



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد ابن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
كلية العلوم الدقيقة والاعلام الألي
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE DE MASTER EN CHIMIE

Filière : CHIMIE

Spécialité : ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE

Thème

**TRAITEMENT D'UNE SUBSTANCE POLLUANTE PAR UN
PROCEDE DE FIXATION ET UN PROCEDE DE
DEGRADATION.**

Présenté par :

Mr. TAHIROU SIDI MAHAMADOU

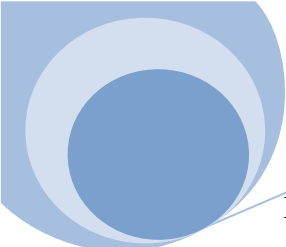
Soutenu le 30/ 05/ 2016 devant le jury composé de :

Président : H.BELHAKEM Maitre.Conférence.A Université de Mostaganem

Examineur : S. BOURAHLA Maitre. Assistant. A Université de Mostaganem

Encadreur : H. BELAYACHI Maitre. Conférence. B Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2015 / 2016



RESUME

Les pesticides appartiennent à la grande famille des polluants organiques. Ils sont destinés à lutter contre les parasites des cultures au sens large. La diffusion des pesticides dans la nature engendre une pollution des différents compartiments de la biosphère (eau, sol et atmosphère) et peut induire des effets toxiques aigus sur les êtres vivants de la biomasse terrestre et aquatique.

Le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) est un polluant organique de la famille des benzothiazoles. Il est largement utilisé dans les industries caoutchouteuses, il est également utilisé comme fongicide et antioxydant. Sa large gamme d'utilisation fait qu'il se retrouve répandu à grande échelle dans l'écosystème.

Pour remédier à ce problème, des procédés chimiques sont utilisés mais restent insuffisants. Cependant, l'utilisation de matériaux adsorbants naturels à base de charbon actif, fait l'objet de travail de beaucoup de chercheurs. C'est dans cette optique que les marcs de raisin, déchet végétal, ont été valorisés pour préparer un adsorbant.

Les marcs de raisin sont durs et peuvent présenter un bon précurseur pour la préparation de charbon actif de bonne résistance mécanique, à faible teneur en cendre et capacités d'adsorption élevées.

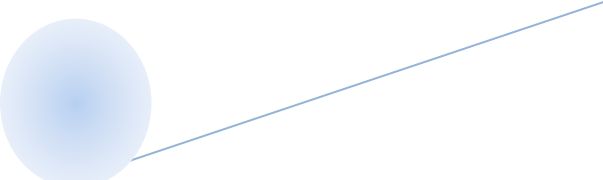
Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé selon un protocole expérimental mis au point au laboratoire

Cependant l'utilisation de matériaux adsorbants contre certains pesticides semble insuffisante. C'est pourquoi plusieurs études ont été portées sur les procédés d'oxydation avancés (POA).

Ainsi cette étude porte sur l'étude simultanée de l'adsorption et de la dégradation (photolyse directe) du 2-mercaptobenzothiazole (MBT).

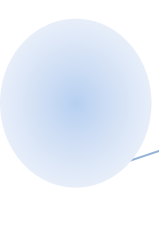
Les expériences d'adsorption ont été effectuées dans le système batch. Les modèles des isothermes de Langmuir, Freundlich ont été appliqués aux données expérimentales. Les expériences d'irradiation ont été réalisées dans une enceinte fermée (Chambre UV). L'illumination est fournie par une lampe UV (60W, 365nm).

Il a été remarqué que le MBT est un composé qui s'adsorbe facilement mais n'est pas totalement adsorbé. D'où la nécessité du processus de dégradation au cours duquel le MBT est assez dégradé.



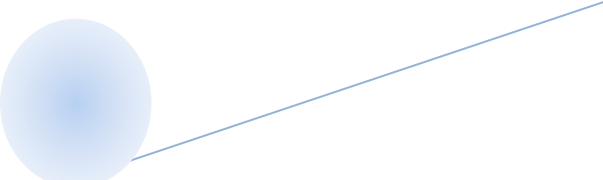
SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
– CHAPITRE I : Généralités sur les pesticides	
I.1. Introduction.....	04
I.2. Domaines et différents types de pesticide	04
I. 3. Influence des pesticides sur la santé.....	07
I.4. Influence des pesticides sur l’environnement.....	10
– CHAPITRE II : Généralités sur l’adsorption	
II.1. Introduction.....	13
II.2. Historique.....	14
II.3. Définition de l’adsorption.....	14
II.4. Nature de l’adsorption.....	14
II.5.Physisorption	14
II.6. Chimisorption.....	15
II.7. Mécanisme d’adsorption.....	15
II.8. Les facteurs influençant les paramètres d’adsorption.....	16



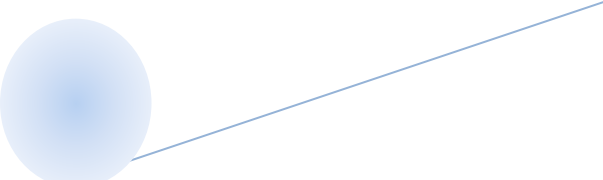
SOMMAIRE

II.9. Isothermes d'adsorption.....	16
II.10. Classification des isothermes d'adsorption.....	17
II.11. modélisation des isothermes d'adsorption.....	18
II.11.1. Modèle de Langmuir.....	18
II.11.2. modèle de Freundlich.....	19
II.12. La cinétique d'adsorption.....	19
II.12.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	20
II.12.2. modèle cinétique du pseudo second ordre.....	21
II.12.3. Diffusion Intraparticule.....	22
—	
—	
— CHAPITRE III : Procédés d'oxydation avancés (POAs)	
III.1. Introduction.....	23
III.2. La photocatalyse.....	23
III.2.1. Photocatalyse en milieu hétérogène.....	24
a) Catalyse.....	24
b) Dioxyde de titane.....	26
c) Principe de la photocatalyse.....	27



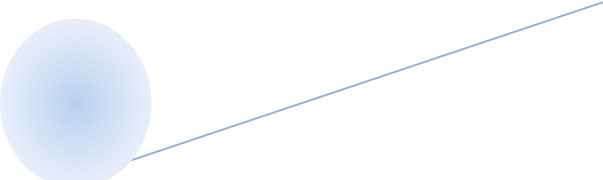
SOMMAIRE

d) Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène.....	27
e) Avantages de la photocatalyse hétérogène.....	28
III.2.2. Photocatalyse en milieu homogène.....	28
III.2.2.1. la photolyse de H ₂ O ₂ (UV/H ₂ O ₂).....	28
III.2.2.2. La photolyse d’ozone (O ₃ /UV)	29
– CHAPITRE IV : Partie expérimentale	
IV.1. Introduction.....	30
IV.2. Caractérisation et préparation de l’adsorbant.....	30
IV.2.1. Préparation du support adsorbant.....	30
IV.3. Caractérisation physico-chimique.....	32
IV.3.1. Etudes des états de surface par IRTF.....	32
IV.3.2. Indice d’iode.....	33
IV.3.2.1. Définition.....	33
IV.3.2.2. Méthode iodométrique.....	33
IV.3.2.3. Préparation des solutions.....	33
IV.3.2.4. Détermination de l’indice d’iode.....	34
IV.3.3. Détermination de l’indice de bleu de méthylène.....	35



SOMMAIRE

IV.3.4. pH de Point de Charge Zéro (pH _{pcz}).....	35
IV.3.4.1. Protocole expérimental.....	35
IV.4. Choix de la molécule étudiée.....	36
IV.5. Le mercaptobenzothiazole et ses paires.....	37
IV.6. Dosage par spectrophotométrie.....	39
IV.6.1.Loi d'absorption.....	40
a) Loi de Beer-Lambert.....	40
IV.7. Spectroscopie d'absorption UV-visible du MBT.....	41
IV.8. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	42
IV.9. Etude de l'adsorption du MBT.....	43
IV.9.1. Détermination du temps d'équilibre.....	43
IV.9.2. Etude de la dose de l'adsorbant.....	44
IV.9.3. Etude de l'effet du pH.....	46
IV.9.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du MBT..	48
IV.9.5. isothermes d'adsorption du MBT.....	50
a) Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption.....	50



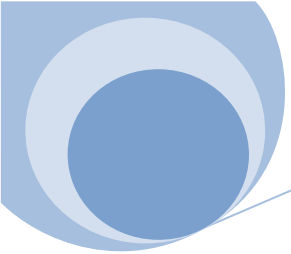
SOMMAIRE

IV.9.6. Cinétique d'adsorption du MBT.....	53
IV.10. Photodégradation du MBT.....	56
IV.10.1 Introduction.....	56
IV.10.2. Dispositif d'irradiation.....	57
IV.10.3. La photocatalyse.....	57
IV.10.4. Demande Chimique en Oxygène (DCO) du MBT.....	59
IV.10.4.1. Préparation des solutions.....	60
IV.10.4.2. Protocole d'analyse.....	60
IV.10.4.3. Equation mises en jeu.....	60
IV.10.4.4. Résultats et interprétation.....	61
a) Mesure de la demande chimique en oxygène.....	61
IV.11. Conclusion.....	



LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV.1 : Quelques éléments des groupements benzothiazoles	38
Tableau IV.2 : Quelques caractéristiques du 2-mercaptobenzothiazole.....	38
Tableau IV.3 : Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du MBT.....	42
Tableau IV.4 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du MBT.....	44
Tableau IV.5 : Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du MBT par le charbon actif.....	45
Tableau IV.6 : Influence du pH de la solution initiale sur l'adsorption du MBT.....	47
Tableau IV.7 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du MBT.....	49
Tableau IV.8 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du MBT.....	50
Tableau IV.9 : Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du MBT.....	53
Tableau IV.10 : Résultats de la cinétique d'adsorption du MBT par le charbon actif.....	56
Tableau IV.11 : Résultats de la DCO et de la mesure de conductivité du MBT.....	63



INTRODUCTION

La protection de l'environnement s'impose afin de préserver la vie sur notre planète. La science de la protection de l'environnement étudie l'interdépendance entre d'un côté, l'environnement et de l'autre, les phénomènes et les processus naturels et artificiels, l'homme et les espèces vivantes.

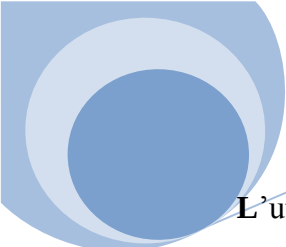
La façon consciente de regarder, aujourd'hui, ce sujet a mis en évidence deux types d'action nécessaires [1] :

- La Dépollution de notre environnement en utilisant des chaînes de traitement de plus en plus efficaces ;
- L'utilisation des technologies propres dans l'esprit du concept du développement durable et du respect de l'environnement.

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. Bien que l'eau soit la substance la plus présente de la Terre, elle n'est constituée qu'à hauteur de 2,53% d'eau douce, le reste étant de l'eau de mer. Les 2/3 de cette eau douce sont en outre immobilisés dans les glaciers et les neiges. Il existe une grande disparité dans le monde par rapport à l'accès à l'eau. Selon l'ONU, un habitant sur cinq n'a pas accès à l'eau potable, dont 30 millions sur le pourtour méditerranéen [2].

Si les problèmes d'eau potable ont longtemps touché principalement les pays en voie de développement, aujourd'hui, les pays développés commencent à ressentir les effets causés par une irrigation massive ainsi qu'une surpopulation humaine croissante. En effet, en notre époque moderne, caractérisée par un essor démographique, industriel et agricole sans précédent, des utilisations nouvelles sont venues s'ajouter aux usages traditionnels de l'eau. La marge excédentaire qui a pu longtemps exister entre ressources disponibles et besoins à satisfaire va ainsi en s'amenuisant de jour en jour [3].

De nos jours, les principales causes de pollution de l'environnement proviennent de la production et de l'utilisation de diverses sources d'énergie, de l'agriculture et des activités industrielles. En effet, les activités industrielles produisent des milliers de tonnes de déchets.



INTRODUCTION

L'utilisation exagérée des colorants, engrais, pesticides, herbicides, des rejets des effluents industriels, ainsi que les déchets ménagers sont les principales causes de contamination.

Le mot « pesticide » se compose du suffixe commun -cide, du latin caedo, caedere, qui signifie tuer, et du mot -pestis, qui désigne un animal nuisible, un fléau. Les pesticides sont des tueurs de parasites. Ce terme générique désigne l'ensemble des produits chimiques, naturels ou de synthèse, destinés à repousser ou détruire les nuisibles, (microbes, animaux ou végétaux), durant la production, le stockage ou la commercialisation de produits agricoles, de denrées alimentaires, ou de bois.

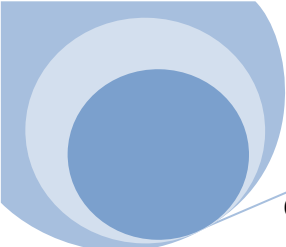
La rémanence des pesticides dans l'environnement peut varier de quelques heures ou jours à plusieurs années. Ils sont transformés ou dégradés en nombreux métabolites. Certains, comme les organochlorés persistent pendant des années dans l'environnement et se retrouvent dans la chaîne alimentaire.

Ainsi, tous les pesticides organochlorés de première génération sont des POP (Polluants Organiques Persistants) dont voici les principales caractéristiques :

- * ils perdurent dans l'environnement
- * ils s'accumulent dans les graisses et via la chaîne alimentaire notamment chez les super-prédateurs comme l'Homme
- * ils sont dispersés dans l'environnement via les courants atmosphériques et marins
- * ils sont dangereux pour la santé : cancers, altération du système immunitaire, problèmes de reproduction...

Ainsi, les pesticides touchent massivement les zones rurales des Pays en Voie de Développement où malformations, cancers, maladies congénitales, désordres du système nerveux déciment une population qui souffre déjà de nombreux maux. Au niveau mondial, les ventes augmentent ainsi que la toxicité des produits vendus. Ceci conduit nécessairement à une pollution généralisée des écosystèmes de notre planète.

C'est au vue de tout cela que notre travail c'est axé sur l'étude d'un de ces pesticides. Ce pesticide n'est autre que le **2-mercaptobenzothiazole (MBT)**. Ainsi dans la suite de notre travail, nous étudierons l'élimination de ce composé dans le cadre du traitement des eaux à travers les procédés **d'adsorption et de dégradation**.



INTRODUCTION

Cette procédure a fait le centre de notre travail dont le mémoire a été divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre consiste à étudier les différents types de pesticides et leur utilisation dans l'industrie, le deuxième volet concerne le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide. Nous expliquerons les différents modèles d'adsorption que nous avons utilisés dans l'interprétation de nos résultats. Le troisième l'état de l'art sur la dégradation chimique dans sa globalité, les procédés d'oxydation avancés et le dernier chapitre est dédié à l'élaboration et la caractérisation du matériau utilisé dans cette étude (charbon actif). Nous présentons aussi les résultats des tests d'adsorption et de l'activité photocatalytique de MBT. L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la rétention du MBT y est décrite et discutée.

Notre travail se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et donnant lieu à des perspectives.

I.1. INTRODUCTION

Un pesticide est une substance émise dans une culture pour lutter contre des organismes nuisibles. C'est un terme générique qui rassemble les insecticides, les fongicides, les herbicides, les parasitocides. Ils s'attaquent respectivement aux insectes ravageurs, aux champignons, aux «mauvaises herbes» et aux vers parasites.

Cette lutte pour l'amélioration des techniques agricoles remonte depuis des millénaires : comme l'usage du soufre en Grèce antique, et l'arsenic recommandé par Pline, en tant qu'insecticide. Plus tard, au XIX^{ème} siècle, la chimie minérale se développe, fournissant de nombreux pesticides à base de sels de cuivre.

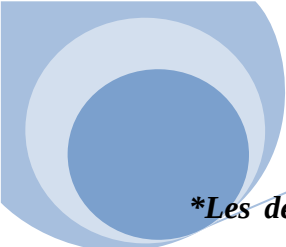
Mais l'utilisation des pesticides débute considérablement dans les années 1930, grâce au développement de l'agriculture intensive. D'une part des résidus de pesticides sont présents dans l'environnement (air, brouillard, eau de pluie, sols) du fait de leurs dispersions lorsqu'ils sont épanchés. D'autre part ces molécules toxiques sont présentes dans notre organisme car 50% de la production totale de fruits et légumes contient des pesticides.

De nombreuses maladies, non seulement chez les personnes exposées directement (ex : Agriculteur), mais aussi chez la population générale ont été détectées. Ces maladies peuvent être des cancers, des malformations congénitales, des problèmes de fertilité, des problèmes neurologiques ou encore un système immunitaire affaibli.[1]

I.2. Domaines et différents types de pesticides

De nos jours, les pesticides sont particulièrement utilisés dans le domaine de l'Agriculture. En effet, 77.3 % des pesticides vendus sont destinés à l'Agriculture. Parmi eux il y a :

- **Les herbicides** : Ils représentent environ 85 % des ventes totales de pesticides, ils sont utilisés pour lutter contre les plantes parasites (ou « mauvaise herbes »), destinées à détruire ou à limiter la croissance des végétaux. Les herbicides sont employés sous différentes façons :



CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PESTICIDES

***Les désherbants sélectifs**, les plus nombreux, qui détruisent les plantes indésirables sans toucher aux cultures.

***Les débroussaillants et désherbants totaux**, qui détruisent tous les végétaux (dans cette catégorie, on retrouve le très célèbre, et le plus vendu dans le monde, le glyphosate, plus connu sous le nom de « Round Up »).

***Les défanants** qui détruisent la partie aérienne des végétaux, ils sont par exemple, utilisés pour la récolte mécanique de la pomme de terre ou de la betterave.

Les herbicides sont moins toxiques que les insecticides, néanmoins ils sont classés parmi les pesticides cancérigènes probables ou possibles.

➤ **Les fongicides** : Ils représentent environ 7 % des ventes totales, ils ont été conçu exclusivement pour tuer des champignons parasites des végétaux. On distingue :

*Les produits préventifs empêchant le développement des spores (structure de multiplication végétative ou de reproduction) à la surface de la plante.

*Les produits curatifs qui stoppent le développement du champignon déjà installé dans la plante.

*Le fongicide « multi site » (qui agissent sur plusieurs paramètres à la fois).

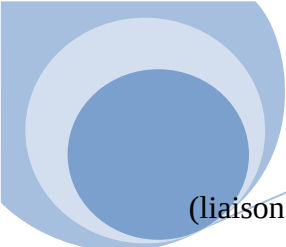
*Ceux qui inhibent la synthèse des acides aminés.

*D'autres qui perturbent la division cellulaire.

Les fongicides sont moins toxiques que les herbicides et les insecticides mais cependant, certains d'entre eux sont considérés comme des pesticides cancérigènes probables.

➤ **Les insecticides** : Ils représentent environ 4 % des ventes totales, ils ont pour fonction de tuer les insectes, leurs larves et/ou leurs œufs. On les classe en trois grandes parties :

***Les organophosphorés** : Ce sont des inhibiteurs de la cholinestérase, qui est bloquée sous une forme inactive : l'acétylcholine (neurotransmetteur) s'accumule au niveau de la synapse



CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PESTICIDES

(liaison entre deux neurones), empêchant la transmission de l'influx nerveux et entraînant la mort de l'insecte. Ce mode d'action explique leur haute toxicité vis-à-vis de l'homme et des animaux à sang chaud. Ils font partie de la « sale douzaine » de substances introduites par l'ONU dans la Convention de Stockholm. Ces pesticides sont interdits d'utilisation en France.**Les organochlorés* : Il agit sur l'insecte par contact et ingestion, induisant un tremblement généralisé (incoordination motrice) puis une paralysie qui met parfois 24 h pour s'installer. Parmi eux, Le DDT, premier insecticide moderne, fut utilisé avec beaucoup de succès aussi bien militairement que civilement dans la lutte contre les moustiques transmettant le paludisme, et également comme insecticide agricole. Aujourd'hui, il est interdit d'utilisation car il présente d'énormes dangers pour la santé humaine.

* *Les pyréthrinoïdes* : Dotés d'une toxicité considérable et agissante par contact, ils tuent presque instantanément les insectes par effet choc neurotoxique, permettant de les utiliser à des doses très réduites (10 à 40 g de matière active par ha).

Les insecticides sont donc les pesticides les plus toxiques.

- **Les 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). Bref, il existe des pesticides contre tout ce qui peut nuire à l'agriculture intensive.

Les 22.7 % qui restent proviennent des secteurs non agricoles.

12.5 % sont utilisés dans les secteurs domestiques.

4.7 % dans les secteurs industriels.

4.7 % pour l'entretien des espaces verts.[2]

I.3. influence des pesticides sur la santé

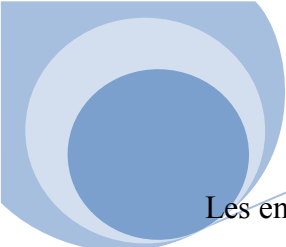
La contamination généralisée de l'environnement (air, eau de pluie, eau de boisson...) et de la nourriture par les pesticides rend inévitable la contamination de l'être humain par ces mêmes pesticides.

On retrouve depuis 1980 des pesticides dans les tissus adipeux du cerveau, dans le sang, dans le lait maternel, dans le foie, dans le placenta, dans le sperme et dans le sang du cordon ombilical des êtres humains. Ces pesticides sont bien sûr, les plus persistants et qui possèdent des propriétés de bioaccumulation. Des études ont permis de mettre en évidence :

- La présence de résidus de pesticides organophosphorés dans les urines. Les pyréthriinoïdes sont des insecticides. Une étude allemande s'est intéressée aux métabolites de ces pesticides dans les urines d'un large échantillon de personnes. Ces métabolites étaient présents dans 65% des échantillons.
- La transmission de résidus de pesticides de la mère à l'enfant pendant la grossesse.
- La présence de DDE dans le liquide amniotique dans le fœtus de la grossesse.

Les pesticides sont donc constamment absorbés dans le corps, notamment par la bouche, la peau et la respiration. Ils ont des effets à plus long terme sur la santé. Parmi les principales conséquences d'une exposition chronique aux pesticides, on retrouve :

- anomalies congénitales;
 - neurotoxicité;
 - troubles de comportement;
 - perturbations du système immunitaire et endocrinien;
 - différentes formes de cancer (leucémie, cancer du cerveau, etc.).Peuvent provoquer :
- Des effets immédiats dont les symptômes se manifestent généralement par des maux de tête, une irritation de la peau ou des yeux, des nausées, des étourdissements, un manque d'appétit ou la fatigue.



CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PESTICIDES

Les enfants sont plus vulnérables aux effets nocifs des pesticides puisqu'ils risquent davantage d'être exposés aux produits en raison de leur comportement (ils jouent par terre et portent les objets à leur bouche). Les principaux symptômes chez les enfants sont :

- intolérance croissante qui peut mener à l'agressivité;
- impatience;
- déficit d'attention et problèmes d'apprentissage;
- hypersensibilité.

D'autre part, les femmes enceintes et leur fœtus, les utilisateurs professionnels de pesticides et les joueurs de golf sont aussi des personnes à risque.

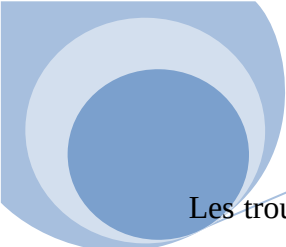
On retrouve donc 2 types d'intoxication :

- **Les intoxications aiguës** :

Le délai qui sépare l'exposition au produit et l'apparition des troubles est relativement court, de quelques heures à quelques jours, permettant le plus souvent de relier les effets à la cause. Les dérivés organochlorés sont les fruits de troubles digestifs (vomissement, diarrhée) suivi par des troubles neurologiques (maux de tête, vertige) accompagné d'une grande fatigue. À ceci succèdent des convulsions et parfois une perte de conscience. Si la personne contaminée est traitée rapidement, une guérison sans séquelles est envisageable. L'intoxication aiguë avec ce type de produit est relativement rare, à moins d'ingestion volontaire (suicide) ou accidentelle (absorption par méprise, dérive de nuage, jet de pulvérisateur...).

Les dérivés organophosphorés ainsi que les carbamates, en inhibant le cholinestérase (enzyme qui catalyse la réaction d'hydrolyse d'un ester de la choline en choline et en acide acétique) induisent une accumulation d'acétylcholine dans l'organisme débouchant sur une hyperactivité du système nerveux. Les signes cliniques sont des troubles digestifs avec hypersécrétion salivaire, nausée, vomissement, crampes abdominales, diarrhée profuse.

De plus, on trouve des troubles respiratoires avec hypersécrétion bronchique, toux et essoufflement mais aussi des troubles cardiaques (tachycardie (rythme cardiaque plus rapide que la normale) avec hypertension puis hypotension).



CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PESTICIDES

Les troubles neuromusculaires se traduisent par des contractions fréquentes et rapides de tous les muscles, des mouvements involontaires, des crampes puis une paralysie musculaire générale. La mort survient rapidement par asphyxie ou arrêt cardiaque. Un antidote spécifique existe pour cette catégorie de produit : le sulfate d'atropine qui neutralise rapidement les effets toxiques.

Selon la Mutualité sociale agricole (MSA) et le laboratoire GRECAN, de premières études MSA ont conclu en France qu'environ 100 à 200 intoxications aiguës (irritations cutanées, troubles digestifs, maux de têtes) par an sont imputées aux pesticides.

- Les intoxications chroniques :

Atteintes dermatologiques : rougeurs, démangeaisons touchant plutôt les parties découvertes du corps (bras, visage). Nombre de produits provoquent des problèmes cutanés, dont les roténones responsables de lésions sévères au niveau des régions génitales.

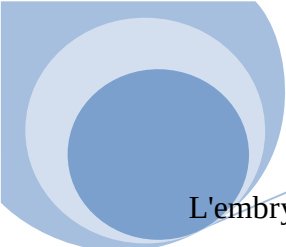
Atteintes neurologiques : les organochlorés font apparaître une fatigabilité musculaire, une baisse de la sensibilité tactile. Les organophosphorés entraînent à long terme, de l'anxiété, de l'irritabilité, de la dépression et de l'insomnie, alliés parfois à des troubles hallucinatoires. Certains provoquent une paralysie, comme les dérivés mercuriels ou arsenicaux.

Troubles du système hématopoïétique : les organochlorés peuvent provoquer une diminution du taux de globules rouges et de globules blancs, avec risque de leucémie.

Atteintes du système cardiovasculaire : les organochlorés développent des phénomènes de palpitation et de perturbation du rythme cardiaque.

Atteintes du système respiratoire : ces atteintes sont souvent en relation avec les phénomènes d'irritation engendrés par bon nombres de pesticides, favorisant ainsi les surinfections et être à l'origine de bronchites, rhinites et pharyngites.

Atteintes des fonctions sexuelles : un nématicide (DBCP) a provoqué chez les employés de l'usine où il est synthétisé un nombre important de cas d'infertilité. D'autres substances semblent impliquées dans la déléction croissante de la spermatogenèse (processus de production des spermatozoïdes).



CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PESTICIDES

L'embryon peut être touché, même par une exposition à de faibles doses (anomalies génitales, et peut-être risque augmenté de certains cancers et de déléition de la spermatogenèse chez le futur adulte).

Risques fœtaux :

Des pesticides franchissent la barrière placentaire et ont une action sur l'embryon. C'est le cas du DDT et des phtalimides (fongicide). Il peut survenir des accouchements prématurés ou des avortements, ainsi que des malformations de l'appareil génital du garçon. Il est conseillé à la femme enceinte d'éviter tout contact avec des pesticides entre le 23^e et le 40^e jour de la grossesse, mais certains produits ont une longue durée de demi-vie dans l'organisme (lindane, DDT par exemple).

Maladies neurodégénératives : Une étude publiée en 2006 a conclu à une augmentation des risques de maladie de Parkinson suite à l'exposition à certains pesticides.[3]

I.4. Influence des pesticides sur l'environnement

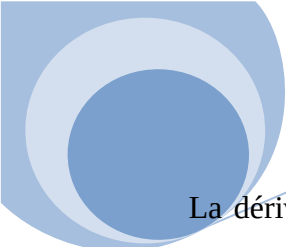
Nous introduirons tout d'abord cette partie en disant que, lors d'un traitement, plus de 90% des quantités de pesticides utilisées n'atteignent pas le ravageur visé, ce qui est aberrant.

De plus, ces produits toxiques utilisés sur des surfaces à des doses/fréquences élevées sont persistants et mobiles dans le sol, ce qui veut dire qu'ils peuvent se propager sur des zones relativement vastes.

Il existe effectivement plusieurs phénomènes de dispersion, parmi eux :

- **Les phénomènes de transfert :**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules se fixent aux particules du sol. La quantité de pesticide adsorbé varie selon le type de pesticide, la nature du sol, le pH du sol.... Les pesticides s'adsorbent facilement sur des sols riches en argile ou en matière organique. Les pesticides adsorbés sont moins susceptibles de se vaporiser ou de migrer dans le sol. Ils sont aussi plus difficilement captés par les plantes.



CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PESTICIDES

La dérive gazeuse de certains herbicides peut endommager des cultures voisines. Un temps chaud ou venteux accélère le phénomène de volatilisation. La dérive à l'épandage est le déplacement aérien des gouttelettes de produit phytosanitaire vaporisées lors du traitement des cultures. Ce phénomène peut entraîner les pesticides sur de grandes distances. La dérive à l'épandage dépend de : la taille des gouttelettes (plus celles-ci sont petites, plus elles seront entraînées), la vitesse du vent, la distance entre la buse de vaporisation et la plante. La dérive peut contaminer de grandes zones autour des sites traités. Le ruissellement est l'entraînement des pesticides par l'eau sur des surfaces inclinées. Les pesticides étant soit mélangés à l'eau soit adsorbés sur les particules du sol érodé. L'infiltration est l'entraînement des pesticides par l'eau dans le sol. L'infiltration peut se faire vers le bas, le haut ou horizontalement.

L'absorption est l'assimilation des pesticides par les plantes et les microorganismes. Une fois absorbé le composé peut être dégradé ou peut subsister dans l'organisme et être relâché dans l'environnement lorsque l'animal meurt ou que la plante se décompose.

De plus, lors des récoltes les résidus de pesticides peuvent également être déplacés.

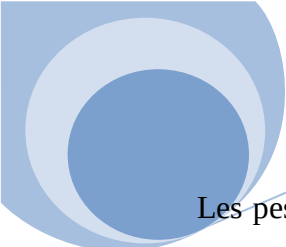
- **les phénomènes d'immobilisation :**

Cependant, le sol est éco-système qui possède une capacité de détoxification très élevée (réalisées principalement par les organismes biologiques de la microflore du sol ; bactéries, champignons ...).

Les pesticides sont dégradés par les microorganismes, par des réactions chimiques et par le rayonnement solaire. La dégradation peut prendre de quelques heures à plusieurs années selon les conditions environnementales et les caractéristiques physico-chimiques du pesticide.

Les pesticides qui se dégradent le plus rapidement sont ceux présentant le moins de risques pour l'environnement.

- La dégradation micro organique se fait par les champignons et les bactéries.
- La dégradation chimique se fait par réactions chimiques dans le sol, l'eau et l'air.
- La photodégradation se fait par le rayonnement solaire. La vitesse de dégradation varie selon l'intensité lumineuse et les propriétés du pesticide. Les pesticides appliqués sur les feuillages sont plus exposés au rayonnement que ceux incorporés au sol.



CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PESTICIDES

Les pesticides, lorsqu'ils sont déversés dans notre environnement pendant les traitements, se propagent donc et contaminent tous les compartiments de la planète (litosphère, atmosphère, biosphère...).

Après leur répartition sur la surface des sols, on trouve des résidus de pesticides partout :

- **Dans l'eau**

D'après l'institut Français de l'environnement, on retrouverait des résidus de pesticides dans 96% des eaux superficielles (lacs, marécages ...) et dans 61% des eaux souterraines en France. Sur environ 400 substances recherchées, 201 ont été mise en évidence dans les eaux de surface et 123 dans les eaux souterraines (les herbicides sont les pesticides les plus retrouvés).

Mais ce qui est encore plus surprenant, c'est qu'il y a des pesticides dans les pluies, la neige ou encore la brume !

Toutes ces études montrent à quel point les pesticides sont présents dans les eaux, de ce fait, les conséquences sont parfois désastreuses ; par exemple, les algues vertes prolifèrent à cause du nitrate déversé dans l'eau.

- **Dans les brouillards**

Eh oui ! Ils sont aussi touchés, à des quantités encore supérieures à celle des eaux de pluie, environ 140 fois la CMA (Concentration Maximum Admissible : 0,1µg/l) de l'eau potable !

Comme nous l'avons déjà dit, les pesticides pulvérisés sur les cultures n'atteignent pas totalement leur cible, en effet 25 à 75 % des résidus de pesticides partent dans l'atmosphère "infectant" ainsi les brouillards. Les brouillards transmettent ensuite ces résidus aux animaux, à la flore et à l'homme.

- **Dans l'air**

Les pesticides peuvent s'introduire dans l'atmosphère directement lors de l'application mais aussi après leur dépôt en se volatilissant ou sous l'effet du vent.[4]

II.1. INTRODUCTION

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës:(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide),(liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals [5].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [6], comme montre la (figure II.1).

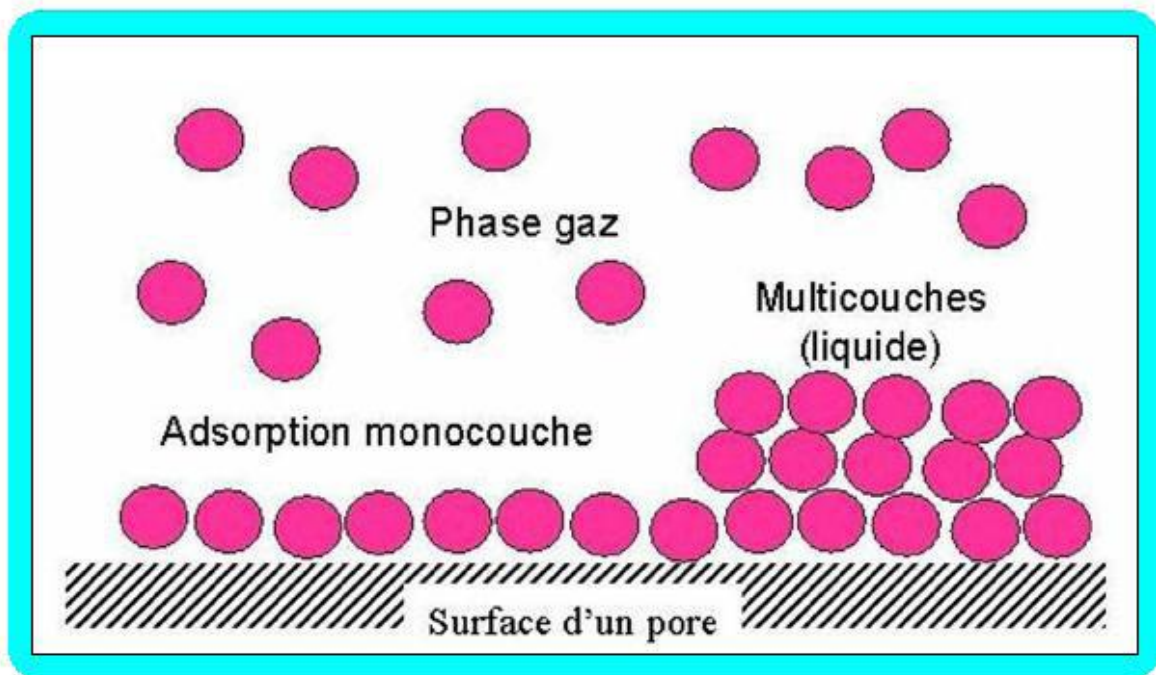


Figure II.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [5].

II.2. Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, la première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques. Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [7].

II.3. Définition de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) ;
- ❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [7].
- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [8].
- ❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [9].

II.4. Nature de l'adsorption

L'adsorption est généralement différenciée en adsorption physique et chimique :

II.5. Physisorption



CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- ✓ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- ✓ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [10].
- ✓ Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [11].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [12].

II.6. Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La chimisorption se caractérise par :

- ✓ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- ✓ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- ✓ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- ✓ La non-réversibilité ;
- ✓ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats. Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [13].

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [14].

II.7. Mécanismes d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que : C'est à dire ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [15].

1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [16].

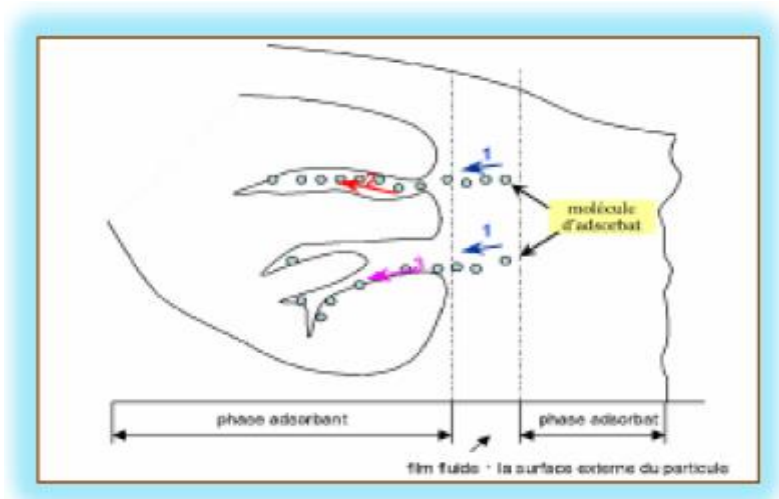


Figure II.2: Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [16].

II.8. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux [15] sont :

- Les caractéristiques de d'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles ;
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : Température et pH.

II.9. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide analysé.

La quantité de gaz retenue par un échantillon donné, dépend de la nature du gaz et du solide, de la température T et de la pression de la vapeur P .

$$Na = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide})$$

Na : représente le nombre de moles adsorbées.

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression [17].

II.10. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par gilles et coll [18].

➤ Isotherme de type I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å [19].

➤ Isotherme de type II

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500Å.

➤ Isotherme de type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

➤ Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å.

La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

➤ Isotherme de type V

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

isothermes de type IV et V présente a la fin, une pente différente attribuée, a la géométrie des pores [19]. De présents cinq types d'isothermes dans la figure (I.3).

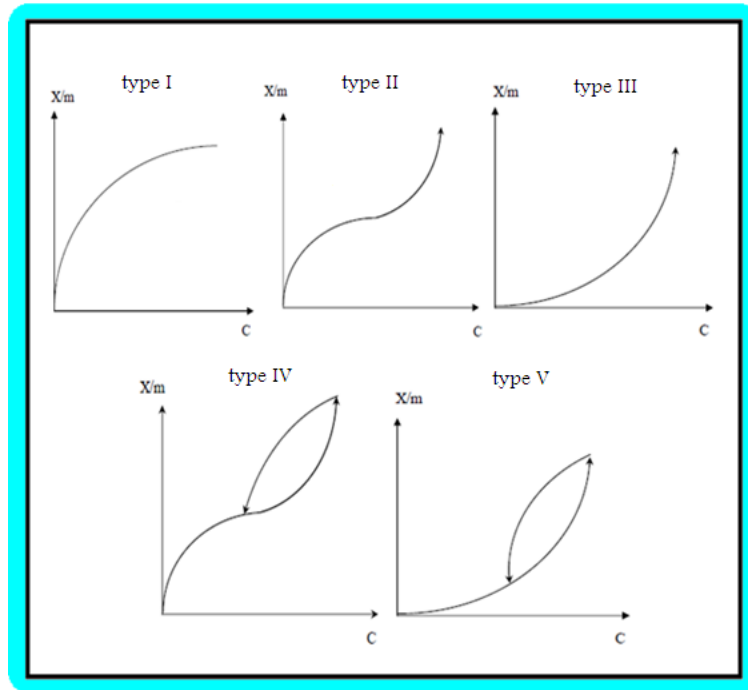


Figure II.3 : Les différents types d'isothermes d'adsorption [10].

II.11. Modélisation des isothermes d'adsorption

II.11.1. Modèle de Langmuir

Langmuir [20] propose le modèle suivant :

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

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Scatchard [20] donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad (\text{II.2})$$

Où:

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

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

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e , une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m \cdot b}$.

II.11.2. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [21].

Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.3})$$

Où :

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L).

K et $1/n$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

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

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (\text{II.4})$$

En traçant $\ln(q_e)$ en fonction de **$\ln(C_e)$** , on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine **$\ln K_F$** [22].

II.12. La Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support.

La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbât de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure (II.4), fait intervenir les étapes suivantes [23]:

- **1ère étape** : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- **2ème étape** : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- **3ème étape** : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.

3a : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.

3b : A l'état libre, par diffusion de pore.

- **4ème étape** : adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

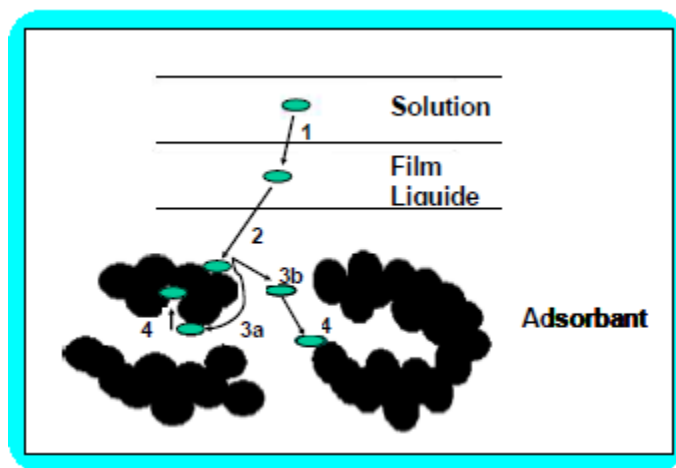


Figure II.4 : Les étapes de la cinétique d'adsorption.

Le transfert, lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat. Si le taux de charbon est augmenté dans la matrice, il va adsorber une plus grande quantité de pesticides et de matière organique.

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs, relatifs aux propriétés physico-chimiques du charbon, de l'adsorbat et des conditions extérieures. Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés [24].

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [25-26]. Deux modèles cinétiques couramment souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

II.12.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [27] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II.5}).$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (\text{II.6})$$

Avec :

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (heure^{-1}).

t : Temps de contact (heure).

Q_e : Capacité d'adsorption (mg / g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental).

Q_t : Quantité adsorbée (mg / g) par unité de masse du sorbant à l'instant t.

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $k_1 / 2.303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log Q_e$.

II.12.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

La cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [39,40] est le suivant :

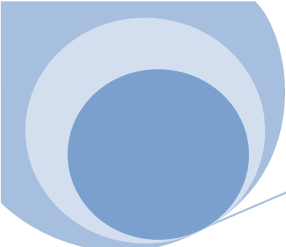
$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_{e2} - Q_t)^2 \quad (\text{II.7})$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{e2}^2} + \frac{1}{Q_{e2}} t \quad (\text{II.8})$$

Avec : k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

Q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg / g)



CHAPITRE II : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

Q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg / g) par le matériau à l'instant t.

h : qui correspond à $k_2 Q_e^2$, est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min)

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/Q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 Q_{e2}^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (Q_{e2}). k_2 et Q_{e2} sont déduits de la droite $\frac{t}{Q_t} = f(t)$

II.12.3. Diffusion intraparticule

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [41] :

$$Qt = k_{int} t^{1/2} + C \quad (II.9)$$

Avec :

k_{int} : constante de la vitesse de diffusion (mg/g. min^{-1/2})

III.1. INTRODUCTION

La dégradation naturelle des polluants organiques dans l'environnement par photolyse directe est un processus très lent. Pourtant, il est intéressant d'utiliser l'énergie solaire comme procédé de dépollution. Ainsi est venue l'idée de mettre en place des méthodes de dépollution utilisant le rayonnement UV et des espèces actives photo-induites capables de générer des réactions de dégradation oxydante efficace et rapide. Ces méthodes sont appelées procédés d'oxydation avancés (POAs).

Sur le plan environnemental : les procédés d'oxydation avancés (POAs) se présentent aujourd'hui comme une alternative aux méthodes classiques devenues inefficaces pour éliminer des polluants organiques persistants. Ils peuvent s'intégrer dans la chaîne d'épuration des effluents regroupant les techniques conventionnelles. Le vocable POAs regroupe la photooxydation par l'eau oxygénée (H_2O_2), par l'ozone (O_3), la photolyse directe, la réaction photofenton ($Fe/H_2O_2/h\nu$), la photocatalyse homogène ou hétérogène. [28]

III.2. La photocatalyse

Le terme de photocatalyse est encore sujet à beaucoup de débats. Par exemple affirment que l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que dans une réaction, la lumière est suppléante au catalyseur, lequel est toujours le réactant principal. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo-réaction par la présence du catalyseur. Le terme de photo-réaction est parfois remplacé par réaction photo-induite ou par réaction photo-activée. [29]

La photocatalyse représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. Ce procédé de dégradation a reçu beaucoup d'attention ces dernières années dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants organiques (par exemple : solvants, pesticides) et s'est montré récemment un procédé efficace de purification de l'air (élimination des odeurs et/ou COV). Les avantages potentiels de la photocatalyse à l'instar des autres POAs peuvent se résumer dans les points suivants : [29]

- l'addition d'accepteurs d'électron (tel que H_2O_2) n'est pas nécessaire, le catalyseur peut être réutilisé.
- l'irradiation solaire peut être utilisée comme source d'activation des catalyseurs.
- une large gamme de composés organiques peut être minéralisée.
- demande peu d'énergie.
- minimise les rejets secondaires car c'est un procédé d'oxydation qui permet d'obtenir une excellente minéralisation des polluants.

Différentes applications spécifiques à la photocatalyse existent :

- application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...).
- purification de l'eau.
- potabilisation de l'eau.
- purification de l'air.
- élimination des odeurs.
- détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel.
- décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

III.2.1. Photocatalyse en milieu hétérogène

La photocatalyse hétérogène implique les photoréactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photo-excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photo-réaction catalysée. Si la photo-excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à une semi-conductrice photosensibilisatrice. [30]

a) Catalyse

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des

réactifs à la surface), donc la catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface

Solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes : [29]

1. **Transfert des réactifs vers la surface du solide** : la diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux J_i (en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration C_i de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.
2. **Adsorption des réactifs sur le catalyseur** : l'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intermoléculaires et formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique.
3. **Interactions entre réactifs adsorbés à la surface** : il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation.
4. **Désorption des produits de la surface catalytique** : une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires. Les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.
5. **Transfert des produits quittant le catalyseur.**

En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres :

- de bien connaître la structure superficielle du solide, qui peut différer de sa structure massique ;
- d'identifier les espèces adsorbées et, parmi elles, les intermédiaires actifs ;
- d'établir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les intermédiaires actifs conduisant à la transformation ; c'est l'objet de la cinétique.

b) Dioxyde de titane

Parmi une grande variété de semi-conducteurs, le dioxyde de titane TiO_2 est à l'heure actuelle le photocatalyseur le plus efficace et le plus étudié, du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation, de sa non toxicité et son prix de revient relativement bas.[31]

Ce photocatalyseur ainsi que les TiO_2 Millenium, dont les principales caractéristiques sont présentées sur le tableau I.1, ont souvent été utilisés sous forme de suspension colloïdale.

Cette disposition nécessite un séparateur liquide solide en fin de traitement afin d'éliminer le catalyseur ce qui s'avère délicat et très coûteux. Les recherches actuelles s'intéressent à la fixation du catalyseur sur des supports inertes telle une plaque de verre, des fibres de verre ou autres types de supports.

Le TiO_2 existe sous trois formes cristallines: anatase, rutile et brookite. L'anatase et le rutile sont les formes les plus utilisées vues leur grande efficacité dans le traitement des eaux usées.

Les succès dans l'utilisation du TiO_2 résident dans les faits suivants :

- ✓ car thermiquement stable, le processus se produit dans les conditions ambiantes,
- ✓ la minéralisation des substrats est toujours complète jusqu'à l'obtention du CO_2 ,
- ✓ peu coûteux,
- ✓ moins polluant,

CHAPITRE III : PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉS (POA)

- ✓ peut être fixé sur des supports convenables,
- ✓ peut-être excité par la lumière solaire, pouvant absorber de 2 à 5% de l'intensité totale de la lumière solaire.

c) Principe de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse hétérogène repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse (le plus souvent ultraviolet) d'énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur tel que le TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , SnO_2 ... que l'on introduit sous la forme de grains solides de faibles dimensions. L'excitation photonique de TiO_2 revient à créer des paires d'électron-trou positif, c'est-à-dire un système oxydoréduction, en faisant passer les électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) à travers la bande interdite. Les électrons ou les trous ainsi créés peuvent réagir avec les groupes superficiels ou les espèces adsorbées (ions, molécules...) : [32]

- La première étape après l'absorption d'un photon est donc la promotion d'un électron à la bande de conduction (e^-_{BC}) et la création d'un trou positif h^+_{BV} .

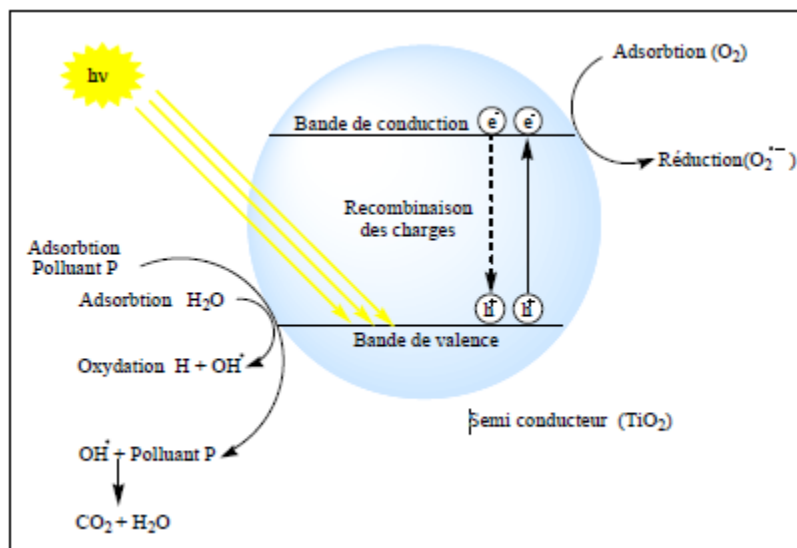
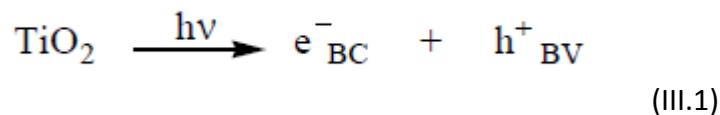


Figure III.1 : principe de la photocatalyse. [33]

d) Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène

CHAPITRE III : PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉS (POA)

Parmi les facteurs influençant la dégradation photocatalytique, nous pouvons citer :

- ✓ la présence des accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, ...),
- ✓ le pH de la solution aqueuse,
- ✓ la concentration en catalyseur,
- ✓ la concentration initiale en polluant,
- ✓ le flux lumineux,
- ✓ la température,
- ✓ la présence d'ions en solution.

e) Avantages de la photocatalyse hétérogène

L'application de la photocatalyse hétérogène présente de nombreux avantages dans le domaine de traitement des eaux et de l'air :

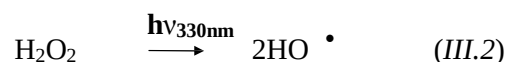
- ✓ Pas d'additif chimique.
- ✓ Pas de résidus polluants.
- ✓ TiO_2 est synthétisé à partir d'éléments disponibles industriellement, sans nuisance écologique.
- ✓ Destruction par minéralisation complète des polluants organiques à température ambiante.
- ✓ Effet bactéricide fort.

III.2.2. Photocatalyse en milieu homogène

Les procédés d'oxydation avancés photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyle généralement par la photolyse d'un solvant (H_2O) et/ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur.

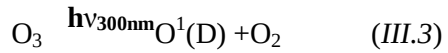
III.2.2.1. La photolyse de H_2O_2 (UV/ H_2O_2):

L'absorption de photons à $< 330\text{ nm}$ induit la photolyse de H_2O_2 qui se décompose pour former des radicaux hydroxyles (III.2). L'avantage du procédé est que H_2O_2 est soluble dans l'eau en toute proportion.



III.2.2.2. La photolyse de l'ozone (O_3 /UV):

L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieures à 300 nm (III.3). Sa photolyse en solution aqueuse génère H_2O_2 (III.4), qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles, lesquelssontmoinssélectifsqu' $O^1(D)$. Ainsi, l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux $HO^\bullet$. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées et est coûteux.



IV.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons le protocole expérimental qui a conduit à la préparation du matériau adsorbant. Ce dernier est synthétisé à base de Marc de raisin. L'objectif étant d'élaborer un matériau simple d'élaboration, conciliant les propriétés adsorptives. Aussi nous avons choisi d'utiliser le dioxyde de titane qui présente l'avantage d'être accessible commercialement en grande quantité, ce qui nous a permis de nous affranchir des problèmes de synthèse.

Les propriétés physico-chimiques du MBT seront énoncées, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à des techniques d'élimination à savoir : l'adsorption et la photodégradation en phase homogène.

IV.2. CARACTÉRISATION ET PRÉPARATION DE L'ADSORBANT

IV.2.1. : Préparation du support adsorbant

Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire. En effet, le Marc de raisin sont lavés avec de l'eau distillée en abondance et séchés à 110°C pendant une nuit, ils sont par la suite pilés dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours/mn et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains. En dernier lieu, les particules broyées sont tamisées pour obtenir une granulométrie oscillant entre 0,5 et 1mm.

Le Marc de raisin subit ensuite une activation chimique par un agent déshydratant, qui n'est que l'acide phosphorique H_3PO_4 dont la pureté est de 40% m/m. Le matériau est imprégné pendant 2 heures 30 minutes à une température de 170°C. Cette opération d'imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Après filtration et séchage, le matériau est pyrolysé à 600°C pendant 3 heures puis lavé avec HCl (0,1N) suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à test négatif à l'acétate de plomb. Le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à 110°C pendant une nuit. Les particules de charbon obtenues vont être tamisées sur un Retch 5657 HAAN 1, type Vibro aboutissant à une granulométrie $< 0,071$ mm, taille de grains imposée par des contraintes techniques. Finalement, le charbon actif sera stocké dans des récipients hermétiques confinés dans un dessiccateur. Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi. La figure II.1 montre l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations de préparation et d'activation.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

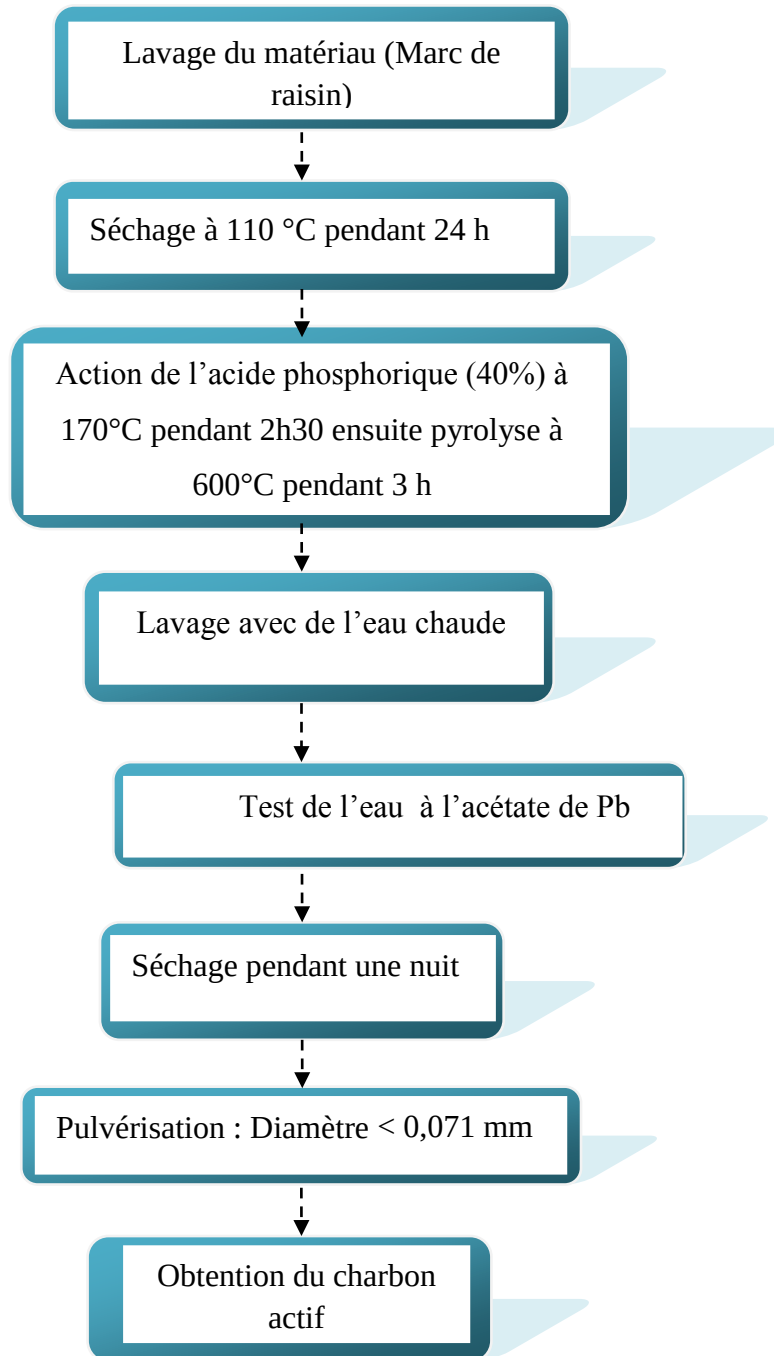


Figure IV.1 : Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.

IV.3. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE

IV.3.1 Etudes des états de surface par IRTF :

Les spectres Infra Rouge à Transformée de Fourier des matériaux utilisés sont présentés sur la figure IV.2.

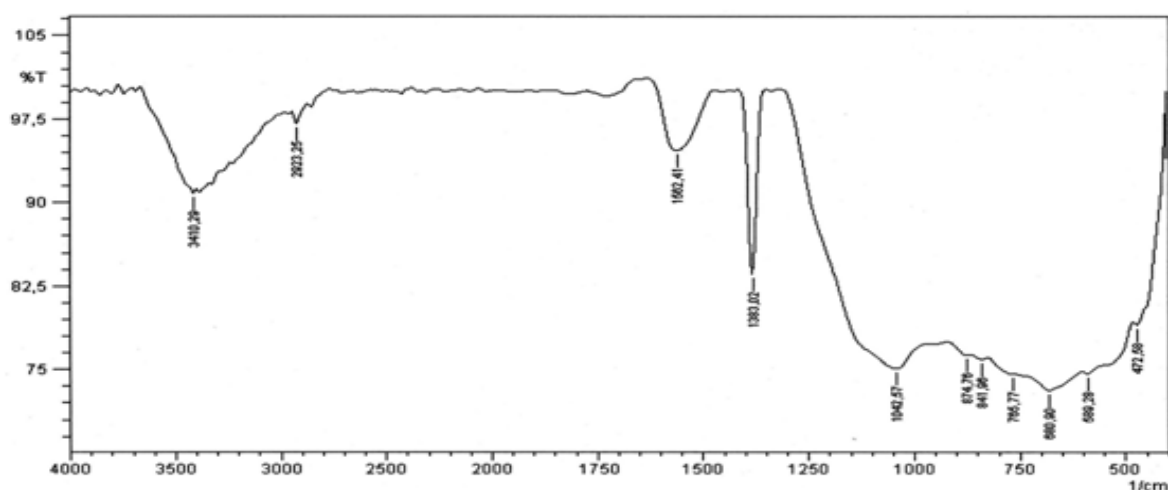


Figure IV.2 : Spectre IRTF du charbon actif à base de Marc de raisin

Les spectres IRTF des échantillons préparés nous renseignent sur l'état vibrationnel des groupements fonctionnels en surface du matériau étudié et donnent les informations suivantes: [34-39].

- la bande caractéristique à 3410 cm^{-1} associée au mouvement d'élongation des O-H indique la présence du groupement hydroxyle (OH^-) et l'eau chimisorbée.
- la bande présente à 1724 cm^{-1} associée au mouvement d'élongation de C=O du groupement carbonyle peut indiquer la présence d'acides carboxyliques et/ou esters.
- Une autre bande située à 1564 cm^{-1} associée au mouvement d'élongation de la liaison C=C indiquant la présence d'un cycle aromatique.
- A 1020 cm^{-1} nous observons un pic en relation avec le mouvement d'élongation de C-O caractéristique du phénol et/ou une structure époxyde, des éthers aromatique et des groupements lactones.

- Les bandes à 874.76, 841.96, 765.77 sont dus aux vibrations de déformation des C–H dans les dérivés benzéniques.

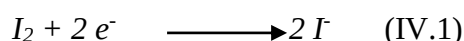
IV.3.2. Indice d'iode

IV.3.2.1. Définition

L'indice d'iode fournit une indication sur la micro porosité du charbon. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N [40].

IV.3.2.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



IV.3.2.3. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

IV.3.2.4. Détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque charbon actif, il faut :

- 1- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5% (v / v).
- 2- Une solution d'iode 0,1 N.
- 3- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm³ de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm³ de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm³ du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm³ du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm³, titrer avec Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm³ d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (IV.3)$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \quad (IV.4)$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (IV.5)$$

La méthode d'activation adaptée au marc de raisin a permis d'obtenir un indice d'iode de 977 mg/g. Cette valeur indique un matériau de porosité bien développée car un bon charbon actif doit avoir un indice d'iode > 900mg/g.

IV.3.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon company method TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact avec le charbon actif de 30 minutes. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé.

Les résultats montrent que le charbon actif issu du marc de raisin activé chimiquement par l'acide phosphorique à une mésoporosité de 209 mg/g qui est très importante, mais reste très petite si on l'on compare avec l'indice d'iode.

IV.3.4. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pcz} de la surface de l'adsorbant utilisé.

IV.3.4.1. Protocole expérimental

Un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0.01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; une masse de 0.15 g de charbon actif est ensuite ajouté aux solutions de NaCl de différents pH.

Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ est le pH_{pcz} du charbon.

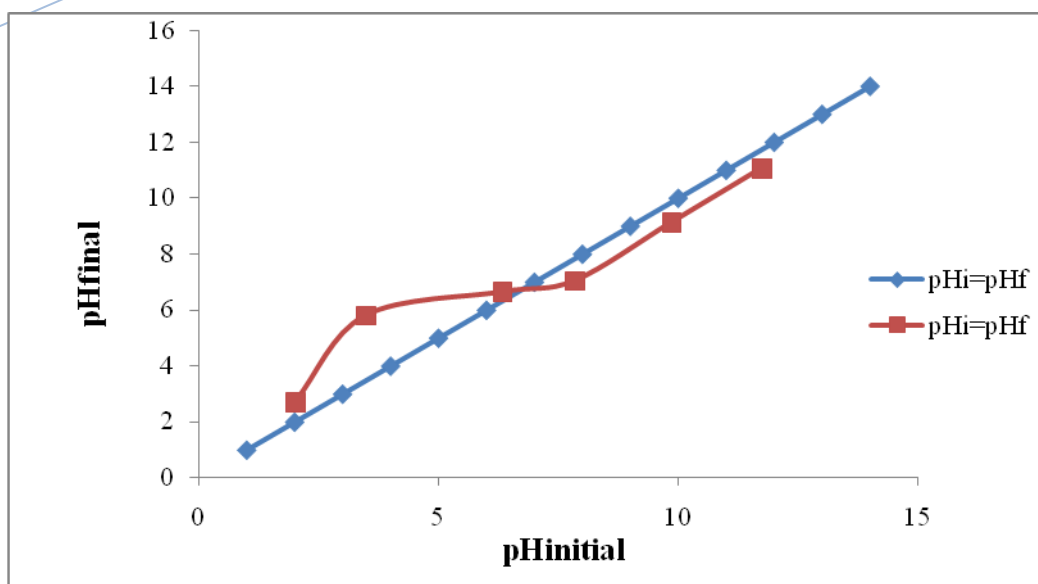


Figure IV.3 : Représentation du pHpcz du charbon actif à base de Marc de raisin.

Le pH pcz du chabon préparé est de 6.8. A la valeur du pH de soluté au-dessous du pHpcz ($\text{pH} < \text{pHpcz}$), la surface du charbon étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pHpcz ($\text{pH} > \text{pHpcz}$), la surface du charbon étant chargée négativement. Ces valeurs de pHpcz obtenus nous indique si l'adsorption est favorisée ou pas.

Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au pHpcz, il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur au pHpcz, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement.

IV.4. Choix de la molécule étudiée :

Notre choix s'est porté sur le 2'mercapto benzothiazole (MBT) car le MBT est le composé le plus important des composés aromatiques hétérocycliques avec un groupement benzothiazole. Ses domaines d'applications sont variés et on le retrouve principalement comme agents de vulcanisation dans l'industrie pneumatique, mais il est aussi utilisé comme fongicide et bactéricide. Une importante quantité de MBT se retrouve dans les compartiments aquatiques au cours de la fabrication des produits caoutchouteux et aussi par le biais des produits finis qui en contiennent. En effet, le MBT a été souvent identifié dans les eaux de rejet, dans les stations d'épuration et dans les eaux de surface.

Sa présence pose un problème de santé publique dans la mesure où ce composé, au-delà d'une forte odeur désagréable, s'est avéré allergène et toxique pour les organismes aquatiques et très faiblement biodégradable.

IV.5. Le mercaptobenzothiazole et ses paires

Les benzothiazoles sont dans leur majorité des xénobiotiques hétérocycliques dont la structure chimique de base est constituée de deux cycles : un cycle benzénique accolé à un cycle thiazole comme cela est représenté sur la figure (I.1).

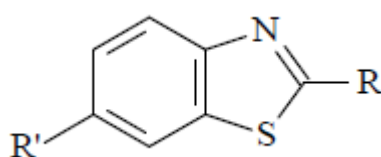


Figure IV.4 : structure de base des benzothiazoles.

On les distingue en fonction du substituant R' sur le noyau aromatique et surtout en fonction de la nature du groupement R en position 2 sur le cycle thiazole. Les benzothiazoles sont le plus souvent des composés issus de synthèse et ils sont utilisés dans de nombreux domaines du fait des multiples propriétés que leur confèrent les substituants R et R'. Les structures et l'utilisation d'un certain nombre d'entre eux sont consignées dans le tableau suivant :

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau IV.1 : Quelques éléments des groupements benzothiazoles

R	R'	Nom (abréviation)	Principale utilisation
H	H	Benzothiazole (BT)	Fongicide
H	SCH ₂ SCN	2-(thiocyanométhyl-thio) benzothiazole (TCMTB)	Fongicide
H	SH	2-mercaptobenzothiazole (MBT)	Agent de vulcanisation, fongicide...
H	OH	2-Hydroxybenzothiazole (OBT)	Sous-produit de photolyse de MBT
H	NH ₂	2-Aminobenzothiazole (ABT)	Préparation de colorants
H	SO ₃ H	Acide benzothiazolyl-2-sulfonique (BTSO ₃ H) ou (BTSA)	Sous-produit
H	N(CH ₃) CONH(CH ₃)	Méthabenzthiazuron	Herbicide
F ₃ CO	NH ₂	Riluzole	Médicament

Tableau IV.2 : Quelques caractéristiques du 2-mercaptobenzothiazole.

Numéro de CAS	149-30-4
Formule chimique	C ₇ H ₅ NS ₂
Masse moléculaire	167,25
λ _{max}	320
P _{ka}	6,95
Etat	En Poudre
Caractéristique chimique	Pesticide à la fois anionique et cationique

Couleur	Jaune
Odeur	Forte odeur
Densité apparente	1,42
Solubilité dans l'eau	0,1g/100ml
pH	6,3

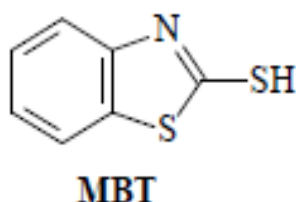


Figure IV.5 : Structure moléculaire du MBT.

IV.6. Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion de d'intensité lumineuse absorbé par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorptiométrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée. Ses principaux avantages sont les suivants:

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu adsorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour les mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

La calorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.

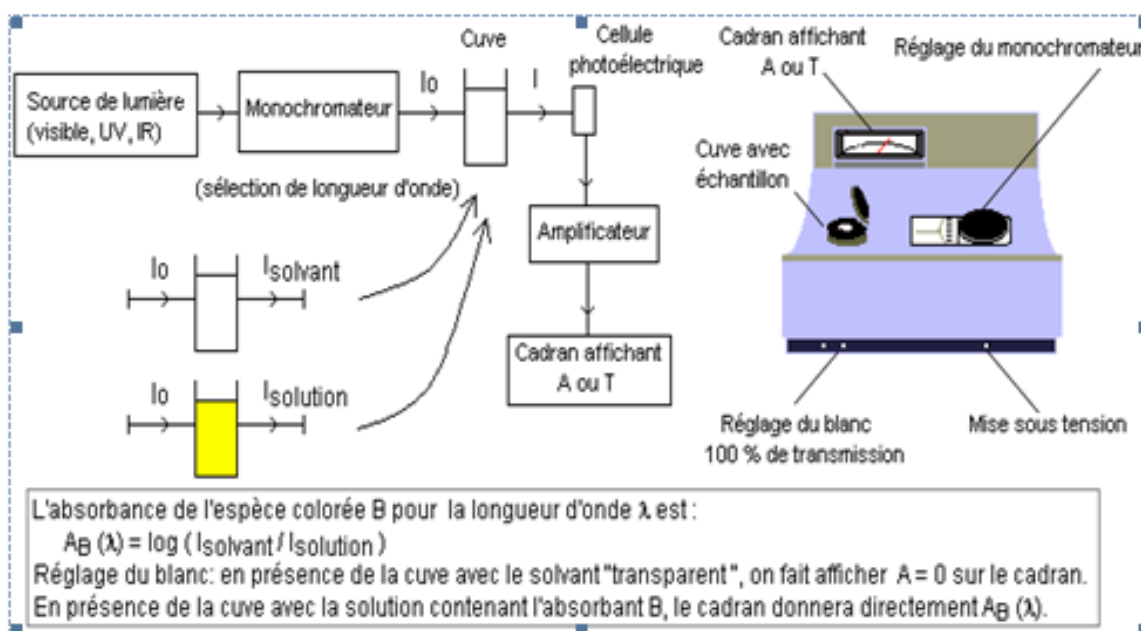


Figure IV.6 : Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible.

IV.6.1. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultra violet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

a. Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur L de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ϵ l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer- Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon LC \quad (\text{IV.6})$$

Avec:

T: Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I₀: Intensité du faisceau émergent et incident

ϵ : Coefficient d'extinction moléculaire.

L:Epaisseur de la cuve.

IV.7. Spectroscopie d'absorption UV-Visible du MBT

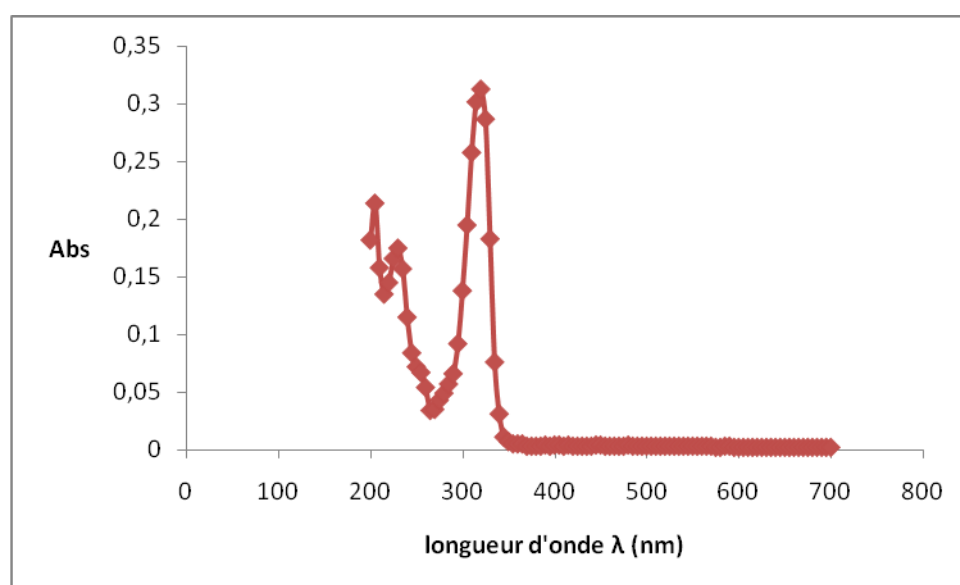


Figure IV.7 : Spectre de balayage du MBT.

On remarque, que le spectre d'absorption du MBT présente deux bandes principales :

- La bande principale étant centrée à 320nm
- Et la bande secondaire sur 230nm

C'est à partir de ces résultats qu'on a pu savoir que le MBT possède deux formes structurales. Une forme moléculaire (correspondant à la bande sur 320nm) et une forme anionique (correspondant à celle sur 230nm).

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

On remarque également que le MBT absorbe jusqu'à 350nm au-delà de laquelle il absorbe très faiblement.

IV.8. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du MBT par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption qui est de 320nm.

Nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère I (SMI) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées.

Nous établissons par exemple la droite de la courbe d'étalonnage du MBT. Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 : Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du MBT ($\lambda_{\max} = 320 \text{ nm}$).

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C ₀ (mg/L)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Absorbance	0.077	0.149	0.233	0.31	0.392	0.466	0.543	0.612	0.677	0.769

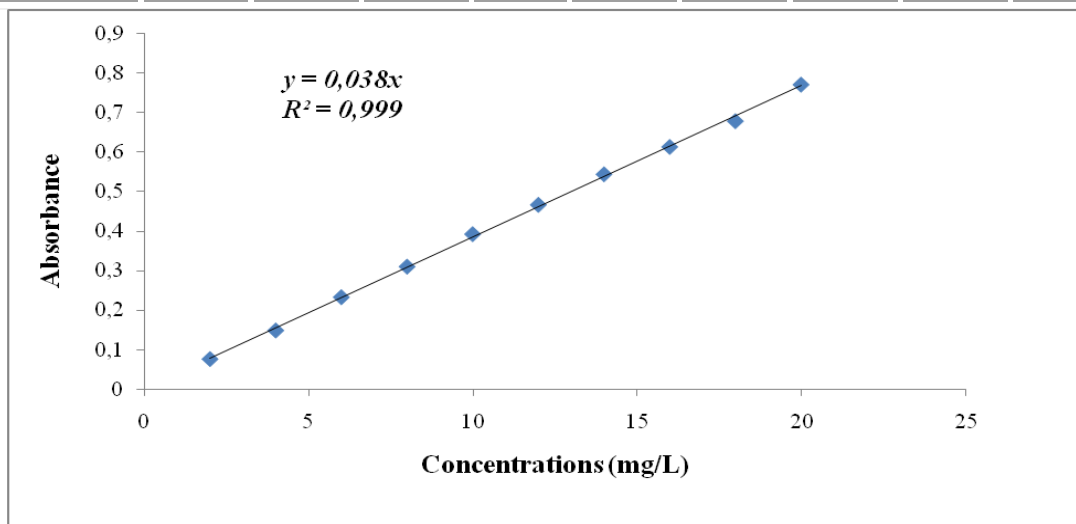


Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage du MBT.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égale à 0.99 représentant un bon ajustement linéaire. On utilise l'équation suivante :

A = 0.038 C pour déterminer la concentration en MBT d'une solution donné.

IV.9. ETUDE DE L'ADSORPTION DU MBT

Cette partie sera dédiée à l'étude de l'adsorption du MBT. L'étude de l'adsorption de MBT sur notre support le charbon actif à base de Marc de raisin, implique de toute évidence la détermination de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques. Parmi ces paramètres nous avons entre autres : le temps d'équilibre, la dose, le pH, la température...

IV.9.1. Détermination du temps d'équilibre

L'étude de l'adsorption du MBT en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les essais d'adsorption ont été réalisés en système discontinu. Cette étude a été menée dans le but de déterminer le taux d'élimination du MBT depuis leur mise en contact jusqu'à 120min d'agitation.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25mL prélevés de la solution du MBT de concentrations choisies arbitrairement pour chaque adsorbant. Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.1g de l'adsorbant utilisé. Les solutions ont été analysées au bout de 30min jusqu'à 120min. La centrifugation en vue de la séparation du charbon actif et de l'adsorbat a été effectuée à 2000 tr/min pendant 20 minutes dans une centrifugeuse (Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen, 6000U/min). Les concentrations résiduelles des centrifugats sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

Pour confirmer le temps d'équilibre pour l'adsorbant, on a étudié deux concentrations du polluant dont les résultats obtenus pour la première concentration sont regroupés dans le tableau IV.4 et représentés graphiquement sur la figure IV.9, et pour la deuxième concentration représentés dans le tableau 2 et graphiquement dans la même figure.

Tableau IV.4 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du MBT.

Temps (min)	MBT (300mg/L)		MBT (600mg/L)	
	C _{éq} (mg/L)	Taux d'élimination%	C _{éq} (mg/L)	Taux d'élimination%
30	0,58	99,81	3,13	99,48
45	0,45	99,85	3,03	99,50
60	0,37	99,88	2,63	99,56
90	0,21	99,93	2,42	99,60
120	0,18	99,94	2,32	99,61

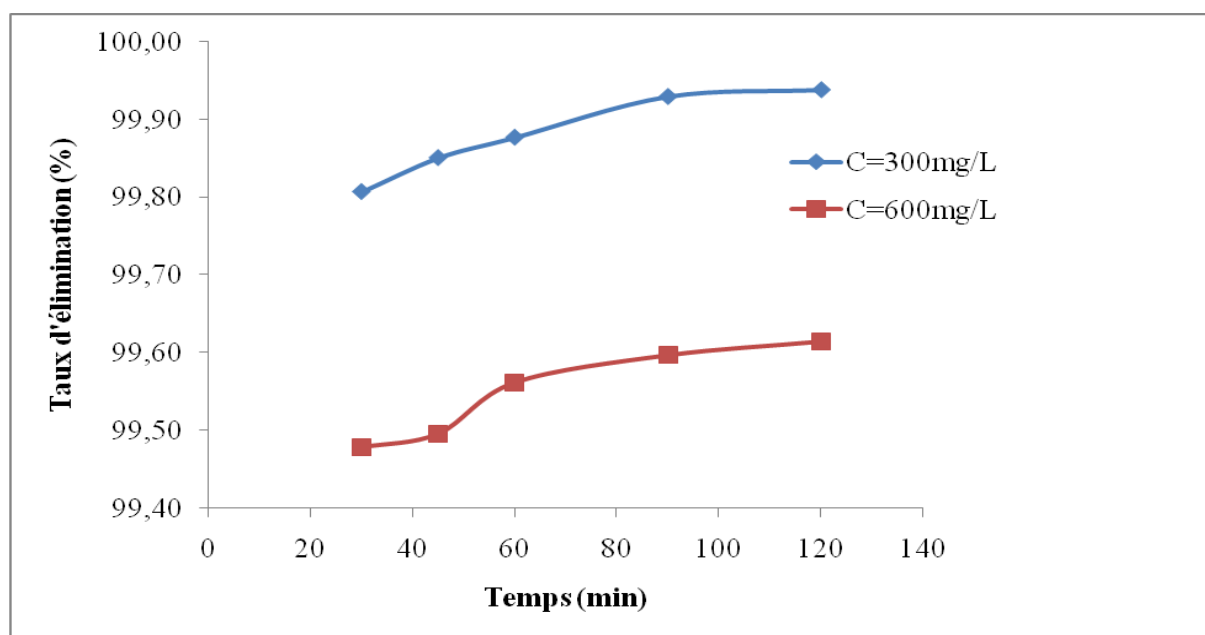


Figure IV.9 : Taux d'élimination du MBT en fonction du temps.

D'après la figure on remarque que le taux d'élimination du MBT augmente avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse. Ainsi le temps d'équilibre retenu est de **60minutes** par ce que au-delà de ce temps le pourcentage d'élimination est presque constant.

IV.9.2. Etude de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 25mL de solution à étudier de concentration connue a été mélangé et agité respectivement avec 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4g d'adsorbants étudiés pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du taux d'élimination de la substance à fixer.

Pour confirmer la dose optimale de support nous avons travaillé avec deux concentrations de notre polluant le MBT. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.5. Ces résultats sont représentés graphiquement dans la figure IV.10.

Tableau IV.5: Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du MBT par le charbon actif.

La dose (g/L)	MBT (700 mg/L)		MBT (800mg/L)	
	C _{éq} (mg/L)	Taux d'élimination%	C _{éq} (mg/L)	Taux d'élimination%
2	16,55	97,64	104,74	86,91
4	3,55	99,49	15,63	98,05
8	0,87	99,88	1,18	99,85
12	1,08	99,85	0,97	99,88
16	1,82	99,74	1,34	99,83

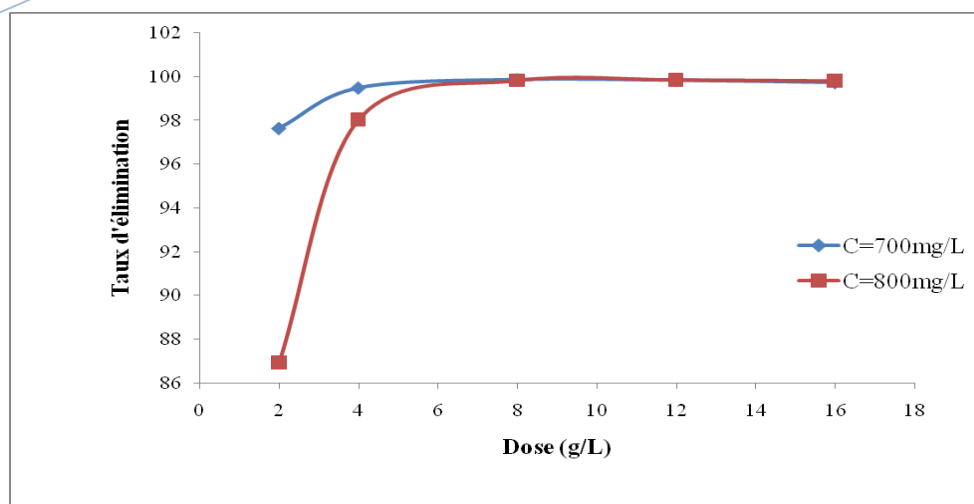


Figure IV.10 : Taux d'élimination du MBT en fonction de la dose du charbon actif.

Sur la figure on note que le taux d'élimination augmente avec la dose de charbon actif. Ce taux devient constant après une certaine dose de charbon actif. Ce pallié représente la dose de charbon actif à laquelle l'adsorption est maximale. On remarque que la dose dans notre cas est de **4g/l ce qui représente 0,1g de charbon pour 25ml de solution de MBT.**

IV.9.3. Etude de l'effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [41, 42,43].

En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé. Les études électrostatiques ont montré que les charbons actifs avec une prédominance de groupement fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négatif pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [44].

Cependant, la charge de surface des deux types de charbon peut être modifiée par le pH des solutions externes. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption. On introduit dans des béchers 25ml de solution de MBT de concentration connue, la gamme de pH a été choisi afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant, le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par spectrophotomètre.

Nous avons étudiés trois gammes de pH pour l'adsorption du Jaune de MBT, une gamme de pH acide de 2, 4, 6, une gamme de pH basique de 9, 11 (pH naturel) et pH neutre.

Les résultats de la variation du taux d'adsorption du MBT en fonction du pH sont rassemblés dans le tableau IV.6 et représentés graphiquement dans la figure IV.11.

Tableau IV.6 : Influence du pH de la solution initiale sur l'adsorption du MBT.

pH	MBT (800mg/L)		MBT (900mg/L)	
	C _{éq} (mg/L)	Taux d'élimination%	C _{éq} (mg/L)	Taux d'élimination%
2	6,92	99,13	6,71	99,25
4	4,53	99,43	1,50	99,83
6	2,47	99,69	1,66	99,82
7	2,13	99,73	5,50	99,39
9	5,79	99,28	20,87	97,68
11	14,42	98,20	23,16	97,43

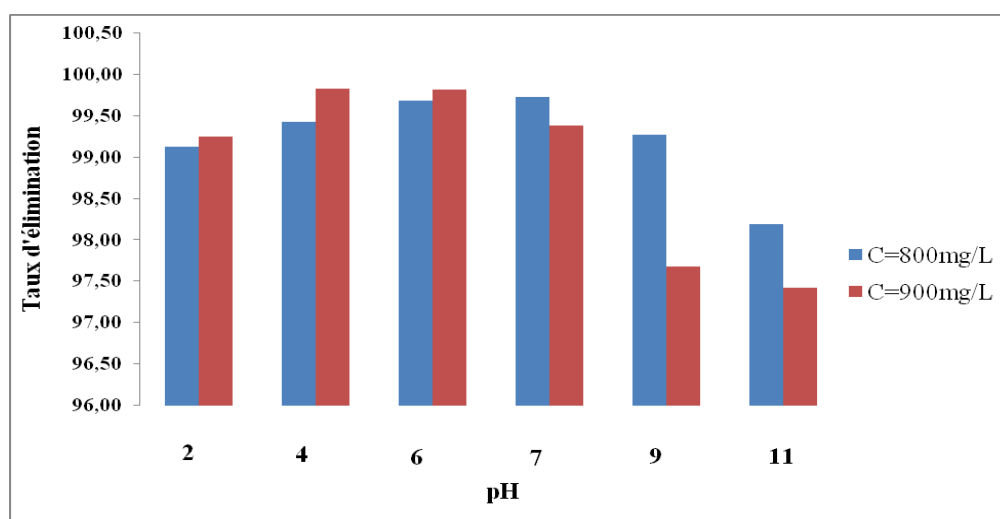


Figure IV.11 : Taux d'élimination du MBT en fonction du pH.

L'effet du pH initial est illustré sur la figure IV.10. La rétention de MBT augmente jusqu'à 6–7, suivi par une diminution. La diminution de l'adsorption de MBT, à des valeurs de pH élevées, pourrait être due à la formation des ions OH^- qui rivalisent avec la forme anionique de ce pesticide, pour l'occupation des sites d'adsorption. Sachant que le point de charge zéro (pH_{pcz}) du charbon actif local est de (6,8), la charge de sa surface est positive en deçà de 6,8 et négative au-delà. Dans ce cas, les molécules de MBT (espèces anioniques) devront être de moins en moins adsorbées en allant vers les pH basiques, si le processus est régi par l'attraction électrostatique.

IV.9.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du MBT

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées [45, 46, 47, 48]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'influence de la température sur notre pesticide le MBT, des volumes de 25 mL sont mélangés avec 0.1 g de charbon actif local. On plonge le mélange dans un bain marie contenant un thermostat qui nous permet de fixer la température (25, 30 et 40°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.7 Ils sont représentés graphiquement dans la figure IV.12

Tableau IV.7 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du MBT.

	MBT (1000mg/L)		MBT (1200mg/L)	
T(K)	C _{éq} (mg/L)	Taux d'élimination%	C _{éq} (mg/L)	Taux d'élimination%
298	73,421	92,658	102,11	91,49
303	77,368	92,263	108,16	90,99
313	87,105	91,289	130,00	89,17

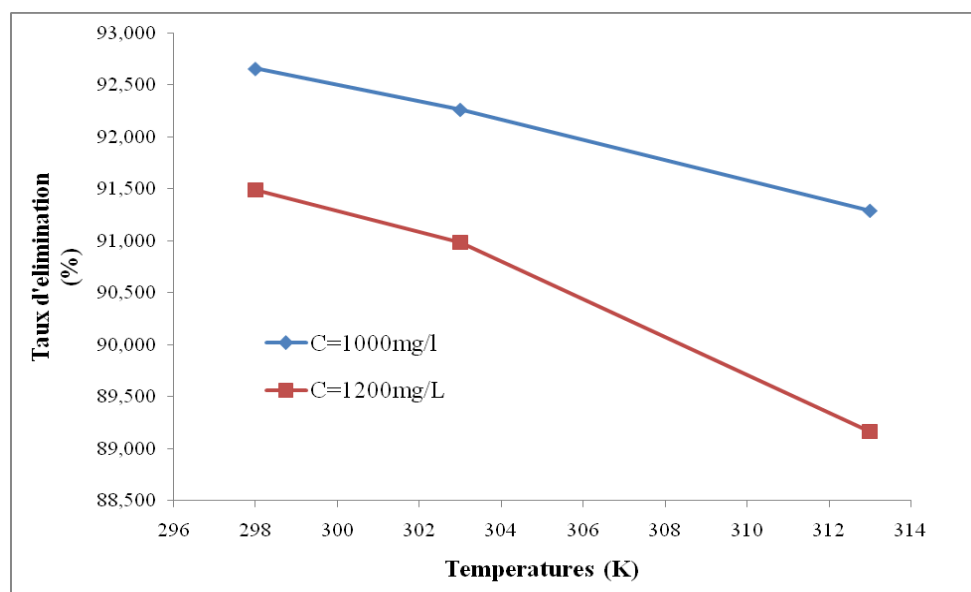


Figure IV.12 : Effet de la température sur l'adsorption du MBT.

La figure IV.11 montre que le taux d'élimination du MBT le plus élevé correspond à la température de 25°C. Par conséquent, on peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption n'a pas amélioré les capacités d'adsorption.

Pour confirmer ces résultats on a calculé les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) liées au processus d'adsorption et le coefficient de distribution K_d .

Tableau IV.8 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du MBT.

Adsorbants	Concentration (mg/L)	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K°)
		298K°	303K°	313K°		
MBT	1000	-2,85	-2,75	-2,51	-9.67	-22.90
MBT	1200	-2,45	-2,33	-1,88	-14.11	-39.05

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$).

On remarque une valeur de ΔH négative ce qui implique que c'est un processus exothermique. Les valeurs négatives de l'entropie montrent que le système perd des degrés de liberté pendant le processus d'adsorption.

IV.9.5. Isothermes d'adsorption du MBT

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. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système d'un lit fixe, elle permet aussi 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.....

a) Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption.

La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimé en mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière suivant :

$$q_e = [(C_o - C_{eq}) / m \cdot 1000] \cdot V \quad (\text{IV.7})$$

Où :

C_o : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

V : volume d'adsorbat (mL).

m : masse de l'adsorbant (g).

A ce niveau on a étudié l'isotherme d'adsorption de notre pesticide qui est le MBT sur notre adsorbant le charbon actif à base de marc de raisin.

Dans une série de béchers, nous avons introduit une masse de 0.1 g d'adsorbant et 25 mL de chacune des solutions filles de concentration connues variant entre 1000 et 1800mg/L. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé et la quantité q_e est calculée selon l'équation précédente.

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation acceptable étant en général supérieur à 0.99. Nous nous intéressons particulièrement aux isothermes d'adsorption de notre polluant par le charbon actif que nous avons préparé. Nos résultats sont regroupés dans le tableau qui suivra (tableau IV.9).

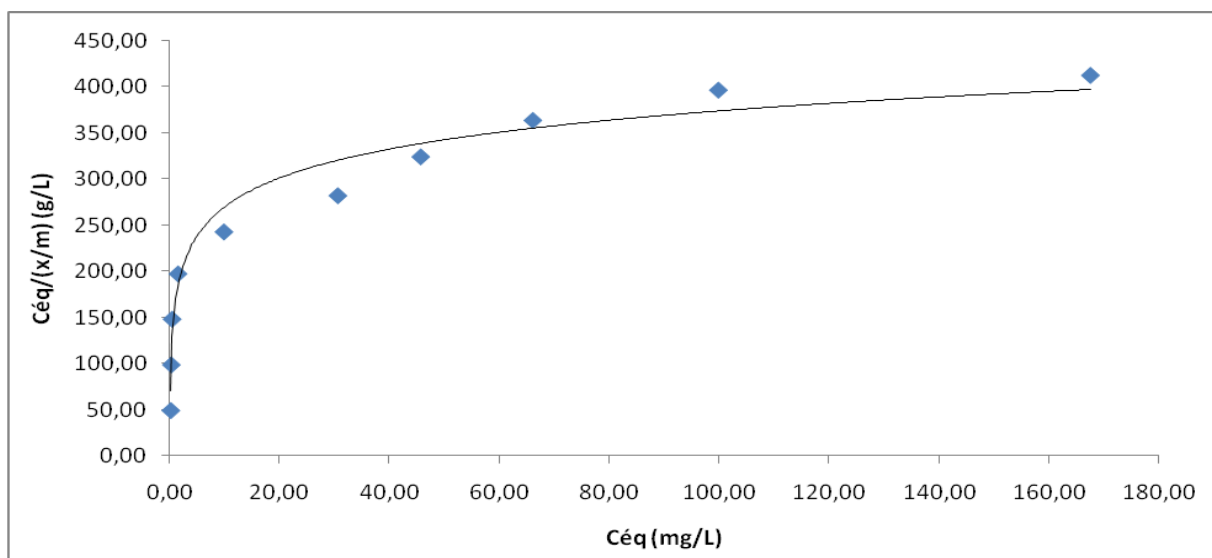


Figure IV.13 : Isotherme de l'adsorption du MBT sur le charbon actif à base de Marc de raisin.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

La figure IV.13 représente l'isotherme d'adsorption du MBT par le charbon actif à base de marc de raisin. Il montre que :

- Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée du MBT augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,
- Ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide, et
- La présence d'un palier montrant la capacité limite d'adsorption du charbon actif. Les figures montrent que cette capacité d'adsorption fortement de la nature du charbon actif utilisé.

Selon la classification de l'IUPAC, l'isotherme est de type I. Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas d'adsorbants microporeux (comme les charbons actifs) avec une saturation progressive des sites d'adsorption. L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich est représentée sur les figures IV.14 et IV.15 respectivement. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich avec ces constantes K_F et n .

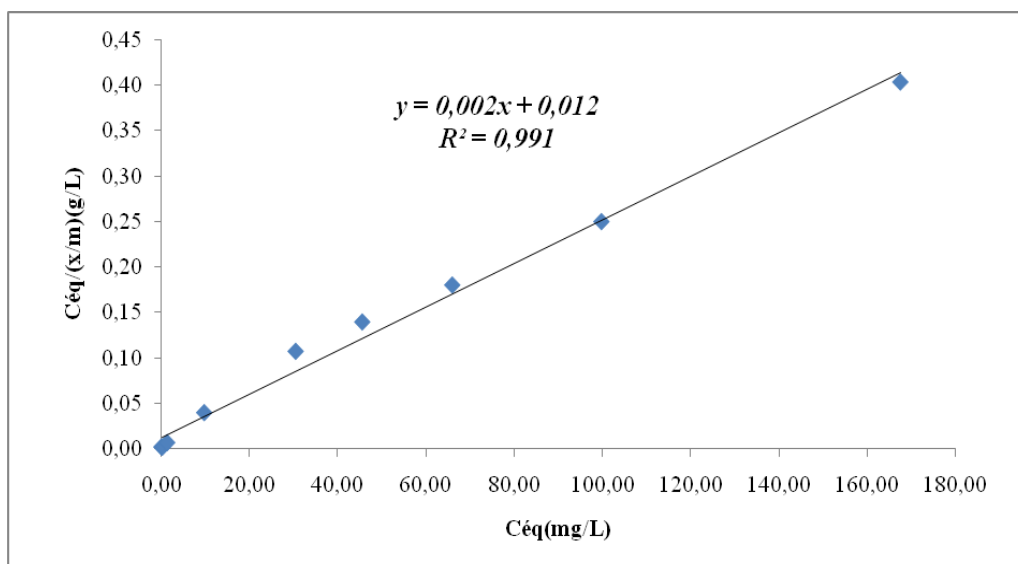


Figure IV.14 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du MBT sur le CAP de marc de raisin.

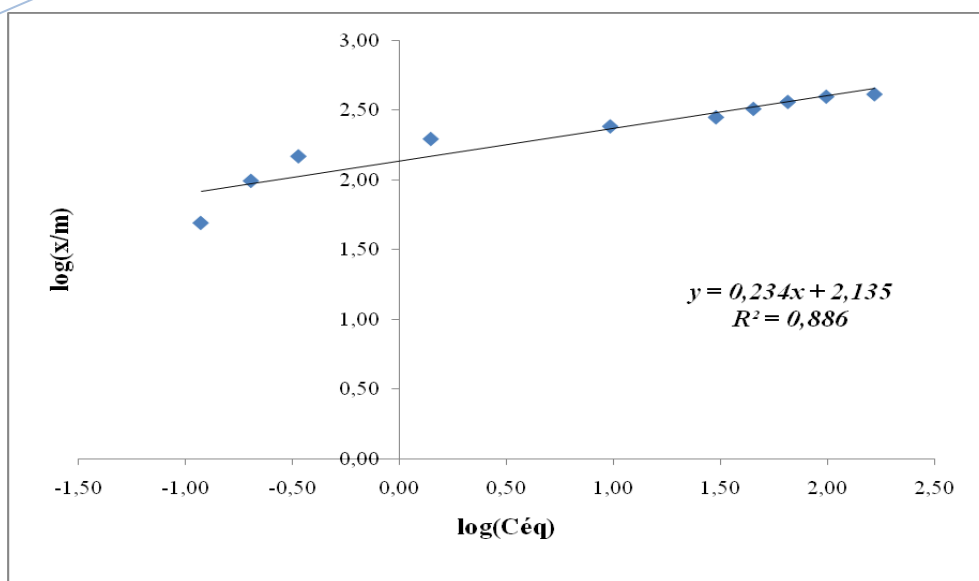


Figure IV.15 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du MBT sur le CAP à base de marc de raisin.

Tableau IV.9: Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du MBT.

	MBT		MBT
Equation de Langmuir	$Y=0.002x+0.012$	Equation de Freundlich	$Y=0.234x+2.135$
b (mg/g)	500	n	4.27
K (L/mg)	0.16	K	136.45
R²	0.991	R²	0.886

Il est montré sur le tableau IV.9 que ces isothermes obéissent au modèle de Langmuir avec un Coefficient de corrélation satisfaisant par contre, le modèle de Freundlich n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption du MBT.

IV.9.6. Cinétique d'adsorption du MBT

Dans cette partie de notre travail nous avons pris en compte trois modèles cinétiques pour l'étude de l'adsorption de notre pesticide le MBT. Ainsi on a effectué des tests d'adsorption tout en tenant compte des paramètres optimum obtenu précédemment (dose, temps...).

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Pour l'adsorption du MBT sur notre charbon actif à base de marc de raisin, la cinétique a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intraparticulaire. Les courbes de cinétiques obtenus sont représentées comme suit :

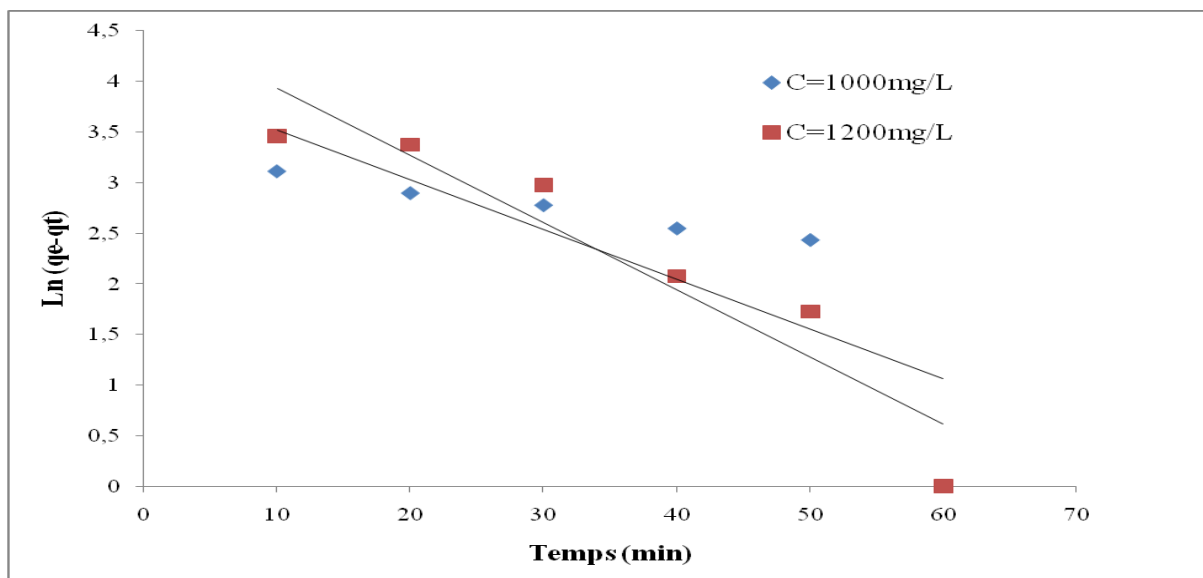


Figure IV.16 : courbe de cinétique du pseudo 1^{er} ordre de l'adsorption du MBT sur le charbon actif à base de marc de raisin.

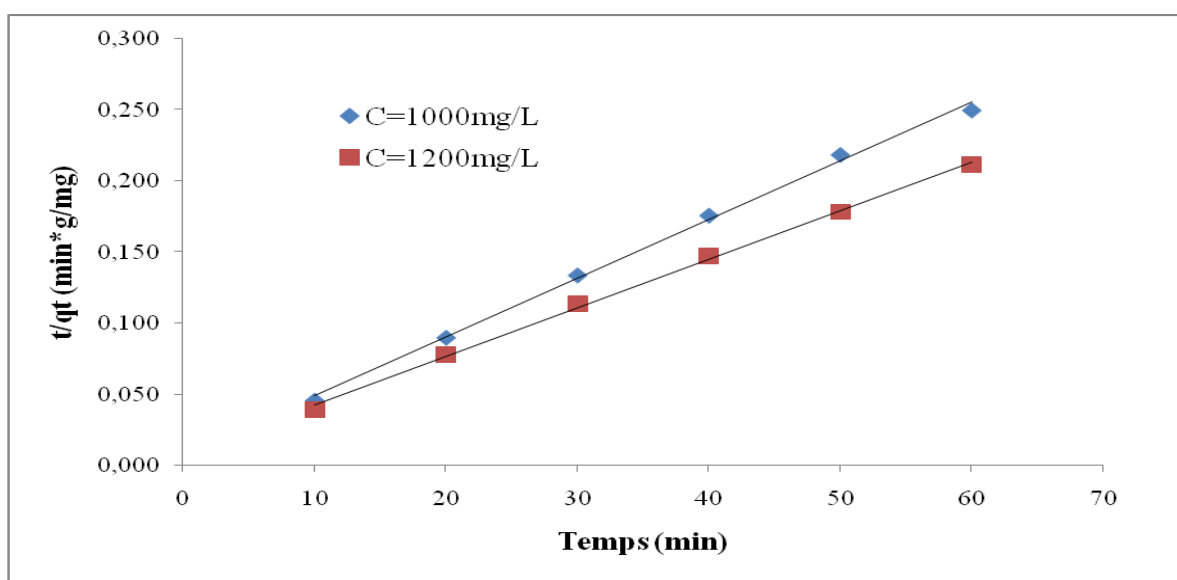


Figure IV.17 : Courbe de cinétique du pseudo 2^e ordre de l'adsorption du MBT sur le charbon actif à base de marc de raisin.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

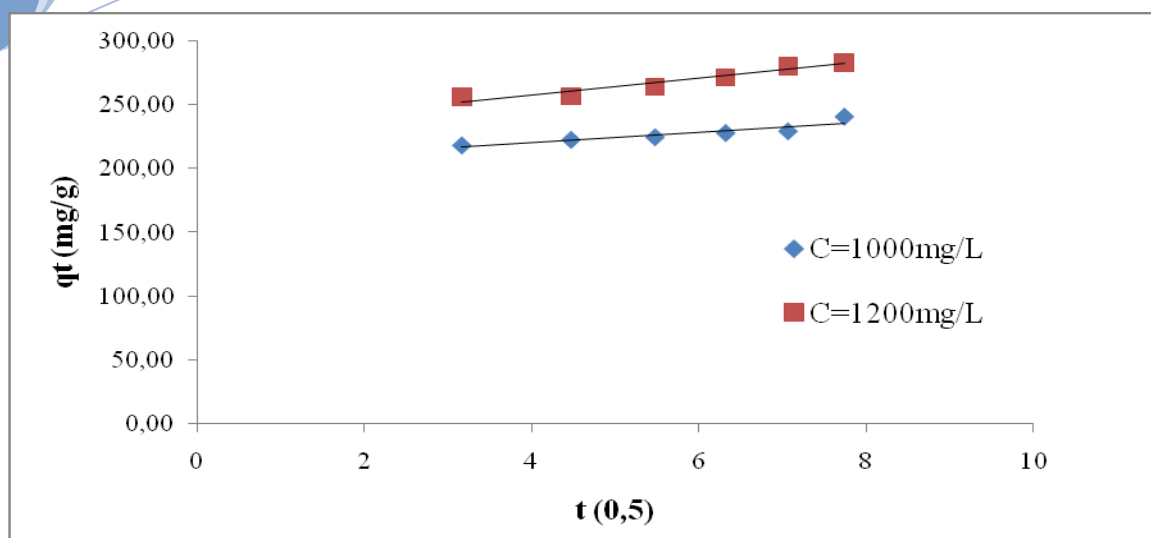


Figure IV.18 : Courbe de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du MBT sur le charbon actif à base de marc de raisin.

Tableau IV.10 : Résultats de la cinétique d'adsorption du MBT par le charbon actif.

Système		MBT	
Co (mg/L)		1000	1200
q _{exp} (mg/g)		240,39	283,16
Pseudo 1 ^{ier} ordre	q _e (calc) (mg/g)	10249,43	38815 ,03
	K ₁	0,112	0,142
	R ²	0,63	0,88
Pseudo 2 ^{ième} ordre	q _e (calc) (mg/g)	243,9	294,11
	K ₂ (g/mg.min)	2,21.10 ⁻³	1,42.10 ⁻³
	R ²	0,997	0,998
Diffusion intraparticulaire	K _{init} (mg/g.min ^{1/2})	4,142	6,618
	C	203,29	230,82
	R ²	0,8414	0,9231

L'ajustement linéaire de $\log(q_e - q_t)$ ne convient pas au vu des coefficients de corrélation bas et aux valeurs très différentes de $Q_e(\text{calc})$ et $Q_e(\text{exp})$. Par contre le tracé de t/Q_t en fonction de t donne une bonne droite avec un coefficient de régression $R^2 > 0,98$, confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique du MB. Les valeurs de Q_e calculées avec l'équation de pseudo-premier ordre sont aussi largement différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'obéit pas cette cinétique. Au contraire, des valeurs de Q_e calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [34,35].

L'équation de diffusion intraparticulaire a été aussi appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé Q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour deux différentes concentrations de MBT. Nous avons observé qu'il y a trois étapes. Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre C est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite [36,37].

IV.10. PHOTODEGRADATION DU MBT

IV.10.1. Introduction :

Avant d'étudier la photolyse de notre polluant le MBT, nous avons voulu dans cette partie de notre travail acquérir des données de base permettant de prévoir le comportement photochimique de ce substrat dans l'environnement et une maîtrise de quelques paramètres influençant les réactions mises en jeux.

La littérature fournit peu d'informations sur la rétention de MBT lors du processus d'adsorption ainsi que son comportement photochimique. Cependant, il a surtout été étudié du point de vue écologique, biologique et toxicologique.

Du point de vue photochimique, les premières études ont été réalisées sur la photolyse directe en solutions organiques. Actuellement, les recherches s'orientent de plus en plus vers l'utilisation des procédés avancés d'oxydation.

IV.10.2. Dispositif d'irradiation:

Les expériences d'irradiation ont été réalisées dans une enceinte fermée (Chambre UV), 69 cm de hauteur, 58 cm de largeur et 58 cm de hauteur plaquées par des miroirs pour garantir à la fois l'irradiation complète et l'isolement dans l'obscurité. L'illumination est fournie par une lampe UV (60W, 365nm) logée dans le sens horizontal de l'enceinte, l'émission de cette lampe est caractérisée par un rayonnement polychromatique. Les diverses expériences réalisées au cours de cette étude ont été effectuées dans un bécher en pyrex de capacité égale à 100mL placé sur une plaque d'agitation magnétique.

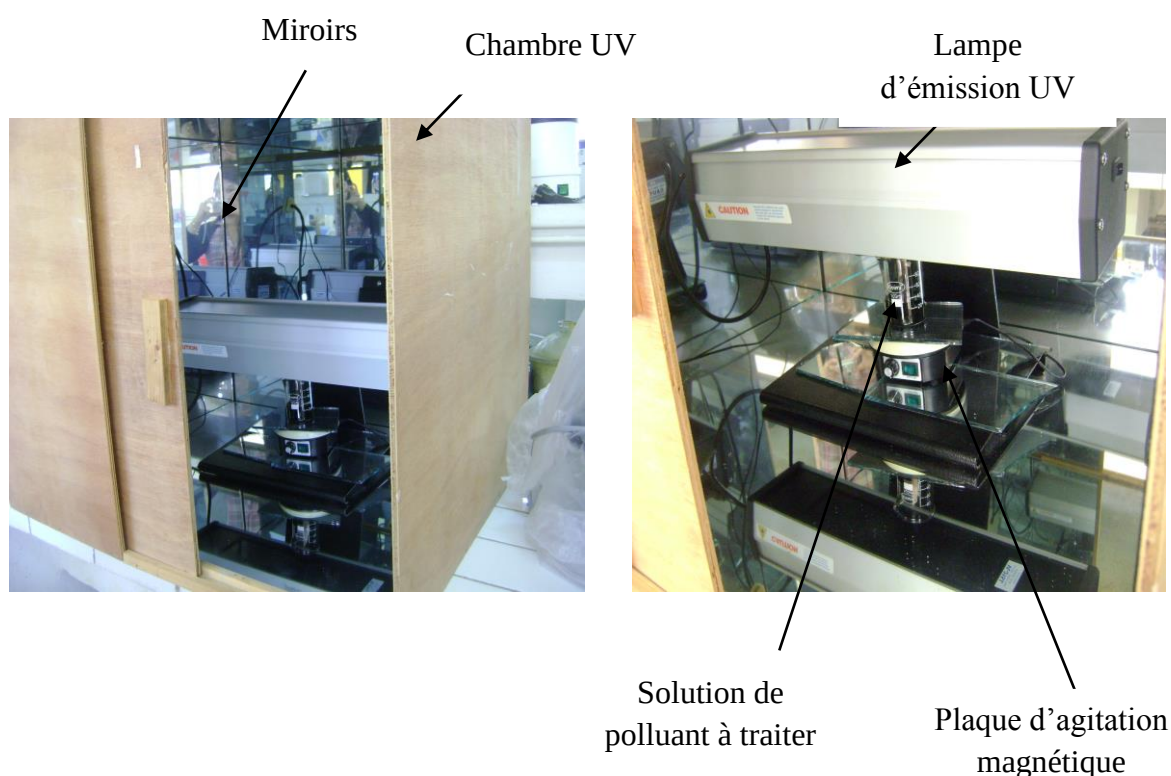


Figure IV.19: dispositif expérimental d'irradiation.

IV.10.3. La photolyse :

On appelle photolyse toute réaction chimique dans laquelle un composé chimique est décomposé par la lumière. Le processus direct est défini comme l'interaction d'un photon avec une molécule cible.

En absence de la poudre du semi-conducteur et présence de la lumière, le mode opératoire d'une expérience photolyse est décrit ci-dessous :

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

On prépare 100 mL d'une solution colorée de concentration 20 mg/L, après homogénéisation de la solution de MBT, on la verse dans le bécher en pyrex qui est placé sur une plaque d'agitation magnétique. La lampe est ensuite allumée, un échantillon de la solution mère est d'abord prélevé et analysé par spectrophotométrie UV-visible, ce qui correspond au temps de démarrage ($t=0\text{min}$). La réaction de photolyse commence et des échantillons sont prélevés à des intervalles réguliers (60-240min), à l'aide d'une seringue jetable ; l'analyse de ces échantillons s'effectuera toujours par spectrophotométrie UV-visible.

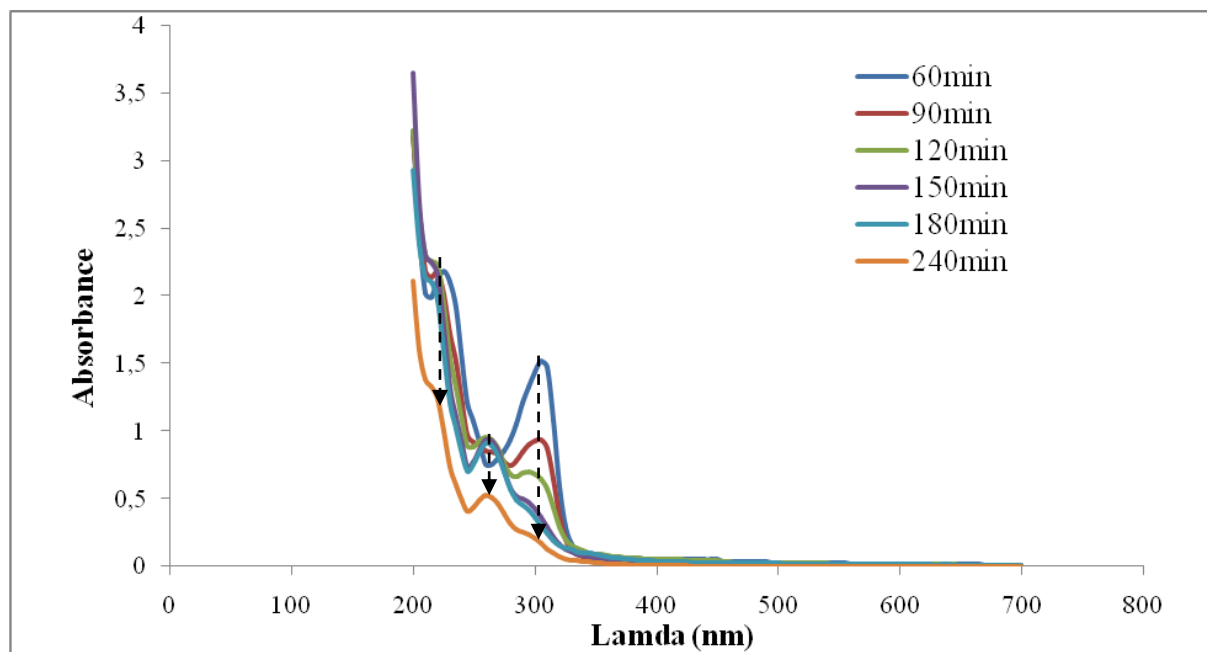


Figure IV.20 : Evolution spectrale du MBT.

Les résultats obtenus montrent que, la diminution des intensités des bandes est significative en fonction du temps d'irradiation. En effet, nous avons observé que 60 % du substrat initial est dégradé après 4 h d'irradiation. La vitesse de disparition peut être décrite par une loi cinétique d'ordre 1. Les valeurs de la constante cinétique de photolyse d'ordre 1 et $0,009\text{ min}^{-1}$.

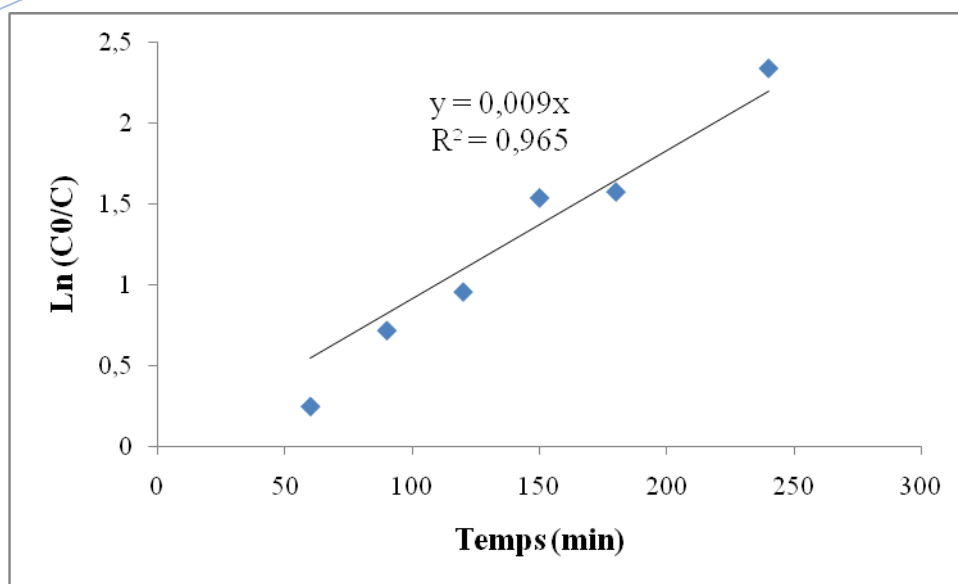


Figure IV.21 : Cinétique de disparition de la forme anionique de MBT en photolyse directe.

IV.10.4. Demande chimique en oxygène du MBT (DCO). [42]

Les échantillons ayant subi une analyse spectrophotométrique, subissent en parallèle l'analyse de la demande chimique en oxygène (DCO) et conductivité.

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau basée sur son oxydabilité par le bichromate.

La valeur de la DCO caractérise les quantités de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. C'est un des paramètres d'évaluation utilisée pour estimer les taxes de pollution que doivent payer les entreprises productrices d'effluents polluants. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents dans l'eau.

Afin de vérifier si le MBT subit une minéralisation totale, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène des mélanges réactionnels en fonction du temps. Nous avons à cet effet, utilisé un DCO-mètre (Thermoreactor FB 15004) dans lequel des petites quantités de l'échantillon sont suffisantes. Le principe de mesure est basé sur le dosage par colorimétrie de l'excès de bichromate qui n'aurait pas réagi avec la matière organique.

La mesure de la DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisé pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle le 'blanc'.

Un essai à blanc sera réaliser où l'eau à analyser sera remplacer par de l'eau distillée.

IV.10.4.1. Préparation des solutions :

➤ Solution de digestion :

Dissoudre 80g de sulfate de mercure HgSO_4 dans 800mL d'eau, ajouter avec précaution 200mL d'acide sulfurique H_2SO_4 , laisser refroidir et ajouter 11.767g de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ préalablement séché à 105°C pendant 2 heures, transférer la solution quantitativement dans une file jaugée de 1000 mL et compléter en volume.

➤ Réactif acide

Ajouter 1 g de sulfate d'argent Ag_2SO_4 à 40 mL d'eau distillée, ensuite verser 960 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 et laisser reposer pendant 24 heures.

➤ Solution de dosage

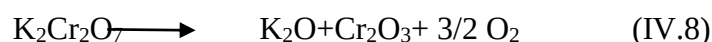
Solution titrée de Sulfate de fer II et d'ammonium hexahydraté $[(\text{NH}_4)_2 \text{Fe} (\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$ de concentration 0.12 M : dissoudre 47 g de ce dernier dans l'eau distillé, ajouter 20 mL d'acide sulfurique, refroidir et diluer à 1000 mL.

IV.10.4.2. Protocole d'analyse

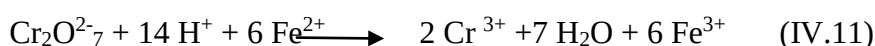
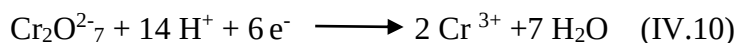
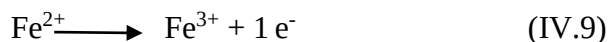
5 mL de la solution de bichromate de potassium (0.24N) sont additionnés à 10 mL de l'échantillon. Le mélange est homogénéisé soigneusement puis mélangé à 15 mL d'acide sulfurique/sulfate d'argent en refroidissement avec précaution sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Puis la solution est soumise à une ébullition avec reflux pendant 2 heures dans un bloc chauffant de type thermoreactor modèle FB 15004 à une température de 150°C . Après refroidissement, le volume de l'échantillon est compléter à 75 mL avec de l'eau distillé en suite titrée avec le sulfate de fer II et d'ammonium en présence d'une ou deux gouttes de la solution féronie indicateur. La fin du dosage est détectée par le virement de la couleur verte ou rouge violacé.

IV.10.4.3. Equation mises en jeu :

Réaction (IV.8) oxydation des matières organiques par le dichromate de potassium :



Réaction (IV.11) d'oxydoréduction pour le dosage des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui n'ont pas réagit lors de la réaction (IV.8) par les ions Fe^{2+} :



L'équivalence de cette réaction s'observe lorsque la coloration de la solution passe du vert ou rouge violacé.

IV.10.4.4. Résultats et interprétation :

Pour l'essai à blanc on trouve une équivalence généralement en sel de Mohr de 9,6 à 9,8 mL. La valeur de la DCO est calculée à partir de la relation suivante :

$$\text{DCO (mg d'O}_2\text{/L)} = 8000 * C * (V_1 - V_2) / V_0 \quad (\text{IV.12})$$

Où :

V_2 : Volume en mL de sel de Mohr versé pour l'échantillon ;

V_1 : Volume en mL de sels de Mohr pour l'essai à blanc ;

V_0 : Volume de la prise d'essai (mL) ;

C : Titre de la solution de sel de Mohr versé pour l'échantillon (mL).

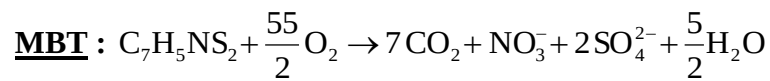
La mesure de la DCO permet d'évaluer la minéralisation des matières organiques due au traitement. Cette méthode permet d'estimer le taux de dégradation de chaque composé organique.

a) Mesure de la demande chimique en oxygène

Cette mesure est effectuée sur les échantillons prélevés au cours de l'irradiation de la solution aqueuse du MBT lors du procédé photocatalytique. La demande chimique en oxygène est en relation directe avec la concentration totale des composés présents en solution.

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Elle reflète le degré de minéralisation 'global' d'une substance oxydable. Une minéralisation totale de MBT donnerait la réaction bilan suivante :



(IV.13)

Avec : DCO thé=105,6 mg d'O₂/L.

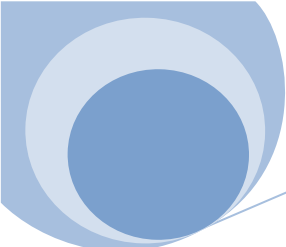
Tableau IV.11 : Evolution de la DCO et χ (conductivité) des solutions de MBT.

Temps (minutes)	60	90	120	150	180	240
DCO (mg d'O ₂ /L)	96	86,4	76,8	67,2	57,6	48
Taux de dégradation (%)	4,76	14,29	23,81	33,33	42,86	52,38
Conductivité (μs/cm)	293	335	339	369	390	415

D'après ces valeurs, on remarque que la valeur de DCO diminue avec l'augmentation du temps d'irradiation, confirmant l'oxydation du MBT. Un temps de 240 min minutes est amplement suffisant pour réduire la DCO du MBT de 101 à 48 mg d'O₂/L correspondant à un taux d'abattement de 52%.

Nous constatons aussi une augmentation de la conductivité des solutions traitées en fonction du temps d'irradiation. En effet, les solutions de MBT traitées respectivement pendant 60, 90, 120, 150, 180 et 240 minutes ont présenté une augmentation importante de leurs conductivités respectives au cours du phénomène de dégradation. Après 1 heure, la conductivité passe de 293 à 415 μS/cm.

Ce qui prouve que le processus d'oxydation se poursuit et la dégradation du MBT conduit à une minéralisation de la molécule.



CONCLUSION

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de l'eau, a eu pour but d'étudier deux techniques d'épuration, le premier est un procédé conventionnel et l'autre est un procédé d'oxydation avancé. Dans le premier cas, il s'agit de la valorisation d'un déchet alimentaire type marc de raisin en le traitant chimiquement par de l'acide phosphorique selon un protocole approprié.

L'élaboration de charbon actif à base de Marc de raisin a été guidée et optimisée grâce à la disponibilité de technique d'analyse avancée ; il s'agit de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), ainsi que les méthodes volumétriques tel que l'indice d'Iode, de Bleu de Méthylène et pHpcz.

Le matériau en question a été testé sur un pesticide appartenant à la famille des benzothiazole, il s'agit de **Mercaptobenzothiazole**

1. Adsorption :

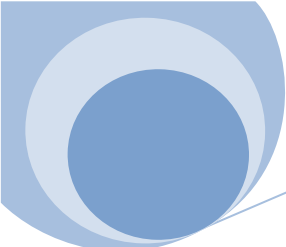
- L'élévation de la température diminue la quantité adsorbée. Cependant, on propose une physisorption pour l'adsorption de MBT ;
- L'isotherme d'adsorption est de type : I;
- La cinétique d'adsorption pourrait être considérée comme du pseudo deuxième ordre ;
- L'effet du pH a montré que le processus régi par l'attraction électrostatique.
- Charbon actif local montre un grand potentiel pour l'élimination du pesticide.

2. Photocatalyse homogène :

L'activité photocatalytique a été vérifiée par spectroscopie Uv/visible, Demande chimique en Oxygène (DCO) et par mesure de la conductivité.

Les résultats présentés dans ce chapitre, ont montré que la dégradation des solutions aqueuses de **Mercaptobenzothiazole**, liée à la dégradation de la molécule initiale de pesticide, était possible par procédé photocatalytique.

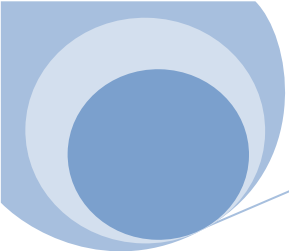
Les analyses de DCO faites sur le MBT, ont démontré que la solution pouvait être minéralisée. Cette diminution du taux de DCO est due à l'action des radicaux combinés à l'oxygène sur la molécule initiale.



CONCLUSION

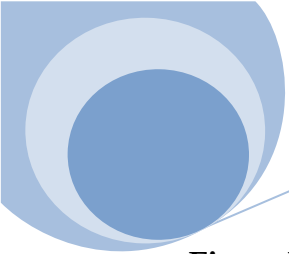
En conclusion, les résultats exposés dans cette partie ont démontré d'une part, que les pesticide pouvaient être dégradés et minéralisés par le procédé photocatalytique pour de larges gammes de concentrations en substrat, et d'autre part que les performance du procédé photocatalytique pouvaient être optimisées par variation des paramètres expérimentaux dont les principaux étant le pH et la concentration initiale du polluant.

Et en perspectives, il est souhaitable d'utiliser d'autres procédés d'oxydations avancés en phase homogène et hétérogène pour améliorer le taux d'abattement de cette substance.



LISTE DES FIGURES

Figure II.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	13
Figure II.2 :Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	16
Figure II.3 : Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	18
Figure II.4 :Les étapes de la cinétique d'adsorption.....	20
FigureIII.1 : Principe de la photocatalyse.....	27
Figure IV.1 : Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.....	31
Figure IV.2. :Spectre IRTF du charbon actif à base de Marc de raisin.....	
Figure IV.3 :Représentation du pH _{pzc} du charbon actif à base de Marc de raisin.....	36
FigureIV.4 :structure de base des benzothiazoles.....	37
Figure IV.5 :Structure moléculaire du MBT.....	39
Figure IV.6 :Schéma d'un spectrophotomètre UV-Visible.....	40
Figure IV.7 :Spectre de balayage du MBT.....	41
Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage du MBT.....	42
Figure IV.9 : Taux d'élimination du MBT en fonction du temps.....	44
Figure IV.10 : Taux d'élimination du MBT en fonction de la dose du charbon actif.....	46
Figure IV.11 :Taux d'élimination du MBT en fonction du pH.....	48
Figure IV.12 .Effet de la température sur l'adsorption du MBT.....	49
Figure IV.13 :Isotherme de l'adsorption du MBT sur le charbon actif à base de Marc de raisin.....	52
Figure IV.14 :Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du MBT sur le CAP de marc de raisin.....	53
Figure IV.15 :Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du MBT sur le CAP à base de marc de raisin.....	53
Figure IV.16 :courbe de cinétique du pseudo 1 ^{er} ordre de l'adsorption du MBT sur le charbon actif à base de marc de raisin.....	55
Figure IV.17 : Courbe de cinétique du pseudo 2 ^e ordre de l'adsorption du MBT sur le charbon actif à base de marc de raisin.....	55
Figure IV.18 : Courbe de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du MBT sur le charbon actif à base de marc de raisin.....	56
.Figure IV.19 :Dispositif expérimental d'irradiation.....	58
Figure IV.20. : Photolyse directe du MBT.....	59



LISTE DES FIGURES

Figure IV.21 : Cinétique de disparition de la forme anionique de MBT en photolyse directe.....	60
---	----

- [1] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou, «Methylene blue and iodine adsorption into an activated desert plant», *Journal of Bioresource Technology*, 2008.
- [2] TERMOUL, M. « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques ». Thèse de doctorat, Département de Chimie, Faculté des Sciences et sciences de l'ingénieur, Algérie. (2009).
- [3] Lavarack, B.P. Chemically activated carbons from sugarcane bagasse fractions. *Hung. J. Ind. Chem.*, 25: 157-160. (1997).
- [4] <http://tpe-pesticides.e-monsite.com>.
- [5] <http://pesticides-world.com>.
- [6] Mazet M. Dusart O. Roger M. Dussoubs D M. Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois, *Journal*, pp.129-149, 1990.
- [7] Guergazi S. Amimeur D. Achour S. Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°13, pp. 125-137, Mars 2013.
- [8] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, *Mémoire de Magister*, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [9] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La *Streptomyces Rimosus* », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [10] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, *Master Académique*, Université KasdiMerbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [11] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, *Thèse de Doctorat*, Université Mentouri -Constantine, 2012.
- [12] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, *Mémoire de Magister*, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [13] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus*, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [14] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, *Mémoire master Académique*, Université KasdiMerbah-Ouargla, 2012/2013.

- [15] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 16/06/2012.
- [16] SLASLI M A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorant, Université de Neuchâtel, 3/12/2002.
- [17] Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamedBougara- Boumerdès, 2009- 2010.
- [18] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.
- [19] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012/2013.
- [20] Oubagha N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-TiziOuzou, 15/11/2011.
- [21] Djelloul A. Etudier de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène (BM), Thèse de Magister.
- [22] Lamri N. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 02/12/2010.
- [23] Bouziane N. Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine,30/05/2007.
- [24] SchrotterJ-C.Daines C. Bozkaya B. Elimination de la matière organique dans les concentras membranaires, Anjou Recherche Chemin de la Digue-BP76, 2008.
- [25] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [26] Ikhlass M.T. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Créteil ICMPE, 22/12/2012.
- [27] Madani M.A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre,charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed khaider-Biskra, Juin 2014.

- [28] Mekaoui M. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse d'état. (2001).
- [29] Mellouki M. A., Richard C., Zertal A., *J. Photochemistry and Photobiology A*, **167**, 121-126, (2004).
- [30] Blake D.M., Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, NREL/TP-430-22197, National Renewable Energy Laboratory, Golden Co., 1997, (1999).
- [31] Bekouche S., Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2003).
- [32] De Wever H., Besse P., Verachtert H., *J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **57**, 620-625, (2001).
- [33] El Azzouzi M., Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état. (1999).
- [34] Ahmadena, M., Marshall, W.E., and Rao, R.M. Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining. Baton Rouge. *LSU Ag Center Bulletin* 809. (2001).
- [35] Shawabkeh, R., Rackstraw, D.A., and Bhada, R.K. Activated Carbon feedstock. US Patent # 6, 225,256. (2001).
- [36] E. Fernandez, I. 2002. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Ph.D. Thèse, Institut De Chimie, Université De Granada.
- [37] M.M. Tang and Roger Bacon. *Carbon* 2 (1964) 211-20.
- [38] E. Soltes and T. Elder. *Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass*. CRC press, Boca Raton, FL, 1981.
- [39] *Molecular Cell Biology*, Second Edition. J Darnell, H. Lodish, D. Baltimore. 1990, Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company.
- [40] Slejko, F.L. 1985. Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York.
- [41] Suzuki, M. 1990. Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam

- [42] SelhanKaragoz a, Turgay Tay b, SuatUcar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *BioresourceTechnology* 99 (2008) 6214–6222
- [43] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs^+ , Ni^{2+} ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005
- [44] Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [45] Blanco Castro, J., Bonelli, P.R., Cerella, E.G. and Cukierman, A.I. Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse from Sugar Cane: Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 4166-4172. (2000).
- [46] Leon y Leon, C.E.; Radovic, L.R. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces. In: *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 24, ed. P.A Thrower. New York, Marcel Dekker. (1994).
- [47] Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32(5): 759-769. (1994).
- [48] Ruthven D.M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley&Sons, New-York. (1984).