de Freundlich sont supérieures de un (1) montrent que l'adsorption est favorable et physique.

Références bibliographiques

- [1] N. Singh, Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions. *J. Hazardous Materials*, 168, 233-237, 2009.
- [2] F. Bouchemal, S. Achour, Elimination de la tyrosine par adsorption sur différents matériaux et effet de la minéralisation des eau, Thèse de doctorat, Université de Biskra, 2013.
- [3] T. F. de Oliveira, O. Chedeville, H. Fauduet, B. Cagnon, *Desalination*, 2011.
- [4] B. Yaacoubi, A. Bacoui, C. Dahdi, J. Bennouna, M. Ayele, Activated Carbon Production from Moroccan Olive Wastes- Influence of Some Factors *J. Environ. Tech*, 19, 1203-1212, 2010.
- [5] P. Le Cloirec, Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réactions biotiques et abiotiques, Thèse de docteur Es Sciences Physiques, ENSCR, Université de Rennes, France, 1985.
- [6] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev, Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *J. Colloid and Inter. Sci*, 409, 112-122, 2012.
- [7] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A. Karim, A. Idris. cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *J. Desalin. Water*, 280, 1- 13, 2011.
- [8] L. Yu, M. Yong. The adsorption mechanism of anionic and cationic by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon, *J. Environ. Chem. Eng*, 220-229, 2004.
- [9] Y. S. Ho, G. McKay, *J. Adsorption. Science and Technology*, 32, 769, 2002.
- [10] S. Gendrault, Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour décontamination des eaux polluées en atrazine, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2004.
- [11] M. Auta, B.H. Hameed, Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 237, 352-36, 2014.
- [12] A.R. Dincer, Y. Guner, N. Karakaya, Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, *Colloid and interface science* 293, 303-311, 2006.
- [13] S. Sahnoun, Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles, Thèse de Magister, Université Sétif, 2011.

-
- [14] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162, 939- 994, 2010.
- [15] A.K. Patil, V.S, *Int.J. Chem. Tech. Res.*, 2, 842-850, 2010.
- [16] D. Zadaka, S. Nir, A. Radian, Y. G. Mishael, Atrazine removal from water by polycation–clay composites: Effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon, *water Res.*,43, 677-683. 2009.
- [17] M. Dogan, M. Alkan, O. Demirabas, Y. Ozedemie, C. Ozemetin, Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 124, 89- 101, 2006.
- [18] R. Kumar, M.A. Barakat. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel, *Chem. Eng. J.*, 226, 377 -383, 2013.
- [19] J. M. Sieliechi, P. S. Thue, Removal of par aquat from drinking water by activated carbon prepared from waste wood, *J. Desalination and Water Treatment*, 55, 986-998, 2014.
- [20] S. Langergren, *Zurtheorie der sogenannten adsorption gelosterstoffe.* *Kunligasuenska, vetenskapsa kademiens Hanalinger*, 24, 1 -39, 1898.
- [21] O. Joseph, *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués.* Ecole Doctorale Chimie de Lyon, 2009.
- [22] Y. S. Ho, G. Mckay, Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng J.*, 70, 115-154, 1998.
- [23] Y. S. HO. Removal of copper ions from aqueous solution bay tree fem, *J. Water Res.*, 37, 2323-2330, 2003.
- [24] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by – product, *Chem. Eng. J.*, 212, 310-317, 2012.
- [25] S. Dawood, T.K. Sen, Removal of anionic dye congored from aqueus solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research* 46, 1933-1946,2012.
- [26] L. Peng, Y. Zhao, Z. Bing, L. Jindun, Y. Yong, L. Junfang, Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, *J. Watre Reserch*, 44, 1489-1491, 2010.
- [27] F. Bouchemal, S. Achour, « Essai d'adsorption de la Tyrosine sur le chabon actif en grains et en poudre », *Larhyss Journal*, 6, 81-89, 2007.
- [28] P. Jamet, R. Bonnert, A second order finite element method for the one-dimensional Stefan problem, *IntJ. Numerical Methods in Engineering*, V (8), 1974.
-

- [29] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 122-130, 2009.
- [30] Z. Y. Zhang, I. M. O'Hara, G.A. Kent, W. O. S. Doherty. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Int. Crops Prod.* 42, 41-49.17, 2013.
- [30] M.A. Ahmad, N. K. Rahman. Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol, Brilliant, Orange dye adsorption on coffee husk- based activated carbon. *Chem. Eng. J.* 170.2009.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de notre travail, nous avons procédé à une étude comparative de l'élimination de la Métribuzine par cinq adsorbants (la Maghnite à l'état brute (Mag-brute) et traitée par l'acide (Mag-H), intercalé par le cuivre (Mag-Cu) et le charbon actif commercial (CAP et CAG).

L'effet des paramètres réactionnels influant l'adsorption a été étudié, l'objectif de ce travail était la caractérisation physico-chimique d'une argile de Maghnia et de leur valorisation dans l'élimination de Métribuzine à partir des solutions aqueuses. Il nous a permis de tirer des conclusions sur les propriétés physico-chimiques des adsorbants testés et sur la nature des interactions qui s'établissent entre un polluant à la surface de ces matériaux, en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux trois échantillons argileux notés argile brute, argile traitée et cuivreuse ont été échantillonnées dans la région Nord-Ouest Algérie situé au Maghnia à savoir le Maghnite.

La détermination de la composition minéralogique de ces matériaux par la diffraction des rayons X a montré une présence de la Montmorillonite dans le solide. Où leur classification parmi les argiles gonflantes. Ce type de l'argile étudiée en accord avec sa fine granulométrie et sa cristallinité.

L'étude structurale de cette argile par la spectroscopie infrarouge a révélé une cohérence avec les résultats révélés par les analyses de DRX. La présence de la montmorillonite été bien confirmée. La teneur en matière organique de ces échantillons est pratiquement nulle vue l'absence des bandes IR relatives aux groupements aliphatiques et aromatiques.

La composition chimique des argiles a été déterminée par la Fluorescence X. L'oxyde de silicium est majoritairement présent dans les trois argiles. L'oxyde d'aluminium se trouve en quantité appréciable parmi les oxydes métalliques présents, on souligne ceux de l'oxyde de fer. Ce dernier affecte souvent les propriétés adsorptives vis à-vis de certains métaux lourds.

Les mesures de la capacité d'échange cationique et la surface spécifique est en accord avec les caractéristiques physico-chimiques des argiles. Les solides qui contiennent des minéraux argileux argile gonflante, a une valeur importante de la CEC et de la surface spécifique. Concernant la charge superficielle des particules argileuses mesurée par électrophorèse, on souligne que tous les argiles développent logiquement une charge superficielle globale négative, plus ou moins importante, qui est essentiellement générée par les substitutions isomorphiques.

Conclusion générale

L'adsorption de la Métribuzine par l'argile a été effectuée en fonction du temps, pH et la concentration initiale de la Métribuzine. L'étude cinétique a montré que l'adsorption de la Métribuzine est relativement lente pour les trois échantillons argileux. Elle est tributaire de la nature hétérogène de la surface des solides et de leurs propriétés physico-chimiques. Il obéit au modèle cinétique du pseudo second ordre avec un temps de contact optimum de 110 -180 minutes. Les taux d'élimination atteignent des valeurs maximales de 70% ,80% respectivement pour la maghnite (brute- traitée), charbon actif et peu faible pour la fixation de la Métribuzine sur la maghnite cuivreuse(Mag-Cu) est de 35.2% à une concentration $C_i = 50$ mg/l.

Le pH du milieu est un paramètre qui affecte aussi bien l'état de la Métribuzine que la charge superficielle des solides. C'est un facteur déterminant qui conditionne le choix de l'adsorbant. L'étude de l'effet du pH sur la rétention de la Métribuzine par les argiles a montré une nette amélioration de la capacité d'adsorption en milieu acide. Pratiquement, Les résultats de cette étude indiquent que l'élimination de la Métribuzine par les matériaux Mag- brute et Mag-H, Mag-Cu est favorisée par un pH= 1.25 et 2.45 et 3 respectivement, pour une concentration $C_i = 20$ mg/l et un rapport solide sur solution de 0.5 g pour la Maghnite testée.

Une alcalinisation du milieu provoque une amélioration significative de la capacité d'adsorption de Métribuzine. Ce phénomène est lié à la déprotonation de la surface latérale des argiles riches en groupement Silanols et Aluminols d'une part et à l'enrichissement en ions OH- du milieu qui agissent comme ion promoteur de l'adsorption de la Métribuzine 'autres part. Les conditions électrostatiques sont ainsi favorables à l'établissement de fortes attractions électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Par contre l'argile cuivreuse, dont la capacité de rétention est faible, ne sont pas affectées par la variation du pH.

Les isothermes d'adsorption établies ont montré que l'adsorption de la Métribuzine par les argiles testées est en parfaite corrélation supérieur à 0.98 avec le modèle de Langmuir applicables, synonyme d'une adsorption en monocouche. L'argile cuivreuse présente une très faible capacité d'adsorption de la Métribuzine pour modéliser correctement le processus. La composition chimique des argiles est le facteur déterminant qui conditionne les interactions entre la Métribuzine et la surface des argiles. Les solides contenant une quantité important d'oxyde de fer et d'oxyde d'aluminium se caractérisent par une meilleure affinité vis-à-vis de la Métribuzine, Ainsi cette étude nous a permis d'établir le classement suivant du pouvoir d'adsorption de la Métribuzine : Mag-H > Mag-brute> Mag-Cu.

Conclusion générale

Dans le cas de l'argile traitée par l'acide le résultat est très prometteur en comparaison avec les données de la littérature. Ce matériau pourra donc bien être exploité dans le traitement des eaux chargées en Métribuzine. L'argile gonflante possède donc le pouvoir adsorbant le plus important. Les principaux facteurs qui contrôlent l'affinité des argiles envers la Métribuzine sont la surface spécifique, la capacité d'échange ionique et les interactions électrostatiques. Les paramètres thermodynamiques donnent lieu à une réaction (processus) endothermique ($\Delta H_0 > 0$) et spontané $\Delta G_0 < 0$.

Le deuxième objectif partiel de notre travail était la caractérisation de l'adsorption de Métribuzine par le charbon actif en deux forme poudre et en grain été réalisée en fonction du temps, du pH, de la température et de la concentration initiale de la Métribuzine, dans les mêmes conditions opératoires utilisée précédemment. Une adsorption très rapide a été observée pour l'adsorption de charbon actif en poudre. La cinétique de la mise en équilibre pour les deux charbon actif a été corrélée avec le modèle du pseudo second. En outre, le modèle de diffusion intraparticulaire a aussi donné une cohérence avec les données expérimentales. Ce modèle suggère que l'adsorption de la Métribuzine par les deux charbons actifs se déroule en deux étapes. La première étape est une adsorption à la surface et la deuxième étape est une diffusion intraparticulaire.

L'influence du pH de la solution sur la capacité ultime des charbons actifs à retenir le polluant cationique a été bien illustrée dans ce travail. On remarque que l'élimination de la Métribuzine par le charbon actif en poudre augmente au fur et à mesure que le pH augmente jusqu'à pH = 4, pour lequel la quantité adsorbée est maximal 93 mg/g. Par contre, à pH = 6, le charbon actif en grains donne une quantité adsorbée de 72 mg/g.

La température possède un effet positif sur l'adsorption de la Métribuzine pour les trois échantillons argileux étudiées et charbon actif en poudre et en grain sur l'adsorption. Cette interaction s'est révélée donc de nature endothermique.

D'après les résultats obtenus, le modèle de Langmuir est le plus adapté pour décrire l'adsorption de la Métribuzine par les deux charbons actifs. Nous avons ainsi pu dresser un classement du pouvoir adsorbant du polluant cationique selon l'ordre suivant :

Charbon actif (CAP) > Charbon actif (CAG).

En général, d'après les résultats obtenus, les deux charbons actifs possèdent un comportement similaire vis-à-vis l'adsorption de la Métribuzine.

Conclusion générale

Pour conclure, nous tenons à préciser que la Mag-H est excellent support. Il présente plusieurs avantages à savoir que la Maghnite traitée est un matériau largement répandu dans la nature, peu coûteux. Même résultat nous avons remarqué avec le Charbon actif commercial en poudre mais la régénération de ce support peut récupérer des produits toxiques avec le problème de couts sont très chère donc impraticable.

Les valeurs d'énergies enthalpie (ΔH_0) mises en jeu lors des phénomènes d'élimination, montrent que les interactions polluant-matériaux sont de types physiques.

Ces résultats suggèrent que les matériaux qui peuvent être employés pour éliminer la Métribuzine c'est le charbon actif, la Maghnite traitée par l'acide a des concentrations relativement élevées.

Ce travail ouvre donc de nouvelles perspectives vis-à-vis des matériaux étudiés. Le contrôle de la charge superficielle est un paramètre important à explorer dans le futur, par la modification progressive des argiles via l'intercalation ;

- Il serait intéressant de se pencher sur la régénération des matériaux usée (phénomène de désorption);
- Améliorer la surface spécifique des argiles tout en conservant la réversibilité ;
- La valorisation d'autres matériaux est une tentative très attrayante, tout en jouant sur les différents paramètres influant sur la fabrication des adsorbants naturels de manière à les optimiser ;
- Intercaler l'argile avec des molécules organiques à courtes chaînes afin d'augmenter le taux de rétention des polluants.

Résumé

Durant notre travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un herbicide qui appartient à la famille des herbicides de triazines, nommée la Métribuzine ($C_8 H_{14} N_4 O S$),

Tout d'abord, Une étude comparative des propriétés spectroscopiques de charbon actif et l'argile de Maghnia à différents stades de sa purification a été menée afin de caractériser le matériau élaboré Mag-H et Mag-Cu et de s'assurer de sa pureté et de sa structure (DRX, IR, MEB, BET). Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO , au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C_0 et qui obéit à la loi de *Beer-Lamber*. Tenons compte que les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.

L'étude cinétique a montré que l'adsorption de la Métribuzine est relativement lente pour les trois échantillons argileux, et les taux d'élimination atteignent des valeurs maximales de 70% ,80% respectivement pour la Maghnite (brute- traitée), charbon actif, et peu faible pour la fixation de la Métribuzine sur la Maghnite cuivreuse(Mag-Cu) est de 35.2% à une concentration $C_i = 50$ mg/l.

L'étude de l'effet du pH sur la rétention de la Métribuzine par les argiles et les charbon actifs montre que l'élimination de la Métribuzine par les matériaux Mag- brute et Mag-H, Mag-Cu est favorisée par un pH= 1.25 et 2.45 et 3 respectivement, pour une concentration $C_i = 20$ mg/l et un rapport solide sur solution de 0.5 g pour la Maghnite testée. Et le charbon actif en poudre, On remarque que l'élimination de la Métribuzine augmente au fur et à mesure que le pH augmente jusqu'à pH = 4, pour lequel la quantité adsorbée est maximal 93 mg/g. Par contre, à pH = 6, le charbon actif en grains donne une quantité adsorbée de 72 mg/g.

Les isothermes d'adsorption établies ont montré que l'adsorption de la Métribuzine par les cinq matériaux poreux testées est en parfaite corrélation supérieur à 0.95 avec le modèle de Langmuir applicables, synonyme d'une adsorption en monocouche. Il obéit au modèle cinétique du pseudo second ordre avec un temps de contact optimum de 110 -180 minutes.

Les valeurs d'énergies enthalpie (ΔH_0) mises en jeu lors des phénomènes d'élimination, montrent que les interactions polluant-matériaux sont de types physiques.

Les essais d'adsorption ont montré que la bentonite de Maghnia traitée par l'acide était plus performante que celle d'argile intercalée et brute. La fixation de la Métribuzine sur charbon

actif est rapide et est améliorée avec l'augmentation des doses la masse d'adsorbants, du pH acide et de la teneur initiale en Métribuzine.

Summary

During our work, we were interested in the elimination of an herbicide that belongs to the triazine herbicide family, called Metribuzin ($C_8 H_{14} N_4 O S$),

First of all, a comparative study of the spectroscopic properties of activated carbon and Maghnia clay at different stages of its purification was carried out in order to characterize the material produced Mag-H and Mag-Cu and to ensure its purity. and its structure (XRD, IR, MEB, BET). We thus establish the calibration line representing the optical density OD, at the maximum of the absorption band, as a function of the concentration C_0 and which obeys the Beer-Lambert law. Let us take into account that the maximum wavelengths are obtained directly by automatic scanning between 200 and 800 nm.

The kinetic study showed that the adsorption of Metribuzin is relatively slow for the three clay samples, and the removal rates reach maximum values of 70%, 80% respectively for Maghnite (crude-treated), activated carbon, and not very weak for the binding of Metribuzin on copper Maghnite (Mag-Cu) is 35.2% at a concentration $C_i = 50 \text{ mg / l}$.

The study of the effect of pH on the retention of Metribuzin by clays and activated charcoal shows that the elimination of Metribuzin by raw Mag- and Mag-H, Mag-Cu materials is favored by a pH = 1.25 and 2.45 and 3 respectively, for a concentration $C_i = 20 \text{ mg / l}$ and a solid to solution ratio of 0.5 g for the Maghnite tested. And the powdered activated carbon, we notice that the elimination of Metribuzin increases as the pH increases until pH = 4, for which the adsorbed quantity is at most 93 mg / g. On the other hand, at pH = 6, the granulated activated carbon gives an adsorbed quantity of 72 mg / g.

The adsorption isotherms established have shown that the adsorption of Metribuzin by the five porous materials tested is in perfect correlation above 0.95 with the applicable Langmuir model, synonymous with a monolayer adsorption. It obeys the kinetic model of the pseudo second order with an optimum contact time of 110-180 minutes.

The enthalpy energy values (ΔH_0) brought into play during the elimination phenomena show that the pollutant-material interactions are of physical types

Adsorption tests showed that acid-treated Maghnia's bentonite performed better than that of intercalated, coarse clay. The binding of Metribuzin to activated carbon is rapid and is improved

with increasing doses, the mass of adsorbents, the acidic pH and the initial content of Metribuzin.

ملخص

أثناء عملنا، كنا مهتمين بالتخلص من مبيدات الأعشاب التي تنتمي إلى عائلة مبيدات الأعشاب triazines، والتي تسمى ميتريبيوزين، أولاً، أجريت دراسة مقارنة لخصائص التحليل الطيفي للكربون المنشط وطين مغنية في مراحل مختلفة من تنقيته من أجل توصيف المادة المنتجة Mag-H و Mag-Cu والتأكد من نقاوتها. وهيكلها (تحليل DRX, IR, MEB)، ثم قمنا بإنشاء خط المعايرة الذي يمثل الكثافة البصرية OD، بحد أقصى نطاق الامتصاص، كدالة لتركيز CO (BET)، الذي يخضع لقانون Beer-Lamber، دعونا نأخذ في الاعتبار أنه يتم الحصول على أقصى أطوال موجية مباشرة عن طريق المسح التلقائي بين 200 و 800 نانومتر.

أظهرت الدراسة الحركية أن امتصاص الميتريبيوزين بطيء نسبياً لعينات الطين الثلاثة، وتصل معدلات الإزالة إلى قيم قصوى تبلغ 70% و 80% على التوالي بالنسبة للكربون المنشط المغنيت (المعالج الخام) ومنخفضة لربط Metribuzine على النحاس (Mag-Cu) 35.2% بالنسبة لتركيز $C_i = 50 \text{ mg/l}$. كما توضح دراسة تأثير الأس الهيدروجيني على الاحتفاظ بالميتريبيوزين بواسطة الصلصال والفحم المنشط أن التخلص من الميتريبيوزين بواسطة مواد Mag-H و Mag-Cu، و Mag-Cu الخام يفضله $\text{pH} = 1.25$ و 2.45 و 3 على التوالي، لتركيز $C_i = 20 \text{ mg/l}$ ونسبة صلابة إلى محلول 0.5 g للمغنيت الذي تم اختباره. ومسحوق الكربون المنشط، نلاحظ أن التخلص من ميتريبيوزين يزداد مع زيادة الأس الهيدروجيني حتى الرقم الهيدروجيني = 4، حيث تكون الكمية الممتصة 93 mg/g على الأكثر. من ناحية أخرى، عند الرقم الهيدروجيني = 6، يعطي الكربون المنشط الحبيبي كمية ممتصة تبلغ 72 mg/g .

أظهرت متساويات الامتزاز التي تم إنشاؤها أن امتزاز Metribuzin بواسطة المواد المسامية الخمسة التي تم اختبارها في ارتباط مثالي أعلى من 0.95 مع نموذج Langmuir المطبق، وهو مرادف لامتصاص أحادي الطبقة. إنه يخضع للنموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة مع وقت الاتصال الأمثل من 110-180 دقيقة، وتُظهر قيم الطاقة الحرارية ΔH_0 التي تم إدخالها أثناء ظاهرة الإزالة أن تفاعلات المواد الملوثة من الأنواع الفيزيائية.

أظهرت اختبارات الامتزاز أن البنتونايت المعالج بالحمض من مغنية كان أفضل من الطين المقحم والخشن. يكون ارتباط Metribuzin بالكربون المنشط سريعاً ويتم تحسينه مع زيادة الجرعات وكتلة الممتزات ودرجة الحموضة الحمضية والمحتوى الأولي للميتريبيوزين.