

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARADE BOUMERDES FACULTÉ DES SCIENCES**



**Faculté des sciences -Département de Chimie**

**MEMOIRE**

**Présenté en vue de l'obtention du diplôme de master**

**Domaine : Science de la matière**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie de l'environnement**

**Adsorption d'une mixture de polluants sur une argile activée**

**Présenté par :**

- IGUERNAISSI ZINEDDINE**
- RABIA ADEL**

**Proposé et encadré par :**

**M<sup>me</sup>.BENSAADI ZOHRA**

**Soutenu devant le jury :**

<b>M<sup>me</sup>. BENSADALLAH LEILA</b>	<b>M.C.B</b>	<b>UMBB</b>	<b>Président</b>
<b>M<sup>me</sup>.DJELID MALIYA</b>	<b>MA.A</b>	<b>UMBB</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>M<sup>me</sup>.BENSAADI ZOHRA</b>	<b>M.C.B</b>	<b>UMBB</b>	<b>Promotrice</b>

**Promotion : 2019/2020**

## I.1-

### Remerciements

Dieu merci pour la santé, la volonté, le courage et la détermination qui nous ont accompagnés tout au long de la préparation de ce mémoire de Master et qui nous ont permis d'achever ce modeste travail.

D'abord, Nous tenons à remercier notre promotrice Mme Z.BENSAADI pour ses précieuses orientations et le temps qu'elle a bien voulu nous consacrer et que nous ne remercierons jamais assez pour son soutien et sa patience. Nous remercions également les membres de jury Mme. BENSADALLAH .L et Mme.DJELID.M d'avoir consacré de leur temps pour l'évaluation notre modeste travail

Enfin, nous tenons également à remercier nos honorables parents en reconnaissance à leur esprit de sacrifice et de dévouement ainsi qu'à leur soutien constant –moral et matériel- et ce, pour nous avoir permis de construire un avenir certain et en même temps réaliser nos rêves. A la fin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# *Dédicace*

*A mes chers parents papa et maman, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, Je vous souhaite une longue vie pleine de joie et de santé.*

*J'espère être à la hauteur de vos espérances.*

*A ma chère sœur **MANEL** pour son encouragement permanent, et son soutien moral,*

*Je n'oublie pas de remercier chaleureusement mon binôme **ADEL** pour sa patience et son soutien,*

*Merci d'être toujours là pour moi.*

*Zineddine*

# *Dédicace*

*A ma famille ; elle qui m'a doté d'une éducation digne, son amour a  
fait de moi l'homme que je suis aujourd'hui*

*Particulièrement a mon père, mon idole qui a quitté ce monde trop  
tôt ; j'espère que tu es fière de moi là où tu es*

*A mon support dans ma vie " **MAMERE** " ; celle qui m'a arrosé de  
tendresse et espoirs, pour tous ses sacrifices pour tout son amour et  
son soutien inconditionnels, je vous remercie jamais assez pour tes  
efforts énormes*

*A mes deux sœurs **SAFA** et **MARWA** qui m'ont toujours encouragé  
pour surmonter mes bas*

*A mon frère **TAHAR** mon bras droit, qui était toujours là pour moi  
dans les moments difficiles et qui m'a jamais laisser connaître la  
solitude*

*Je n'oublie pas de remercier chaleureusement mon  
binôme **ZINNEDINE** pour sa patience et son soutien,*

*Merci d'être toujours là pour moi.*

**NOMONECLATURE**

n :	L'affinité du système et à la capacité d'adsorption
k :	Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption
q <sub>e</sub> :	Quantité du soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg /g)
C <sub>e</sub> :	Concentration de la solution adsorbée à l'équilibre (mg/L).
C <sub>0</sub> :	Concentration initiale du pesticide (mg/L)
b :	Constante de Langmuir (mg/L)
q <sub>m</sub> :	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
K :	Constante de Jovanovic
K <sub>2</sub> :	Constante de la vitesse du modèle de pseudo second ordre en (g/mg min).
$\alpha_{el}$ :	Vitesse d'Elovich (mg/g min)
$\beta_{el}$ :	Constante d'Elovich (g/mg)
pH <sub>PZC</sub> :	Le point de charge zéro

**ABREVIATION**

ACTA	Association de Coordination Technique Agricole
OC	Les organochlorés
OP	Les organophosphorés
L'EPA	Environmental Protection Agency

## LISTE DES FIGURES :

### Chapitre I

<b>Figure I.1</b>	Structure chimique de l'organochlorés	4
<b>Figure I.2</b>	Structure des Organophosphorés	5
<b>Figure I.3</b>	Structure générale de carbamate	5
<b>Figure I.4</b>	Les insecticides de la classe des pyréthrinoïdes	6
<b>Figure I.5</b>	Dispersion des pesticides dans l'environnement et voies de contamination	7
<b>Figure I.6</b>	Comportement des pesticides dans le sol	8
<b>Figure I.7</b>	Toxicologie et devenir des pesticides	12
<b>Figure I.8</b>	Forme développé du diazinon	12
<b>Figure I.9</b>	Structure chimique du methomyl	15
<b>Figure I.10</b>	Structure chimique du nitrate	17
<b>Figure I.11</b>	Structure chimique du phosphate	19

### Chapitre II

<b>Figure II.1</b>	Etapas du processus d'adsorption sur un matériau poreux	23
<b>Figure II.2</b>	Classification des isothermes de l'adsorption	26

### Chapitre III

<b>La Figure III.1</b>	Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'équilibre d'adsorption de la bentonite ( $C_0=21\text{mg/L}$ , $C_0=7\text{mg/L}$ , $\text{pH}=5$ et $T=23^\circ\text{C}$ )	30
<b>La figure III.2</b>	L'effet de la concentration [diazinon- $\text{PO}_4$ ] sur la capacité d'adsorption.	31
<b>La figure III.3</b>	L'effet de la concentration [diazinon- $\text{NO}_3$ ] sur la capacité d'adsorption	31
<b>La figure III.4</b>	L'effet de la concentration [methomyl-diazinon] sur la capacité d'adsorption.	32

<b>La figure III.5</b>	Effet du pH sur la capacité d'adsorption du diazinon et du methomyl [methomyl]=7mg/L et [diazinon]= 21mg/L, ( $C_s=3g/L$ et $T=23^\circ C$ )	33
<b>Figure III.6</b>	Influence de la masse d'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon dans le mélange [methomyl]=7mg/L et [diazinon]= 21mg/L, sur la bentonite activée ( $C_0=21mg/L$ , $T=22^\circ C$ et $pH=5.4$ )	34
<b>Figure III.7</b>	Influence de la concentration sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ( $C_s=3g/L$ , $T=22^\circ C$ et $pH=5.4$ )	34
<b>Figure III.8</b>	Influence du pH sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ( $C_0=21mg/L$ , $T=22^\circ C$ et $C_s=3mg/L$ )	35
<b>Figure III.9</b>	Influence de la masse d'adsorbant sur l'application du modèle d'Elovich pour l'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée	37
<b>Figure III.10</b>	Influence de la concentration sur l'application du modèle d'Elovich pour l'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée	37
<b>Figure III.11</b>	Influence du pH sur l'application du modèle d'Elovich pour l'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée	38
<b>Figure III.12</b>	Isotherme d'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ( $pH=5$ , $C_s=3g/L$ et $T=22^\circ C$ )	40
<b>Figure III.13</b>	Isotherme d'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée selon le modèle de Freundlich à ( $pH=5$ et $C_s=3g/L$ )	41
<b>Figure III.14</b>	Isotherme d'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée selon le modèle de Jovanovic à $pH=5$ et $C_s=3g/L$	42

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1</b>	Propriété physico-chimique du diazinon	13
<b>Tableau I.2</b>	Propriété physique et chimique du methomyl	15
<b>Tableau III.1</b>	Les paramètres du Pseudo-second ordre du diazinon et du methomyl	35
<b>Tableau III.2</b>	Les paramètres du Pseudo-second ordre du diazinon et du methomyl (Variation de la concentration des polluants en présence du diazinon)	36
<b>Tableau III.3</b>	Les paramètres de Pseudo-second ordre du diazinon et du methomyl(Variation de pH)	36
<b>Tableau III.4</b>	Les paramètres d'Elovichdu diazinon et du methomyl(Variation de la masse de la bentonite)	38
<b>Tableau III.5</b>	Les paramètres d'Elovichdiazinon et du methomyl (Variation de la concentration des polluants)	38
<b>Tableau III.6</b>	Les paramètres d'Elovichdiazinon et du methomyl(Variation du pH)	39
<b>Tableau III.7</b>	Constantes du modèle de Freundlich.	41
<b>Tableau III.8</b>	Constantes du modèle de Jovanovic.	42

## ملخص

تتكون دراستنا من التخلص من الملوثات في خليط في وسط مائي من خلال عملية الامتزاز على البنتونيت المنشط. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن امتصاص الملوثات يمكن أن يتأثر بعدة عوامل: التركيز الأولي للملوثات ، ودرجة الحموضة ، وكتلة المادة الماصة. تم الحصول على أفضل النتائج لكتلة ممتصة تساوي 1 جم / لتر عند درجة الحموضة الحمضية (pH = 3) ، كما أن وجود الفوسفات والنترات والميثوميل له تأثير معنوي على إزالة الديازينون من الخليط.

يمكننا أن نستنتج أن امتزاز الديازينون في الخليط موصوف بواسطة نموذج Freundlich ، ويتم التحكم في حركية الامتزاز بواسطة نموذج الدرجة الثانية الزائف للملوثات المختلفة مع معاملات تحديد قريبة من 1. كلمات مفتاحية : مبيدات , البنتونيت , الامتزاز , الحركية , متساوي الحرارة

## Résumé

Notre étude consiste en élimination de polluants en mixture dans un milieu aqueux par le procédé d'adsorption sur la bentonite activée.

Les résultats obtenus ont montrées que l'adsorption des polluants peut être affectée par plusieurs paramètres : La concentration initiale des polluants, le pH et la masse de l'adsorbant. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une masse d'adsorbant égale à 1g/L à pH acide (pH=3).La présence des phosphates, des nitrates et dumethomyl présente un effet significatif sur l'élimination du diazinon dans le mélange.

Nous pouvons conclure que l'isotherme d'adsorption du diazinon en mixture est décrite par le modèle de Freundlich, la cinétique d'adsorption est contrôlée par le model pseudo second ordre pour les différents polluants avec des coefficients de déterminations proche de 1.

Mots clés : pesticides, bentonite, adsorption, cinétique, isothermes

## Abstract

Our study consists of the elimination of pollutants in a mixture in an aqueous medium by the adsorption process on activated bentonite.

The results obtained showed that the adsorption of pollutants can be affected by several parameters: The initial concentration of the pollutants, the pH and the mass of the adsorbent. The best results were obtained for an adsorbent mass equal to 1g / L at acidic pH (pH = 3). The presence of phosphates, nitrates and methomyl has a significant effect on the elimination of diazinon from the mixture.

We can conclude that the adsorption isotherm of diazinon in a mixture is described by the Freundlich model, the adsorption kinetics are controlled by the pseudo second order model for the various pollutants with coefficients of determinations close to 1.

Keywords: pesticide , bentonite, adsorption, isothermal , kinetic

## SOMMAIRE :

<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre I: les pesticides</b>	
I- Les Pesticides	2
I.1- Définitions	2
I.2- Classification des pesticides	3
I.2.1- Les fongicides	3
I.2.1.1-Les fongicides minéraux	3
I.2.2- Les insecticides	4
I.2.3- Les herbicides	6
I.2.4- Autres pesticides	7
I.3- Les effets des pesticides sur l'environnement	7
I.4- Risques des pesticides sur la santé humaine	10
I.5- Les pesticides étudiés	12
I.6- Les polluants étudiés	
I.5.1- Diazinon	12
I.5.1.1- Effet du diazinon sur l'environnement	13
I.5.1.2- Effet du diazinon sur la sante	14
I.5.1.3- Effets écologiques	14
I.5.1.4- Les normes	14
I.5.2- Methomyl	15
I.5.2.1- Effets sur l'environnement	16
I.5.2.2- Effets sur la santé	16
I.5.2.3- Effets écologiques	16
I.5.3- Nitrate	17
I.5.3.1- Effets sur la santé	18
I.5.3.2- Effets sur l'environnement	18
I.5.4- Phosphate	19
I.5.4.1- Effet sur la santé	19
I.5.4.2-Effet sur l'environnement	20

## **Chapitre II: adsorption**

II- adsorption	21
II.1-Définition	21
II.1.1- Physisorption	21
II.1.2- Chimie sorption	22
II.2-Adsorption homogène et hétérogène	22
II.3- Description du mécanisme d'adsorption	22
II.4- Adsorbants	23
II.4.1- Les Matériaux adsorbants	23
II.5- Les Facteurs influençant sur le phénomène l'adsorption	24
II.5.1-La Surface spécifique de l'adsorbant	24
II.5.2-Le PH du milieu	24
II.5.3-La Température	24
II.5.4-La nature de l'adsorbant	24
II.5.5-La Concentration de l'adsorbat	25
II.6- Les isothermes d'adsorption	25
II.6.1- Classification des isothermes d'adsorption	25
II.6.2- Modélisation de l'équilibre d'adsorption	26
II.6.2.1- Isotherme de Freundlich	26
II.6.2.2-Isotherme de Langmuir	27
II.6.2.3Modèle de Jovanovic (1969)	28
II.7- Cinétique d'adsorption	28
II.7.1- Modèle du pseudo second ordre	28
II.7.2- Modèle d'Elovich	29

## **chapitreIII: Calculs et Interprétation des résultats**

III.1- Etude paramétrique	30
III.1.1-Effet de la masse sur la capacité d'adsorption	30
III.1.2-Effet de la concentration sur la capacité d'adsorption	30
III.1.3-Effet du pH sur la capacité d'adsorption fonction du temps de contact	32
III.2- Etude cinétique	34
III.2.1-Modèle de Pseudo second ordre	34

III.2.2-Modèle d'ELOVICH	37
III.3- Détermination de type d'isotherme	40
III.4- Modélisation des isothermes	41
III.4.1. Modèle de Freundlich	41
III.4.2. Modèle de Jovanovic	42
<b>conclusion générale</b>	43
<b>référence</b>	

## **Introduction générale**

La pollution des eaux est devenue une réalité incontestable, le problème est mondial, dans certains secteurs, il est devenu suffisamment aigu pour que les autorités prennent des mesures contraignantes. Cette situation est une conséquence directe de l'industrialisation du monde moderne, du développement des cultures intensive dans le domaine agricole et du boom démographique du vingtième siècle. En effet, les effluents rejetés par les usines et l'utilisation à grande échelle de pesticides, d'engrais et de carburants constituent des sources multiples de la pollution de l'eau.

La pollution par les substances chimiques des eaux usées est l'une des plus importantes car leur utilisation est très vaste, donc leur rejet aussi, en effet, environ 70000 produits chimiques sont couramment utilisés de par le monde, et l'on peut estimer à environ 1000 nouvel les substances entrant dans le marché chaque année. Parmi ces produits chimiques, les produits phytosanitaires ou encore pesticides (insecticides, herbicides, fongicides, etc.), sont des composés chimiques [1] dont l'utilisation a permis d'améliorer les rendements et la diversité des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle liée à l'accroissement de la population mondiale. Cependant, cette utilisation a provoqué des effets indirects et néfastes sur l'environnement. Ainsi, et malheureusement, des études ont montré la présence de résidus de pesticides dans les aliments [2] ainsi que la contamination des eaux souterraines et superficielles [3]. Une partie importante de ces produits sont disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, retombent avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols d'où ils sont ensuite drainés jusqu'aux milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration) [4].

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

Notre étude porte sur l'adsorption d'une mixture de polluants sur une argile activée, le travail est subdivisé en trois chapitres et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur les pesticides, le phénomène d'adsorption fera l'objet du second chapitre, le troisième chapitre est consacré à la partie calcul et discussions et aura interprétation des résultats

Une conclusion générale sur l'ensemble de notre travail, vient clore notre étude.

# I- Les Pesticides

## I.1- Définitions

Le terme "pesticides" est une appellation générique couvrant toutes les substances (molécules) ou produits (formulations) qui éliminent les organismes nuisibles, qu'ils soient utilisés dans le secteur agricole ou dans d'autres applications. La substance ou le microorganisme qui détruit ou empêche les organismes nuisibles de s'installer sur les végétaux est dénommée substance active (anciennement dénommée matière active), à laquelle sont associés dans la préparation un certain nombre de «formulant» (mouillants, solvants, anti-mousses, ...) qui la rendent utilisable par l'agriculteur.

Les pesticides à usage agricole peuvent être désignés de différentes façons : produits phytosanitaires ou des produits phytopharmaceutiques [5].

**✚ les produits phytopharmaceutiques** Ils sont utilisés principalement pour la protection des végétaux en agriculture contre les attaques de champignons parasites, d'insectes, d'acariens, de rongeurs champêtres ou encore pour lutter contre les adventices ou "mauvaises herbes"(au sens de la Directive 91/414/CE du 15 Juillet 1991). Leurs utilisations peuvent s'élargir dans d'autres secteurs (sylviculture, aménagement des paysages et entretien des abords d'axes de transport, jardinage amateur). Les produits phytosanitaires sont destinées à :

- ❖ Protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ; ou à prévenir leur action ;
- ❖ Exercer une action sur les processus vitaux des végétaux ;
- ❖ Assurer la conservation des produits végétaux ; Détruire les végétaux indésirables ont freinant leurs croissance;

**✚ Les biocides :** Au sens de la directive 98/8/CE, les produits dénommés anciennement, pesticides à usage non agricole, sont maintenant appelés produits biocides. Ils concernent, les substances actives et leurs préparation contient une ou plusieurs substances actives destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles. Les biocides sont destinés à des usages domestiques, par exemple comme la protection du bois contre les champignons ou les termites, les insecticides ménagers, les produits antiparasitaires (anti-acariens, antipuces), etc....

## **I.2-Classification des pesticides**

Les pesticides sont caractérisés par une variété de structure chimique, de groupes fonctionnels et d'activité que leur classification est complexe. D'une manière générale, ils peuvent être classés en fonction de la nature de l'espèce à combattre mais aussi en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les compose. De plus, les variétés et les quantités utilisées diffèrent selon les pays où ils sont utilisés. Néanmoins, les systèmes de classification sont universels.

Le premier système de classification repose sur le type de parasites à contrôler. Il existe principalement trois grandes familles de produits phytosanitaires: les herbicides, les fongicides et les insecticides [6].

### **I.2.1- Les fongicides**

Les fongicides sont employés pour lutter contre les maladies des plantes provoquées par Les champignons, bactéries et les virus. Ils sont utilisés sur les semences, les sols et les cultures, parmi ces derniers on trouve :

✚ **Les fongicides de contact** : Empêchent les champignons de pénétrer dans la plante comme le zinèbe et le captane.

✚ **Les fongicides systémiques** : ils ont un rôle curatif comme le triadiméfon et la morpholine [7]

On distingue deux grands groupes de fongicides [8] :

#### **I.2.1.1- Les fongicides minéraux**

Parmi les fongicides minéraux on trouve:

❖ **Les fongicides à base de cuivre** : Ce sont les plus nombreux et les plus fréquents.

❖ **Les fongicides à base de soufre** : La qualité des soufres employés a une importance dans l'efficacité du traitement. On retrouve les soufres triturés sous forme de poudre, Les soufres sublimés obtenus par condensation des vapeurs et employés en poudrage

#### **I.2.1.2- Les fongicides organiques**

Ils se sont rapidement développés après leur apparition dans les marchés en 1950. Très efficaces, ils possèdent un large spectre d'action. Les fongicides organiques représentent un groupe important de molécules dont la structure chimique est variée, parmi ces principaux fongicides en trouve [8]:

✓ **Les dérivés du phénol** : Son principal représentant est le dinocap, il agit sur la respiration. IL est phytotoxique si la température est supérieure à 35°C.

✓ **Les dicarboximides** : Ces molécules ont une action sur la respiration du champignon. Les principaux représentants sont le captane et le folpel.

✓ **Les amides et amines** : Ils inhibent la respiration du champignon par inhibition de la succinate déshydrogénase.

✓ **Les inhibiteurs de la biosynthèse des stérols** : Cette classe de fongicides agit sur les cellules du champignon en inhibant la synthèse des stérols.

✓ **Les anilinopyrim**: Utilisé contre le développement de la moisissure au niveau des parties aériennes du fraisier.

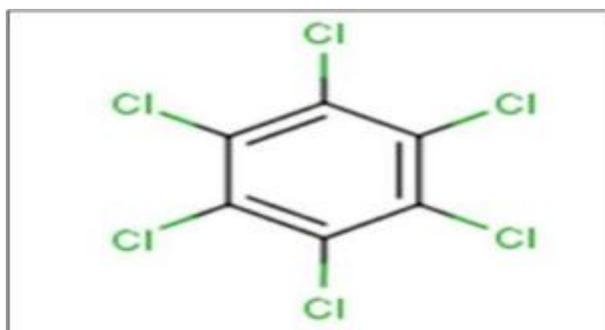
## I.2.2- Les insecticides

Destinés à la lutte contre les insectes, et les produits assimilés. Les insecticides sont actifs sur l'insecte soit par ingestion et absorption digestive, soit par inhalation [7].

Les trois plus grandes familles auxquelles appartiennent les insecticides organiques de synthèse sont [8]:

### I.2.2.1- Les organochlorés (OC)

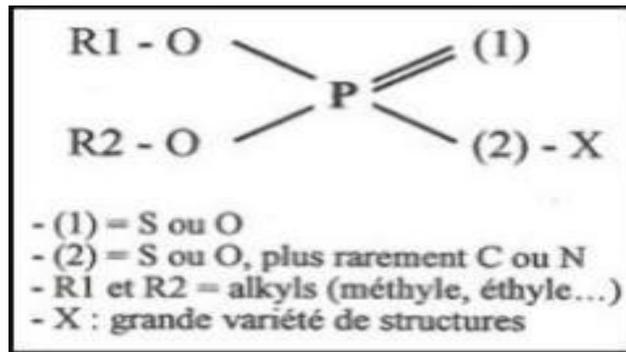
Ils contiennent du carbone, de l'hydrogène et des atomes de chlore. La plupart des OC sont interdits vu leur persistance et leurs risques d'accumulation dans les sols, les tissus végétaux et les graisses animales [9].



**Figure I.1** : Structure chimique de l'organochlorés [9]

### I.2.2.2- Les organophosphorés (OP)

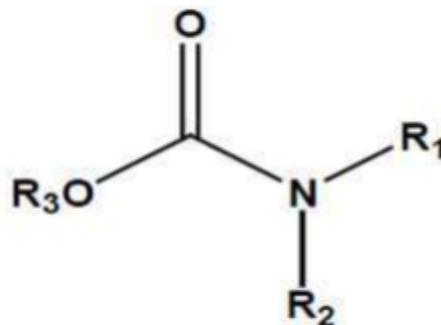
Ce sont des esters de l'acide phosphorique. Les OP sont des pesticides utilisés en milieu agricole comme insecticides. Ils appartiennent à la famille chimique des anticholinestérasiques. Le mécanisme de la neurotoxicité des OP dans la plupart des cas implique une sur stimulation des récepteurs cholinergiques postsynaptiques après inhibition d'AChE, empêchant la transmission de l'influx nerveux. Les organophosphorés sont très toxiques pour les vertébrés [10].



**Figure II.2 :** Structure des Organophosphorés [11]

### I.2.2.3- Les carbamates

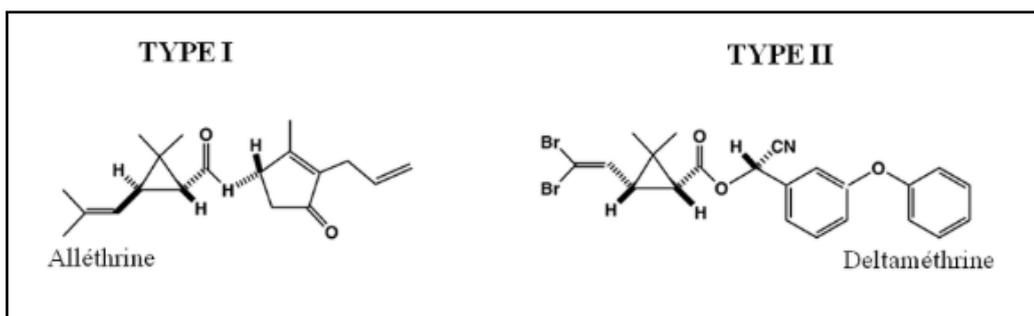
Ce sont des insecticides dérivés de l'acide carbamique, qui agissent en inhibant l'activité enzymatique de l'acétylcholinestérase, inhibition qui peut être réversible dans certains cas. Le carbaryl est le carbamate le plus utilisé en raison de son spectre d'action très étendu pour les contrôles des insectes et en raison de sa faible toxicité chez les mammifères [8].



**Figure I.3 :** Structure générale de carbamate [12]

### I.2.2.4- Les pyréthrinoïdes de synthèse

Ils agissent sur le système nerveux central et périphérique des insectes en provoquant une excitation nerveuse répétée à travers des pompes à sodium. On les considère comme des poisons anoxiques. Ce sont des insecticides particulièrement efficaces, dont l'utilisation est très répandue, tant dans le domaine agricole qu'en milieu domestique [8].



**Figure I.4 :** Les insecticides de la classe des pyréthrinoïdes

## II.2.3- Les herbicides

Ils sont destinés à lutter contre certains végétaux (les mauvaises herbes), qui entrent en concurrence avec les plantes cultivées à protéger, en ralentissant leur croissance [7].

### I.2.3.1- Les herbicides appliqués au niveau foliaire

On distingue [8]:

➤ **Les régulateurs de croissance :** Les substances actives de ces composés affectent la croissance des plantes en agissant sur la synthèse des protéines et la division cellulaire. Les substances actives les plus connues et utilisées sont le 2,4-D, le dichloprope et le 2, 4,5-T

➤ **Les inhibiteurs de la synthèse d'acides aminés :** Parmi les herbicides qui altèrent la synthèse d'acides aminés aromatiques on retrouve le glyphosate qui est un herbicide de contact employé en post-levée sur les plantes annuelles, bisannuelles ou vivaces, les graminées.

➤ **Les destructeurs de la membrane cellulaire :** Les bypyridilium et les diphenyl esters sont les deux principales familles d'herbicides qui altèrent la membrane Cellulaire.

➤ **Les inhibiteurs de la photosynthèse :** Les herbicides de la famille des triazines et des phénylurées agissent en interférant avec la photosynthèse.

### I.2.3.2- Les herbicides appliqués au niveau du sol

On distingue [8]:

➤ **Les inhibiteurs de la division cellulaire :** Agissent en inhibant les étapes de division cellulaire responsables de la séparation des chromosomes et de la formation de la paroi cellulaire au niveau des racines de la plante.

➤ **Les destructeurs de pigment :** Agissent sur les plantes en détruisant la chlorophylle, ce qui empêche la plante de pouvoir réaliser correctement la photosynthèse.

## I.2.4- Autres pesticides

A côté de ces trois grandes catégories de pesticides, bien d'autres produits existent, pour lutter contre les limaces (les molluscicides), contre les rongeurs (les rodenticides), contre les corbeaux (les corvicides), pour désinfecter le sol (les fumigants).

On distingue :

✓ **Les algicides** : Les algicides sont des substances qui permettent l'élimination des algues.

✓ **Les nématicides**: Ce sont des produits qui servent à éliminer les vers, notamment ceux qui s'attaquent aux racines, certains peuvent être très dangereux pour l'homme.

✓ **Les rodenticides** : Ce sont des substances qui tuent les rongeurs (rats, souris, mulots...) après ingestion.

## I.3- Les effets des pesticides sur l'environnement

Les pesticides sont devenus un besoin pour les agriculteurs, ils permettent l'intensification de l'agriculture afin de couvrir la demande exprimée dans les marchés sur les produits agricoles. Les pesticides ont un avantage concernant la protection des cultures et l'augmentation de la production, malheureusement leurs risques ont dépassés l'utilité de ces derniers, parce qu'ils endommagent l'environnement.

Les pesticides ont contaminé presque toutes les parties de notre environnement [13].Leurs effets sont nombreux, sur la santé humaine, la faune et la flore, la contamination des eaux, le solet l'air (Figure I.5) [14].

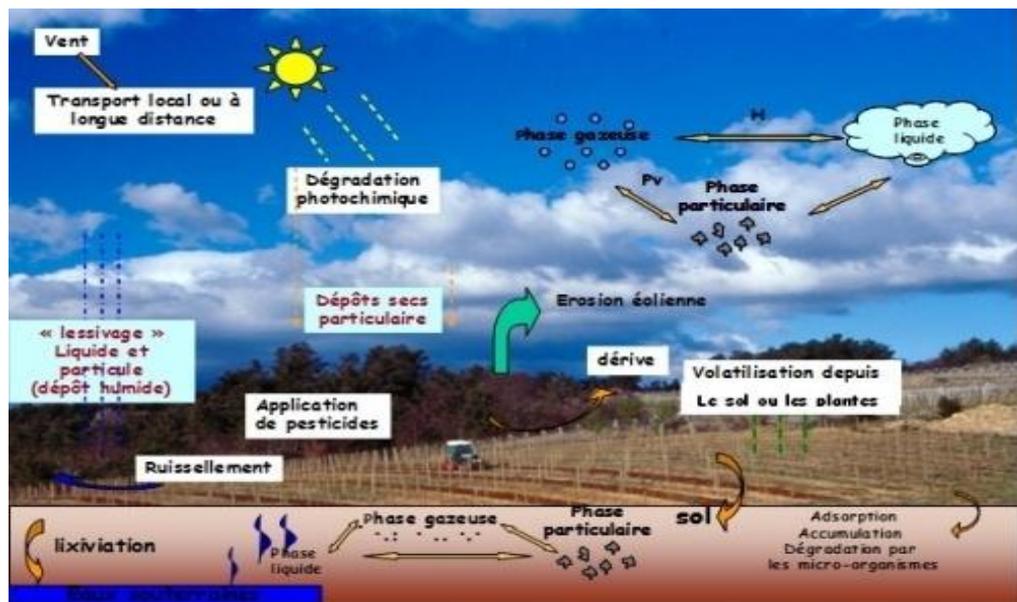


Figure I.5 : Dispersion des pesticides dans l'environnement et voies de contamination

[15].

Les substances et les molécules issues des pesticides sont susceptibles de se retrouver dans l'air, le sol, les eaux et les sédiments, ainsi que dans les aliments. Ces substances et molécules présentent, par leur migration entre les compartiments de l'environnement, des dangers importants pour l'homme et les écosystèmes, avec un impact à court ou à long terme [16].

### I.3.1- Effet des pesticides sur les milieux

Dans l'environnement, les pesticides se dégradent en donnant une variété d'autres substances; à la suite d'interactions avec le sol, l'eau, la lumière du soleil et l'oxygène [17].

#### I.3.1.1- Contamination du sol

Le sol est un matériau à la fois minéral et organique. La partie minérale représente la fraction la plus importante [18] :

Le sol joue un rôle fondamental dans le devenir des pesticides qui peuvent être appliqués. Un traitement important des sols avec des pesticides peut entraîner une baisse des populations de microorganismes du sol bénéfiques. Selon la scientifique du sol Elaine Ingham: " Si nous perdons les bactéries et les champignons, le sol se dégrade". L'utilisation excessive d'engrais chimiques et de pesticides a des effets sur les organismes du sol [19].

Le devenir des pesticides dans l'environnement c'est-à-dire, leur rétention, leur transformation et leur dégradation, dépend de leurs propriétés ainsi que celles des différents compartiments concernés, le sol, les eaux et l'atmosphère

L'impact des pesticides sur le sol peut être expliqué par la figure I.6 :

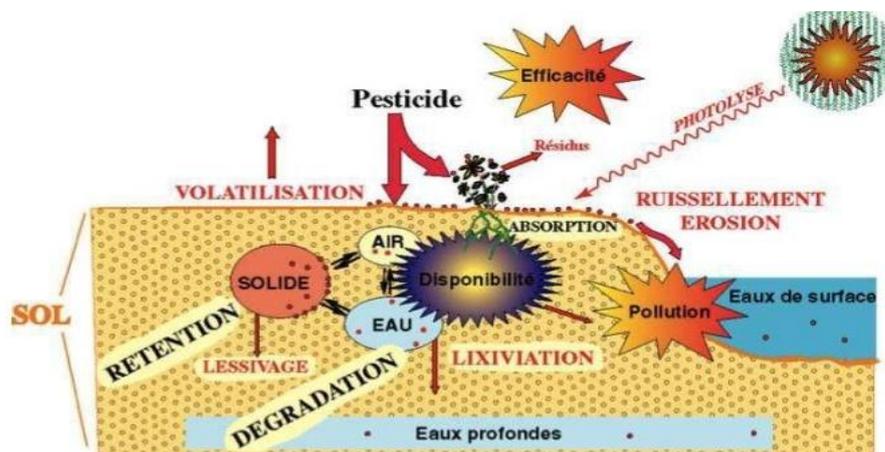


Figure I.6 : Comportement des pesticides dans le sol [15]

Selon la figure I.6 on observe :

✚ **Des phénomènes de rétention** : Soit par absorption par les végétaux, la microflore du sol ou par la matière humique du sol. Les pesticides peuvent être absorbés aussi par les racines et les feuilles des plantes cette étape est probablement la principale voie conduisant à l'accumulation de ces produits le long des chaînes trophiques, donc la voie majeure par laquelle l'homme et les animaux sont mis en contact avec ces composés.

✚ **Des phénomènes de transformation** : Métabolisme par les microorganismes, photolyse qui (Transforment petit à petit des pesticides en produits moins toxique. Ces produits obtenus dépendent en grande partie de l'énergie de la lumière solaire qui affecte la molécule primaire) [18].

Le processus de dégradation est un facteur de dépollution majeur des compartiments environnementaux contaminés par les pesticides [15]. Cette transformation peut se traduire par la minéralisation complète et relativement rapide; ce qui peut entraîner une détoxification du milieu ou au contraire provoque une intoxication [18].

✚ **Des phénomènes de transport par lixiviation, lessivage ou ruissellement** : Cephénomène conduit à la contamination des eaux de drainage, des eaux de surfaces ou des nappes phréatiques [15].

### **I.3.1.2- Contamination de l'air**

La dissémination des pesticides dans l'atmosphère se produit soit au moment de l'épandage, notamment lorsqu'ils sont pulvérisés, soit par évaporation, à partir des plantes sur lesquelles ils ont été répandu ou à partir du sol ou ils se sont déposé [20]. Ainsi les procédés de pulvérisation et de traitement des produits jouent donc un rôle important dans la présence de résidus atmosphériques. Les pulvérisations aériennes sont les plus grandes sources de concentration de substances dans l'atmosphère. La présence des pesticides dans l'eau de pluie indique une contamination de l'atmosphère mais seuls les éléments solubles se retrouvent dans l'eau de pluie [21].

Divers pesticides peuvent se trouver dans l'air à des concentrations parfois non négligeables et être transportés sur de grandes distances [19]. La présence des pesticides dans l'air dépend des caractéristiques du produit, sa dégradabilité, type de surface, plantes ou animaux traités, des pratiques agricoles, du matériel de traitement, des conditions climatiques et pédologiques [21].

### **I.3.1.3- Contamination l'eau**

Les pesticides et leurs résidus se retrouvent dans les eaux de surfaces (cours d'eau et étendues d'eau) ainsi que dans les eaux souterraines et marines [16]. La pollution des eaux souterraines due aux pesticides est un problème mondial. Une fois que les eaux souterraines sont polluées par des produits chimiques toxiques, la contamination peut prendre plusieurs années pour se dissiper ou être nettoyée. Le nettoyage peut également être très coûteux et complexe [13].

Les eaux de surface destinées à la consommation ne contenaient que de faibles concentrations des pesticides, rien ne semble indiquer que ces concentrations puissent présenter un danger significatif pour la santé. Les pesticides trouvés dans l'eau potable sont particulièrement préoccupants, car ils pourraient avoir des effets sur la santé et causer des maladies graves telles que le cancer et les maladies génétiques héréditaires.

Un grand nombre d'insecticides et quelques herbicides et fongicides, et peuvent avoir un effet toxique pour les organismes aquatiques, et peut avoir un effet nuisible sur le milieu naturel [22]. La commercialisation du poisson contaminé, peut également représenter une menace pour la santé humaine.

## **I.4- Risques des pesticides sur la santé humaine**

L'intoxication aux pesticides constitue un problème de santé publique dans plusieurs pays à travers le monde. La toxicité des pesticides dépend d'un certain nombre de facteurs tel que [18]:

- La dose ;
- Le temps pendant lequel la personne est exposée ;
- Le degré d'absorption ;
- La nature des effets de la matière active et de ses métabolites ;
- L'accumulation et la persistance du produit dans l'organisme et la "sensibilité" personnelle (antécédents, patrimoine génétique, etc....) [23].

Le facteur principal qui conditionne la toxicité de ces produits concerne le mode de pénétration et le devenir du produit dans l'organisme, donc il faut retenir qu'il y a trois voies de contamination :

#### **I.4.1- La voie cutanée et les muqueuses**

C'est la voie de contamination la plus fréquente et la plus intense. Les liquides peuvent pénétrer facilement la peau, surtout lorsqu'ils sont présentés sous forme de solutions huileuses (c'est le cas de nombreux produits), ou lorsqu'on doit ajouter des solvants (ils sont souvent plus agressifs que les substances actives elles-mêmes). La peau est imperméable à l'eau mais pas au corps gras [24]. Les poudres passent facilement la barrière de la peau. La conjonctivite de l'œil est également très exposée d'une diffusion très rapide [25]. Certains facteurs favorisent la pénétration par la peau à travers la transpiration ou la présence de plaie. Et n'oublions pas que la contamination est possible à travers les vêtements s'ils ne sont pas suffisamment étanches [24].

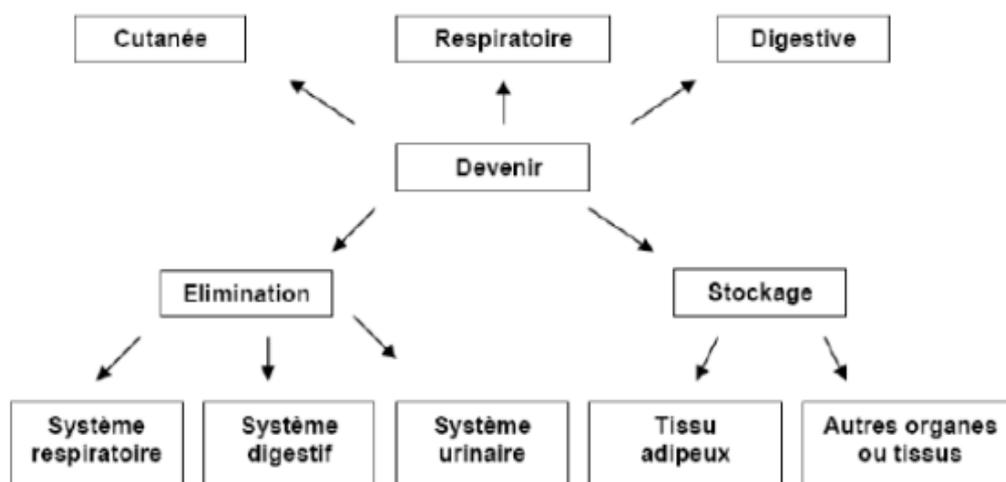
#### **I.4.2- La voie digestive**

Elle est responsable des plus graves empoisonnements en cas de mélange avec les aliments ou par ingestion accidentelle. L'empoisonnement par ingestion directe est assez rare, mais très fréquent par ingestion indirecte; comme le contact avec les mains souillées (en mangeant ou en fumant), ou débouchage d'une buse en soufflant avec la bouche [25].

#### **I.4.3- La voie respiratoire**

Les pesticides peuvent pénétrer facilement les voies respiratoires [25]. L'inhalation de poussières, de vapeurs ou de brouillard permet aux produits de passer directement dans le sang (par le contact entre l'air et le sang qui s'effectue au niveau des poumons) [24]. Tous les organes sont susceptibles d'être touchés car, en cas de contamination, les produits sont véhiculés par le sang, ils sont ensuite éliminés après transformation par le foie, ou stockés dans le foie, les graisses, le système nerveux...etc. [24].

La figure I.7 met l'accent sur la toxicité des pesticides et leurs dangers sur la santé humaine, et explique les voies de contaminations précédentes :

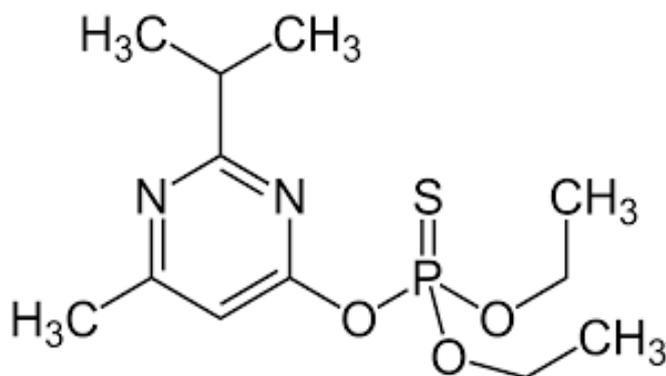


**Figure I.7 :** Toxicologie et devenir des pesticides

## I.5- Les pesticides étudiés

### I.5.1-Diazinon

Le diazinon ( $C_{12}H_{21}N_2O_3PS$ ) est le nom commun d'un pesticide organophosphoré utilisé pour contrôler les insectes nuisibles dans le sol, sur les plantes ornementales et dans les champs sur les récoltes de fruits et légumes. Auparavant il a été utilisé comme substance active dans les produits domestiques et les produits de jardinage pour contrôler les insectes tels que les mouches, les puces et les cafards. Le diazinon est une substance chimique synthétique, huileuse, incolore et pratiquement inodore. Il se dissout difficilement dans l'eau.



**Figure I.8 :** Forme développée du diazinon

**Tableau I.1: Propriété physico-chimique du diazinon [26].**

Masse moléculaire	304,35 g/mol
pH	5,9
état physique	Liquide huileux
Solubilité à 20°C	40mg/l
Pression de vapeur	$8.10^{-3}$ Pas
Constante d'Henry	$1,15 10^{-2}$ Pas m <sup>3</sup> /Mole
Hydrolyse à pH=7	Très stable
Log Kow : Coefficient de partage octanol/eau	3,81

Le diazinon est une substance chimique synthétique qui n'existe pas à l'état naturel dans l'environnement. Le diazinon pur est une huile incolore et pratiquement inodore. Les préparations utilisées en agriculture et par les exterminateurs contiennent 85 à 90 % de diazinon et apparaissent comme un liquide brun clair à foncé. Les préparations de l'insecticide vendu dans le passé à usage domestique ou de jardinage contenaient 1 à 5 % de diazinon à l'état liquide ou en granules solides.

#### **I.5.1.1- Effet du diazinon sur l'environnement**

❖ La plupart des cas de contamination environnementale par le diazinon proviennent de son application en agriculture ou domestiques destinées à contrôler des insectes, une fois son application, on peut le trouver dans les eaux superficielles, à la surface des plantes et dans le sol en contaminant ainsi les eaux souterraines,

❖ Le diazinon dans le sol et à la surface des plantes peut également être lessivé par la pluie et pénétrer dans les eaux superficielles ; le diazinon peut migrer dans le sol et contaminer l'eau souterraine.

❖ Dans l'environnement, le diazinon est rapidement dégradé en une variété d'autres substances chimiques qui peuvent être plus toxiques [27].

### **I.5.1.2- Effet du diazinon sur la santé**

Le diazinon affecte principalement le système nerveux, quelle que soit la voie d'exposition. Parmi les signes modérés et les symptômes d'empoisonnement, on peut citer les maux de tête, l'étourdissement, la faiblesse, des sensations d'anxiété et une vision trouble. Les symptômes plus sévères comprennent : nausée et vomissements, crampes abdominales, ralentissement du pouls, diarrhée, réduction des pupilles, détresse respiratoire et coma. Ces effets peuvent également survenir chez les animaux exposés à des doses élevées de diazinon[40].

### **I.5.1.3- Effets écologiques**

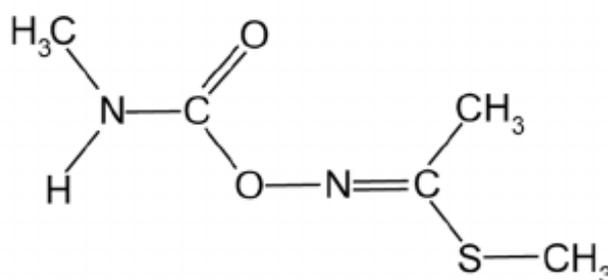
Le diazinon est hautement toxique pour les abeilles. Les oiseaux en particulier les canards et les oies qui sont très sensibles à l'empoisonnement au diazinon, de même que les insectes et les acarides prédateurs ou parasites, les microbes de sol, les poissons et les invertébrés aquatiques[40].

### **I.5.1.4- Les normes**

L'EPA a déterminé que l'exposition au diazinon dans l'eau potable aux concentrations atteignant 20 microgrammes par litre (20 µg/L) pendant 10 jours n'a pas d'effets nocifs sur la santé. L'EPA a déterminé que l'exposition pendant toute une vie à 1 µg/L de diazinon dans l'eau potable ne devrait pas causer d'effets nocifs [40].

### I.5.2- Methomyl

Le methomyl ( $C_5H_{10}N_2O_2S$ ) est un insecticide utilisé comme appât pour mouches. Il est considéré comme «insecticide de contact», car il tue les insectes cibles par contact direct, et comme «insecticide systémique» en raison de sa capacité à provoquer un empoisonnement «systémique» global chez les insectes cibles, après avoir été absorbé et transporté à travers les ravageurs qui se nourrissent des plantes traitées. Il est capable d'être absorbé par les plantes sans être «phytotoxique» ou nocif pour la plante. Il fait partie de la famille des carbamates



**Figure I.9** : Structure chimique du methomyl

**Tableau I.2** : Propriété physique et chimique du methomyl[28].

Masse moléculaire	162,23 g/mol
Point de fusion	78°C
Solubilité dans l'eau à 25°C	5,8 g/100ml
Densité relative	1,3
état physique	Poudre
Pression de vapeur à 25°C	0,007 Pas
Coefficient de partage octanol/eau	Log (poe) =0,6

### **I.5.2.1- Effets sur l'environnement**

En raison de sa grande solubilité dans l'eau (58 000 ug / ml) et de sa demi-vie dans le sol (33 jours), le methomyl peut avoir un potentiel de contamination des eaux souterraines. Il est très mobile dans les loams sableux et les loams argilo-limoneux, mais seule une légère lixiviation a été observée dans un loam limoneux et dans un sol sableux. L'adsorption du methomyl sur les particules du sol est faible à modérée

Dans des conditions aérobies, le methomyl a une demi-vie dans le sol de 30 à 45 jours et se dégrade principalement en dioxyde de carbone. Il est relativement stable à l'hydrolyse dans des conditions neutres et acides. Dans des conditions basiques, il se dégrade avec une demi-vie de 30 jours. Dans des conditions anaérobies, l'acétonitrile est le principal métabolite aux premiers stades de la dégradation, mais le dioxyde de carbone est le produit final, avec une conversion totale en 8 jours.

### **I.5.2.2- Effets sur la santé**

#### **➤ Toxicité aiguë**

Le méthomyl est potentiellement une matière hautement toxique chez l'homme. Il est très toxique s'il est ingéré ou absorbé par les yeux, modérément toxique lorsqu'il est inhalé, mais d'une toxicité moindre pour la peau ou l'exposition "cutanée". Le méthomyl est un inhibiteur hautement toxique de la cholinestérase, une enzyme essentielle du système nerveux. Les symptômes de l'activité anti-cholinestérase comprennent une faiblesse, une vision trouble, des maux de tête, des nausées, des crampes abdominales, une gêne thoracique, une constriction des pupilles, la transpiration, des tremblements musculaires et une diminution du pouls [29].

#### **➤ Toxicité chronique**

Une exposition prolongée ou répétée au méthomyl peut provoquer des symptômes similaires aux effets aigus du pesticide [30]. Une exposition répétée à de petites quantités de méthomyl peut provoquer une inhibition insoupçonnée de la cholinestérase...

### **I.5.2.3- Effets écologiques**

Le méthomyl est hautement toxique pour les oiseaux. Les signes cliniques de toxicité comprennent un larmolement, salivation, convulsions occasionnelles, et des troubles respiratoires. Il est modérément toxique pour les poissons et il est très toxique pour les invertébrés aquatiques et pour les abeilles à la fois par contact direct et par ingestion.

Les applications doivent être coordonnées avec des périodes d'activité minimale des abeilles afin que le méthomyl ne soit jamais appliqué pendant que les abeilles visitent activement les zones de traitement.

En raison de sa grande solubilité dans l'eau (58 000 ug / ml) et de sa demi-vie dans le sol (33 jours), le méthomyl peut avoir un potentiel de contamination des eaux souterraines. L'adsorption du méthomyl sur les particules du sol est faible à modérée dans des conditions aérobies, le méthomyl a une demi-vie dans le sol de 30 à 45 jours et se dégrade principalement en dioxyde de carbone. Il est relativement stable à l'hydrolyse dans des conditions neutres et acides. Dans des conditions basiques, il se dégrade avec une demi-vie de 30 jours. Dans des conditions anaérobies, l'acétonitrile est le principal métabolite aux premiers stades de la dégradation, mais le dioxyde de carbone est le produit final [31].

### I.5.3- Nitrate

Le nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) est un ion produit au cours du cycle de l'azote, particulièrement soluble dans l'eau et responsable d'une pollution des eaux. La principale source d'azote réside dans l'atmosphère sous forme de diazote ( $\text{N}_2$ ) qui représente un peu moins de 80% de la composition de l'air. Des ions nitrates sont formés au terme d'un processus complexe de transformation de l'azote par des bactéries. Ils sont ensuite assimilés par les plantes. La consommation de légumes et de végétaux constitue ainsi, pour les animaux, dont l'homme, la base de l'alimentation en azote.

Le nitrate se prête à de nombreuses utilisations industrielles sous forme de nitrate de potassium, de sodium ou d'ammonium notamment.

Le nitrate est dangereux par sa capacité à se transformer en nitrite aux effets toxiques reconnus [32].

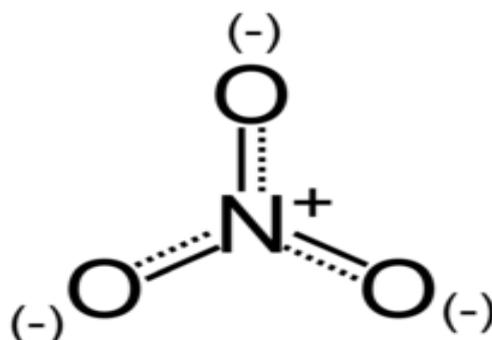


Figure I.10 : structure chimique du nitrate

### **I.5.3.1- Effets sur la santé**

La toxicité des nitrates est discutée. Elle résiderait dans la production de nitrites qu'ils favorisent. Environ 20% des nitrates sont transformés par la flore buccale en nitrites qui sont alors facilement absorbés par l'intestin et l'estomac. Plus le pH de l'estomac est élevé, moins l'acidité y est forte, comme c'est le cas chez le nourrisson par exemple, plus la prolifération de bactéries réductrices des nitrates en nitrites est favorisée.

Les nitrites provoqueraient des cas de méthémoglobinémie : résultant d'une oxydation de l'hémoglobine, la formation de méthémoglobine en grande quantité réduit l'oxygénation des cellules, peut se manifester par une cyanose, coloration bleutée de la peau et des muqueuses, et provoquer l'asphyxie et la mort. Les nourrissons de moins de trois mois sont les plus exposés à ce risque en raison de la faible acidité de leurs estomacs, de leur tendance à développer des infections gastro-intestinales et de leur faible capacité à régénérer l'hémoglobine à partir de la méthémoglobine. Les cas mortels demeurent cependant très rares.

Du fait des interactions entre le nitrite et les amides et amines susceptibles de former des composés azotés cancérigènes, des soupçons de cancérigénicité pèsent sur le nitrate. Il n'y a toutefois aucune certitude à ce sujet à ce jour. Certains avancent par ailleurs les effets bénéfiques des nitrates, notamment contre les infections, les carcinomes et les maladies cardio-vasculaires [33].

### **I.5.3.2- Effets sur l'environnement**

La présence de nitrate et de phosphore dans les eaux est à l'origine du phénomène dit d'eutrophisation : des algues et des microorganismes se développent et consomment une grande part de l'oxygène qui se trouve dans l'eau.

En eau douce, le phénomène d'eutrophisation provient plutôt d'une forte teneur en phosphore alors qu'il tient plutôt à la présence de nitrates en eau de mer, où la formation d'organismes toxiques - bactéries, phytoplanctons et algues vertes responsables, en Bretagne notamment, des fameuses « marées vertes »- peut avoir des effets nocifs et asphyxiants pour les poissons et les crustacés.

En particulier, la disparition d'une espèce de moules perlières en France serait due aux nitrates [33].

### 1.5.4- Phosphate

Un phosphate est un produit chimique inorganique, un sel ou un ester de l'acide phosphorique, résultant de la combinaison avec une base, de formule chimique  $\text{PO}_4^{3-}$ . Les phosphates ont en commun un atome de phosphore entouré par quatre atomes d'oxygène dans un tétraèdre. Les phosphates secondaires et tertiaires sont insolubles dans l'eau, à l'exception de ceux de Sodium, potassium et ammonium.

L'emploi de "phosphaté" indiquera donc que le composé contient un groupement phosphate. Les phosphates sont produits en remplaçant partiellement, parfois totalement, l'hydrogène d'un acide phosphorique. En chimie organique, un phosphate, ou un organophosphoré est un ester de l'acide phosphorique [34].

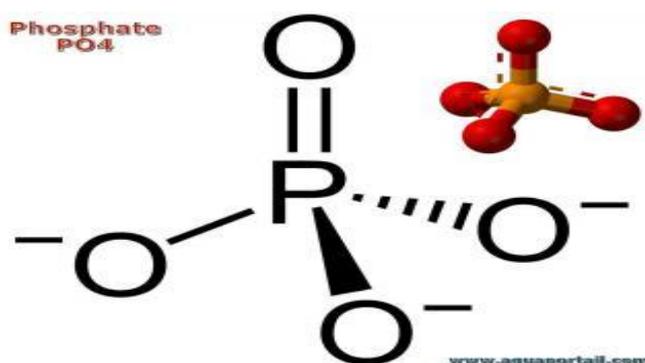


Figure I.11 : structure chimique du phosphate

#### I.5.4.1- Effet sur la santé

On peut trouver le phosphate dans l'environnement en général sous forme de phosphate. Les phosphates sont des substances importantes pour le corps humain car ils sont un composant de l'ADN et ils participent à la distribution de l'énergie. On trouve aussi fréquemment des phosphates dans les plantes.

L'homme a modifié radicalement les réserves naturelles de phosphate par l'addition d'engrais riche en phosphate dans le sol et en utilisant des détergents contenant des phosphates. On ajoute aussi des phosphates à certains aliments tels que le fromage, les saucisses et le jambon.

Trop de phosphates peuvent provoquer des problèmes de santé, tels que de l'ostéoporose ou des problèmes aux reins. On peut aussi avoir des carences en phosphates

qui sont dues à une utilisation intensive de médicaments, provoquant des problèmes de santé.

Le phosphore solide à l'état pur peut se présenter sous trois formes allotropiques: phosphore blanc, phosphore rouge et phosphore noir. Le phosphore blanc est la forme la plus dangereuse du phosphore que l'on connaît. Il est extrêmement toxique et, dans beaucoup de cas, l'exposition est fatale.

Dans la plupart des cas les personnes qui meurent d'une exposition au phosphore blanc ont accidentellement avalé de la mort-aux-rats. Avant de mourir, on souffre généralement de nausées, de crampes d'estomac, et de somnolence.

Le phosphore blanc peut provoquer des brûlures de la peau. En brûlant, le phosphore blanc peut endommager le foie, le cœur ou les reins [35].

#### **I.5.4.2-Effet sur l'environnement**

Les phosphates ont beaucoup d'effets sur les organismes. Ces effets sont principalement les conséquences des émissions de grandes quantités de phosphates dans l'environnement par l'exploitation minière et la culture des champs. Lors du traitement de l'eau, les phosphates ne sont en général pas éliminés convenablement, ils peuvent donc se répandre sur de longue distance lorsqu'ils se trouvent dans les eaux de surface.

Du fait du rejet constant de phosphates dans l'environnement par l'homme et donc des concentrations excessives de phosphore dans la nature le cycle du phosphore est fortement perturbé.

L'augmentation des concentrations de phosphore dans les eaux de surface augmente la croissance des organismes dépendant du phosphate, comme par exemple les algues et les lentilles d'eau. Ces organismes utilisent de grandes quantités d'oxygène et empêchent la lumière de pénétrer dans l'eau. L'eau devient donc plutôt invivable pour les autres organismes. Ce phénomène est appelé eutrophication [35].

## **II- Adsorption**

Le phénomène d'adsorption était utilisé depuis très longtemps, principalement par l'usage du charbon actif dans des applications médicales ou pour la purification des eaux. Il a cependant fallu attendre la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle pour que l'on commence à étudier la capture par un solide d'une espèce en phase gazeuse, puis d'un colorant en solution aqueuse.

Les premières applications industrielles furent liées à l'adsorption sélective permettant la séparation de composés gazeux ou liquides, ouvrant la voie à de nombreuses applications telles que la purification d'eau ou d'air. La première analyse théorique de l'adsorption à Irving Langmuir en 1914, elle décrivait l'adsorption d'une monocouche d'adsorbat sur une surface homogène sous forme d'équation, l'isotherme de Langmuir.

De nombreux développements ont été publiés durant tout le XX<sup>e</sup> siècle pour prendre en compte l'adsorption multicouche sur des surfaces complexes. L'isotherme d'adsorption le plus utilisé est celui de Brunauer, Emmet et Teller, cette équation BET généralise l'approche de Langmuir à une adsorption multicouche et est devenue le modèle standard pour la détermination de la surface spécifique des solides. Les trois dernières décennies ont vu se développer de nombreux modèles utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité ou la méthode Monte-Carlo qui sont basées sur une description des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant à l'échelle moléculaire [36].

### **II.1-Définition**

L'adsorption est un processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

#### **II.1.1-Physisorption**

La physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol<sup>-1</sup> et considérée comme faible, la désorption peut être totale [37].

### **II.1.2-Chimisorption**

La chimie sorption est irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. La chimie sorption résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont de même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à  $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [38].

### **II.2- Adsorption homogène et hétérogène**

L'adsorption peut être classée, selon les phases impliquées :

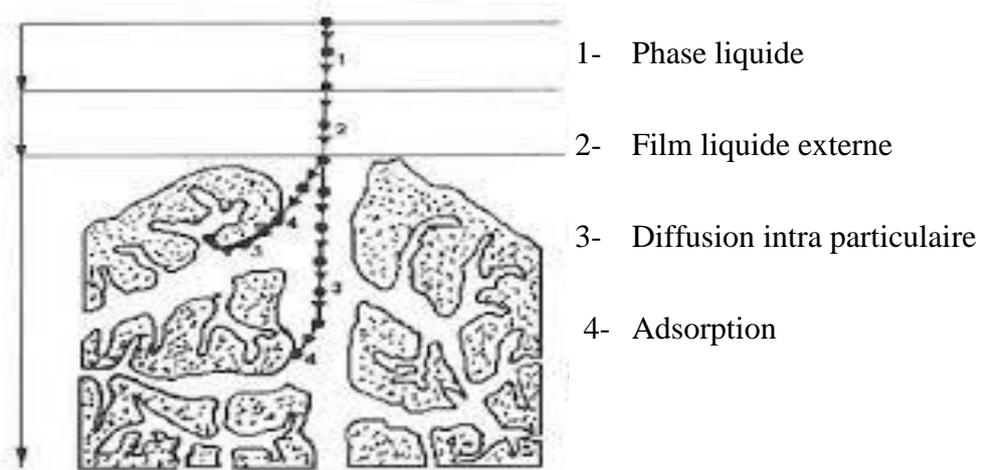
Homogène dans le cas où l'adsorbat et l'adsorbant sont des liquides peu miscibles.

Hétérogène dans le cas où l'adsorbat et l'adsorbant sont de nature différente (solide-liquide, liquide-gaz, gaz-solide).

### **II.3-Description du mécanisme d'adsorption**

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.1 représente les étapes du processus d'adsorption au cours duquel les molécules d'un fluide se fixent sur la surface d'un solide. Ces étapes peuvent être d'écrite comme suite :

- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [39].



**Figure II.1:** Etapes du processus d'adsorption sur un matériau poreux [39]

## II.4- Adsorbants

En théorie tous les solides sont des adsorbants, les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Leur capacité d'adsorption est particulièrement élevée ceci est liée à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

### II.4.1- Les Matériaux adsorbants

L'adsorbant solide est choisi en fonction de son affinité spécifique avec le soluté à adsorber et la taille des pores, ils peuvent être constitués par:

- ✚ Le gel de silice: hydrophile
- ✚ L'alumine: hydrophile
- ✚ Les zéolithes (Souvent utilisé comme des tamis moléculaires): Hydrophile
- ✚ L'argile: hydrophile
- ✚ Le charbon actif: hydrophobe
- ✚ Les résines et polymères: hydrophobe.

Les adsorbants hydrophiles adsorbent plus facilement les substances polaires (eau), Tandis que les matériaux adsorbants hydrophobes adsorbent plus facilement les substances non polaires.

Les pores des matériaux adsorbants sont classés selon les recommandations du UICPA en:

- ✚ Les micropores: Pour les plus petits diamètres de pores de 2 nm;
- ✚ Les méso pores: Pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm;
- ✚ Les macropores : Au-delà de 50 diamètres nm [39].

Le matériau adsorbant est généralement utilisé sous forme de granules de diamètre compris entre 1-10 mm, ayant des surfaces autour de 200-1500 m<sup>2</sup>/g.

Parfois, les granules sont formés par l'association de deux matériaux différents: dans ce cas, il y a la présence d'un dit « support » matériau qui présente des méso pores et des macropores.

Le matériau adsorbants qui sous-tend notre étude est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites). La montrnorillonite est de structure  $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al, Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  (80%), elle change de composition d'une bentonite à une autre [40].

L'origine de la bentonite est issue de l'altération et la transformation hydrothermale des tufs volcaniques [41].

Une des propriétés de la bentonite est sa capacité à interagir avec les espèces chimiques se présentent dans une solution aqueuse. Ces dernières peuvent être ioniques ou moléculaires, vont pouvoir s'adsorber sur la surface externe ou interne des particules d'argile. Il est important de noter que les molécules et les cations organiques peuvent être adsorbés par la bentonite. Dans le cas des molécules organiques, cela donne lieu à de nombreuses applications dans le domaine pharmaceutique et des traitements des eaux [42].

## **II.5- Les Facteurs influençant sur le phénomène l'adsorption**

Les principaux paramètres régissant le phénomène d'adsorption sont [43]:

### **II.5.1- La Surface spécifique de l'adsorbant**

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface développée avec le milieu fluide (gaz ou liquide), plus la surface est grande plus l'adsorption est meilleure.

### **II.5.2- Le pH du milieu**

Le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre).

### **II.5.3- La Température**

La température est un paramètre thermodynamique important dans l'adsorption, car elle peut modifier les interactions moléculaires entre une phase fluide et la surface d'un solide.

### **II.5.4- La nature de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les

pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé

### **II.5.5- La Concentration de l'adsorbat**

L'équilibre d'adsorption, qui s'établit entre les concentrations de la phase solide et de la phase liquide, dépend de la concentration initiale des substances adsorbables.

## **II.6- Les isothermes d'adsorption**

L'affinité des adsorbants envers les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée [44].

### **II.6.1-Classification des isothermes d'adsorption**

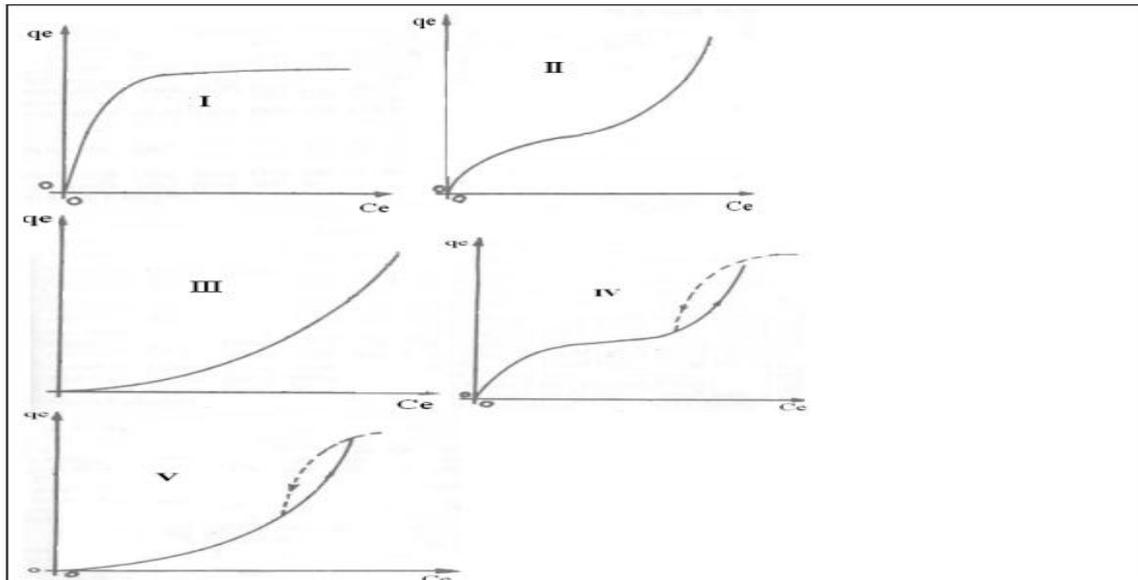
❖ **Les isothermes de type I** : sont généralement obtenus dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents ;

❖ **Les isothermes de type II et III** sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire ;

❖ **L'isotherme de type IV** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est presque complète ;

❖ **L'isotherme de type V** traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible. Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques. Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent

représenter au mieux les isothermes d'adsorption dans une plage étendue de concentrations et de températures.



**Figure II.2:** Classification des isothermes de l'adsorption [44].

## II.6.2- Modélisation de l'équilibre d'adsorption

### II.6.2.1-Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est strictement empirique, elle représente la plus part des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre [45].

La relation de Freundlich est définie par l'équation ci-dessous:

$$q_e = k(c_e)^{\frac{1}{n}} \text{(II.1)}$$

Ou :

n: L'affinité du système et à la capacité d'adsorption

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

q<sub>e</sub>:Quantité du soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg /g)

C<sub>e</sub> : Concentration de la solution adsorbée à l'équilibre (mg/L).

La linéarisation de cette équation conduit à l'équation (II.2) permettant de déduire les constantes de Freundlich K et n représentant respectivement la constante d'adsorption et l'intensité de la réaction.

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (\text{II.2})$$

Il est généralement admis que des faibles valeurs de  $n$  ( $0 < n < 0,5$ ) caractérisent une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < n < 1$ ) ou faible ( $n > 1$ ).

### II.6.2.2- Isotherme de Langmuir

Le modèle théorique proposé par Langmuir décrit une isotherme d'adsorption en couche mono moléculaire basée sur les hypothèses suivantes [46].

Les molécules sont adsorbées sur des sites définis :

- Une seule molécule est adsorbée par site
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents
- Absence d'interaction entre molécules des sites adjacents.

Le modèle est décrit par l'équation (II.3) :

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

$b$  : constante de Langmuir (L/mg)

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

La linéarisation de cette équation conduit aux équations ci-dessous, elles permettent de déterminer graphiquement  $q_m$  et  $b$

Langmuir I :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \left( \frac{1}{q_m} \right) c_e \quad (\text{II.4})$$

Langmuir II :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m c_e} + \left( \frac{1}{q_m} \right) \quad (\text{II.5})$$

Langmuir III :

$$q_e = q_m - \frac{q_e}{b c_e} \quad (\text{II.6})$$

Langmuir IV :

$$\frac{q_e}{c_e} = -b q_e + q_m b \quad (\text{II.7})$$

### II.6.2.3- Modèle de Jovanovic (1969)

C'est un modèle simple, appliqué pour les surfaces avec énergie homogène et sans interactions latérales avec l'augmentation du taux de recouvrement et par la formation d'une monocouche [47]. L'adaptation des résultats expérimentaux à ce modèle est faite en utilisant une régression non linéaire par un programme informatique 'Solveur-Excel'. La relation de Jovanovic s'exprime comme suit :

$$q_e = q_{max}(1 - e^{-kc}) \quad (\text{II.8})$$

$C_e$ : Concentration à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;

$q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

$q_{max}$ : Capacité maximale d'adsorption selon Jovanovic ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$K$  : Constante de Jovanovic.

## II.7- Cinétique d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de la vitesse de transfert. On admet que ce sont les étapes de transfert de masse externe et du transfert de masse interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption, il existe plusieurs modèles dans la littérature qui permettent de décrire la cinétique d'adsorption.

### II.7.1- Modèle du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre est représenté par l'équation [II.9][48]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \times (q_e - q)^2 \quad (\text{II.9})$$

Ou

$k_2$  : constante de la vitesse du modèle de pseudo second ordre en ( $\text{g/mg min}$ ).

$q_e$  : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg/g}$ ).

$q_t$  : Quantité de soluté adsorbée à l'instant  $t$  ( $\text{mg/g}$ )

Après intégration de l'équation pour les conditions aux limites  $q_t = 0$  à  $t=0$  et  $q_t = q_t$  à  $t=t$  La forme de l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \text{ (II.10)}$$

Selon ce modèle, on peut définir la vitesse initiale de l'adsorption par la formule suivante :

$$h = k_2 q_e^2 \text{ (II.11)}$$

### II.7.2- Modèle d'Elovich :

Le modèle d'Elovich est donné par l'équation [II.12] [49]:

$$q_t = \frac{1}{\beta_{el}} \ln(\alpha_{el} \beta_{el}) + \frac{1}{\beta_{el}} \ln t \text{ (II.12)}$$

$\alpha_{el}$  : Vitesse d'Elovich (mg/g min)

$\beta_{el}$  : Constante d'Elovich (g/mg)

### III- Interprétation des résultats

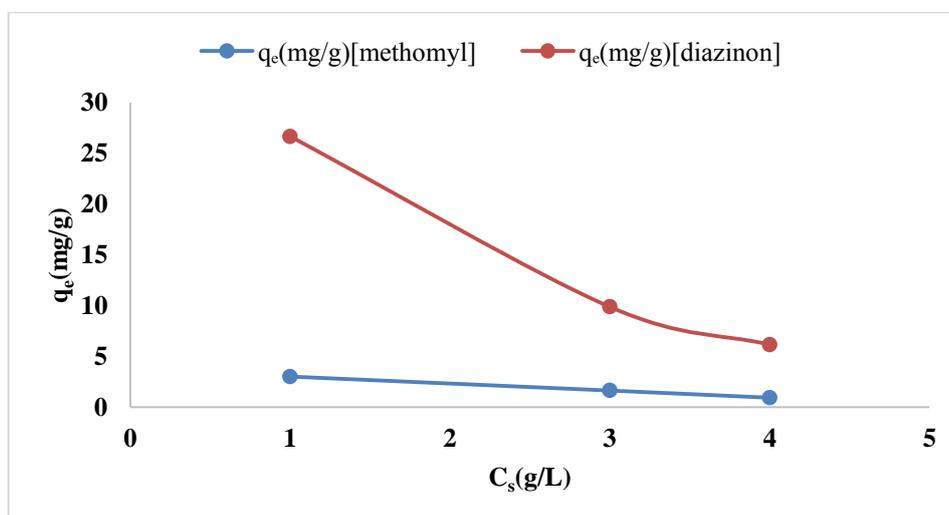
L'adsorption est effectuée par la mise en contact d'une solution diluée de polluants (diazinon, methomyl, phosphate et nitrates) avec une quantité déterminée de bentonite activée, en mode batch, à la température ambiante (20°C). Le réacteur est relié à un pH mètre de type Hanna. Après un temps d'agitation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

L'étude paramétrique a été réalisée pour différentes masses, concentrations des polluants (diazinon, methomyl,  $\text{PO}_4^-$  et  $\text{NO}_3^-$ ) et pH de la solution.

#### III.1- Etude paramétrique

##### III.1.1- Effet de la masse sur la capacité d'adsorption

Pour étudier l'effet de ce paramètre, nous avons porté sur le graphe les capacités d'adsorption des deux pesticides à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant (**Figure III.1**) à  $T= 23^\circ\text{C}$ , pH égal 5 et une concentration initiale égale à 21 et 7 mg/L respectivement pour le diazinon et le methomyl.



**Figure III.1:** Effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité équilibre d'adsorption de la bentonite [methomyl]=7mg/L et [diazinon]= 21mg/L, (pH=5 et  $T=23^\circ\text{C}$ )

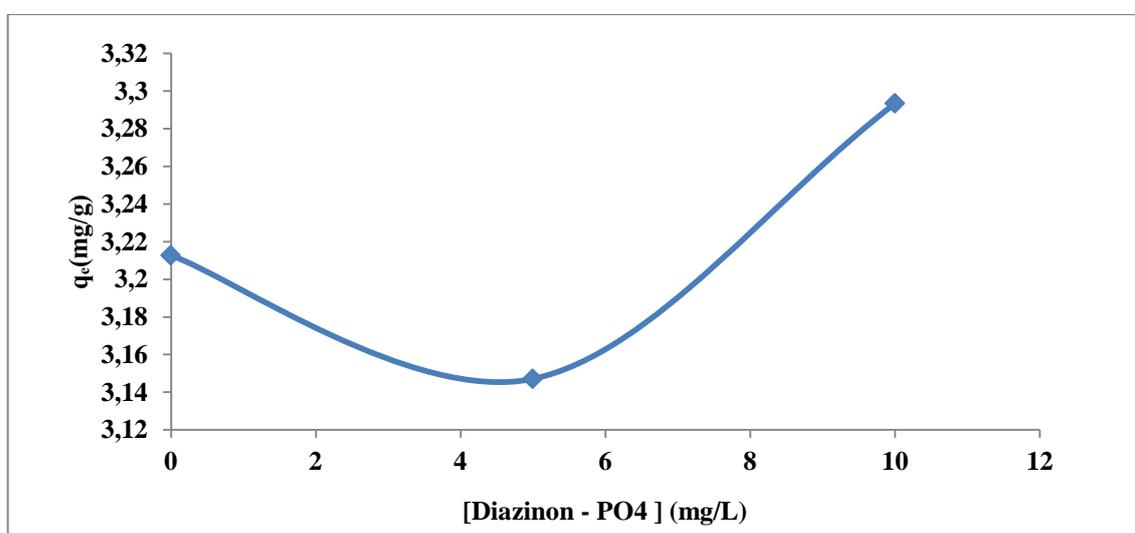
D'après l'allure des courbes portée sur la figure III.1, une augmentation de la masse de l'adsorbant entraîne une diminution de la capacité d'adsorption de 26,66 à 6,16 mg/g et de 3,02 à 0,94 mg/respectivement pour le diazinon et le methomyl pour des masses allant de

1 à 4 g/L, cette diminution peut être due probablement à la présence d'autres types d'interaction (répulsion) entre les polluants et la bentonite activée [50].

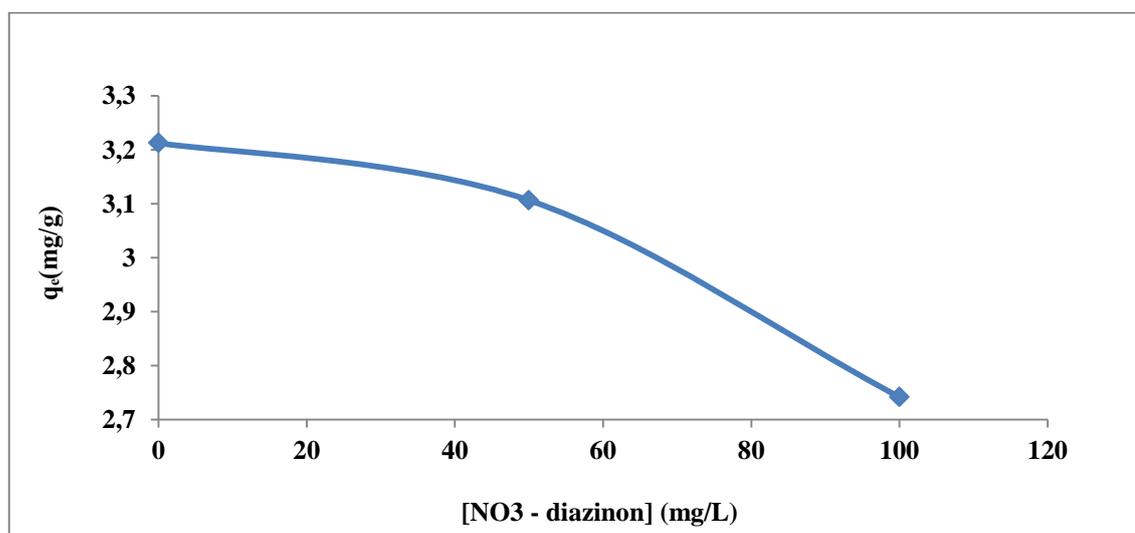
### III.1.2- Effet de la concentration sur la capacité d'adsorption :

L'étude de l'effet de la concentration des différents polluants à savoir le methomyl, les phosphates et les nitrates en présence du diazinon a été réalisée à pH libre et à température ambiante.

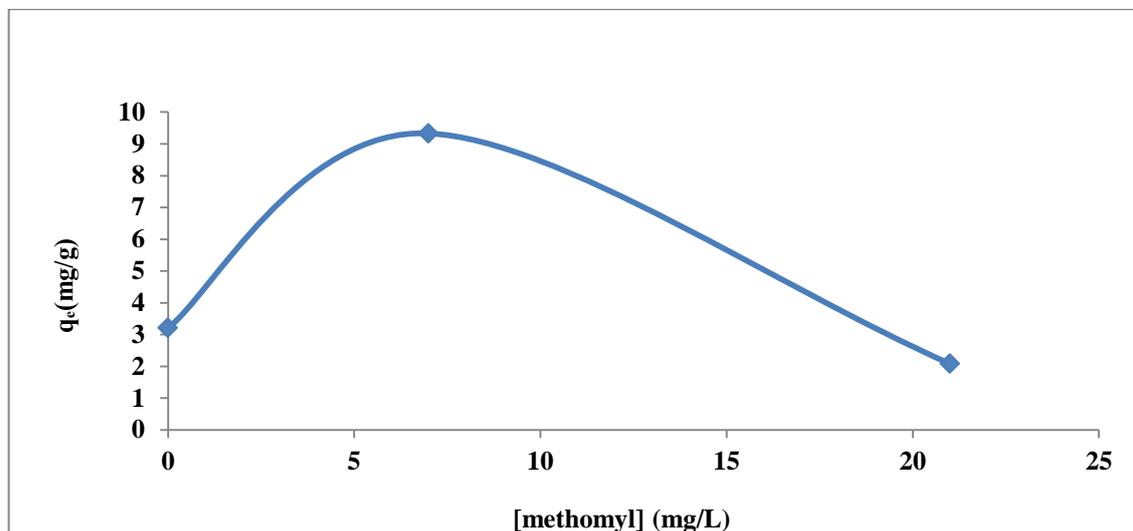
Les figures(III.2), (III.3), (III.4) représentent l'effet de la concentration des différents polluants sur la capacité d'adsorption.



La figure III.2 : L'effet de la concentration [Diazinon - PO<sub>4</sub>] sur la capacité d'adsorption, [C<sub>s</sub>=3g/L) T=23°C et pH=5]



**La figure III.3 :** L'effet de la concentration [diazinon - NO<sub>3</sub>] sur la capacité d'adsorption, [(C<sub>s</sub>=3g/L) T=23°C et pH=5]



**La figure III.4 :** L'effet de la concentration [methomyl-diazinon] sur la capacité d'adsorption (C<sub>s</sub>=3g/L) T=23°C et pH=5

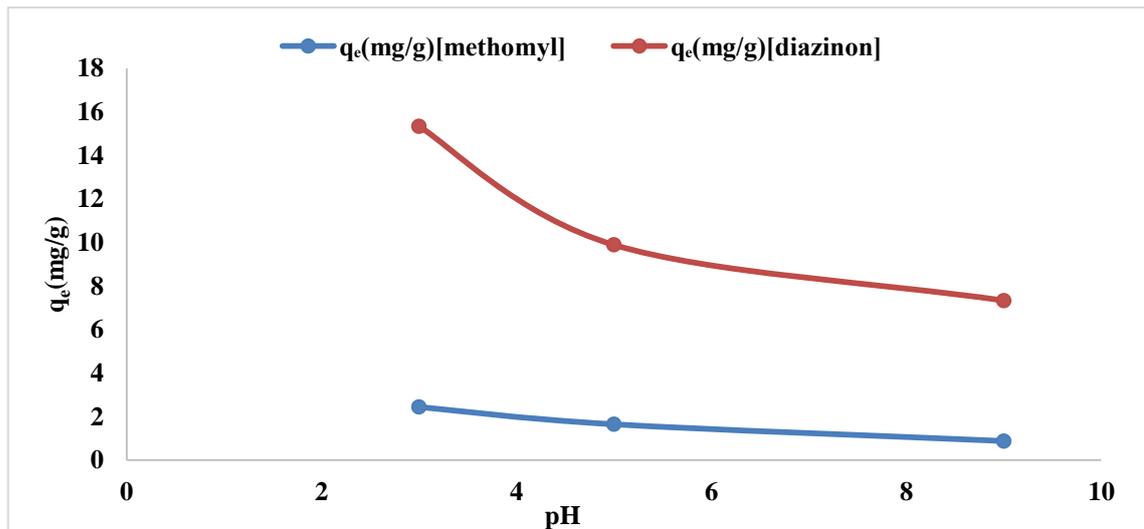
D'après l'allure des courbes, on remarque que l'augmentation de la concentration des phosphates dans le mélange entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption [figure III.2] alors qu'une diminution de cette dernière est observée avec l'augmentation de la concentration des nitrates [figure III.3] elle de 3,21 à 2,74 mg/g respectivement pour des concentrations en nitrate 0 et 100 mg/L, dans le mélange.

Par contre en présence du methomyl, on note une augmentation de la capacité d'adsorption du diazinon allant de 3,21 à 9,33 mg/g suivi d'une diminution de cette dernière qui passe à 2,08 mg/g pour une concentration de 21 mg/L en methomyl [figure III.4].

### III.1.3- Effet du pH sur la capacité d'adsorption fonction du temps de contact

L'élimination des composés organiques des solutions aqueuses par adsorption dépend du pH de la solution. C'est un paramètre important pour contrôler le processus d'adsorption [50].

La capacité d'adsorption du diazinon et du methomyl sur la bentonite en fonction est illustrée sur la figure III.5.



**La figure III.5 :** Effet du pH sur la capacité d'adsorption du diazinon et du methomyl sur la bentonite [methomyl]=7mg/L et [diazinon]= 21mg/L ( $C_S=3g/L$  et  $T=23^\circ C$ )

Le profil de l'adsorption des deux insecticides en fonction du pH de la solution peut être décrit en considérant le  $pH_{pzc}$  de la bentonite activée ( $pH = 5,5$ ) [36].

La charge de la surface de l'adsorbant est positive si  $pH < pH_{pzc}$  et est négative lorsque  $pH > pH_{pzc}$ .

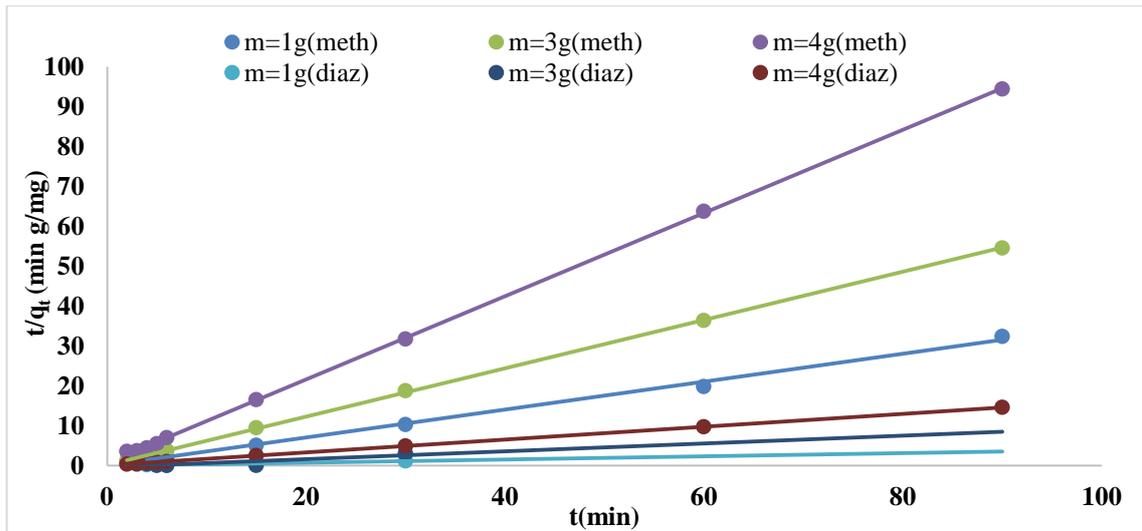
A pH acide égale à 3 inférieurs du  $pH_{pzc}$ , le nombre de sites disponibles à fixer les deux insecticides augmente, ceci est dû à l'attraction électrostatique entre l'adsorbat (methomyl et diaznon) chargé négativement et la surface de l'adsorbant (bentonite) chargée positivement.

Pour des pH basiques égaux à 9 le nombre de sites diminue ce qui réduit l'adsorption des deux polluants anioniques la raison de la répulsion électrostatique.

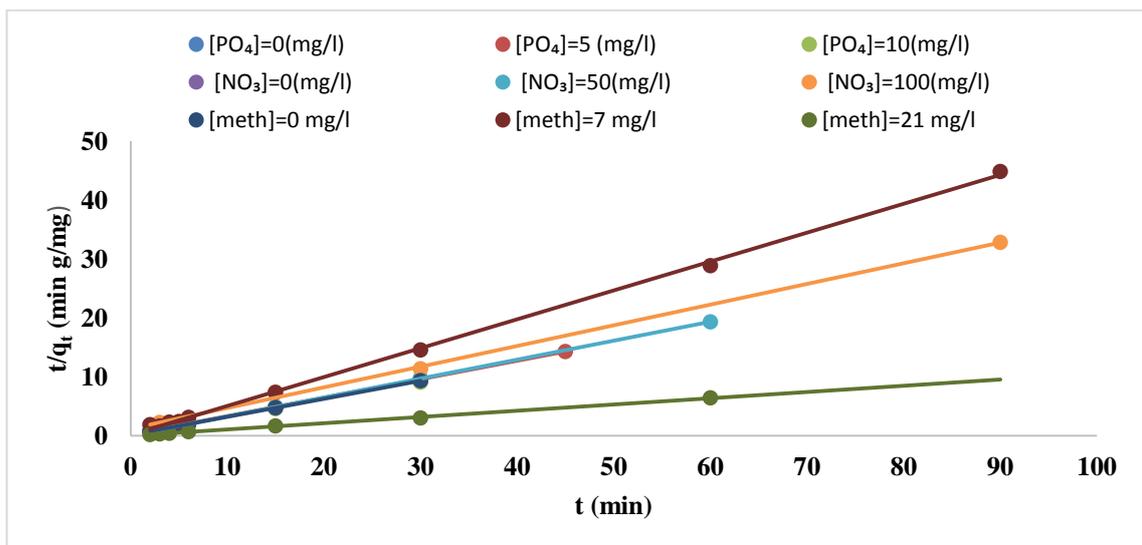
## III.2- Etude cinétique

### III.2.1- Modèle de Pseudo second ordre

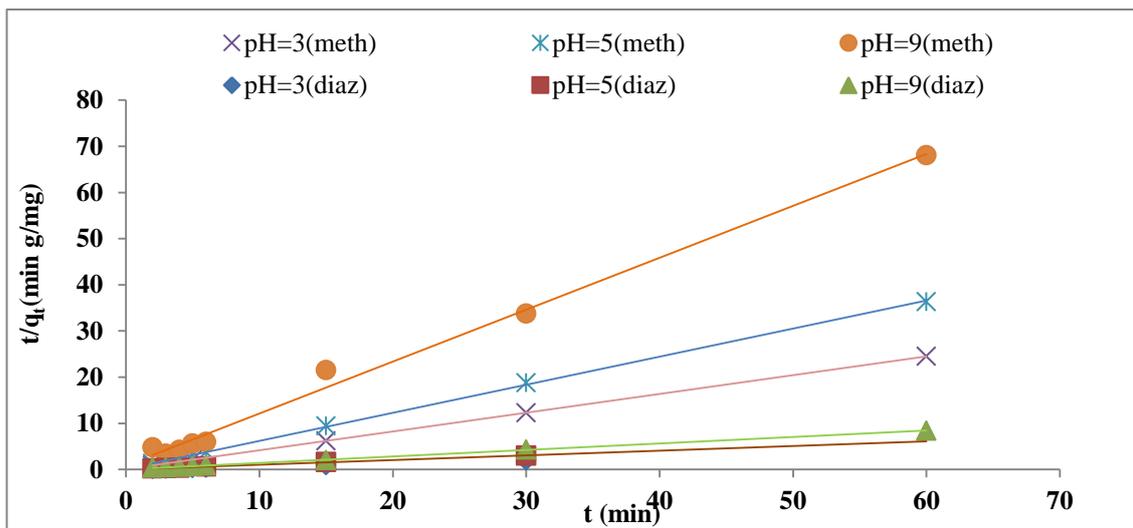
Les droites données par les tracés  $t/q_t=f(t)$  relatifs aux cinétiques de pseudo second ordre sont illustrés par les figures III.6 à III 8. Les constantes de vitesse de seconde ordre ont été déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine, les valeurs de  $k_2$  pour les différents paramètres masse, concentration et pH sont regroupées dans les tableaux III.1 à III.3



**Figure III.6 :** Influence de la masse d'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ( $C_0=21\text{mg/L}$ ,  $T=22^\circ\text{C}$  et  $\text{pH}=5.4$ )



**Figure III.7:** Influence de la concentration sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption de diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ( $C_s=3\text{g/L}$ ,  $T=22^\circ\text{C}$  et  $\text{pH}=5.4$ )



**Figure III.8 :** Influence du pH sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ( $C_0=21\text{mg/L}$ ,  $T=22^\circ\text{C}$  et  $C_s=3\text{mg/L}$ )

**Tableau III.1 :** Les paramètres de Pseudo-second ordre du diazinon et du methomyl (Variation de la masse de la bentonite)

	$C_s$ (g/L)	$k_2$ (g/mg. min)	$q_{\max}$ (mg/g)	$R^2$
methomyl	1	3,288	2,86	0,9967
	3	2,221	1,652	0,9999
	4	1,544	0,96	0,9998
diazinon	1	0,13	26,88	0,999
	3	0,25	9,89	0,999
	4	0,49	6,19	1

**Tableau III.2 :** Les paramètres de Pseudo-second ordre du diazinon et du methomyl  
(Variation de la concentration des polluants en présence du diazinon)

	C <sub>0</sub> (mg/L)	k <sub>2</sub> (g/mg.min)	q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
PO <sub>4</sub>	0	0,721	3,255	1
	5	0,569	3,178	0,998
	10	1,604	3,31	1
NO <sub>3</sub>	0	0,721	3,255	1
	50	0,139	3,119	1
	100	0,1	2,849	0,998
methomyl	0	0,721	3,255	1
	7	1,248	2,042	0,999
	21	4,502	9,425	0,999

**Tableau III.3 :** Les paramètres de Pseudo-second ordre du diazinon et du methomyl  
(Variation de pH)

	pH	k <sub>2</sub> (g/mg.min)	q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
methomyl	3	2,66	2,452	1
	5	1,645	1,645	0,997
	9	1,420	0,890	0,999
diazinon	3	0,982	15,384	1
	5	0,238	9,981	0,998
	9	0,508	7,122	0,99

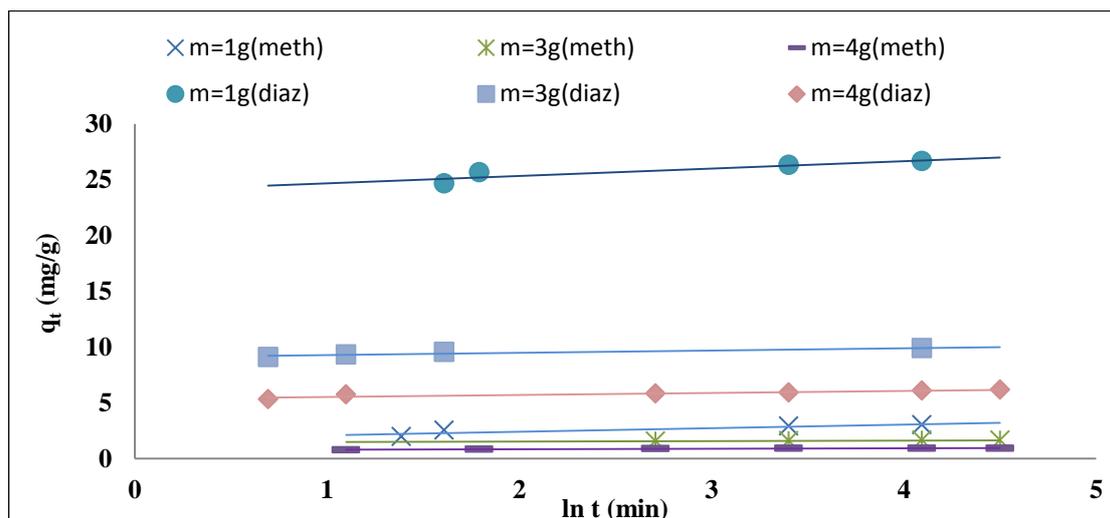
Les résultats portés dans les tableaux ci-dessus montrent qu'une augmentation de la masse de l'adsorbant entraîne une diminution des constantes de vitesse (k<sub>2</sub>) pour le methomyl et une augmentation de cette dernière pour le diazinon.

Les valeurs de la capacité d'adsorption q<sub>e</sub> calculées diminuent avec l'augmentation du pH de la solution pour le diazinon et le methomyl.

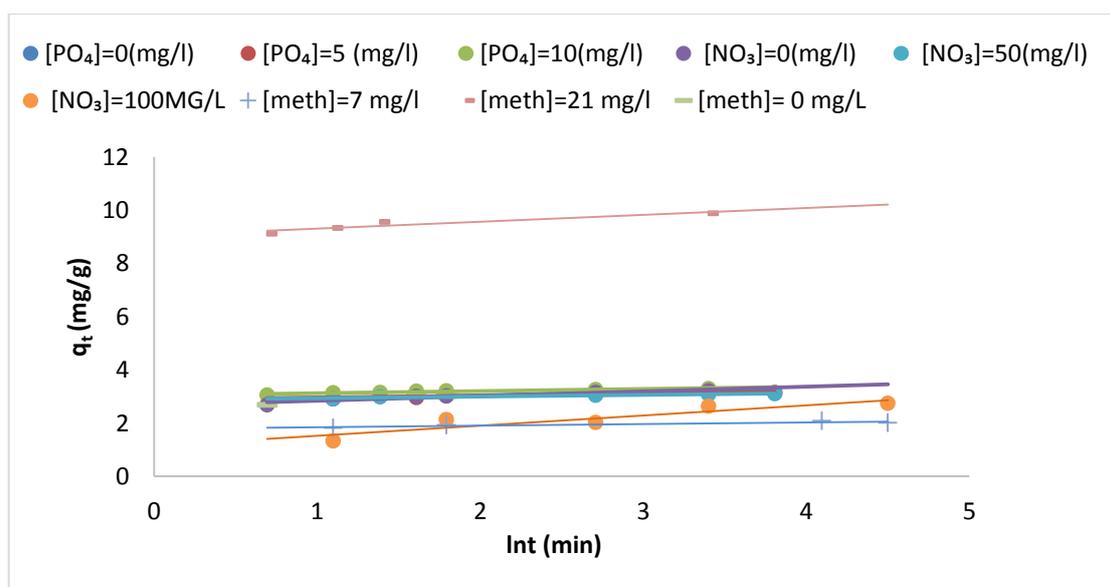
D'après les valeurs des coefficients de détermination compilés dans les tableaux (III.1-III.3), on remarque que ces derniers sont proches de 1, les cinétiques d'adsorption du methomyl et du diazinon sont décrites par le modèle pseudo-second ordre pour les différents paramètres étudiés (masse de la bentonite, les concentrations, et le pH de la solution).

### III.2.2- Modèle d'Elovich

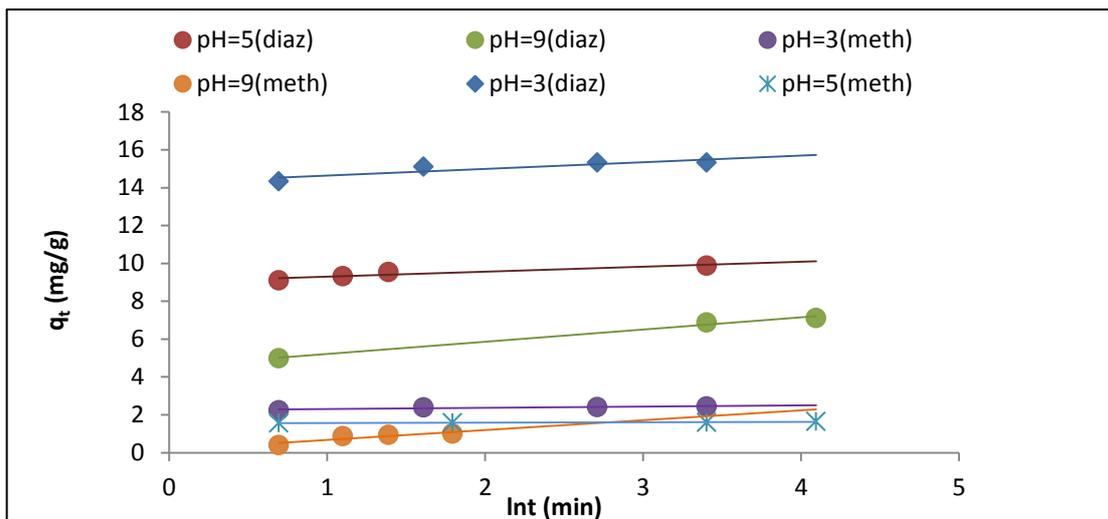
Le modèle d'Elovich a été également appliqué, les graphes des figures III.9-III.11 montrent l'évolution de la quantité adsorbée ( $q_t$ ) en fonction de  $\ln(t)$ , pour différentes masses d'adsorbant, différentes concentrations initiales en polluants et différentes valeurs de pH, les valeurs de paramètres des modèles sont donnés dans les tableaux III.4-III.6 :



**Figure III.9:**Influence de la masse d'adsorbant sur l'application du modèle D'Elovich pour l'adsorption du Diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ( $C_0=21\text{mg/L}$ ,  $T=22^\circ\text{C}$  et  $C_S=3\text{mg/L}$ )



**Figure III.10:**Influence la concentration sur l'application du modèle d'Elovich pour l'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ( $C_0=21\text{mg/L}$ ,  $T=22^\circ\text{C}$  et  $C_S=3\text{mg/L}$ )



**Figure III.11:**Influence du pH sur l'application du modèle d'Elovich pour l'adsorption du Diazinon dans le mélange sur la bentonite activée ( $C_0=21\text{mg/L}$ ,  $T=22^\circ\text{C}$  et  $C_s =3\text{mg/L}$ )

**Tableau III.4 :** Les paramètres d'Elovich du diazinon et du methomyl (Variation de la masse de la bentonite)

	$C_s$ (g/L)	$a_{el}$ (mg/g min)	$b_{el}$ (g/mg)	$R^2$
methomyl	1	79,283	3,113	0,804
	3	$3,53.10^{13}$	23,474	0,927
	4	$75,346.10^5$	24,331	0,926
diazinon	1	0,8565	1,168	0,947
	3	0,2594	3,855	0,887
	4	0,1852	5,400	0,853

**Tableau III.5 :** Les paramètres d'Elovich du diazinon et du methomyl (Variation de la concentration des polluants)

	$C_0$ (mg/L)	$a_{el}$ (mg/g min)	$b_{el}$ (g/mg)	$R^2$
$\text{PO}_4$	0	$7,400.10^5$	5,721	0,987
	5	$5934.10^{13}$	14,286	0,812
	10	$2030.10^{12}$	12,407	0,904
$\text{NO}_3$	0	$7,400.10^5$	5,721	0,987
	50	$3052.10^{15}$	15,798	0,957
	100	7,495	2,610	0,826
methomyl	0	$7,400.10^5$	5,721	0,987
	7	8,887	16,393	0,811
	21	$5,187.10^4$	3,855	0,887

**Tableau III.6 :** Les paramètres d'Elovich du diazinon et du methomyl  
(Variation de pH)

	pH	$a_{el}(\text{mg/g min})$	$b_{el} (\text{g/mg})$	$R^2$
methomyl	3	$4,669.10^{13}$	15,291	0,813
	5	$3328.10^{29}$	50,761	0,790
	9	0,707	1,921	0,807
diazinon	3	443,447	2,818	0,797
	5	$3.617.10^{14}$	3,855	0,890
	9	$3,327.10^{32}$	1,556	0,881

A partir des résultats compilés dans les tableaux III.4 III5 et III.6, on remarque que les valeurs des coefficients de détermination  $R^2$  sont proche de 1, par ailleurs les valeurs de la vitesse d'Elovich sont très importantes lors de la variation de la concentration des polluants et du pH de la solution. On peut donc conclure que le modèle d'Elovich ne peut pas d'écrire l'adsorption des polluants par la bentonite activée.

### III.3- Détermination de type d'isotherme

Les isothermes d'adsorption sont souvent expliquées pour la détermination de la capacité d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption.

La variation de la capacité d'adsorption du diazinon en présence du methomyl en fonction des concentrations est portée dans la figure III.12

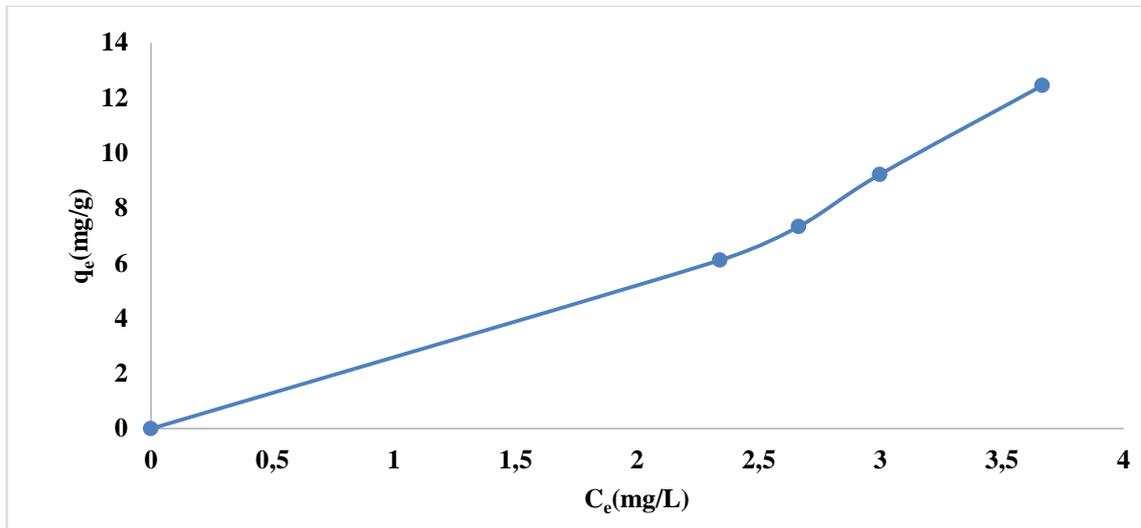


Figure III.12 : Isotherme d'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée (pH= 5,  $C_s = 3$ g/L et  $T=22^\circ\text{C}$ )

Selon la classification des isothermes d'adsorption adoptée par Gilles et Coll [50,51] l'isotherme d'adsorption du diazinon sur la bentonite est du type II.

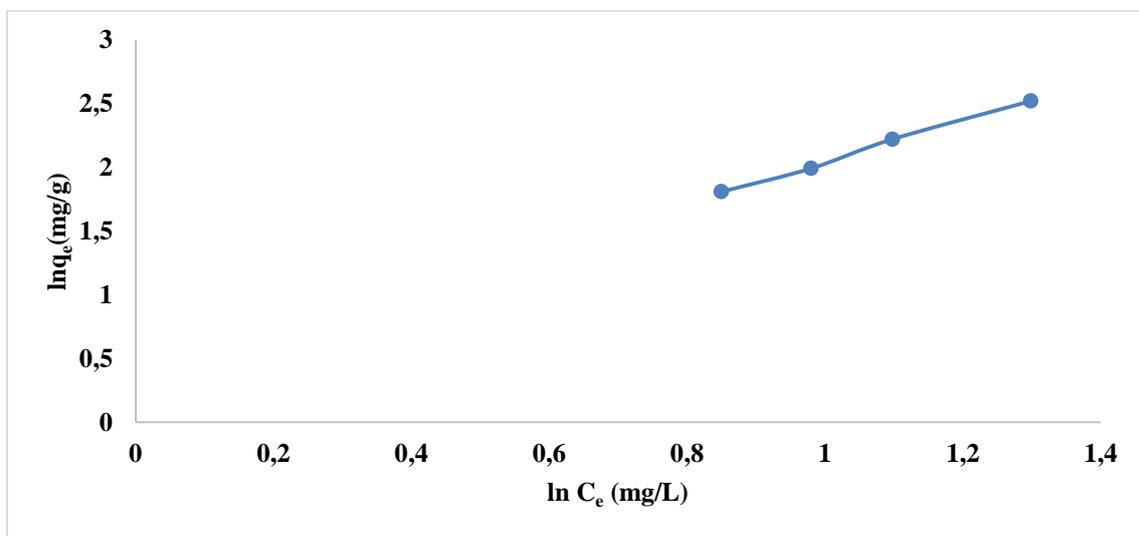
Cette isotherme indique à l'adsorption multicouches sur des surfaces non microporeuses, ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

### III.4- Modélisation des isothermes

Il existe de nombreux modèles qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux deux modèles de Freundlich et Jovanovic.

#### III.4.1. Modèle de Freundlich

Le tracé de la forme linéaire du modèle de Freundlich est représenté dans la **figure III.13**. Les deux paramètres du modèle ainsi que le coefficient de détermination sont donnés dans le **tableau III.7**.



**Figure III.13** : Isotherme d'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée selon le modèle de Freundlich à pH= 5 et  $C_s = 3\text{g/L}$

**Tableau III.7**: Constantes du modèle de Freundlich.

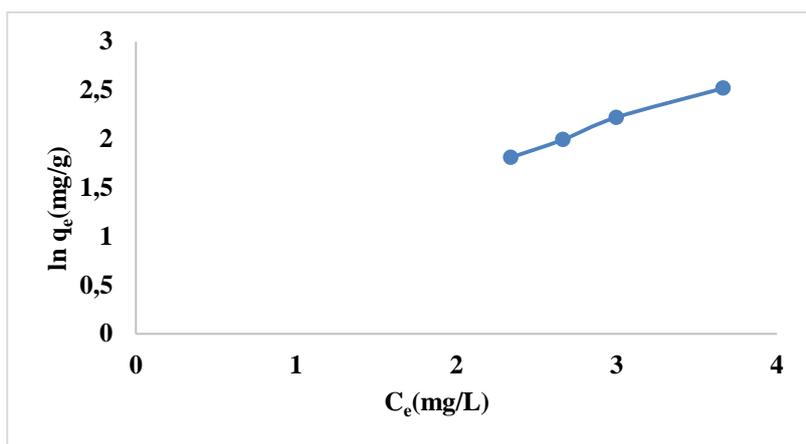
Modèles	Paramètres		$R^2$
	k	n	
Freundlich	1,459	0,622	0,997

Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ( $0 < n < 0,5$ ) caractérisent une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < n < 1$ ) ou faible ( $n > 1$ ), la valeur de n obtenue ( $n=0.622$ ) indique l'adsorption du diazinon

en présence du methomyl par la bentonite et modérée et est par le model de Freundlich ( $R^2=0.997$ ).

### III.4.2. Modèle de Jovanovic

La figure III.14 montre le tracé de la forme linéaire du modèle de Jovanovic. Les résultats obtenus concernant les paramètres et le coefficient de détermination sont regroupés dans le tableau III.8.



**Figure III.14:** Isotherme d'adsorption du diazinon dans le mélange sur la bentonite activée selon le modèle de Jovanovic à pH= 5 et  $C_s = 3\text{g/L}$

**Tableau III.8:** Constantes du modèle de Jovanovic.

Modèles	Paramètres		$R^2$
	k	$q_{\max}(\text{mg/g})$	
Jovanovic	-0,539	1,757	0,999

D'après les résultats obtenus dans le tableau III.8, on remarque que le coefficient de détermination  $R^2$  est très proche de 1 mais la valeur de la constante de Jovanovich est négative, ceci nous permet de conclure que l'adsorption du diazinon en présence du methomyl peut pas être décrite par le modèle de Jovanovich.

## Conclusion générale

L'étude de l'élimination des polluants (diazon, methomyl,  $\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) par la bentonite nous a permis de conclure que :

- La capacité d'adsorption peut être affectée par différents paramètres, la concentration, la masse et pH de la solution, les meilleurs résultats ont été obtenus pour une masse d'adsorbant égale à 1g/L et pour un pH acide (pH=3) respectivement, avec une capacité de 26,66 et 15,33 mg/g pour le diaznon.

- L'application du modèle cinétique pseudo second-ordre décrit bien l'adsorption du mélange des polluants pour les différents paramètres étudiés avec un coefficient de détermination proche de 1.

L'isotherme d'adsorption du diaznon en présence de methomyl sur la bentonite activée et de type II et est décrit selon de Freundlich, la valeur de n trouvée ( $n=0.662$ ) révèle une adsorption modérée.

## Reference bibliographies:

- [1] B. Cheknane, N. Aït Messaoudene, M.W. Naceur, F. Zermane, "Fluidized Bed Flocculation - Coagulation of Seawater from the Algiers Area", *Journal of Desalination*, 179, (2005), 273- 280
- [2] P. Cunnif, "Official methods of analysis of AOAC International", 16th Edition. Editeur : Arlington, VA: AOAC international (1995), ISBN/ISSN 0935584544.
- [3] A. Di Corcia, M. Marchetti, "Method Development for Monitoring Pesticides in Environmental Waters: Liquid-Solid Extraction Followed by Liquid chromatography", *Journal of Environmental Science Technology*, 26, (1992), 66-74.
- [4] R.A. Fenske, G. Kedan, C. Lu, J.A. Fisker Andersen, C.L. Curl, "Assessment of organophosphorus pesticide exposures in the diets of preschool children in Washington State", *Journal of Exposure Analysis Environmental Epidemiology*, 12 (2002) 21-28.
- [5] R. Calvet, E. Barriuso, P. Benoît, M.P. Charnay, Y. Coquet, "Les pesticides dans le sol : conséquences agronomiques et environnementales". France Agricole. (2005), 637
- [6] R. Mesters, "L'analyse des résidus toxiques", In. r. Derache (Ed), *Toxicology et Sécurité des aliments*, 1ere Edition. Paris: Technique et Documentation, (1986)
- [7] C. Cottard "Les pesticides encore appelées produits phytosanitaires", institut français de l'éducation, 2008, P 4
- [8] A. Periquet, M. Boisset, F. Casse "Comité sécurité Alimentaire d'Aprifel : pesticides, risques et sécurité alimentaire", Op.cit, 2004, P9
- [9] M. Porta et E. Zumeta "Implementing the Stockholm treaty on persistent organic pollutants", *Occupational and environmental medicine*, 2002, P 59
- [10] M. Keifer, R. Mahurin: "Chronic neurologic affects of pesticide overexposure", *Occup Med*, 1997
- [11] L. Dupuis "Intoxications par les organophosphorés" BOUCHET Jean-Baptiste DESC Réanimation médicale Montpellier – Février 2009
- [12] H. Imane "Analyse et dosage des résidus de carbamates dans la pomme par HPLC", Thesis for: Master, Advisor, 2013
- [13]: Aktar Md. Wasim, D. Sengupta, and A. Chowdhury "Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards", *Toxicol Interdiscip*, Slovak Toxicology Society SETOX, Inde, 2009, p15.

[14] V. Charles, al “La lutte physique en Phytoprotection“. Institut national de la recherche agronomique, Paris, 2000, p 8

[16] Ministère de l’Environnement, de l’Énergie et de la Mer, Commissariat général au Développement durable, “Les impacts des pesticides“, Agriculture, France, 2015.

[17] E. KeglySusanDistrupting the balance, “Ecological Impacts of pesticides In California”. californians for pesticides reform, pesticides action Network (Group), California,1999, p 19

[18] H. El Bakouri“Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par l’utilisation des Substances Organique Naturelle“ (S.O.N.), Op.cit, p21

[19] C. Raoul et al “les pesticides dans le sol (conséquences agronomique)“, édition France agricole, France, 2005, p31

[15] B. Dorothee “l’impact des pesticides sur la santé humaine“, thèse de doctorat, faculté de pharmacie, Université Henri Poincare - Nancy 1, 2011, p 60.

[20] B. Mario “ le droit international de l’environnement“, édition ODILE JAKOP, PARIS 2012, p33

[21] F. Lamiot, “Les pesticides dans l’air : quels enjeux ?“ Pollution atmosphérique N° 170, 2001, p 237-246

[22] K. Jenny, L. Ivar, A. Johnson, “Pesticides et eaux de surface“, conseil de l’Europe, Allemagne, 1995, p39.

[23] B. Awatef “Etude sur les pesticides“, Op.cit, P4

[24] L. Eliane, “les produits phytosanitaires distribution et application : l’application d’un produit phytosanitaire et la législation de produits“, Op.cit, p 53

[25] M. Albert “message de la sécurité“ –santé au travail, Op.cit, p 205

[26] INERIS (Institut national de l’environnement industriel et des risques), “ Pesticides dans l’air ambiant”, INRA. Paris, (2001), 230

[27] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). “Toxicological Profile for diazinon”, September 2008, p1

[28] H. Kidd, D. James, R. Eds, “The Agrochemicals Handbook“, Third Edition. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, 1991 (as updated).3-11

[29] E. DuPont de Nemours, “Technical Data Sheet for Methomyl“. Agricultural Products Division, Wilmington, DE, (1989).3-12

- [30] R. Baron, L. Carbamate. "In Handbook of Pesticide Toxicology", Eds. Academic Press, New York, NY, (1991).3-6
- [31] U.S. Environmental Protection Agency. "Health Advisory Summary: Methomyl". Office of Drinking Water, Washington, DC, (1987).3-40
- [32] J.Beauchamp, "Qualité et gestion de l'eau ; *pollution et dépollution des nappes d'eau souterraine*", université de Picardie(2002)
- [33] M.Gérin, P.Gosselin, S. Cordier et al. "Environnement et santé publique. Fondements et pratiques". Éditions Tec & Doc, Edisem, fév. 2003, 1023p
- [34] A.G.Fisher,D.Jérom."Geochemistry of minerals containing phosphorus, in Environmental Phosphorus Handbook", John Wiley and Sons. New-York, London, Sydney, Toronto, (1973), 141p
- [35] D. Soltner, "Les bases de la production végétale", Angers, Sciences et techniques agricoles, 1985, p. 391
- [36] Z. A. Dabrowski "Adsorption - from theory to practice" Advances in Colloids and Interface Science, vol 93, (2001), pages 135-224
- [37] M.Bisson, R.Dujardin, M.Rose, C. Lambre, M.Gabarda, "Élimination par incinération des déchets liés à l'utilisation de médicaments anticancéreux". Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Institut national de l'environnement industriel et des risques. (1995).
- [38] W. T. Sai, C. M. F. Hsieh, H. F. Sun ,C.W.Lai, "regeneration of bleaching day waster by chemical activation with chloride salts", journal of environment science and health, 38 (2003) 685-696.
- [39]: W.J. Weber, B.M. Vanvliet, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire I.
- [40]:Z.Bensaadi,"Élimination par des procédés mixtes de quelques composés difficilement biodégradables contenus dans les rejets", 2016, pages 48-49
- [41]:Bental., "Projet de développement des gisements d'argile bentonitique du district de Hammam Boughrara, Maghnia, (Tlemcen) ", Algérie, (2002).
- [42]: M.Carreteo, "Clay minerals and their beneficial effects on human health". Journal of Applied clay science, 21, (2002), 155-163.
- [43]: R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F. Stoeckli, "Active Carbon", Dekker. New York (1988), pp. 8-18
- [44] G. MC Kay, M. Sotterburn," journal of water, air, soil pollution", (1985), 126-14.
- [45] H. Freundlich, "concerning adsorption in solutions", Z. Phys. Chem. 57 385– 470,
- [46] Langmuir, J. AM Chem, édition soc<sup>2</sup>, 1979.

- [47] J. Zhuang, L. Gao, Y. Zhang, N. Gu, J. Feng, D. Yang, J. Zhu, X. Yan, "Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles" *Chemosphere* 73 (2008) 1524–1528.
- [48] S.H., Chien, W.R Claton, "Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soil" *J. Am. soil sci. soc.* (1980).265-268.
- [49] K. Anderson, M. Norgren, M. Eriksson, (2009). "Lignin removal from wastewater by adsorption", *Proceedings 2009, International mechanical pulping conference article*, pp.2
- [50]:C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwaet D. Smith. *Studies in adsorption. Part XI. "A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids"*. *J. Chem. Soc. Londo.*, 1960, p.3973-3993
- [51]: C.E. Chitour. *Physico-chimie des surfaces, "les interfaces gaz-solide et liquide-solide"*. Vol. 2, Office des Publications Universitaire, (2004) Algérie.