



DEPARTEMENT D'AGRONOMIE

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par

M<sup>lle</sup> BOUKHATEM SABRINA

Pour l'obtention du diplôme de

**MASTER EN SCIENCES AGRONOMIQUES**

**Spécialité : GESTION CONSERVATOIRE DES EAUX, DES SOLS ET DE  
L'ENVIRONNEMENT**

THÈME

*Etude de l'élimination d'un pesticide en solution aqueuse  
par une argile organophile*

Soutenu publiquement le /09/2018

DEVANT LE JURY

Président	BAKHTI Abdellah	Pr	Université de Mostaganem
promotrice	BELHANAFI Hamida	MAA	Université de Mostaganem
Examineur	HADDAD Ahmed	Pr	Université de Mostaganem

Thème réalisé au Laboratoire de Biodiversité et Conservation des Eaux et des Sols  
Université de Mostaganem

Année universitaire 2017 / 2018

# Remerciements

*Le mémoire présenté ici est le résultat du travail effectué au sein du laboratoire de Biodiversité et Conservation des Eaux et des Sols de la faculté des Sciences de la Nature et de la Vie de l'université de Mostaganem.*

*Tous d'abord, je remercie mon grand Dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour que je puisse accomplir ce modeste travail.*

*J'exprime ma profonde gratitude à ma promotrice Madame BELHANAFI Hamida, maître assistante pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses précieux conseils m'ont permis d'acquérir une grande expérience.*

*Je suis très reconnaissante envers Monsieur le professeur BAKHTI Abdellah, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Je le remercie également pour l'intérêt qu'il a toujours témoigné vis-à-vis de cette étude.*

*Je tiens à témoigner ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le professeur HADDAD Ahmed, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.*

*Je voudrais remercier l'ensemble des enseignants du département d'agronomie, qui ont contribué à ma formation.*

*Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement ma famille et ceux qui me sont chers, pour leurs encouragements, leurs conseils et leur aide. Ce mémoire leur est dédié.*

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	01
------------------------------------	----

## **Partie théorique**

### **Chapitre I : Généralités sur les argiles**

I.1. Définition.....	05
I.2. Structure des argiles.....	05
I.3. Classification des minéraux argileux.....	06
I.4. Propriétés des minéraux argileux.....	08
1.4.1. L'hydratation et le gonflement.....	08
1.4.2. La capacité d'échange cationique.....	08
1.4.3. La surface spécifique.....	09
1.4.4. La densité de charge spécifique.....	09

### **Chapitre II : Notions générales sur les pesticides**

II.1. Définition.....	12
II.2. Classification des pesticides.....	12
II.3. Toxicité des pesticides.....	14
II.4. Dispersion des pesticides dans l'environnement.....	15
II.4.1. Rétention.....	15
II.4.2. Dégradation.....	15
II.4.3. Transport.....	15
II.5. Rétention des pesticides par les argiles.....	17

II.6. Pentachlorophénol (PCP).....	18
II.6.1. Chimie du PCP.....	18
II.6.2. Risques toxicologiques et écotoxicologiques.....	19
II.6.3. Comportement du pentachlorophénol dans les sols.....	20

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre I : Préparation et caractérisation des argiles et du pesticide étudiés**

I.1. Nature et origine.....	23
I.2. Purification de la bentonite de gisement.....	24
I.3. Préparation de l'argile organophile.....	25
I.4. Mesure de la capacité d'échange cationique de l'argile purifiée.....	25
I.5. Caractérisation par diffraction des rayons X des argiles étudiées.....	27
I.6. Caractérisation du pesticide étudié.....	29

### **Chapitre II : Application de l'argile organophile pour l'élimination du pesticide**

II. 1. Cinétique d'adsorption.....	33
II. 1. 1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren).....	33
II. 1. 2. Modèle cinétique de second ordre.....	34
II. 2. Influence du pH.....	34
II. 3. Effet du rapport solide /solution.....	34
II. 4. Isothermes d'adsorption.....	35
II. 4. 1. Modèle de Freundlich.....	35
II. 4. 2. Modèle de Langmuir.....	35
II.5. Etude de l'élimination du pentachlorophénol.....	36
II.5.1. Cinétique.....	36
II.5.2. Effet de pH.....	38
II.5.3. Effet du rapport solide/solution.....	39

II.5.4. Isotherme d'adsorption du pentachlorophénol.....	40
<b>Conclusion générale</b> .....	42

**Références bibliographiques**

## **Dédicace**

*Je dédie ce modeste travail particulièrement à mes chers parents, qui ont consacré leur existence à bâtir la mienne, pour leur soutien, patience et soucis de tendresse et d'affection pour tout ce que ils ont fait pour que je puisse arriver à ce stade.*

*A ma mère qui m'a encouragé durant toutes mes études, et qui sans elle, ma réussite n'aura pas eu lieu. Qu'elle trouve ici mon amour et mon affection.*

*A mon père, qui est toujours disponible pour nous, et prêt à nous aider je lui confirme mon attachement et mon profond respect.*

*A mon chère frère Mohamed pour sa compréhension, son soutien et son aide incessante.*

*A mes chères sœurs, Souhila et son mari Miloud et ses enfants : Djawed, Mariya, Fatima et son mari Othman et ses enfants Owail et Mouhamed, Lila ma sœur et mon amie que je l'aime beaucoup.*

*A mes amies, Asma, Hakima, Ibtissam, Hind , Mounira ,Nesrine, Samia et tous mes Amis sans exception.*

*Et enfin à tous les étudiants de la promotion 2017 – 2018 spécialité GCSEE.*

**Liste des Tableaux :**

**Tableau 1 :** Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

**Tableau 2 :** Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux.

**Tableau 3 :** Paramètres du pseudo-second ordre de rétention du PCP par A-HDTMA.

**Tableau 4:** Isotherme d'adsorption du pentachlorophénol par A-HDTMA selon le modèle de Freundlich et Langmuir.

## **Liste des figures :**

**Figure 1 :** Représentation de la couche tétraédrique.

**Figure 2 :** Représentation de la couche octaédrique.

**Figure 3 :** Structure des minéraux argileux.

**Figure 4 :** Structures chimiques des principales familles de pesticides.

**Figure 5 :** Devenir des pesticides dans l'environnement.

**Figure 6 :** Structure chimique du pentachlorophénol.

**Figure 7 :** Localisation géographique du gisement de M'zila.

**Figure 8 :** Variation de la conductance en fonction du volume de  $ZnSO_4$  ajouté en absence de l'argile.

**Figure 9 :** Variation de la conductance en fonction du volume de  $ZnSO_4$  en présence de l'argile.

**Figure 10 :** Diffractogramme de rayons X de A-Na.

**Figure 11 :** Diffractogramme de rayons X de A-HDTMA.

**Figure 12 :** Diffractogramme de rayons X de A-HDTMA + PCP.

**Figure 13 :** Détermination de  $\lambda_{max}$  du pentachlorophénol.

**Figure 14 :** Effet de pH sur la variation de  $\lambda_{max}$  du pentachlorophénol.

**Figure 15 :** Courbe d'étalonnage du pentachlorophénol.

**Figure 16 :** Cinétique de fixation de PCP sur A-HDTMA.

**Figure 17 :** Cinétique du pseudo-second ordre de la rétention du PCP par A-HDTMA.

**Figure 18 :** Effet du pH de la solution sur l'élimination du PCP par A-HDTMA.

**Figure 19 :** Effet du rapport solide/solution sur l'élimination du PCP par A-HDTMA.

**Figure 20 :** Isotherme d'adsorption du PCP par A-HDTMA.

**Figure 21 :** Isotherme d'adsorption du PCP par A-HDTMA selon le modèle de Freundlich.

**Figure 22 :** Isotherme d'adsorption du PCP par A-HDTMA selon le modèle de Langmuir.

### Introduction générale

Les pesticides sont des substances chimiques utilisées pour éliminer les organismes nuisibles à la santé ou aux ressources animales et végétales nécessaires à l'alimentation. Ils regroupent des substances d'origines très diverses, minérales, organiques, naturelles ou de synthèse et voient leur usage se développer de plus en plus, non seulement pour l'agriculture mais aussi dans l'industrie pour la protection des matériaux.

Ces produits véhiculés par les eaux, outre leur toxicité sur la faune aquatique, sur l'homme et les animaux, présentent la particularité de pouvoir s'accumuler notamment dans les écosystèmes aquatiques dont ils sont l'un des polluants majeurs (Fabre *et al.*, 1990).

Si l'évaluation de la qualité des eaux doit prendre en compte la teneur globale en micropolluants (hydrocarbures,...), la concentration en pesticides demeure l'un des facteurs principaux de cette qualité et leur élimination doit être la plus totale possible dans l'eau de consommation. Ainsi lors du traitement de l'eau naturelle pour la production d'eau potable, l'élimination des micropolluants organiques tels que les pesticides se réalise par les traitements classiques : la chloration, l'ozonation, l'osmose inverse, la coagulation-floculation, ces techniques s'avèrent très efficaces, mais leur coût élevé a poussé de nombreux chercheurs à tenter d'autres matériaux moins chers, et abondants (Benguella *et al.*, 2009). Les recherches se sont alors orientés vers des procédés de traitement utilisant des matériaux naturels tels que l'argile en tant qu'adsorbant qui présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance (Khan *et al.*, 2012).

Dans cette étude le pesticide considéré est le pentachlorophénol (PCP). De tous les chlorophénols, le PCP est le plus toxique. Il est en effet reconnu actuellement que la toxicité augmente au fur et à mesure que le nombre d'atomes de chlore porté sur le noyau aromatique augmente (Mayura *et al.*, 1991). Sa présence dans les eaux potables à des concentrations de l'ordre de  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  lui confère déjà un goût et une odeur désagréables (Michot et Pinnavaia, 1991). Le PCP (de même que ses sels de sodium) est principalement utilisé comme fongicide pour la préservation industrielle du bois. Par le passé, le PCP trouvait diverses applications dans le secteur agricole comme herbicide, défoliant, bactéricide et molluscicide (Mollah and Robinson, 1996).

À des concentrations atmosphériques élevées, le pentachlorophénol provoque des effets graves neurologiques, hépatiques, surtout lors d'exposition cutanée. Il est également irritant pour les yeux,

la peau et les voies respiratoires. Sur le long terme, le pentachlorophénol peut provoquer des dermatoses (chloracné) (Dougherty, 1977).

Le travail présenté dans ce manuscrit, qui s'inscrit dans le cadre des activités du Laboratoire de Biodiversité et Conservation des Eaux et des Sols de l'Université de Mostaganem, a pour centre d'intérêt principal la valorisation des propriétés absorbantes de l'argile extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem) destinée essentiellement aux traitements des eaux polluées par les composés organiques notamment les pesticides.

Cette étude est présentée sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale :

- La première partie est subdivisée en deux chapitres :

- Le premier chapitre, est consacré à une étude bibliographique sur la structure et les propriétés générales des argiles.

- Le deuxième chapitre est réservé à une synthèse des connaissances sur les pesticides.

- La deuxième partie rassemble les résultats expérimentaux obtenus de l'élimination d'un pesticide, le pentachlorophénol, par une argile de gisement de M'Zila. Elle comprend deux chapitres :

- Le premier chapitre porte sur la préparation et la caractérisation des argiles étudiées ainsi que la caractérisation du pesticide testé.

- Le deuxième chapitre étudie l'influence de certains paramètres sur l'élimination du pesticide par l'argile modifiée.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

# **PARTIE THÉORIQUE**

# **CHAPITRE I :**

## **Généralités sur les argiles**

### I.1. Définition

L'étymologie de mot « ARGILE » dérive selon les Grec du mot ARGOS qui signifie matière blanche. En terme minéralogique, ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, qui définissent une classe de minéraux dotés d'un diamètre inférieure à 2  $\mu\text{m}$  susceptibles de donner une pâte en présence d'eau (Caillère *et al.*, 1982a).

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

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangéabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles (Bouras, 2003).

### I.2. Structure des argiles

Les argiles sont formées par l'empilement des feuillets élémentaires constitués par deux types de plans. Il s'agit du plan de tétraèdres et du plan d'octaèdres. Le plan de tétraèdres, noté Te, est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome de silicium (Figure 1). Un tétraèdre est lié à un autre par le biais d'une liaison hautement covalente grâce au partage d'atomes d'oxygène, le cation tétraédrique généralement  $\text{Si}^{4+}$ , peut être substitué par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  (Caillère *et al.*, 1982b ; Ruellon and Deletang, 1997).

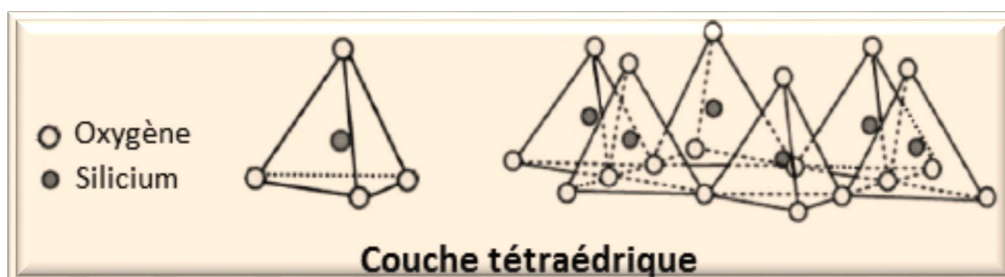


Figure 1 : Représentation de la couche tétraédrique (Morel, 1989).

Le plan d'octaèdres, noté Oc, est formé par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles autour de chaque atome d'aluminium (Figure 2), les cations octaédriques sont généralement  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  (Ruellon and Deletang, 1997 ; Luckham and Rossi, 1999).

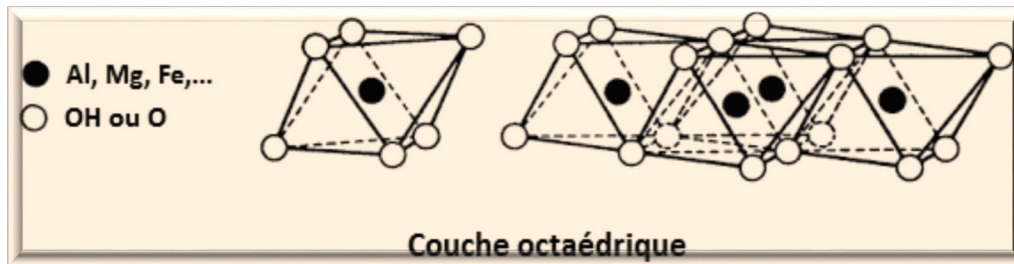


Figure 2 : Représentation de la couche octaédrique (Morel, 1989).

La structure du feuillet est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, séparés par des espaces interfoliaires qui peuvent être vides ou occupés par divers cations, l'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé "unité structurale" (Caillère *et al.*, 1982a ; Calvet, 2003 ; Sposito, 1989).

### 1.3. Classification des minéraux argileux

On trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates, la première classification adoptée en 1966 par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour L'Etude des Argiles (AIPEA) (Caillère *et al.*, 1982a) s'appuie sur les grandes données structurales. La deuxième établie par Mering et Pedro (1969) (Mering and Pedro, 1969) prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs, on distingue 3 grandes familles (Caillère *et al.*, 1982a ; Deng *et al.*, 2002 ; Bailey, 1980) (Figure 3) :

#### ➤ Les minéraux à 7Å de type 1/1

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, accolée à une couche octaédrique, Son épaisseur est d'environ 7 Å, l'exemple le plus cité est la kaolinite.

#### ➤ Les minéraux à 10Å de type 2/1

Cette structure comporte trois couches: deux tétraédriques encadrant une couche octaédrique, elle est variable en fonction du contenu de la couche interfoliaire de 9Å à 15Å, elle est de :

- 9 Å si l'espace est vide (groupe à pyrophyllites-talcs) ;
- 10 Å si les cations interfoliaires sont anhydres (cas de  $K^+$  pour le groupe des micas et micas durs) ;
- 12,5 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés d'une couche d'eau (cas de  $Na^+$  pour le groupe des smectites et celui des vermiculites) ;

- 15 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés de deux couches d'eau (cas de Ca<sup>2+</sup> pour le groupe des smectites et celui des vermiculites).

Le tableau 1 montre la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

➤ **Le groupe de minéraux à 14Å de type 2/1/1**

Cette famille est caractérisée par un feuillet à quatre couches (Te, Oc, Te, Oc) constitué en plus des trois couches de la série 2/1, par une couche octaédrique qui s'insère dans l'espace interfoliaire ; les chlorites, par exemple appartiennent à cette famille.

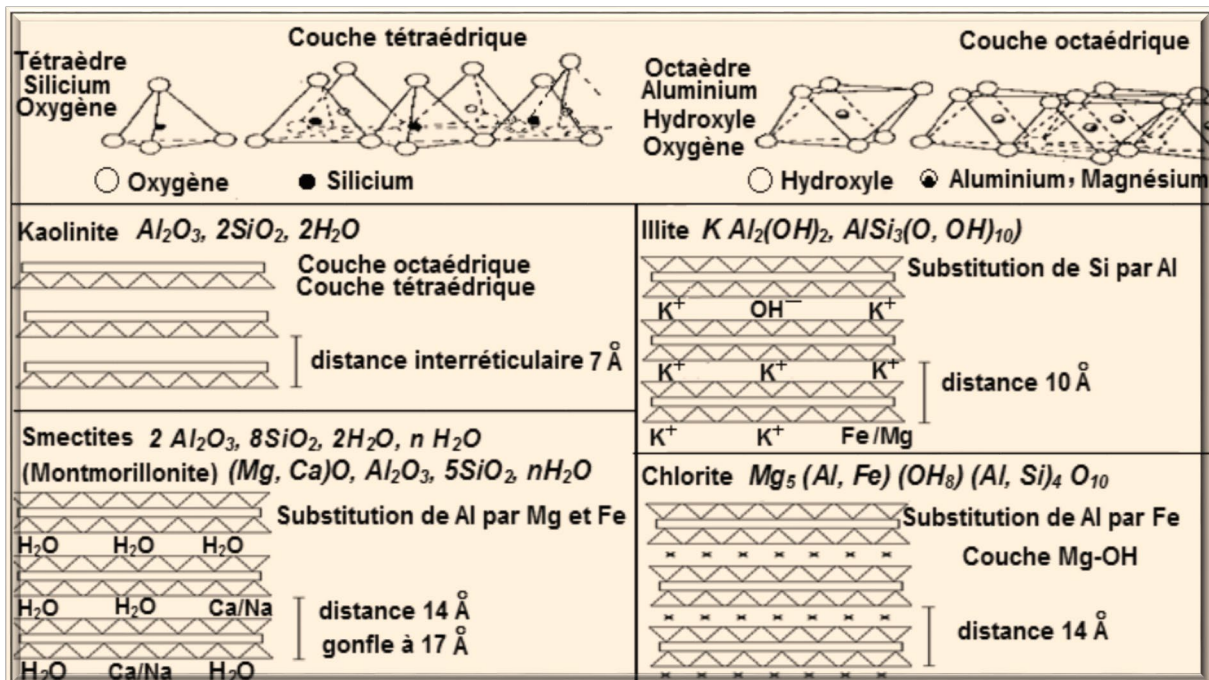


Figure 3 : Structure des minéraux argileux (Duchaufour, 1988).

Le tableau 1 montre la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

**Tableau 1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces**  
(Jasmund and Lagaly, 1992).

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H <sub>2</sub> O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

#### ***1.4. Propriétés des minéraux argileux***

##### **1.4.1. L'hydratation et le gonflement**

Le phénomène d'hydratation engendre le phénomène de gonflement par augmentation de nombre de couches d'eaux de solvatation de cations de compensation dans l'espace interfoliaire. Le gonflement a un degré qui est fonction de la nature de l'argile, la nature des ions fixés sur l'argile, la molécule d'eau recèle en elle par trois possibilités de contracter les liaisons (Laribi *et al.*, 2005) :

- Elle est un dipôle, alors elle peut établir des liaisons de caractères électrostatiques.
- Les deux hydrogènes assurent la formation des liaisons d'hydrogènes.
- Son atome d'oxygène possède deux paires d'électrons libres (orbitale Sp<sup>3</sup>) ; ce qui permet de former des liaisons de coordination.

##### **1.4.2. La capacité d'échange cationique**

La substitution isomorphique dans les couches octaédriques par des cations de valences inférieure à celle des cations Al<sup>3+</sup>, crée un déficit de charge positive et confère au feuillet une charge globale négative. La neutralisation de cette charge est assurée par des cations échangeables (de compensation), localisés dans l'espace interfoliaire, il s'agit généralement des cations Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>

et  $Ba^{2+}$ .

Si maintenant des substitutions isomorphiques de  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau. Cet échange est quantifié par une grandeur appelée capacité d'échange cationique (CEC). Elle est exprimée en milliéquivalent-gramme par 100 grammes d'argile (Pédro, 1994 ; Chiu *et al.*, 1990).

### 1.4.3. La surface spécifique

La surface spécifique est une propriété essentielle dans la caractérisation des matériaux poreux, elle désigne l'ensemble des surfaces accessibles à des particules ioniques, elle est exprimée en  $m^2/g$ . On peut distinguer (Wakim, 2005):

- ✓ Les surfaces des plans extérieurs formant les bases des particules, ce sont les surfaces externes.
- ✓ Les surfaces cumulées de tous les plans des feuillets, qui limitent les espaces interfoliaires, appelées surfaces internes.
- ✓ Les surfaces qui marquent latéralement les limites des feuillets, ce sont les surfaces latérales.

La mesure de la surface spécifique est basée sur la formation d'une monocouche de la substance adsorbée, connaissant les dimensions des molécules et leurs possibilités d'arrangements, en déterminant alors la quantité fixée, on peut évaluer la surface qui leur sert de support. Les corps adsorbables qui permettent d'obtenir des résultats satisfaisants sont : les gaz inertes ( $N_2$ ), hydrocarbures aliphatiques ou des polyalcools simples comme le glycol ou glycérol.).

L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le tableau 2 :

**Tableau 2 : Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux** (Holtz et Kovacs, 1991).

Argiles	Surfaces spécifiques totale ( $m^2/g$ )
Montmorillonite	300-800
Illite	80
Kaolinite	15

### 1.4.4. La densité de charge spécifique

La densité de charge spécifique est le rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique  $S$  de la particule argileuse. Deux types de charge existent dans les milieux

argileux (Wakim, 2005).

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques ( $\text{Al}^{3+}$  pour  $\text{Si}^{4+}$  dans la couche tétraédrique ;  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  pour  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche octaédrique),
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer donc une diminution de son épaisseur.

# **CHAPITRE II :**

## **Notions générales sur les pesticides**

### *II.1. Définition*

Le terme pesticide dérive du mot anglais « Pest » qui désigne tout animal ou plante (« virus, bactérie, champignon, ver, mollusque, insecte, rongeur, oiseau et mammifère) susceptible d'être nuisible à l'homme et à son environnement et regroupe toute substance destinée pour protéger les cultures contre les ennemis ou bien utilisée pour l'assainissement des locaux, matériels et véhicules qui sert pour l'élevage des animaux domestiques ou encore dans la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale.

Les pesticides aussi appelés produits phytosanitaires, produits agro-pharmaceutiques, ou bien même produits antiparasitaires à usage agricole, sont très utilisés actuellement pour (El Bakouri, 2006):

- Augmenter les rendements des cultures ;
- Limiter les irrégularités de production agricole ;
- Protéger les réserves alimentaires contre les parasites ;
- Lutter contre les vecteurs de maladies ;
- Protéger certaines espèces, etc.

En général, un produit phytosanitaire est une préparation constituée d'une ou plusieurs matières actives responsables de l'effet du pesticide, auxquelles sont ajoutées d'autres substances n'ayant pas d'activité biologique telles que des solvants, des tensioactifs, des antimoussants. Ces adjuvants servent à améliorer l'efficacité des pesticides et à faciliter leur emploi. L'ensemble des opérations conduisant à l'obtention d'une préparation commerciale à partir d'une matière active porte le nom de formulation. Préalablement à leur mise sur le marché, ces formulations sont soumises à une procédure d'évaluation de leur efficacité sur leurs cibles supposées et des risques que leur emploi peut présenter pour l'utilisateur, le consommateur et l'environnement.

### *II.2. Classification des pesticides*

Les pesticides disponibles aujourd'hui sur le marché sont caractérisés par une telle variété de structure chimique, de groupes fonctionnels et d'activité que leur classification est complexe.

D'une manière générale, la classification de toutes les matières actives dépend de divers critères, mais les deux systèmes de classification les plus utilisés sont le groupe chimique auquel le pesticide appartient ou le parasite sur lequel il agit (Yufera et Carrasco Dorrien, 1990). En se basant sur le premier critère, on peut distinguer les groupes de pesticides suivants:

- **Organochlorés**, composés organiques qui contiennent des atomes de chlore et qui possèdent

## Chapitre II : Notions générales sur les pesticides

---

une haute toxicité pour les insectes et activité résiduelle, ils sont impliqués dans de nombreux épisodes de mort de poisson et de détérioration de l'environnement (Edwards, 1973).

- **Organophosphorés**, esters et amides de l'acide phosphorique dont l'action est basée sur l'inhibition de l'acétyl cholinestérase, avec la paralysie croissante de système nerveux, ceci oblige l'utilisateur à une manipulation très prudente.
- **Carbamates**, dérivés de l'acide carbamique, tiocarbamique et ditiocarbamique, avec des propriétés herbicides et insecticides possédant une action semblable à celle des organophosphorés pour inhibition de l'acétyl cholinestérase.
- **Pyréthroides**, insecticides de synthèse, les pyréthrines naturels et les pyréthroides synthétiques, attaquent de mode similaire le système nerveux des insectes en produisant hyper excitation et la paralysie.
- **Triazines**, herbicides dont l'action principale a lieu à travers les racines, bien que quelques-uns aient une action de contact par absorption par les feuilles.
- **Benzimidazoles**, dérivés du benzimidazol agissent comme fongicides systémiques.
- **Dithiocarbamates**, fongicides dérivés du ditiocarbamique. C'est à présent les fongicides organiques les plus utilisés.
- **Autres groupes** : On peut citer quelques-uns de ceux développés récemment tel que le dérivé dipiridiniques, organe mercuriale, organocincades, fenoxiacétiques, pyréthrines et les dérivés de triaziniques.

Les structures chimiques caractéristiques de certaines de ces familles sont représentées dans la figure 4 :

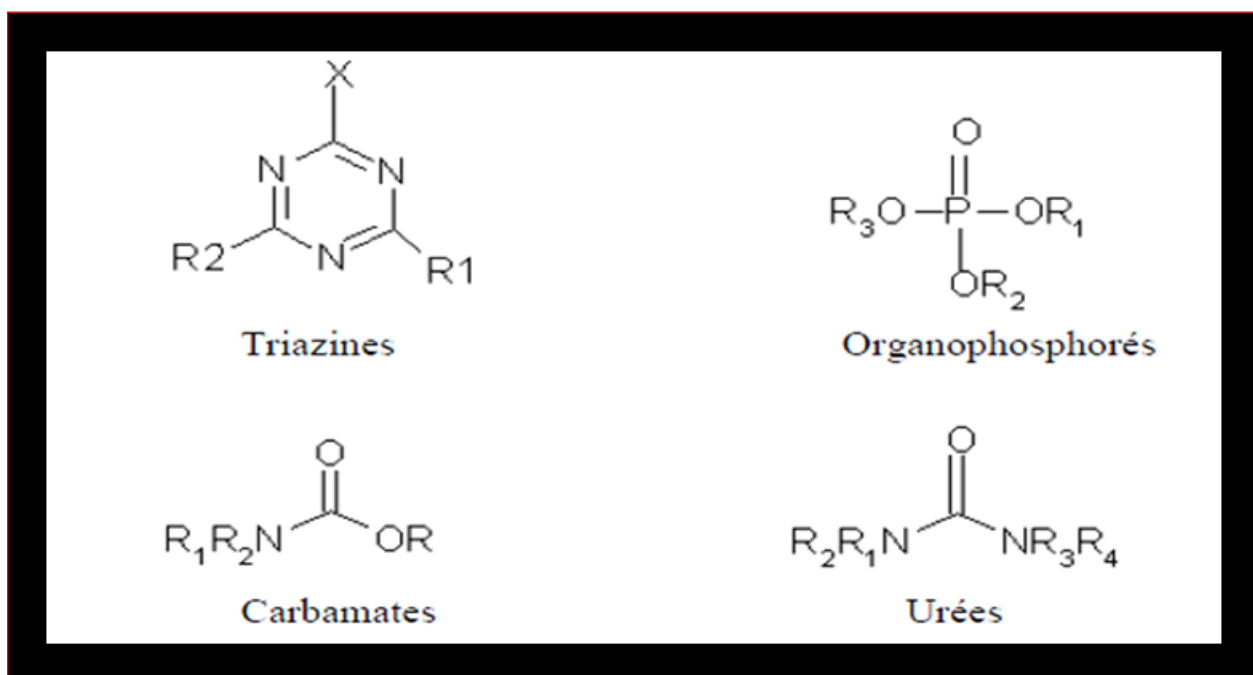


Figure 4 : Structures chimiques des principales familles de pesticides (El azzouzi, 2013).

En se basant sur le deuxième critère qui est son action sur le parasite, on peut classer les pesticides de la façon suivante:

- *Insecticides* : Ils ont la fonction de combattre les insectes.
- *Acaricides* : Ils servent à détruire les acarides et l'araignée rouge.
- *Fongicides* : Ils agissent contre les champignons parasites causant des maladies dans les cultures comme le mildiou, oïdium, pourriture grise.
- *Antibiotiques à usage agricole* : Ils inhibent le développement des microorganismes de la plante.
- *Herbicides* : Ils attaquent les mauvaises herbes.
- *Rodenticides* : Ils sont utilisés contre les taupes et les chères.
- *Nematicides* : Ils agissent contre les vers.
- *Corvicides* : Attaquent les oiseaux ravageurs.

### II.3. Toxicité des pesticides

La toxicité des pesticides dépend d'un certain nombre de facteurs, parmi lesquels on cite la nature de la formulation (solide, liquide ou gaz), les moyens d'applications et d'emploi (pulvérisation, dispersion, etc.) et les conditions d'utilisations. Mais le facteur principal qui conditionne la toxicité

de ces produits concerne le mode de pénétration : Pénétration digestive, pénétration par voie respiratoire, ou par voie cutanée.

Les risques de nuisance des pesticides ou de leurs métabolites dépendent de plusieurs facteurs comme leurs propriétés toxiques à court ou long terme, leur persistance et mobilité dans les systèmes et leur aptitude à former certaines combinaisons toxiques avec les autres substances chimiques. Aussi, on doit tenir compte des autres propriétés, comme la volatilité, la possibilité d'accumulation, la dégradation, et la potentialité catalytique des pesticides (Vettorazzi et Radaelli-Benbenuti, 1982).

Bien que les pesticides soient critiques pour l'industrie agricole moderne, certains pesticides couramment utilisés ont été associés à un neurodéveloppement anormal chez les enfants et que les facteurs environnementaux peuvent contribuer fortement à ce risque (Shelton *et al.*, 2014).

### ***II.4. Dispersion des pesticides dans l'environnement***

La dispersion des pesticides dans l'environnement apparaît très complexe, les mécanismes qui gouvernent ce devenir sont nombreux et encore souvent mal connus, cependant, ils peuvent se classer en trois types : rétention, dégradation et transport (Colin, 2000) (Figure 5).

#### **II.4.1. Rétention**

La rétention est le transfert d'un composé de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide, imputable à des phénomènes réversibles appelés sorption, ou irréversible (Bélamie, 1997). Par sorption, sont désignés les mécanismes d'adsorption, d'absorption et de précipitation, difficilement identifiables séparément.

#### **II.4.2. Dégradation**

Dès leur application, les produits phytosanitaires subissent des processus biotiques et abiotiques, qui amènent à leurs dégradation plus au moins complètes. Ces mécanismes ont lieu dans l'air, le sol, l'eau et les sédiments (Marcheterre *et al.*, 1988).

La principale transformation d'ordre physique est la photo-décomposition par les rayonnements ultraviolets, la plupart des molécules phytosanitaires ayant un maximum d'absorption compris entre 200- 400 nm, le résultat de ces réactions est le plus souvent une oxydation de la molécule. Ce processus peut avoir lieu dans l'atmosphère, dans l'eau, à la surface du sol et des plantes.

#### **II.4.3. Transport**

Le transport des produits phytosanitaires est gouverné par quatre facteurs majeurs :

## Chapitre II : Notions générales sur les pesticides

- Les propriétés chimiques de produits : solubilité dans l'eau, ionisation, volatilité, persistance dans le milieu, présence ou absence de groupes réactionnels.
- Les propriétés du sol : structures, types et quantités d'argiles, pourcentage de matière organique, pH, taux d'humidité, faune et flore, etc.
- Les conditions et le types d'application : surface traitée, moments d'applications
- Les conditions climatiques et hydrogéologiques : intensité et fréquence de pluie, température du sol, profondeur de la nappe, etc.

Globalement, les pertes des produits phytosanitaires par les processus physiques sont souvent les plus importantes. Parmi eux, il arrive que la volatilisation soit le processus dominant le contrôle de la dispersion de certains produits phytosanitaires dans l'environnement. Le phénomène de volatilisation est gouverné par deux causes majeures : l'évaporation des molécules de produit dans l'air depuis les résidus présents à la surface du sol ou de la plante, et la dispersion de la vapeur résultante dans l'atmosphère (Paterson *et al.*, 1990).



Figure 5 : Devenir des pesticides dans l'environnement (Lissalde, 2010).

### ***II.5. Rétention des pesticides par les argiles***

Il est souvent admis que la rétention des polluants organiques non ionisés est fortement corrélée à la matière organique du sol. Cependant, dans le cas des pesticides polaires et ionisés et dans les sols à faible teneur en MO, le rôle des argiles peut devenir important, voire dominer le processus d'adsorption (Sheng *et al.*, 2001).

En revanche, pour les pesticides non polaires, la contribution des argiles est moins importante ; ce qui est dû à la présence de molécules d'eau beaucoup plus polaires, qui ont donc une grande affinité pour les sites d'adsorption des surfaces argileuses.

Plusieurs études ont été menées dans le but de déterminer la contribution des argiles à la rétention des pesticides, par exemple, dans les sols dont les teneurs en carbone organique excèdent 2,7%, l'adsorption de l'isoproturon est contrôlée principalement par la matière organique. En revanche, ce sont les minéraux argileux qui gouvernent la rétention de cet herbicide (Worrall *et al.*, 1996).

Dans le même sens, Green et Karickhoff (Green et Karickhoff, 1990) ont suggéré que le taux d'argiles dans les sols doit être au moins 40 fois celui de la MO pour que la sorption du métolachlor soit dominée par les minéraux argileux. Récemment, Liu et al (Liu *et al.*, 2008) ont montré que la contribution de la fraction argileuse à la rétention du butachlor devient significative à partir d'un ratio argile sur carbone organique égal à 60.

Par ailleurs, la rétention des pesticides par les minéraux argileux dépend du type d'argile et de la nature des cations échangeables. En effet, une adsorption plus importante sur les smectites que sur la kaolinite a été observée pour l'isoproturon et l'atrazine (Moreau-Kervevan et Mouvet, 1998).

Dans une étude comparative de la rétention de l'atrazine par 14 types de smectites, Laird et al (Laird *et al.*, 1992) ont rapporté des taux d'adsorption variant de 0 à 100%. Les auteurs attribuent cette variabilité à deux principaux paramètres: Les quantités d'atrazine retenues augmentent avec la surface spécifique des minéraux argileux et diminuent au contraire avec la densité de charge de surface. Ces résultats indiquent que la connaissance du taux global des argiles au niveau d'un sol n'est pas suffisante pour prédire la rétention des pesticides et qu'il est nécessaire de prendre en compte la nature des minéraux argileux constitutifs ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques.

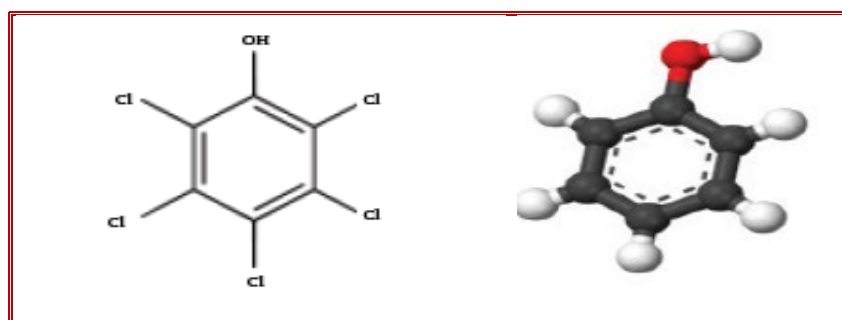
La nature des cations échangeables conditionne également le potentiel d'adsorption des argiles. En effet, l'étude de l'adsorption de différents herbicides par des smectites en présence des cations  $K^+$  et  $Ca^{2+}$  a révélé que les smectites saturées en  $K^+$  sont plus efficaces que les smectites saturées en  $Ca^{2+}$  en terme d'adsorption (Li *et al.*, 2004).

Sheng et al (Sheng *et al.*, 2001) ont trouvé des résultats similaires pour l'adsorption de l'atrazine, 7 fois plus importante sur les K<sup>+</sup>-smectites que sur les Ca<sup>2+</sup>-smectites, ce comportement serait lié à la sphère d'hydratation du cation, plus grande pour le calcium que pour le potassium. Les molécules d'eau de la sphère d'hydratation agissent en affaiblissant d'une part, les interactions entre le cation et le pesticide et en limitant d'autre part, l'accès des molécules de pesticide aux sites d'adsorption sur les surfaces argileuses. Par ailleurs, si le cation compensateur est un cation métallique, ce dernier peut interagir avec les pesticides pour former des complexes. En effet, lors de l'étude de l'adsorption de l'atrazine sur des montmorillonites saturées avec différents cations ( Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>), Herwig et al (Herwig *et al.*, 2001) ont constaté des capacités de rétention des argiles nettement plus importantes en présence des cations métalliques. Les auteurs ont émis l'hypothèse d'une complexation du pesticide avec les cations métalliques.

### II.6. Pentachlorophénol (PCP)

#### II.6.1. Chimie du PCP

Le PCP (Figure 6) est un composé phénolique chloré, toxique et potentiellement cancérigène, inclut dans la liste des polluants prioritaires par l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (USEPA) et de l'Union Européenne (UE).



**Figure 6 : Structure chimique du pentachlorophénol (Samarghandi *et al.*, 2015).**

D'un point de vue historique, le PCP fut mis en service en 1950 et son utilisation décline depuis 1986. En effet, en raison de la nocivité du produit pour l'homme et l'environnement, les usages de ces composés sont sévèrement réglementés. Le PCP est un composé phénolique chloré, lui et ses dérivés sont très toxiques et potentiellement cancérigènes. Sa présence dans l'environnement est problématique au niveau écotoxicologique dans la mesure où il existe peu d'étude sur la biodisponibilité et la bioaccumulation de ce polluant, et au niveau des eaux destinées à la consommation.

Le PCP pur se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche ayant une odeur aromatique. Depuis le 18<sup>ième</sup> siècle, le PCP est employé pour ses propriétés herbicides et désinfectantes comme agent de préservation du bois, desséchant pour les semences fourragères, agent de protection pour les textiles (bâches de poids lourds) et les peaux dans les tanneries. Le PCP entre également dans la composition des peintures antifouling et dans les huiles minérales pour moteur (Ineris, 2005). Le PCP a été largement employé en tant que fongicide, herbicide et insecticide et a prouvé son efficacité pour le traitement du bois et le blanchiment de la pâte à papier. Son utilisation est, cependant, bannie dans de nombreux pays depuis 1987 exceptée pour la préservation du bois pour laquelle, elle est limitée aux usages industriels (poteaux électriques, traverse de chemin de fer, etc.) (Fisher, 1991).

Le PCP est un composé phénolique chloré de formule chimique  $C_6HOCl_5$ , de masse moléculaire 266,4 g.mol<sup>-1</sup>. Il est soluble dans la plupart des solvants organiques et alcools. Il se dégrade naturellement dans l'environnement avec un temps de demi-vie de 45 jours, mais il est fortement hydrophobe et tend à persister dans les sols et les sédiments. Des études ont été réalisées sur sa photodécomposition et les processus de sa dégradation naturelle dans l'environnement (microorganisme, dégradation chimique et microbienne). La dégradation naturelle ne suffit toutefois pas à éliminer le PCP des différents compartiments de l'environnement. Par ailleurs, son adsorption étant très sensible aux variations de température et au pH, il peut aisément persister dans l'environnement (Czaplicka, 2006). Le PCP est un acide faible fortement hydrophobe, sa solubilité dans l'eau augmente au fur et à mesure que la température et le pH augmentent.

### II.6.2. Risques toxicologiques et écotoxicologiques

Le PCP est connu par les organismes mondiaux et nationaux pour être une substance dangereuse, toxique et possiblement cancérigène. En effet, le PCP est inscrit sur la liste des 126 polluants prioritaires de l'USEPA et de l'Union Européenne (USEPA, 2003). Des cas d'intoxication graves pouvant aller jusqu'à une issue mortelle ont été observés. Les effets cancérigènes du PCP ne sont pas confirmés en raison du manque d'études concernant la toxicité du PCP, cependant, ce composé est classé comme potentiellement cancérigène par l'USEPA et l'IARC (ATSDR, 2001). Plus précisément, une hématotoxicité et une foetotoxicité ont été identifiées mais les caractères mutagènes et cancérogènes sur l'homme n'ont pas été prouvés. Une exposition aiguë au PCP peut entraîner des lésions de la peau, des irritations des voies respiratoires pouvant aller jusqu'à la détresse respiratoire, des dommages au foie, aux reins, à la rate et au système nerveux et à fortes concentrations, il peut causer la mort par arrêt cardiaque (Fisher, 1991).

Une exposition prolongée au PCP peut être la cause de maux de tête, de vomissements, d'étourdissements, d'anorexie, d'inflammation gastrique et intestinale lorsque le produit est directement ingéré (CCME, 2002). En plus de ses effets néfastes sur l'homme, des études montrent que le PCP est hautement toxique pour les organismes aquatiques (invertébrés, poissons, algues, etc.) (Hedtke *et al.*, 1986). Sa présence dans l'environnement est problématique au niveau écotoxicologique dans la mesure où il existe peu d'étude sur la biodisponibilité et la bioaccumulation de ce polluant, et au niveau des eaux destinées à la consommation.

### II.6.3. Comportement du pentachlorophénol dans les sols

La présence de PCP dans les sols résulte des émissions liées à son utilisation comme cobioicide ou intermédiaire de synthèse et elle s'étend en générale sur les 60 premiers cm. Le phénomène d'adsorption du PCP dans les sols est principalement dû aux interactions électrostatiques entre les acides organiques présents dans les sols et le PCP. Le PCP peut également former des liaisons hydrogène intermoléculaire avec les groupements carboxyliques (-COOH) de la matière organique du sol (Subramanian, 2007). Le pH influence également fortement l'équilibre entre le PCP hydrophobe et l'anion pentachlorophenate et donc sa solubilité. Une diminution du pH rend le PCP moins soluble dans l'eau et favorise donc son adsorption aux particules du sol, le rendant de moins en moins biodisponible. Dans les sols basiques et humides, le PCP est majoritairement présent sous forme de phénolates, dont les interactions avec les composantes intrinsèques du sol sont plus faibles ce qui a tendance à favoriser le phénomène de lessivage du PCP (Banerji *et al.*, 1993).

La teneur en carbone organique présent dans les sols joue également un rôle important dans le phénomène d'adsorption de ce contaminant. Selon Banerji *et a.* (1993), l'immobilisation du PCP dans les sols est grandement favorisée pour les sols dont les teneurs en carbone organique sont les plus importantes. Le PCP adsorbé peut être dégradé par les rayons du soleil (photolyse), par d'autres composés chimiques ou par certains microorganismes ou champignons mais ces processus de photodégradation ou de biodégradation peuvent s'étendre sur plusieurs jours voire plusieurs mois (ATSDR, 2001). D'autres facteurs comme la surface spécifique, la taille des particules, les capacités d'échange anionique et cationique influencent également sa spéciation (Khodadoust *et al.*, 2005).

# **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

# **CHAPITRE I :**

## **Préparation et caractérisation des argiles et du pesticide étudiés**

### 1.1. Nature et origine

Les carrières d'argiles bentonitiques désignées sous le nom de « chantier M'zila » sont situées à 35Km à l'ENE de Mostaganem, et à 10 Kilomètres à l'Est du village d'Achastas (Figure 7). Le site est accessible et atteint une centaine de mètres. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise "Bental" Alger, filiale de l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF). L'exploitation se fait à ciel ouvert, une unité de traitement et de valorisation permet d'obtenir un produit marchand, utilisé par l'ENAFOR pour la fabrication de boues de forages.

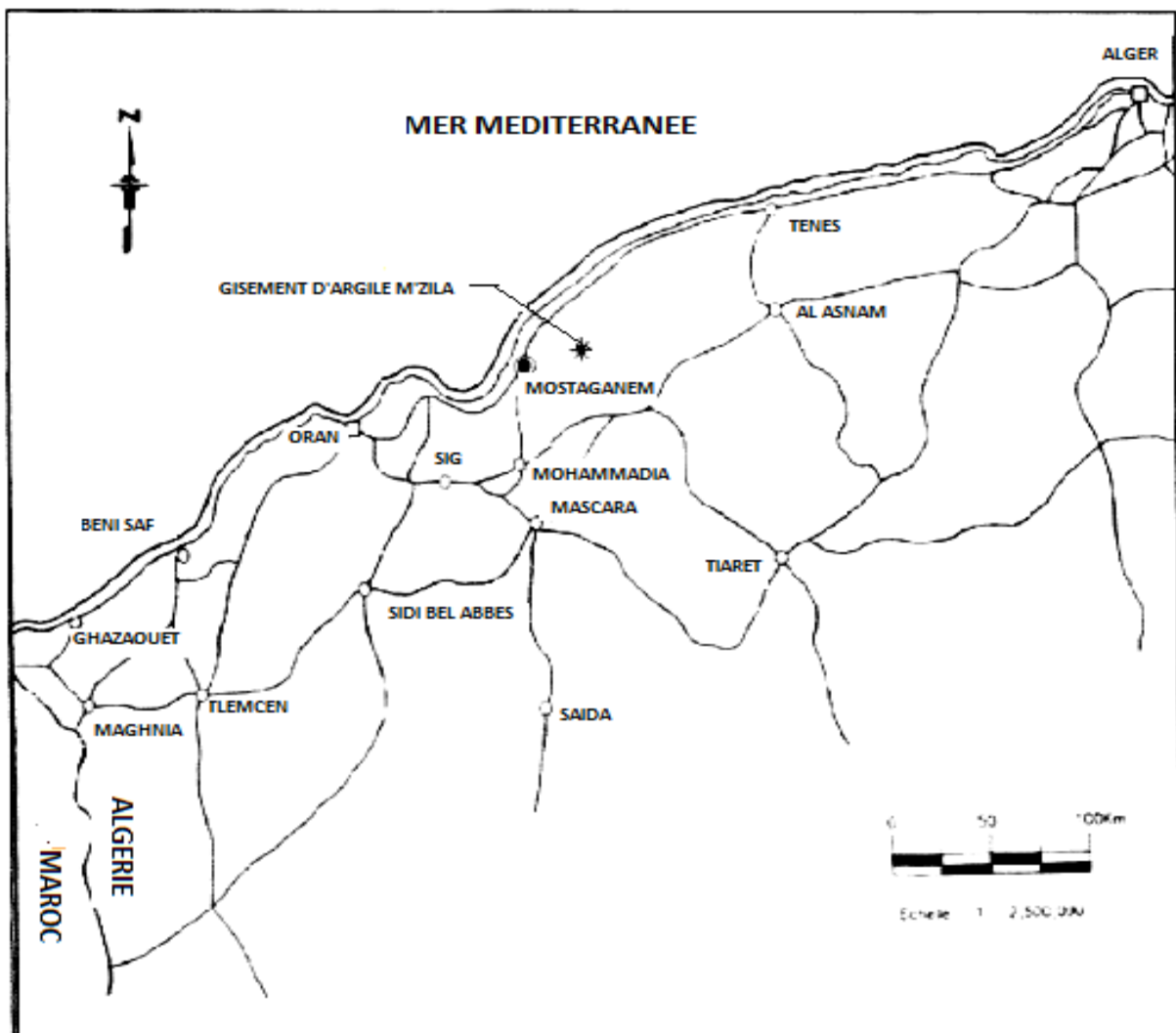


Figure 7 : Localisation géographique du gisement de M'zila (SIDAM, 1994).

L'échantillon argileux que nous avons utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs de diamètre supérieur à 1 cm et inférieur à 15 cm, il se présente en masse onctueuse, sa couleur est le vert gris, non friable par temps sec et gonflante par temps humide. Après broyage et tamisage, l'échantillon brut, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,1 mm.

### ***1.2. Purification de la bentonite de gisement***

Le matériau argileux utilisé, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des, associations avec des minéraux tels que les carbonates et les hydroxydes (Khan *et al.*, 1995), qui forment des revêtements couvrant les surfaces des particules argileuses (Caillère *et al.*, 1998a ; Decarreau, 1990). Ces impuretés sont éliminées par lavage à l'acide relativement dilué (Duchauffour, 1988). La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ .

L'argile brute, de masse égale à 70 g, est d'abord délayée dans un récipient haut de six litres avec l'eau distillée sous agitation pendant 24 heures pour permettre aux feuillets de l'argile de se disperser. Après agitation, la suspension est passée sur le tamis de 50  $\mu\text{m}$ , puis on l'acidifie, avec une solution centimolaire d'acide chlorhydrique, jusqu'à un pH égale à 2.

La suspension obtenue est agitée pendant 4 h, ensuite décantée. On lave le mélange à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide surmontant le culot reste opalescent, ce qui indique le début de la défloculation. La suspension est mise en agitation suivie d'une décantation, avec remplacement de la solution surnageant par l'eau distillée. Enfin, L'argile, en suspension dans l'eau, est ensuite récupérée sur une hauteur de 15 cm. Cette opération permet d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 $\mu\text{m}$ . La suspension d'argile récupérée après lavage à l'acide chlorhydrique son pH est ajusté à la valeur 7 avec une solution décimolaire de soude ensuite, est rendue sodique par agitation mécanique au sein d'une solution de NaCl 1N. Grâce à une série de lavage à l'eau distillée, on provoque la dispersion de l'argile qu'est alors mise à sédimenter. On effectue des prélèvements dans les éprouvettes hautes de deux litres, à des profondeurs et à des moments déterminés. Cette opération est répétée deux fois de suite afin de permettre d'accéder à un taux maximal d'échange cationique. L'argile sodique ainsi obtenue est lavée à l'eau distillée plusieurs fois, homogénéisée par agitation mécanique, dialysée jusqu'à test négatif de nitrate d'argent puis séchée à 60 °C. Le solide obtenu est désigné par la suite par argile purifiée et noté A-Na.

### ***1.3. Préparation de l'argile organophile***

La méthode la plus utilisée pour rendre l'argile organophile se fait par le remplacement du cation échangeable inorganique ( $\text{Na}^+$ ) par un surfactant cationique organique (Celis *et al.*, 1999b ; Hermosin *et al.*, 2006). Une quantité d'argile est mise en suspension dans une solution de bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA-Br) avec une concentration équivalente à la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile utilisée, le cation organique est dissout dans une solution d'eau/éthanol (50/50). Après 24 h d'agitation la suspension est séparée par centrifugation et ensuite lavée par des cycles de mise en suspension dans une solution aqueuse. L'élimination totale se fait par dialyse jusqu'à un test négatif de nitrate d'argent. L'argile organophile obtenue est séchée à 45°C. Dans notre étude, elle est dénommée A-HDTMA.

### ***1.4. Mesure de la capacité d'échange cationique de l'argile purifiée***

Pour la détermination de la capacité d'échange cationique de notre matériau argileux, nous avons eu recours à la méthode conductimétrique (Chiu *et al.*, 1990).

On met en suspension 0,3 g d'argile purifiée dans 50 ml d'eau distillée, on agite la suspension pendant 2 heures. On ajoute à la suspension 100 ml de la solution de  $\text{BaCl}_2$  et on ajuste le pH à la valeur 7,8 par la triéthanolamine. Le mélange est maintenu sous agitation à la température ambiante pendant 4 heures. On répète cette opération afin d'assurer une saturation complète de l'échantillon ensuite on filtre la solution et le solide récupéré est lavé plusieurs fois jusqu'à test négatif au nitrate d'argent (absence de chlorures) puis séché à la température de 60 °C. On met 0,1g d'argile en suspension avec 25 ml de d'eau distillée. On agite au moyen d'un agitateur magnétique avec titrage classique à l'aide d'une solution de  $\text{ZnSO}_4$  (0,0125M) on note après chaque addition de 0,5 ml de la solution titrante, la valeur de conductance après stabilisation. Pour avoir une meilleure précision dans les résultats et pour tenir compte, autant que possible, de la participation de chaque ion à la mesure de la conductivité, on a apporté une correction sur les valeurs de la conductance pour compenser les effets de dilution (équation 1).

$$C_{(\text{réelle})} = \left( \frac{V + v}{V} \right) \cdot C_{(\text{notée})} \quad (1)$$

Avec : C : la conductance ; V : le volume initial et v : le volume ajouté.

Pour le test à blanc, on a établi la courbe de titrage en absence de l'argile, pour déterminer la variation de la conductivité en fonction du volume de  $\text{ZnSO}_4$  versé (Figure 8).

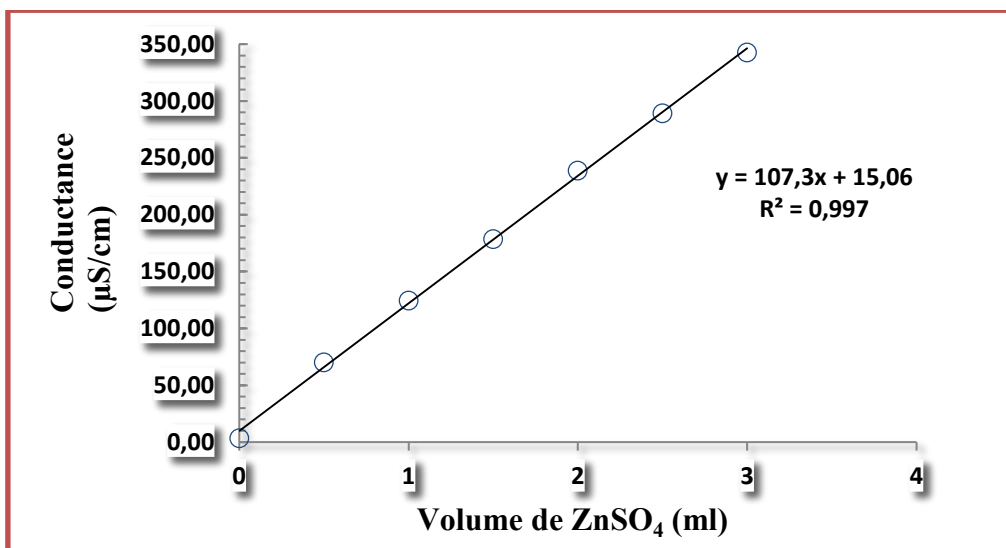


Figure 8 : Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO<sub>4</sub> ajouté en absence de l'argile.

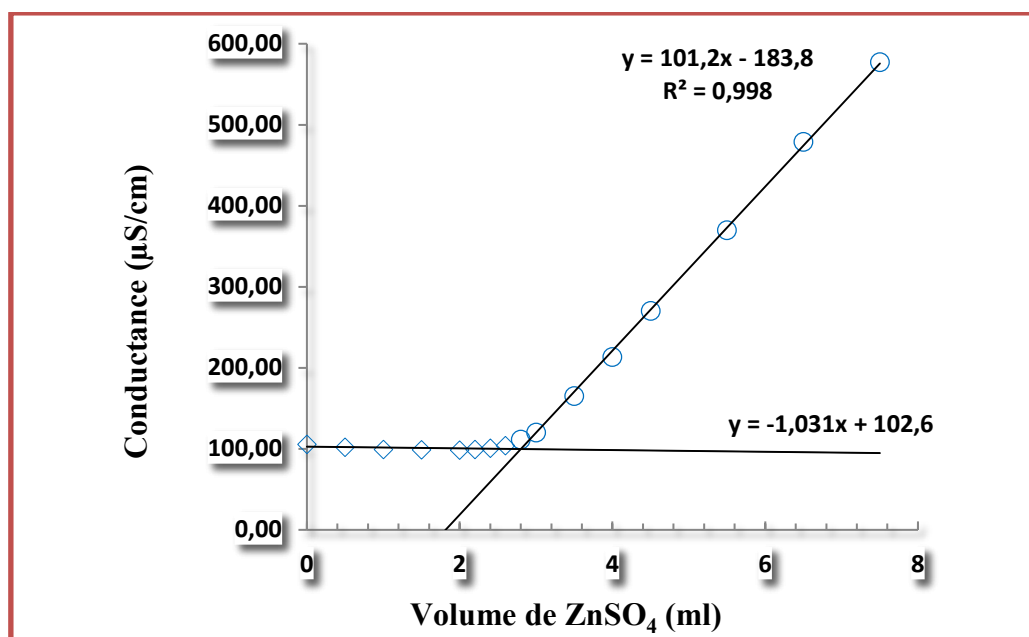


Figure 8 : Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO<sub>4</sub> en présence de l'argile.

Le point équivalent (l'intersection des deux demies droites) est obtenu graphiquement, par calcul de régression et égalisation des équations des deux branches linéaires du graphe (Figure 9). Soit (v) le nombre de millilitres de la solution de sulfate de zinc de formule (ZnSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O). (Équation 2).

$$C. E. C = (0,0125 \times 2) \times v \times 1000 \text{ méq/100 g argile} \quad (2)$$

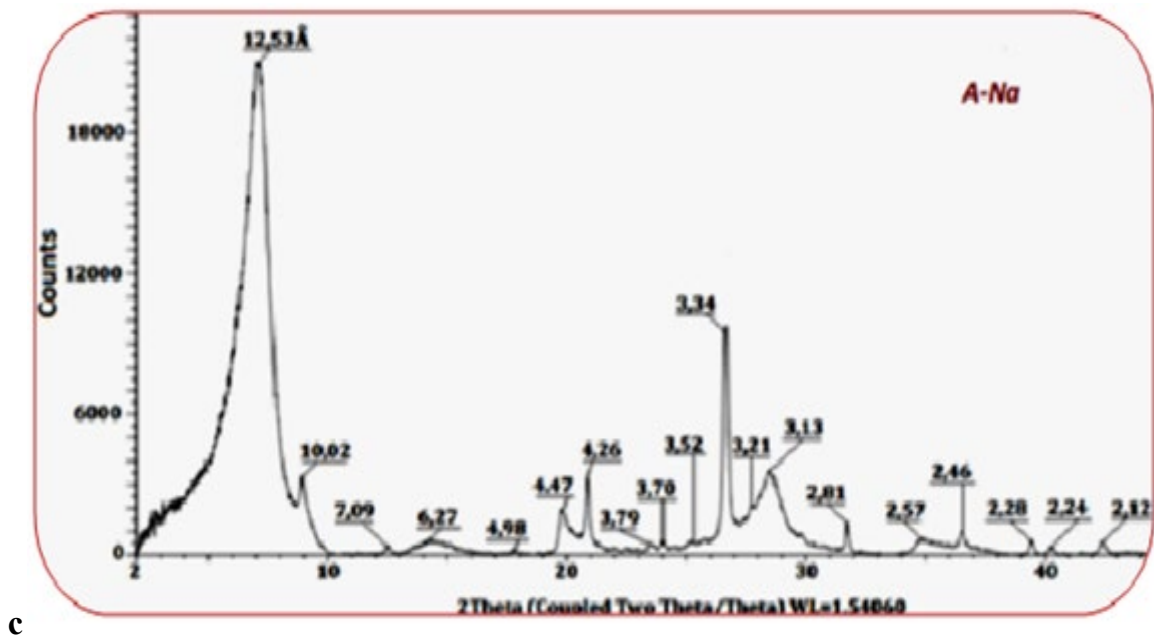
Il ressort de l'examen des résultats représentés sur la figure 9, que la valeur de la capacité d'échange cationique de l'argile étudiée est :

$$C. E.C = 70 \text{ méq/100 g d'argile}$$

### *1.5. Caractérisation par diffraction des rayons X des argiles étudiées*

La diffraction des rayons X est une technique d'étude de la structure des argiles. On fait appel à cette analyse, le plus souvent, pour déterminer la nature des argiles et pour avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet (Bruand and Prost, 1986). Dans cette étude, Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8- Advance (raie  $K_{\alpha}$  du cuivre  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , 40 kV, 20 mA). La détermination de la famille des minéraux argileux a été obtenue grâce au déplacement de la raie principale correspondant à la diffraction sur le plan (001) et ce, sous l'action de traitements particuliers (Bruand and Prost, 1986 ; Ben Hadj-Amara *et al.*, 1987).

Le diffractogramme RX de l'argile purifiée (Figure 10) met en évidence une raie de diffraction correspondant à une distance interréticulaire de  $12,53 \text{ \AA}$ , raie généralement attribuée à une chlorite gonflante, smectite ou vermiculite, minéraux argileux ayant des distances interfoliaires proches. Il fait apparaître aussi les raies caractéristiques de l'illite ( $10,02, 4,47$  et  $3,34 \text{ \AA}$ ), de la kaolinite ( $7,09 ; 3,79 ; 2,57$  et  $2,46 \text{ \AA}$ ) et les raies caractéristiques de la calcite ( $2,28$  et  $2,12 \text{ \AA}$ ) (Chevalier and Dejou, 1982).



c

Figure 10 : Diffractogramme de rayons X de A-Na.

Le diffractogramme de rayons X obtenu après insertion des cations d'HDTMA entre les feuillets de l'argile purifiée (Figure 11) révèle la présence d'une raie de diffraction qui correspond à la distance interfeuille, d'une valeur de 20,52 Å. Cette valeur, en accord avec celle rapportée par d'autres auteurs (Cabrera *et al.*, 2012), suggère que l'intercalation des cations HDTMA dans l'espace interfoliaire a bien eu lieu. Le matériau obtenu, on peut le considérer comme argile organophile.

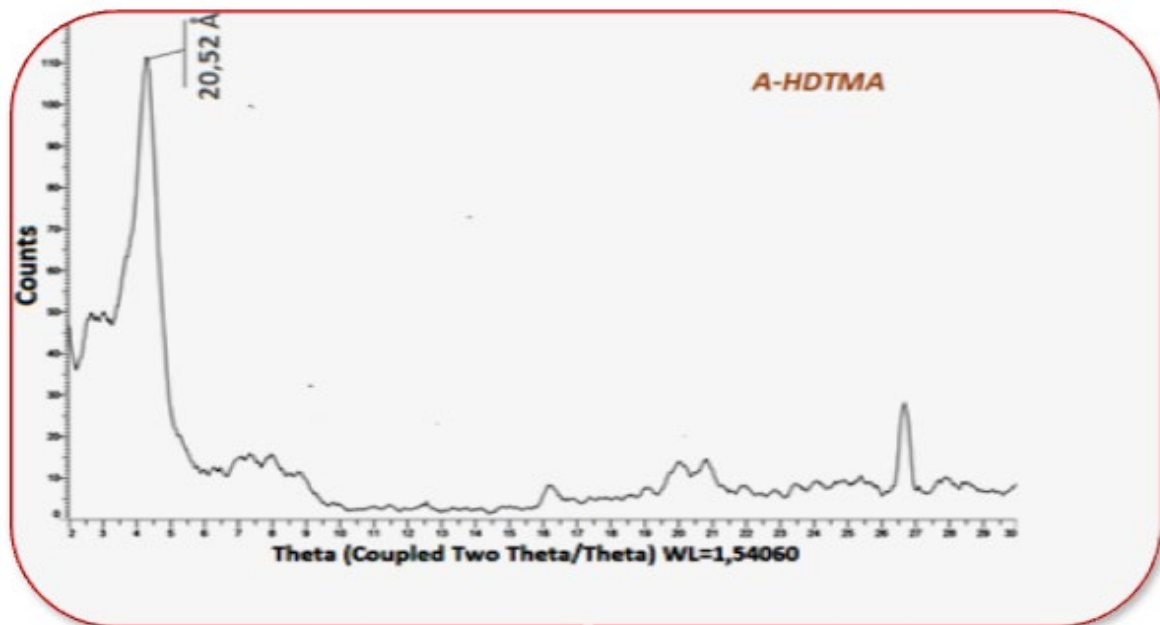


Figure 11 : Diffractogramme de rayons X de A-HDTMA.

L'expansion de la distance basale du matériau A-HDTMA après l'adsorption du pentachlorophénol, qui passe de 19,44 à 37,23 Å (Figure 12) confirme qu'une grande partie de pentachlorophénol s'est adsorbée dans l'espace interfoliaire.

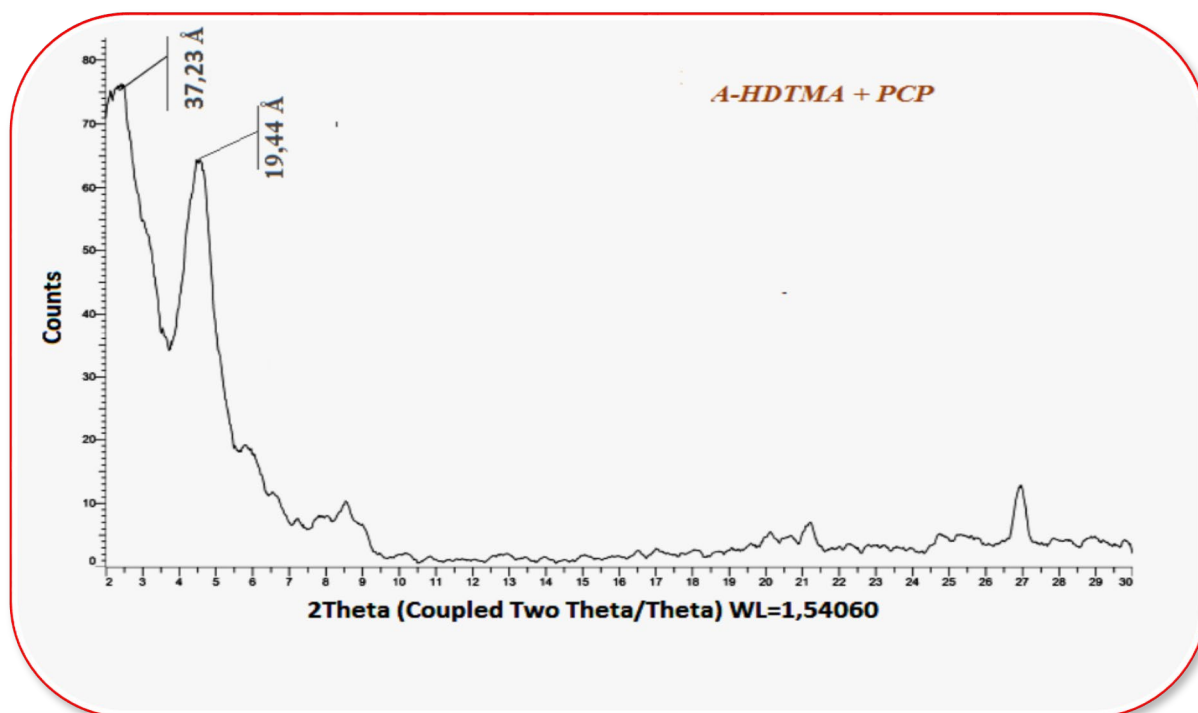


Figure 12 : Diffractogramme de rayons X de A-HDTMA + PCP.

### *I.6. Caractérisation du pesticide étudié*

Le pentachlorophenol sodium salt testé dans cette étude est un réactif Sigma-Aldrich. Il se présente sous la forme de flocons couleur chamois soluble dans l'eau. Le pesticide de formule chimique  $C_6Cl_5NaO$  est de masse moléculaire  $288,32 \text{ g.mole}^{-1}$  et de pureté  $\geq 80 \%$ . L'étude de son spectre à des longueurs d'onde comprises entre 250 et 400 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible type JENWAY 6305 muni d'une cuve de 1cm de largeur, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance ( $\lambda_{\max}$ ), elle est de l'ordre de 320 nm (Figure 13).

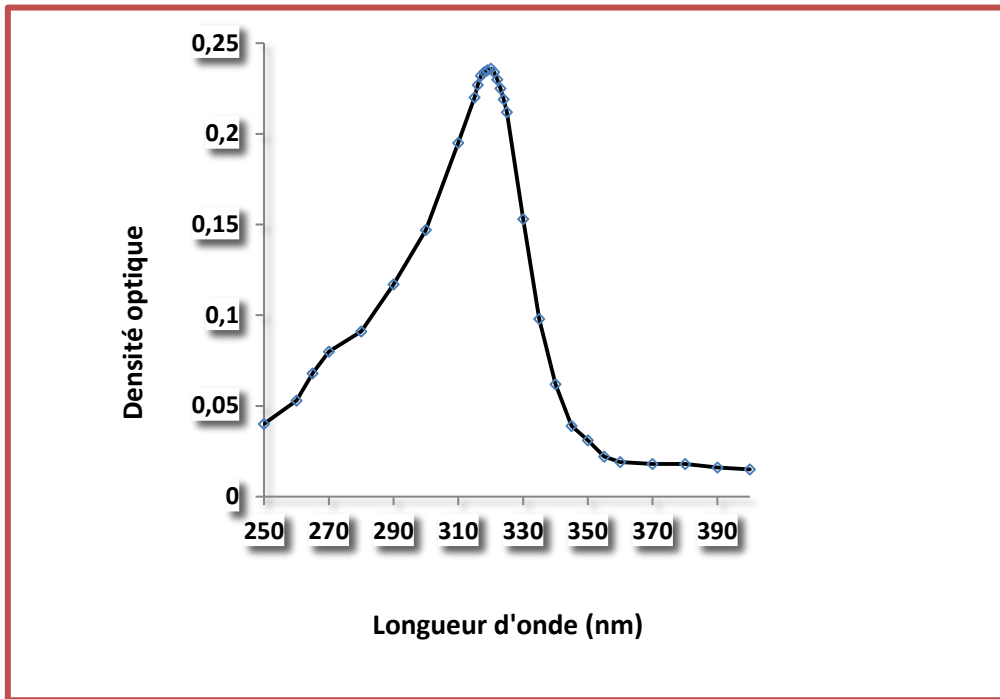


Figure 13 : Détermination de  $\lambda_{\max}$  du pentachlorophénol .

L'effet de la variation du pH sur la valeur de  $\lambda_{\max}$  et sur les variations du coefficient d'extinction moléculaire du réactif a été examiné à des valeurs de pH comprises entre 5 et 9. Les résultats montrent que le pH n'a pas d'influence sur l'absorbance du pesticide (Figure 14).

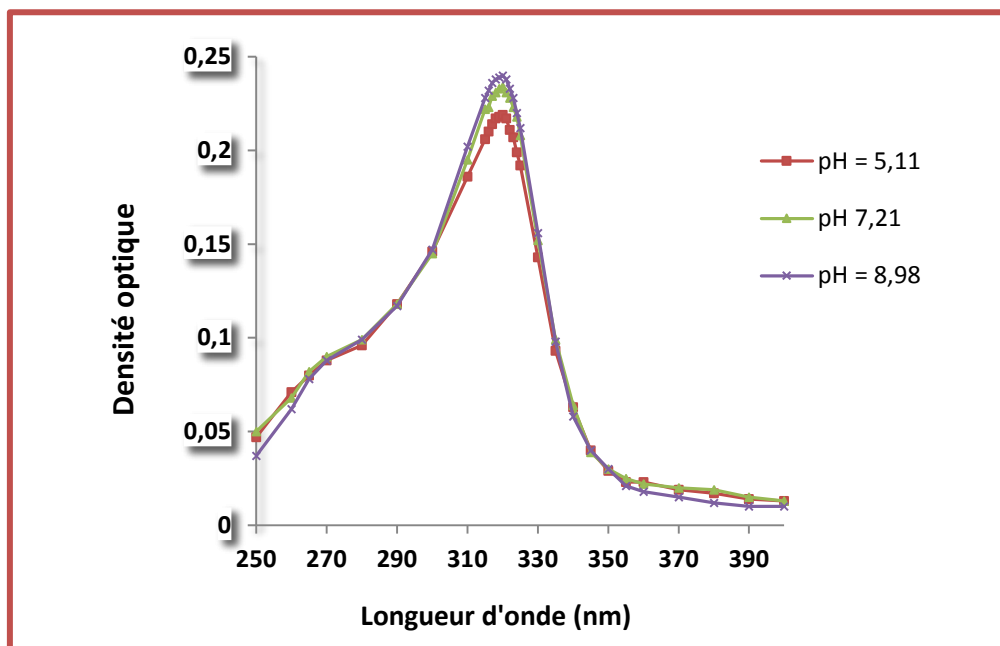


Figure 14 : Effet de pH sur la variation de  $\lambda_{\max}$  du pentachlorophénol .

## Chapitre I : Préparation et caractérisation des argiles et du pesticide étudiés

Dans un domaine compris entre 0 et 50  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  en pesticide, en accord avec la loi de Beer-Lambert, la densité optique mesurée est linéairement proportionnelle à la concentration du pesticide étudié (Figure 15).

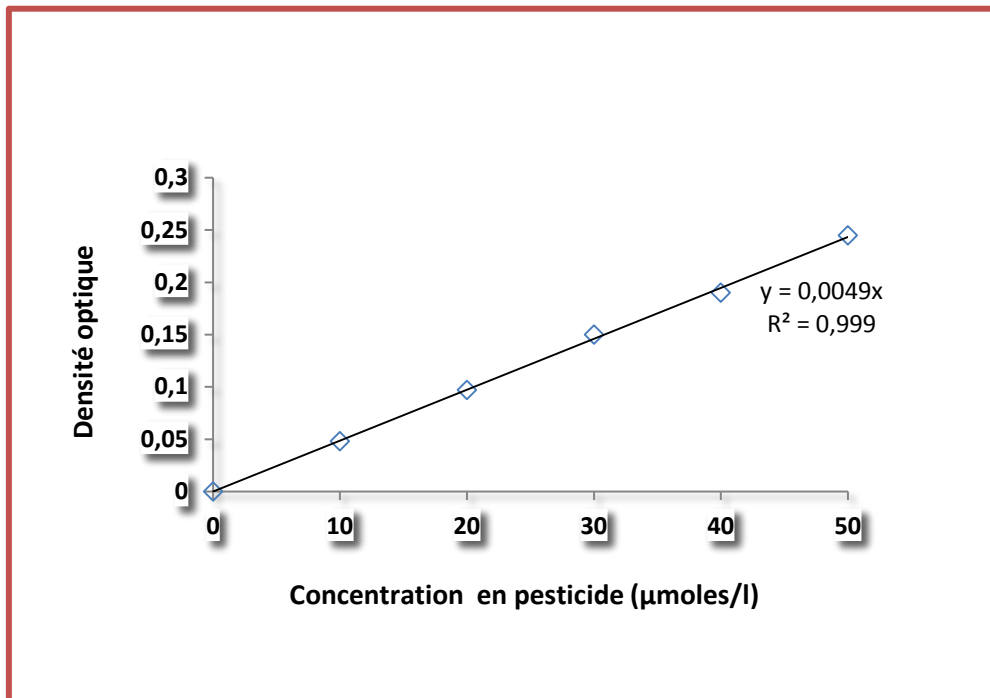


Figure 15 : Courbe d'étalonnage du pentachlorophénol.

## **CHAPITRE II :**

### **Application de l'argile organophile pour l'élimination du pesticide**

## Chapitre II : Application de l'argile organophile pour l'élimination du pesticide

Dans ce chapitre nous nous sommes proposé d'étudier l'élimination du pentachlorophénol par adsorption sur une argile issue du gisement de M'Zila (Mostaganem) modifiée. A cet effet, nous avons étudié l'effet de certains paramètres importants sur le pouvoir adsorbant du matériau testé, en particulier, le temps de contact, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, ainsi que la concentration initiale en pesticide.

### II. 1. Cinétique d'adsorption

La détermination de la cinétique d'élimination du pesticide a été réalisée, à la température ambiante (20°C), sur des suspensions de 30 mg d'argile dans 50 ml de solution aqueuse de pesticide à concentration initiale ( $C_0$ ) de (0,05 et 0,2 mmole/l). Après un temps d'agitation ( $t$ ) donné, les suspensions sont centrifugées et la concentration résiduelle en pesticide dans le surnageant est mesurée. La quantité du pesticide retenue par unité de poids de solide ( $Q_a$ , en mmole/g) s'obtient à partir de la différence entre les concentrations initiales et les concentrations aux temps  $t$ . (Equation 3) :

$$Q_a = \frac{X}{m} \cdot V \quad (3)$$

où  $X$  : la différence entre la concentration initiale et les concentrations aux temps  $t$  ;  $m$  : la masse de l'argile et  $V$  : le volume de la solution.

Pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption des solutés tel que la vitesse d'adsorption, des modèles cinétiques sont utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

#### II. 1. 1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

Le modèle cinétique du premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagergren de la forme (Equation 4) :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1 (Q_e - Q_a) \quad (4)$$

Après intégration de l'équation 1 entre les instantes  $t = 0$  et  $t = t$  on obtient (équation 5)

$$\text{Log} (Q_e - Q_a) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (5)$$

## Chapitre II : Application de l'argile organophile pour l'élimination du pesticide

Où  $Q_e$  et  $Q_a$  (mmole/g) : les quantités absorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps  $t$  ;  $k_1$  ( $\text{mn}^{-1}$ ) : la constante de vitesse d'adsorption du premier ordre et  $t$  (mn) : le temps de contact.

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de  $\log(Q_e - Q_a)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente  $\frac{K_1}{2,303}$  et d'ordonnée à l'origine  $\log(Q_e)$ .

### II. 1. 2. Modèle cinétique de second ordre

Ce modèle peut exprimer par une équation de la forme (Equation 6) :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_{e2} - Q_a)^2 \quad (6)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne (équation 7) :

$$t/Q_a = 1/K_2 Q_{e2}^2 + 1/Q_{e2} t \quad (7)$$

Où  $Q_{e2}$  et  $Q_a$  représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant (mmole/g) respectivement à l'équilibre et au temps  $t$  ;  $K_2$  ( $\text{g/mmole} \cdot \text{mn}$ ) : la constante de vitesse apparente du second ordre et  $t$  (mn) : le temps de contact.

Le tracé de  $t/Q_a$  en fonction du temps  $t$  donnera une droite de pente  $1/Q_{e2}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/(K_2 Q_{e2}^2)$ . Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente  $K_2$  et la capacité d'adsorption du matériau  $Q_{e2}$ .

### II. 2. Influence du pH

L'influence du pH a été étudiée dans la gamme des valeurs de 3 à 8 sur des suspensions de 30 mg de solide dans 50 ml de solution de pesticide à (0,2 mmole) dont le pH est ajusté à la valeur désirée par des solutions décimales d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. Les suspensions sont agitées 24 heures puis, elles sont centrifugées. Dans le surnageant on mesure la concentration résiduelle en pesticide.

### II. 3. Effet du rapport solide /solution

Afin d'étudier l'effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du pesticide, des volumes de 50 ml de la solution de pesticide à 0,2 mmole/l ont été mis en contact avec des masses de l'adsorbant

comprises entre 10 et 40 mg sous agitation durant 24 heures.

### II. 4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies, à la température ambiante, en utilisant des suspensions de 15 mg de l'adsorbant (argile purifiée), dans 50 ml de solution à teneur croissante en pentachlorophénol (0 à 0,32 mmole/l). Les suspensions obtenues sont agitées pendant 24 heures, puis centrifugées. Dans le surnageant, on mesure la concentration totale d'équilibre en pesticide.

Les modèles les plus couramment cités dans des travaux de la littérature, concernant des études se rapportant aux phénomènes qui régissent les interactions entre ce type d'argile et des espèces chimiques organiques ou minérales (Bergaoui *et al.*, 1995), sont ceux de Freundlich et de Langmuir.

#### II. 4. 1. Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption de faibles entre le soluté et la surface de l'adsorbant (Chevalier *et al.*, 1994). L'équation se présente sous la forme (Equation 8)

$$Q_a = K \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

Avec :

$Q_a$  : quantité adsorbée du soluté par g d'adsorbant (mmole/g) ;

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mmole/l) ;

$K$  ;  $n$  : constantes de Freundlich.

La linéarisation de l'équation 8 conduit à la relation suivante :

$$\log(Q_a) = \log(K) + 1/n \log(C_e) \quad (9)$$

En traçant  $\log(Q_a) = f(\log(c_e))$  on pourra déterminer les valeurs des constantes  $K$  et  $n$  de Freundlich.

#### II. 4. 2. Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

## Chapitre II : Application de l'argile organophile pour l'élimination du pesticide

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée) ;
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins ;

Ce modèle est traduit par l'équation 10 (Bakhti *et al.*, 2001) :

$$Q_e = Q_a * b * C_e / (1 + b * C_e) \quad (10)$$

$Q_a$  : capacité maximum d'adsorption du solide (mmole /g)

$b$  : constante d'équilibre ;

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mmole/l) ;

$Q_e$  : quantité adsorbée du soluté par g d'adsorbant (mmole/g) à l'équilibre.

Cette équation est linéarisée sous la forme (Equation 11) :

$$C_e/Q_e = (1/Q_a b) + (C_e/Q_a) \quad (11)$$

Le tracé  $C_e/Q_e = f(C_e)$  permet de déduire les valeurs de  $Q_a$  et  $b$ .

### II.5. Etude de l'élimination du pentachlorophénol

#### II.5.1. Cinétique

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées du pentachlorophénol depuis sa mise en contact jusqu'à 24 heures d'agitation. Les concentrations en micropolluant, les masses de l'adsorbant et les flacons sont tous identiques et un flacon témoin sans adsorbant a servi de référence. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis. Les résultats obtenus tracés sous forme de courbes montrent que l'équilibre est généralement atteint au bout de 8 heures de contact. L'allure des courbes représentant les cinétiques d'adsorption du PCP sur A-HDTMA (Figure 16) permet de mettre en évidence deux zones : la première partie de la courbe révèle une adsorption rapide. Cette étape correspond à l'adsorption du pesticide sur les sites les plus rapidement accessibles, probablement localisés sur les surfaces externes des particules du matériau et les bordures des feuillets (Gilchrist *et al.*, 1993 ; Gao *et al.*, 2008 ; Singh *et al.*, 2015). La deuxième partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, la cinétique d'adsorption devient relativement plus lente. Cette limitation de la vitesse d'adsorption est

## Chapitre II : Application de l'argile organophile pour l'élimination du pesticide

probablement due à la diffusion moléculaire du pesticide dans les sites les moins accessibles tels que les galeries de l'espace interfoliaire (Pignatello et Xing, 1996 ; Mouvet *et al.*, 1997 ; Lesan et Bhandari, 2003).

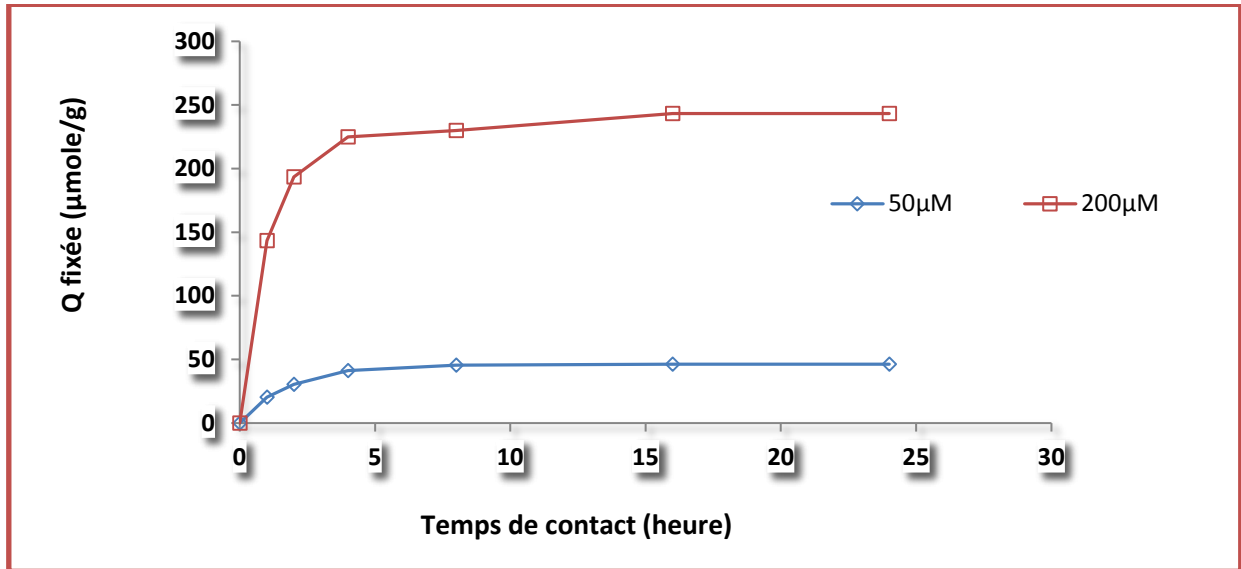


Figure 16 : Cinétique de fixation de PCP sur A-HDTMA.

Les résultats de l'application du modèle de cinétique du deuxième ordre à l'ensemble des points expérimentaux sont reportés sur la figure 17. Ils indiquent que ce modèle de cinétique convient parfaitement pour décrire l'adsorption du PCP sur le matériau testé. En effet, Les tracés de  $t/Q_t$  en fonction du temps  $t$  sont des droites, de pente  $1/Qe_2$  et d'ordonnée à l'origine  $1/K_2Qe_2^2$ , avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,99.

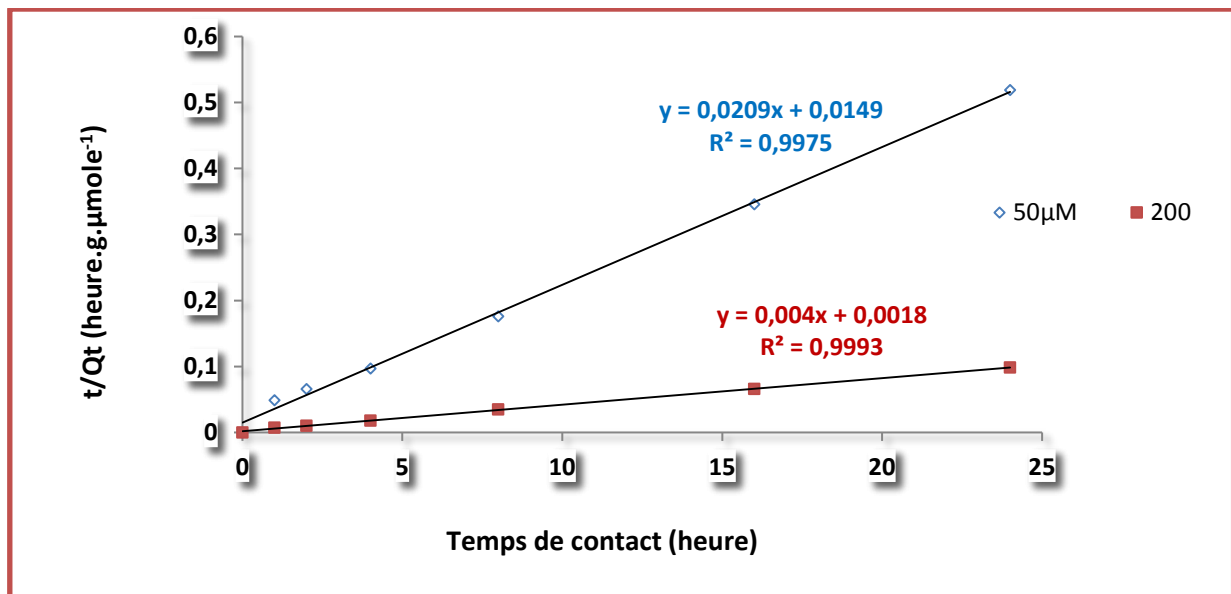


Figure 17 : Cinétique du pseudo-second ordre de la rétention du PCP par A-HDTMA.

## Chapitre II : Application de l'argile organophile pour l'élimination du pesticide

Ces valeurs obtenues permettent de déterminer les constantes de vitesse apparente  $k_2$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  (Tableau 3). Ce résultat va dans le même sens que ceux des travaux effectués par d'autres auteurs (Ozcan *et al.*, 2004 ; Bruna *et al.*, 2006 ; Zhou *et al.*, 2008), lesquels ont rapporté que les cinétiques d'adsorption des pesticides sur de tels matériaux sont correctement décrites par ce modèle.

**Tableau 3: Paramètres du pseudo-second ordre de rétention du PCP par A-HDTMA.**

	Cinétique d'ordre 2			
	$Q_{e,exp}$ ( $\mu\text{mole.g}^{-1}$ )	$Q_e$ ( $\mu\text{mole.g}^{-1}$ )	$K_2$ ( $\text{g. } \mu\text{mole}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )	$R^2$
<b>50 <math>\mu\text{M}</math></b>	46	50	0,028	0,997
<b>200 <math>\mu\text{M}</math></b>	243	250	0,016	0,999

### II.5.2. Effet de pH

L'étude de l'influence du pH du milieu sur l'adsorption (Figure 18) montre de façon générale que l'adsorption du PCP augmente considérablement, lorsque le pH diminue. Or le PCP se dissocie partiellement dans l'eau et donne deux espèces : la forme non dissociée  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$  et la forme anionique pentachlorophénolate  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$  (Bouras, 2003). Les formes moléculaire et ionisée sont différentes dans leurs propriétés physico-chimiques et aussi dans leurs toxicités.

Pour un  $\text{pH} = 3$ , où la forme moléculaire est dominante, l'adsorption est donc maximale. Dans le domaine du pH alcalin on note une diminution des quantités adsorbées, cette diminution, a été aussi observée par plusieurs auteurs (Hermosin *et al.*, 1993 ; Xiang *et al.*, 2015) pour l'adsorption de molécules organiques sur des argiles cationiques organophiles est communément justifiée par le fait que la forme pentachlorophénolate du pesticide prédomine à des valeurs de pH alcalin, de charge négative, exerce une action répulsive vis-à-vis la surface du matériau.

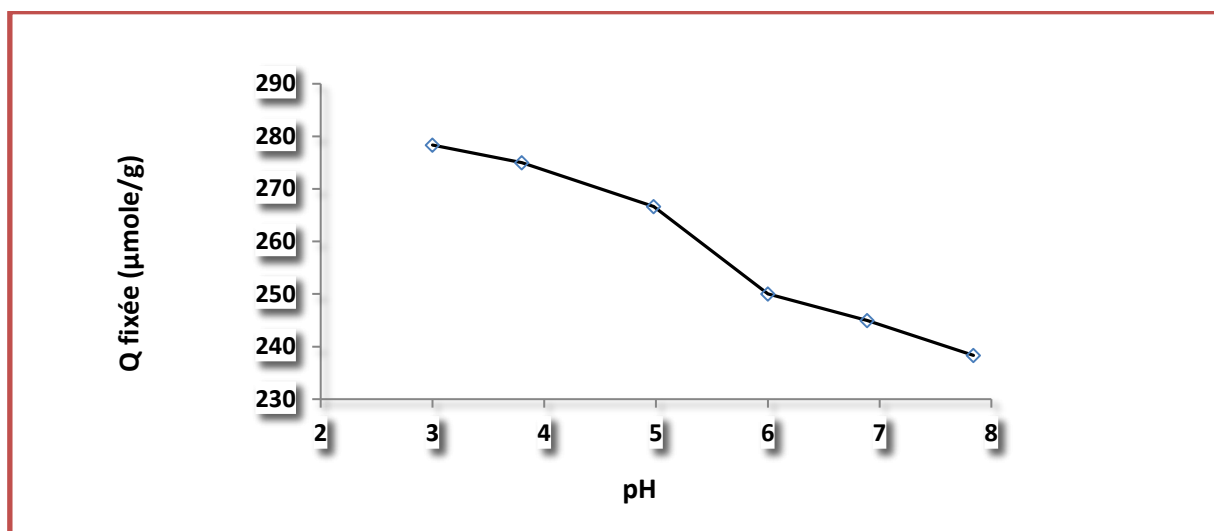


Figure 18 : Effet du pH de la solution sur l'élimination du PCP par A-HDTMA.

### II.5.3. Effet du rapport solide/solution

Pour une meilleure optimisation de l'adsorption du PCP, une étude de l'effet de la variation du rapport solide/solution a été réalisée et les résultats sont présentés dans la figure 19.

Nous constatons que l'élimination du pesticide est affectée par une variation de la masse de l'adsorbant. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs concernant l'adsorption d'autres substances organiques (Pavlovic *et al.*, 2005 ; Chao *et al.*, 2008), et provient du fait que lorsque la masse de l'adsorbant diminue, les cristallites tendent à se disperser, ce qui engendre une augmentation de la surface totale des particules de l'adsorbant disponible à la fixation du PCP.

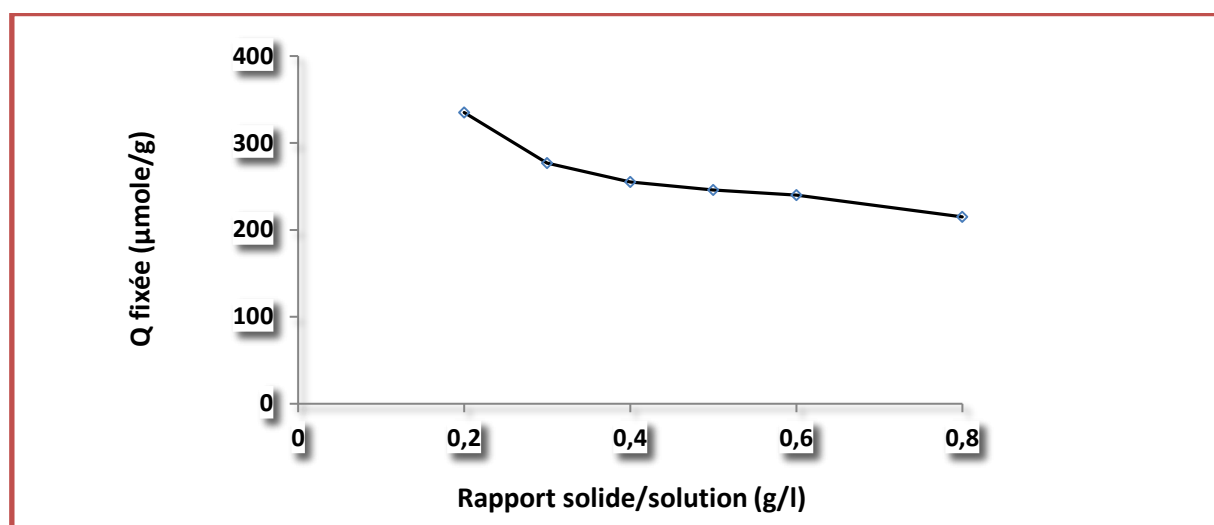


Figure 19 : Effet du rapport solide/solution sur l'élimination du PCP par A-HDTMA.

### II.5.4. Isotherme d'adsorption du pentachlorophénol

Les résultats de l'adsorption du pesticide étudié sur A-HDTMA sont portés sur la figure 20. Nous remarquons que l'adsorption est très sensiblement influencée par la concentration initiale. Elle augmente avec la concentration initiale de l'adsorbat. L'isotherme d'adsorption du PCP sur A-HDTMA montre une forte adsorption au départ, suivie d'une adsorption lente qui tend à un maximum indiqué par l'apparition d'un plateau. Nous constatons aussi, que l'isotherme obtenue est caractérisé par une adsorption qui résulte du remplissage de la surface interne suivi d'une adsorption sur une surface externe. Ces résultats corroborent plusieurs études (Bouras, 2003 ; Khatem, 2017).

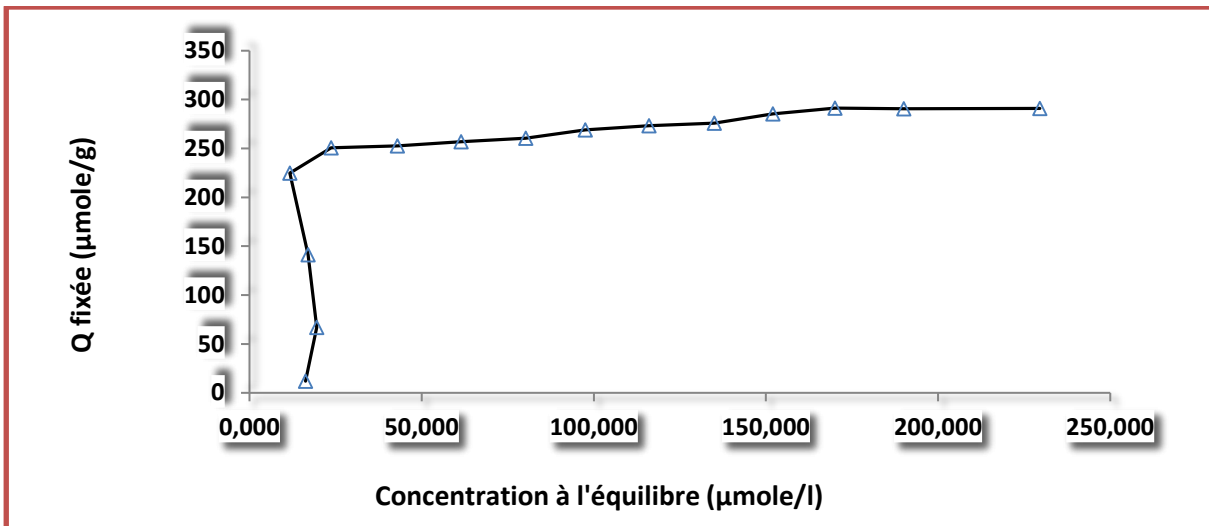


Figure 20 : Isotherme d'adsorption du PCP par A-HDTMA.

Les résultats de l'application des modèles de Freundlich et de Langmuir à l'ensemble des points expérimentaux indiquent que le modèle de Langmuir est approprié pour décrire l'élimination par adsorption du pentachlorophénol par A-HDTMA (figures 21 et 22). En effet, le coefficient de détermination de ce modèle est supérieur à celui du modèle de Freundlich. L'exploitation de l'équation de la droite de Langmuir et de Freundlich (équations 9 et 11) nous a permis de calculer les paramètres caractéristiques de ces deux modèles et qui sont regroupés dans le tableau 4.

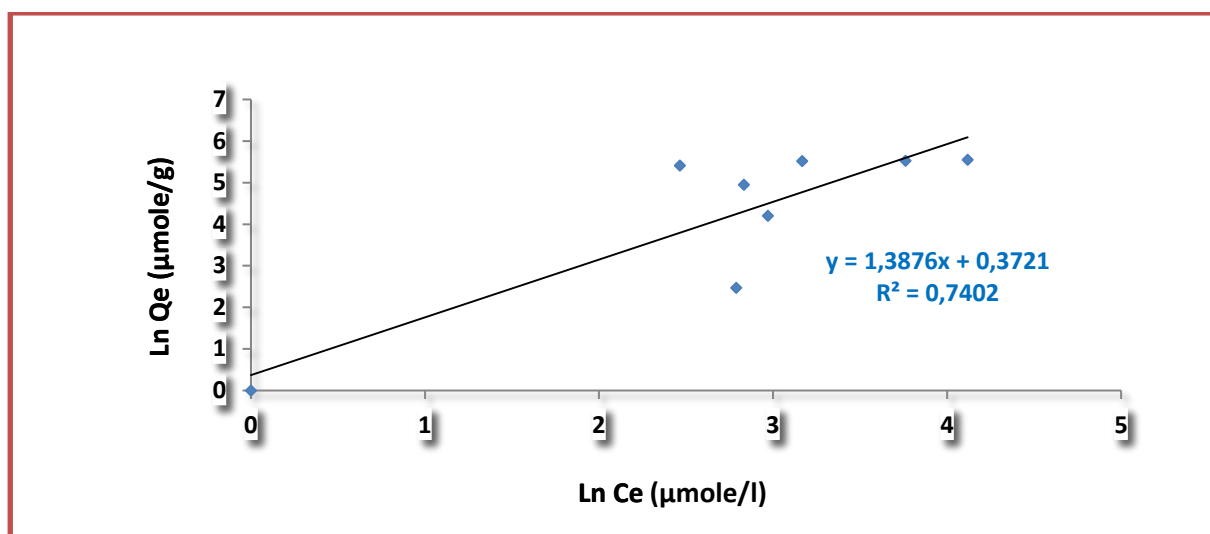


Figure 21 : Isotherme d'adsorption du PCP par A-HDTMA selon le modèle de Freundlich.

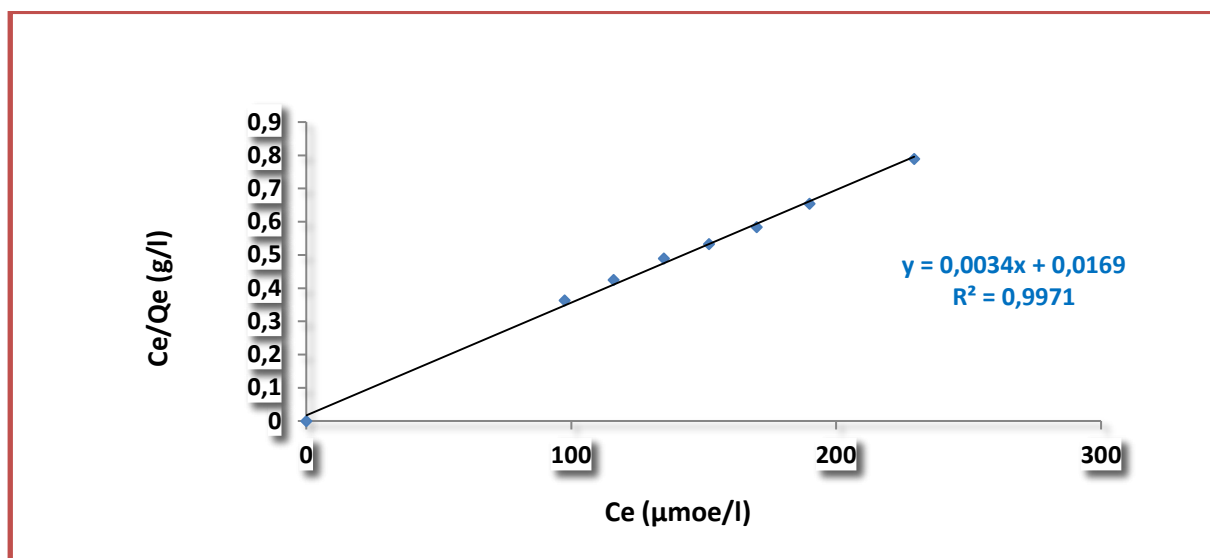


Figure 22 : Isotherme d'adsorption du PCP par A-HDTMA selon le modèle de Langmuir.

Tableau 4: Isotherme d'adsorption du pentachlorophénol par A-HDTMA selon le modèle de Freundlich et Langmuir.

K	<u>Modèle de Freundlich</u>		Qmax (µmole.g <sup>-1</sup> )	<u>Modèle de Langmuir</u>	
	n	R <sup>2</sup>		b	R <sup>2</sup>
	0 < C <sub>0</sub> < 160		160 < C <sub>0</sub> ≤ 320		
2,35	0,72	0,740	333	0,19	0,997

### Conclusion générale

La problématique de l'élimination des polluants organiques est d'une actualité cruciale. Le défi est de développer des technologies visant à réduire les coûts, d'une part et à minimiser la production et le rejet des déchets solides d'autre part. Le présent travail ayant pour objectif l'étude de la performance d'une argile de gisement, très disponible et faiblement exploitée, dans l'élimination d'un pesticide (le pentachlorophénol) en solutions aqueuses synthétiques.

L'argile naturelle utilisée est extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem). Elle est purifiée par sédimentation ensuite homoionisée par le sodium. Elle est caractérisée par de nombreuses analyses physico-chimiques. Les résultats obtenus ont montré que ce matériau argileux est constitué d'un interstratifié smectite-illite à dominance smectite renfermant la kaolinite, la calcite et le quartz comme impuretés. Sa capacité d'échange cationique est de l'ordre de 70 méq/100g.

L'opération de la modification de l'argile purifiée a été menée dans les meilleures conditions. En effet, l'analyse cristallographique a confirmé que l'intercalation des cations HDTMA dans l'espace inter-lamellaire du matériau a bien eu lieu. Les caractéristiques obtenues de ce dernier correspondent bien à celles d'une argile organophile.

Les résultats d'adsorption du PCP par A-HDTMA ont montré que :

- L'équilibre de la cinétique d'adsorption est atteint au bout de 8 heures.
- La modélisation de la cinétique d'adsorption a révélé sa conformité au modèle pseudo-second ordre.
- La capacité d'adsorption du PCP augmente considérablement, lorsque le pH diminue.
- La diminution du rapport solide/solution de 0,8 à 0,2 g.L<sup>-1</sup> entraîne une augmentation de la quantité fixée du PCP par A-HDTMA.
- L'isotherme d'adsorption a montré que le traitement de solutions contenant de 20 à 320 µmole/l a donné des résultats prometteurs. La capacité d'élimination est d'environ 9,60g/100g d'argile organophile.
- Le modèle de Langmuir est en adéquation avec les résultats de l'isotherme d'adsorption du PCP où les valeurs du coefficient de détermination R<sup>2</sup> sont supérieures à 0,99.

Enfin, cette étude va constituer une source importante d'informations sur l'utilisation de l'argile de M'Zila dans le domaine de piégeage de polluants organiques notamment les pesticides.

### Références bibliographiques

**ATSDR.** 2001, PCP: CAS#87-86-5, Agency for Toxic Substance and Disease Registry, Atlanta, Georgie, 2p.

**Bailey, S. W.** 1980, Structure of layer silicates dans Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification, Mineralogical Society, London, 1-123.

**Bakhti, A., Derriche, Z., Iddou A., Larid, M.** 2001, A study of the factors controlling the adsorption of Cr (III) on modified montmorillonites, European Journal of Soil Sciences, 52, 683-692.

**Banerji, S. K., Wei, S. M., Bajpai, R . K.** 1993, Pentachlorophenol interactions with soil, Water Air Soil Pollut, 69(1 -2), 149-163.

**Bélamie, R., Calvet, R., Chassin, P.** 1997, Les transferts sol- eaux, des produits phytosanitaires, l'eau dans l'espace rural, production végétal et qualité de l'eau. INRA Edition, 231-248.

**Ben Hadj-Amara, A., Besson, G., Tchoubar C.** 1987, Caractéristiques Structurales d'une smectite dioctaédrique en fonction de l'ordre-désordre dans la distribution des charges électriques, Clay Mineral, 22 (1987) 305-318.

**Benguella, B., Yacouta-Nour, A.** 2009, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, C. R. Chimie, 12, 762-77.

**Bergaoui, L., Lambert, JF., Suquet, H., Che M.** 1995, Cu n on Al<sub>13</sub>-pillared saponites: Macroscopic adsorption measurements and EPR spectra, J. Phys. Chem, 99,2155-2161.

**Bouras, O.** 2003, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges.

**Bruand A., Prost R.** 1986, Apport des méthodes d'enrichissement sélectives et des spectrométries à l'identification des constituants minéraux d'un échantillon de sol, Agronomie, 6 (8), 717-726.

**Bruna, F., Pavlovic, I., Barriga, C., Cornejo, J., Ulibarri M.A.** 2006, Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite, Applied Clay Science, 33 : 116–124.

**Cabrera, A., Trigo, C., Cox, L., Celis, R., Hermosín, MC., Cornejo, J., Koskinen, W C.** 2012, Sorption of the herbicide aminocyclopyrachlor by cation-modified clay minerals. European Journal of Soil Science, 63 (5) : 694-700.

**Caillère, S., Hénin S., Rautureau, M.** 1982a, Minéralogie des argiles: I. Structure et propriétés physico-chimiques, Editions INRA et Masson, Paris, France.

**Caillère, S., Hénin, S., Rautereau, M.** 1982, Minéralogies des argiles : Structures et propriétés physico-chimiques. Tome 1, 2<sup>ème</sup> édition Masson, Paris.

**Caillère, S., Hénin, S., Rautereau, M.** 1982, Minéralogies des argiles: Classification et nomenclature. Tome 2. 2<sup>ème</sup> édition Masson, Paris.

- Calvet R.** 2003, Le sol, propriétés et fonctions. Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Tome 1, Dunod, Paris.
- CCME.** 2002, Polychlorinated dioxins and furans (PCDD/Fs), Canadian Environmental Quality Guidelines, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, Manitoba, Canada, 13 p.
- Celis, R., Koskinen, W. C., Cecchi, A. M., Bresnahan, G. A., Carrisoza, M. J., Ulibarri, M. A., Pavlovic, I., Hermosin, M. C.** 1999, Sorption of the ionizable pesticide imazamox by organo-clays and organohydrotalcites, *Journal of Environmental Science And Health Part B-Pesticides Food Contaminants And Agricultural wastes*, 34 (6) : 929-941.
- Chao, Y. F., Chen, P. C., Wang, S. L.** 2008, Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO<sub>3</sub> layered double hydroxides with varying layer charge density, *Applied clay Science*, 40 : 193–200.
- Chevalier, S., Franck, R., Suquet H., Lambert, J. F., Barthomeuf, D.** 1994, Al-pillared saponites. IR studies, *Journal of Chemistry Society Faraday Trans*, 90, 667-674.
- Chevalier, Y., Dejou, J.** 1982. Etude d'une smectite magnésienne de transition, à caractéristiques di et tri-octaédriques et dérivée de l'évolution superficielle d'une trachydolerite de Provence, *Clay Minerals*, 17, 349-357.
- Chiu, Y. C., Huang, L. N., Huang, J. f.** 1990, Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes colloids and *Surfaces*, 46, 327-337.
- Chiu, Y. C., Huang, L. N., Uang, C. M., Huang, J. F.** 1990, Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes, *Colloids and Surfaces*, 46, 327-337.
- Colin, F.** 2000, Approche spatiale de la pollution chronique des eaux de surfaces par les produits phytosanitaires, cas de l'atrazine dans le bassin versant du sousson (Gersn France). Thèse du doctorat, unité mixte de recherche Cemagref- ENGREF, Montpellier.
- Czaplicka, M.** 2006, Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution, *J. Hazard. Mater*, B134, 45-59.
- Decarreau, A.** 1990, Matériaux argileux, structure, propriétés et applications, Edition Masson, Paris, France.
- Deng, Y., White, G. N., Dixon, J. B.** 2002, Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite, *Journal of Colloid and interface Science*, Vol. 250, pp. 379-393.
- Dougherty, R.C.** 1977, Human exposure to pentachlorophenol, *Chemistry, Pharmacology and environmental Toxicology*, pp. 351-361.
- Duchaufour, P.** 1988, Abrégé de pédologie, Edition Masson, Paris, France.
- Edwards, C. A.** 1973, Environmental pollution by pesticides. London.
- El Azzouzi, E.H.** 2013, Processus Physico-chimiques d'Élimination des pesticides dans l'environnement : Cas de l'Imazéthapyr. Thèse de doctorat, Faculté des sciences, Rabat, Maroc.
- El Bakouri, H.** 2006, Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques

naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat, Université Abdelmalek Essaadi, Faculté des sciences et technique, Tanger, Maroc.

**Fabre, B., Ayele, J., Mazet, M. & Lafrance, P.** 1990, Adsorption du pentachlorophénol sur divers matériaux : Influence de co-adsorbats organiques (Substances humiques et lindane), *Revue des sciences de l'eau*, 3(3), 277–292.

**Fisher, B.** 1991, Pentachlorophenol: Toxicology and environmental fate, *J. Pesticide Reform*, 11(1), 2-5.

**Gao, J., Guo, H., Zhu, H. M., Jiang, L., Yang, H.** 2008, Effects of SOM, surfactant and pH on the sorption-desorption and mobility of prometryne in soils, *Chemosphere*, 70 (11) : 2127-34.

**Gilchrist, G. F. R., Gamble, D. S., Kodama, H., Khan, S.U.** 1993, Atrazine interaction with clay minerals: Kinetics and equilibria of sorption, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41: 1748–1755.

**Green, R. E., Karickhoff, S. W.** 1990, Sorption estimates for modeling, In *Pesticides in the soil environment*, Ed Cheng HH, Madison, pp 79-101.

**Hedtke, S. F., West, C. W., Allen, K. N.** 1986, Toxicity of pentachlorophenol to aquatic organisms under naturally varying and controlled environmental conditions, *Environ. Toxicol. Chem*, 5, 531 - 542.

**Hermosín, M. C., Celis, R., Facenda, G., Carrizosa, M. J., Ortega-Calvo, J. J., Cornejo, J.** 2006. Bioavailability of the herbicide 2,4-D formulated with organoclays, *Soil Biology & Biochemistry*, 38, 2117–2124.

**Hermosin, M. C., Cornejo, J.** 1993, Binding mechanism of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by organo-clays, *Journal of Environmental quality*, 22 (2) : 325–331.

**Herwig, U., Klumpp, E., Narres, H., Schwuger, M. J.** 2001, Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals, *Appl Clay Sci*, 18, 211-222.

**Holtz, R. D et Kovacs, W. D.** 1991, Introduction à la géotechnique. Edition de l'école polytechnique de Montréal.

**INERIS.** 2005, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: PCP. Paris, France, 14 p.

**Jasmund, k and Lagaly, G.** 1992, Ton-minerale und Tone. Strukturen, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt», *Steinkopff Verlag, Darmstadt*.

**Khan, S. A., Riaz-Ur-Rehman., Khan M. A.** 1995, Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite, *Waste management*, 15 : 271-282.

**Khan, T.A., Dahiya, S., Ali, I.** 2012, Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution, *Applied Clay Science*, 69, 58–66.

**Khatem, R.** 2017, Etude des propriétés adsorbantes des argiles modifiées vis à vis de polluants organiques. Cas des pesticides et des produits pharmaceutiques. Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem.

**Khodadoust, A. P., Reddy, K. R., Maturi, K.** 2005, Effect of different extraction agents on Metal and organic contaminant removal from a field soil, *J. Hazard. Mater*, 117(1), 15-24.

- Laird, D. A., Barriuso, E., Dowdy, R. H., Koskinen, W. C.** 1992, Adsorption of atrazine on smectites, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 62-67.
- Laribi, S., Fleureau, J. M., Grossiord, J. L., Kbir-Arigoib, N.** 2005, Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays, *Rheol. Acta*, 44, 262-269.
- Lesan, H. M., Bhandari, A.** 2003, Atrazine sorption on surface soils: time-dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis, *Water Research*, 37(7): 1644–54.
- Li, H., Teppen, B. J., Laird, D. A., Johnston, C. T., Boyd, S. A.** 2004, Geochemical modulation of pesticide sorption on smectite clay, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5393- 5399.
- Lissalde S.** 2010. Application et validation des échantillonneurs passifs de type POCIS pour l'échantillonnage passif des pesticides dans les eaux du bassin versant charentais. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers.
- Liu, Z., He, Y., Huang, P., Jilani, G.** 2008, The ratio of clay content to total organic carbon content is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide butachlor in soils, *Environ. Pollut.*, 152, 163-171.
- Luckham, P. F., Rossi, S.** 1999, Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 82, 43-92.
- Marcheterre, R., Choudry, G. G., Webster, G. R. C.** 1988, Environmental photochemistry of herbicides, *Reviews of Environ. Contam. Toxicol.*, 10, 61- 126.
- Mayura, K., Smithe, E., Clement, B. A., Philips, T. D.** 1991, Evaluation of the developmental toxicity of chlorinated phenols utilizing *Hydra-attenuata* and post implantation rat embryo in culture, *Toxicol. Appl. Pharm.*, 108, 253-266.
- Mering, J., Pedro, G.** 1969, Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1, *Bulletin du groupe français des argiles*, 21, 1-30.
- Michot, L. J. and Pinnavaia, J. J.** 1991, Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays, *Clays Clay Miner.*, 39, 634-641.
- Mollah, A.H. and Robinson, C.W.** 1996, Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon- I. Isotherms, *Wat. Res.*, 12, 2901-2906.
- Moreau-Kervevan, C., Mouvet, C.** 1998, Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine and hydroxyatrazine by soil components, *J. Environ. Qual.*, 27, 46-53.
- Morel, R.** 1989, *Les sols cultivés*, Edition Technique et Documentation-Lavoisier, Paris, France.
- Mouvet, C., Jeannot, R., Riolland, H., Maciag, C.** 1997, Stability of isoproturon, bentazone, terbuthylazine and alachlor in natural groundwater, surface water and soil water samples stored under laboratory conditions, *Chemosphere*, 35(5): 1083–1097.
- Özcan, A. S., Erdem, B., Özcan, A.** 2004, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 : 44–54.
- Paterson, S., Mackay, D., Tam, D., Shiu, W. Y.** 1990, Uptake of organic chemicals by plants, a review of processes, correlations and models, *Chemosphere*, 21, 297-331.

- Pavlovic, I., Barriga, C., Hermosin, M.C., Cornejo, J., Ulibarri, M.A.** 2005, Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite, *Applied Clay Science*, 30: 125–133.
- Pédro, G.** 1994, Les minéraux argileux, 47-64, dans *pédologie*, 2-Constituants et propriétés du sol, Eds. Duchaufour Ph. et Southier B, Masson, Paris 665p.
- Pignatello, J. J and Xing, B.** 1996, Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles, *Environmental Science and Technology*, 30(1) : 1–11.
- Ruellon, A and Deletang, J.** 1997, Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols. Orstom. Paris.
- Samarghandi, M.R., Rahmani, A.R., Samadi, M.T., Kiamanesh, M., Azarian, G.** 2015, Degradation of Pentachlorophenol in Aqueous Solution by the UV/ZrO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Photocatalytic Process, *Avicenna J Environ Health Eng*, In Press (InPress) : e4761.
- Shelton, F.J., Geraghty, E.M., Tancredi, D.J., Delwiche, L.D., Schmidt, R.J., Ritz, B., Hansen, R.L., Picciotto, I.H.** 2014, Neurodevelopmental Disorders and Prenatal Residential Proximity to Agricultural Pesticides: The charge study, *Environ Health Perspect*; DOI: 10.1289 / ehp.1307044, 122 (10).
- Sheng, G., Jhonston, C. T., Teppen, B. J., Boyds, A.** 2001, Potential contributions of smectites clays and organic matter to pesticide retention in soils, *J. Agric, Food Chem*, 49, 2899-2970.
- Sheng, G., Jhonston, C. T., Teppen, B. J., Boyds, A.** 2001, Potential contributions of smectites clays and organic matter to pesticide retention in soils, *J. Agric. Food Chem*, 49, 2899-2970.
- SIDAM.** 1994, Etude de développement des argiles bentonitiques de la région de Maghnia. Rapport interne.
- Singh, N., Singh, S. B.** 2015. Adsorption and leaching behaviour of bispyribac-sodium in soils, *Bull Environ Contam Toxicol*, 94: 125–128.
- Sposito, G.** 1989, *The chemistry of soils*, Oxford University Press, New York.
- Subramanian, B.** 2007, Exploring neoteric solvent extractants: Applications in the removal of sorbates from solid surfaces and regeneration of automotive catalytic converters, Division of Research and Advanced Studies, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, 82 p.
- USEPA.** 2003, 40 CFR Part 423 Steam electric power generating point source category - Appendix A - 126 Priority pollutants. 821-R06-015, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, 128p .
- Vettorazzi, G., Radaelli-Benbenuti, B.** 1982, *International Regulatory Aspects for Pesticides Chemicals, Vol II: Toxicological data profiles*, CRC Press Inc, Boca Raton, Florida.
- Wakim, J.** 2005, Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. Thèse de doctorat de l'Université de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Worrall, F., Parker, A., Rae, J. E., Johnson, A. C.** 1996, Equilibrium adsorption of isoproturon on soil and pure clays, *Eur. J. Soil Sci*, 47, 265-272.

**Xiang, L., Qian, D., Zaili, Z., Xiaoshan, J.** 2015, Removal of tetrabromobisphenol-A from aqueous solution by Al13-Montmorillonite modified with different types of surfactants and transition metals, *Desalination and Water Treatment*, 57 : 1–17.

**Yufera, E. P., Carrasco Dorrien, J. M.** 1990, *Química Agrícola II Plaguicidas y Fitorreguladores*, Ed, Alambra, Madrid.

**Zhou, Q., He, H. P., Zhu, J. X., Shen, W., Frost, R. L., Yuan, P.** 2008, Mechanism of *p*-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA<sup>+</sup>-pillared montmorillonite—Implications for water purification, *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3) : 1025-1032.

## الملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تقييم الخصائص الإمتزازية للطين المستخلص من منجم "مزيلة" (مستغانم) المخصصة أساساً لمعالجة المياه الملوثة بالمركبات العضوية وخاصة المبيدات العشبية. الطين الطبيعي يعالج بالصوديوم ثم يتم تعديله باستبدال كاتيون الصوديوم بالمادة العضوية (سداسي دسيل لثلاثي إيتيل الأمونيوم). يسمى الطين الذي تم الحصول عليه بالطين العضوي. دراسة التوصيف بواسطة حياد الأشعة السينية أثبتت إقحام سداسي دسيل لثلاثي إيتيل الأمونيوم بين صفائح الطين الصودي. أظهرت دراسة معايير إمتصاص المبيد العشبي: خماسي كلوروفينول بواسطة الطين العضوي أن هذه المادة يمكن أن تمثل وسيلة مهمة لإمتصاص خماسي كلوروفينول. أعطت معالجة المحاليل التي تحتوي من 20 إلى 320 ميكرومول/ل نتائج واعدة. قدرة الإمتصاص تقدر بحوالي 9.60 غرام / 100 غرام من الطين العضوي.

**الكلمات المفتاحية :** المبيدات العشبية، الطين العضوي، خماسي كلوروفينول، الإمتصاص.

## Résumé

Cette étude a pour objectif principal de valoriser les propriétés adsorptives de l'argile extraite du gisement de M'Zila (Mostaganem) destinée essentiellement aux traitements des eaux polluées par les composés organiques notamment les pesticides. L'argile naturelle utilisée est rendue sodique puis modifiée par remplacement du cation échangeable inorganique ( $\text{Na}^+$ ) par un surfactant cationique organique (hexadécyltriméthylammonium). L'argile obtenue est dite organophile.

L'étude de caractérisation par diffraction aux rayons X, a confirmé l'intercalation des cations HDTMA dans l'espace inter-lamellaire de l'argile sodique.

L'étude des paramètres de fixation du pesticide : le pentachlorophénol par l'argile organophile a montré que ce matériau pourrait constituer d'intéressant support pour le piégeage du pentachlorophénol. Le traitement de solutions contenant de 20 à 320  $\mu\text{mole/l}$  a donné des résultats prometteurs. La capacité d'élimination est d'environ 9.60 g/100 g d'argile organophile.

**Mots clés :** Pesticides, argile organophile, pentachlorophénol, adsorption.

## Abstract

The main objective of this study is to valorize the adsorptive properties of the clay extracted from the M'Zila deposit (Mostaganem) mainly intended for the treatment of water polluted by organic compounds, especially pesticides. The natural clay became sodic then modified by replacing the inorganic cation ( $\text{Na}^+$ ) with an organic cationic surfactant (hexadecyltrimethylammonium). The clay obtained is called organophilic.

The X-ray diffraction characterization study confirmed the intercalation of HDTMA cations in the inter-lamellar space of sodic clay.

The study of pesticide binding parameters: pentachlorophenol by organophilic clay has shown that this material could be an interesting support for the trapping of pentachlorophenol. The treatment of solutions containing from 20 to 320  $\mu\text{mol} / \text{l}$  gave promising results. The removal capacity is about 9.60 g / 100 g of organophilic clay.

**Key words:** Pesticides, organophilic clay, pentachlorophenol, adsorption.