REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Département du Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de Fin d'Etudes de Master

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés Pharmaceutiques

ETUDE CINETIQUE DE L'ELIMINATION DE L'ACETAMIPRIDE AU MOYEN DU SAPINDUS

Proposé et Dirigé par :

Pr. BENKORTBI Othmane

Dr. BOUKHELKHAL Asmaa

Présenté par :

DEKHLI Abdelkader

MOKRANI Mohamed Karim

BABCHIKH Noufel

Promotion 2019-2020

Dédicaces

Ce modeste travail est dédié

À nos très chers parents, pour leurs sacrifices, leurs amours, leurs tendresses, leurs soutiens et leurs prières tout au long de notre étude.

À Nos frères et sœurs »

qu'ils trouvent en nous la source de leurs fiertés

À nos familles paternelles et maternelles

À nos amis et collègues de la spécialité GPP

À tous ceux qui nous sont chers

Dekhli. A,

Mokrani. K

Babachikh. N

Remerciements

Tout d'abord, On rend grâce à Allah, le tout puissant qui nous a donné la santé et la volonté pour accomplir ce travail.

Nous tenons à exprimer à notre promoteur Monsieur BENKORTBI Othmane, Professeur à l'université de Médéa, notre profonde reconnaissance pour le grand souci scientifique dont il a fait preuve pour la réalisation de ce travail. Ses conseils, son soutien, et la confiance qu'il a eue à notre égard ont été très appréciables. C'est une chance inouïe d'avoir eu l'occasion de travailler sous sa direction.

Nous exprimons aussi à notre co-directrice Mme BOUKHELKHAL Asmaa, Maitre de conférences B à l'université de Médéa, notre parfaite considération pour la bienveillance et de la grande disponibilité dont elle a fait preuve.

Nous remercions Monsieur NEDJHIOUI Mohamed, Maitre de conférences A à l'université de Médéa, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury.

Nos vifs remerciements iront à Monsieur LAIDI Maamar, Maitre de conférences A à l'Université de Médéa pour avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, nous adressons nos chaleureux remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, ainsi qu'à ceux qui nous ont soutenu et encouragé d'une façon ou d'une autre.

ملخص
تمت دراسة قدرة سبيندوس كممتص حيوي لإزالة مبيد الحشرات أسيتاميبريد من المحاليل المائية باستخدام تقنية دفعية في درجة حرارة الغرفة. تم وصف المادة الماصة الحيوية باستخدام طرق مختلفة ، وهي التحليل الطيفي FTIR ، قياس PHZero ، CMC.
أظهرت اختبارات الامتزاز الثابت أن درجة الحموضة في محاليل المبيدات الحشرية ، ودرجة الحرارة والتركيز الأولي للسابندوس والملوثات تؤثر على عملية الامتزاز. وقد أظهرت الدراسات على الاحتفاظ بالأسيتاميبريد أنه يتأثر بشكل أساسي بالخصائص الفيزيائية الكيميائية للممتص الحيوي المستخدم. في الواقع ، تتوافق نتائج الامتزاز تمامًا مع نموذج الترتيب الثاني الزائف و Elovich ، مع معاملات الانحدار العالية جدًا. تؤثر الزيادة في درجة الحموضة ودرجة الحرارة سلبًا على عملية الامتزاز. تشير قيمة ΔG السالبة إلى أن عملية الإزالة تلقائية. تتبع بيانات متحاور للامتصاص معادلة Langmuir التي تم فيها حساب المعلمات. بالإضافة إلى ذلك ، تظهر النتائج أن امتصاص المبيد الحشري على سبيندوس هو عملية طاردة للحرارة. لذلك ، يمكن اختيار سبيندوس كمادة ذات قدرة امتصاص عالية..
المفاتيح : أسيتاميبريد. مبيد حشري؛ سبيندوس الامتزاز؛ متحاور

Résumé
La capacité du sapindus comme biosorbant pour éliminer l'insecticide acétamipride des solutions aqueuses a été étudiée en utilisant une technique discontinue à température ambiante. Le bioadsorbant a été caractérisé à l'aide de différentes méthodes, à savoir la spectroscopie FTIR, le PHZero, la mésure de la CMC. Les tests d'adsorption statique ont montré que le pH des solutions d'insecticide, la température et la concentration initiale du sapindus et du polluant affectent le processus d'adsorption. Des études sur la rétention d'acétamipride ont montré qu'elle est principalement influencée par les propriétés physicochimiques du bioadsorbant utilisé. En effet, les résultats d'adsorption concordent parfaitement avec les modèles de pseudo-second ordre et d'Elovich avec des coefficients de régression très élevés. L'augmentation du pH et de la température influence négativement l'opération d'adsorption. Une valeur ΔG négative indique que le processus d'élimination est spontané. Les données d'isotherme d'adsorption suivent l'équation de Langmuir dans laquelle les paramètres ont été calculés. En outre, les résultats montrent que la sorption d'insecticide sur le sapindus est un processus exothermique. Par conséquent, le sapindus peut être choisi comme matériau qui présente une capacité d'adsorption élevée.
Mots clés : Acétamipride; Insecticide; sapindus; Adsorption; Isothermes

Abstract
The ability of sapindus as a biosorbent to remove the insecticide acetamiprid from aqueous solutions has been studied using a batch technique at room temperature. The bioadsorbent has been characterized using different methods, namely FTIR spectroscopy, PHZero, CMC measurement. Static adsorption tests have shown that the pH of insecticide solutions, the temperature and the initial concentration of sapindus and the pollutant affect the adsorption process. Studies on the retention of acetamiprid have shown that it is mainly influenced by the physicochemical properties of the bioadsorbent used. In fact, the adsorption results agree perfectly with the pseudo-second order and Elovich model, with very high regression coefficients.The increase in pH and temperature negatively influences the adsorption process.

A negative ΔG value indicates that the elimination process is spontaneous. The adsorption isotherm data follow the Langmuir equation in which the parameters were calculated. In addition, the results show that the sorption of insecticide on the sapindus is an exothermic process. Therefore, sapindus can be chosen as the material which has a high adsorption capacity.
Keywords: Acetamiprid; Insecticide; sapindus ; Adsorption; Isotherms

Table des matières

Liste des figures
Liste des tableaux
Liste des abréviations
Introduction générale 1

Chapitre I : Généralités sur les Pesticides

I.1. Introduction 03
I.2. Les Pesticides 03
I.2.1. Définition 03
I.2.2. Classification des pesticides 04
I.2.2.1. Premier système de classification 04
I.2.2.2. Deuxième système de classification 05
I.3. Processus de contamination des pesticides 08
I.3.1.Impact sur l'air 09
I.3.2. Impact sur l'eau 09
I.3.3. Impact sur les animaux 10
I.3.4. Impact sur l'homme 10
I.4. Cinétique des pesticides dans l'eau 11
I.5. Cinétique des pesticides dans les sols 11
I.6. Toxicité des pesticides 12

Chapitre II : Phénomènes d'adsorption

II.1. Définition de l'adsorption 13
II.2. Principe Général 13
II.3. Cinétique d'adsorption 13
II.4. Approche des lois des cinétiques d'adsorption et de désorption 15
II.4.1 Théorie de Langmuir 15
II.4.2. Modélisation des cinétiques de sorption 16
II.4.2.a. Modèles basés sur l'énergie des liaisons 16
II.4.2.b. Modèle basé sur la composition des milieux. 16

TABLE DES MATIERES

II.4.2.c. Modèle basé sur la diffusion moléculaire 17
II.5. Aspects énergétiques de l'adsorption 18
II.6. Les charges électriques portées par les surfaces 19
II.6.1. Point de zéro charge PZC (point of zérocharge) 19
II.6.2. Point de charge protonique nullePZNPC 19
II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption 19
II.7.1. Model d'adsorption deLangmuir 19
II.7.2. Modèle deFreundlich 21
II.7.3. Isotherme deTemkin 22
II.7.4. L'isotherme de Dubinin–Radushkevich(D–R) 22
II.7.5. Isotherme deToth 23
II.7.6. Isotherme deLangmuir–Freundlich 23
II.7.7. Isothermed'Elovich 23
24
II.8. Critèresdedistinctionentrelaphysisorptionetlachimisorption 24
II.8.1. Nature desforces 24
II.8.2. La chaleurd'adsorption 24
II.8.3. La vitesse du processus d'adsorption et dedésorption
II.8.4. Laréversibilité 24
II.9. Critères du choix d'un adsorbant 25
25

Chapitre III : Les adsorbants

III.1.Introduction 26
III.2. Les adsorbants 26
III.2.1. Types d'adsorbants 27
III.2.2 Les propriétés physiques des adsorbants 27
III.3. Les matériaux adsorbants 28
III.3.1. Le charbon actif 28
III.3.2. Les biosurfactants 28

III.3.3. Classification des biosurfactants 29
III.3.3.1. Classification selon le poids moléculaire 29
III.3.3.2. Classification selon la structure chimique 30
III.3.3.3. Propriétés physico-chimique des biosurfactants 30
III.3.3.4. Caractéristiques physiques des biosurfactants 30
III.4. la plante du sapindus 31
III.4.1 Généralités sur le Sapindus 31
III.4.2. Historique 32
III.4.3. Composition 32
III.4.4. Différentes espèces du genre sapindus 32
III.4.5. Composition des fruits de Sapindus 33
III.5 Précautions d'emploi 34
III.6. Saponines 34
III.6.1. Définition 34
III.6.2. Histoire de la saponine 34
III.6.3. Noix de lavage 35
III.6.3.1. Dénomination 35
III.6.3.2. Esthétique 35
III.7. Distribution de saponines 35
III.8. Activité biologiques des saponines 36
III.9. Conseils écologiques 36

Chapitre IV: Procédure Expérimentales

IV.1. Objectif 37
IV.2. Produits chimiques 37
IV.2.1. Acétamipride 37
IV.2.2. Sapindus 37
IV.2.3. Solvants et réactifs 38
IV.3. Matériel 38

TABLE DES MATIERES

IV.4. Caractérisation du sapindus 39
IV.4.1. Détermination du pH isoélectrique (pHzpc) 39
IV.4.2. Caractérisation du biosurfactant par IR 39
IV.4.3. Mesure de la concentration micellaire critique 39
IV.5. Etude de l'élimination de l'acétamipride 40
IV.5.1. Protocole expérimental 40
IV.5.2. Méthode d'analyse par conductimétrie 40
IV.5.3. Elaboration de la courbe d'étalonnage par conductimétie 40
IV.6. Etude cinétique 41
IV.7. Etude des isothermes d'adsorption 41
IV.8. Étude paramétriques 42
IV.8.1. Détermination du temps de contact 42
IV.8.2. Influence de la température 43
IV.8.3. Influence du pH 43
IV.8.4. Influence de la concentration initiale de l'acétamipride 43
IV.8.5. Influence de la concentration du sapindus 43
IV.9. Modélisation des résultats expérimentaux 43
IV.9.1. Modélisation physique 43

Chapitre V: Résultats et Discussion

V.1. Introduction 45
V.2. Caractérisation du bioadsorbant 45
V.2.1. Détermination du pH isoélectrique (pHzpc) 45
V.2.2. Caractérisation dubioadsorbant par IR 46
V.2.3. Mesure de la tension superficielle 47
V.3. Etude de l'élimination de l'acétamipride 47
V.3.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage 47
V.3.2. Détermination du temps de contact 48
V.3.3. Effet de la masse du sapindus 49
V.3.4. Effet de la concentration initiale de l'acétamipride 50

V.3.5. Effet du pH 51

V.3.6. Effet de la température 51

V.4. Etude thermodynamique 52

V.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'acétamipride 53

V.6. Modélisation des isothermes d'adsorption 56

Conclusion Générale 60

Références Bibliographiques 62

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les Pesticides

Figure I.1 : Schéma synthétique des mécanismes influençant la dynamique des pesticides dans l'environnement 7

Chapitre II : Phénomènes d'adsorption

Figure II.1 : différents systèmes de rétention 15

Figure II.2 : différents types d'isothermes 21

Chapitre III : Les adsorbants

Figure III.1 : Représentation utilisée pour illustrer les deux parties (hydrophile et hydrophobe) 30

Figure III.2 : Représentation schématique d'une micelle de biosurfactant 32

Figure III.3 : plante du sapindus 33

Figure III.4 : Les types de saponine 34

Figure III.5 : Noix de sapindus 36

Chapitre IV : Procédure Expérimentale

Figure IV.1 : Organigramme d'établissement des isothermes d'adsorption 42

Chapitre III : Résultats et Discussion

Figure V.1 : Points isoélectriques du sapindus. 45

Figure V.2 : Spectre infrarouge du Sapindus 46

Figure V.3 : Variation de la tension superficielle du sapindus en fonction de sa concentration. 47

Figure V.4 : Courbe d'étalonnage 48

Figure V.5 : Evolution de la quantité adsorbée pour différentes granulométrie 49

Figure V.6 : Evolution de la quantité adsorbée pour différentes masse du sapindus 50

Figure V.7 : Evolution de la quantité adsorbée pour différentes concentrations de l'acétamipride 50

Figure V.8 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH 51

Figure V.9 : Variation de la quantité adsorbée en fonction de la température 52

Figure V.10 : Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de l'acétamipride 53

Figure V.11 : Application du modèle pseudo-ordre un sur la rétention de l'acétamipride 54

Figure V.12 : Application du modèle pseudo-ordre deux sur la rétention de l'acétamipride 54

Figure V.13 Application du modèle intraparticulaire sur la rétention de l'acétamipride 55

Figure V.14 : Application du modèle d'Elovich sur la rétention de l'acétamipride 55

Figure V.15 : Application de l'isotherme de Langmuir sur la rétention de l'acétamipride 57

Figure V.16 : Application de l'isotherme de Freundlich sur la rétention de l'acétamipride 57

Figure V.17 : Application de l'isotherme de Temkin sur la rétention de l'acétamipride 58

Figure V.18 : Application de l'isotherme de Dubinin-Radushkevish(D-R) sur la rétention de l'acétamipride 58

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les Pesticides

Tableau I.1 Exemples de la diversité chimique et fonctionnelle des pesticides 04

Tableau I.2 Quelques structures chimiques caractéristiques des familles de pesticides 06

Chapitre II : Phénomènes d'adsorption

Tableau II.1 Importance relative des termes enthalpique et entropique de l'énergie libre d'adsorption 18

Chapitre III : Les adsorbants

Tableau III.1 Classe des adsorbants 28

Tableau III.2 Quelques biosurfactants et micro-organismes 32

Chapitre IV : Procédure Expérimentale

Tableau IV.1 Propriétés physicochimiques de l'acétamipride 37

Tableau IV.2 Présentation du biosurfactant 38

Tableau IV.3 Produits chimiques utilisés 38

Tableau IV.4 Présentation des matériels utilisés 38

Chapitre V : Résultats et Discussion

Tableau V.1 Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en biosurfactant 47

Tableau V.2 Résultat de la régression linéaire de la courbe d'étalonnage 48

Tableau V.3 **T**emps de contact pour différentes granulométrie 49

Tableau V.4 Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de l'acétamipride par le sapindus 53

Tableau V.5 Récapitulatif de la modélisation des cinétiques d'élimination de l'acétamipride au moyen du sapindus. 56

Introduction générale

Introduction Générale

De nos jours, la pollution de l'eau a fait l'objet d'une plus grande attention. Avec le développement de l'industrie et de l'agriculture, la production et l'utilisation de pesticides ont été une source de pollution et nuisent grandement à l'environnement. Des concentrations importantes des pesticides sont détectées dans les eaux superficielles, marines et souterraines et surtout dans les effluents industriels et ceux issus des stations de traitement des eaux usées. [1].

La contamination de l'environnement par ces effluents suscite un intérêt croissant en raison de la toxicité directe de nombreuses molécules ou d'effets cumulatifs avec d'autres polluants. En plus, leur persistance à la biodégradation ainsi que leurs effets toxiques sur les organismes non ciblés présentent une menace sur la santé humaine et animale et conduit à la perturbation des écosystèmes [2,3].

Pour ces raisons, les effluents contenant des résidus des pesticides doivent être traités chimiquement ou physiquement afin de prévenir les effets nocifs des eaux contaminées.

Depuis toujours, le traitement des eaux usées se fait de manière biologique. Cependant, ces stations de traitement ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques telles que les pesticides. Récemment la recherche a été orientée vers l'application de nouveaux procédés pour l'élimination de ces polluants dans les eaux. En plus des procédés membranaires, la nanofiltration, la microfiltration et l'ultrafiltration, les procédés photochimiques, la coagulation/floculation/sédimentation et l'échange d'ions, l'adsorption a été signalée comme l'une des technologies les plus prometteuses appliquée pour le traitement des effluents. Cette méthode présente l'avantage d'être très efficace et simple à appliquer, son principal inconvénient réside dans le coût élevé de production et de régénération des matériaux adsorbants [4,5]. À cet égard, de nombreux chercheurs tentent d'étudier l'efficacité de certains produits pouvant être utilisés comme de nouveaux adsorbants [5].

Notre étude s'intéresse à l'usage d'un nouveau adsorbant naturel, appelé sapindus, biodégradable, disponible, faible toxicité vis-à-vis de l'environnement et de la santé humaine, compatible, sélective pour une classe de polluant. Il peut être utilisé comme une alternative au charbon actif.

Ce travail a pour objectif d'apporter une contribution à la purification des milieux aqueux contaminés par un pesticide au moyen du sapindus.

Notre choix s'est porté sur une classe des pesticides en l'occurrence l'acétamipride, produit à usage agricole. L'acétamipride avec le groupe -CN est un nouveau type d'insecticide à spectre efficace élevé avec une efficacité élevée et rapide, a une période d'efficacité persistante pendant vingt jours et une meilleure solubilité à température ambiante.

Les principaux paramètres influençant l'efficacité de la technique envisagée ont été étudiés, à savoir le temps de contact, la concentration de l'acétamipride, la concentration du sapindus, la température et le pH. Pour mieux comprendre le phénomène mis en jeu, on a procédé à l'étude de la cinétique, de la thermodynamique et des isothermes d'adsorption.

Afin d'atteindre l'objectif assigné, le présent travail se subdivise en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente des généralités sur les pesticides dans lequel, une présentation liée à la présence des pesticides dans l'environnement aqueux en mettant l'accent sur les risques potentiels associés à ces contaminants a été envisagée.
- Le deuxième chapitre de ce mémoire a été consacré à une description générale des notions de base concernant les phénomènes d'adsorption, leurs classifications, leurs propriétés et leurs utilisations.
- Le chapitre trois a trait à l'étude des adsorbants.
- Le matériel et les produits chimiques employés ainsi que les détails pratiques de la procédure expérimentale et la méthode d'analyse ont été présentés dans le chapitre quatre.
- Le cinquième chapitre a été consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus.

Le manuscrit est achevé par une conclusion générale qui retrace les différentes étapes réalisées, résume les résultats obtenus et souligne les perspectives envisagées.

Chapitre I :

Généralités sur les Pesticides

Généralités sur les Pesticides

I.1. Introduction

Vu l'accroissement de sa population, l'Algérie compte améliorer sa production agricole dans le but de résoudre les problèmes de nutrition. Pour ce faire, l'Algérie a utilisé les nouvelles technologies mais aussi, afin de protéger ses récoltes, elle a opté pour l'utilisation d'insecticides. Les insecticides sont une famille qui fait partie des pesticides. Ces derniers constituent les seuls composés chimiques toxiques produits par l'homme et utilisés de façon délibérée sur de grandes surfaces.

Le terme « pesticide » se veut générique en ce sens qu'il inclut les herbicides, les fongicides, les rodenticides et les insecticides. Les pesticides peuvent être associés à deux conséquences ; la toxicité dans l'environnement en raison de leur stabilité et mobilité, et les effets à lent terme sur les organismes vivants [6].

D'après l'institut National de Protection des Végétaux, plus de 480 pesticides sont enregistrés en Algérie, dans le domaine de l'agriculture [6].

I.2. Les Pesticides

I.2.1. Définition

Un pesticide est une substance utilisée pour lutter contre des organismes considérés comme nuisibles. C'est un terme générique qui rassemble les insecticides, les fongicides, les herbicides et les parasiticides. Ils s'attaquent respectivement aux insectes ravageurs, aux champignons, aux « adventices » et aux vers parasites.

Le terme pesticide comprend non seulement les « produits phytosanitaires » ou « phytopharmaceutiques » utilisés en agriculture, sylviculture et horticulture mais aussi les produits zoo sanitaires, les produits de traitements conservateurs des bois, et de nombreux pesticides à usage domestique : shampoing anti poux, boules antimites, poudres anti-fourmis, bombes insecticides contre les mouches, mites ou moustiques, colliers antipuces,

diffuseurs intérieurs, etc. Dans une acception plus large, comme celle de la règlementation européenne [7]

I.2.2. Classification des pesticides :

En général les substances actives sont classées en fonction de [8] :

-La nature de l'espèce à combattre (première classification).

-La nature chimique de la principale substance active (deuxième classification).

Ce qui nous donne en somme deux systèmes de classification :

I.2.2.1. Premier système de classification :

Il existe principalement trois grandes familles :

- **Les fongicides :**

Très fréquemment employés contre les maladies cryptogamiques, les fongicides assurent une excellente protection contre le développement des champignons parasites et permettent l'obtention de plantes saines. [8]

- **Les insecticides :**

Ce sont les pesticides les plus utilisés en Algérie. Ils sont destinés à détruire les insectes nuisibles [8].

- **Les herbicides :**

Ce sont les plus utilisés dans le monde en tonnage et en surface [9] ; ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes des cultures.

Tableau I.1 : Exemples de la diversité chimique et fonctionnelle des pesticides [9]

Type	Organismes cibles	Exemples de familles chimiques	Exemples de molécules	Modes d'action
Herbicides	Plantes concurrençant les cultures *"mauvaises herbes"*	Acides chlorophénoxy-alcanoïques	2,4 D (acide 2,4-dichlorophénoxyacétique)	Perturbation de la régulation de l'auxine
		Acides benzoïques	Dicamba	
		Carbamates	Carbétamide	Blocage des centres organisateurs des microtubules et désorganisation du fuseau achromatique
		Organophosphorés	Glyphosate	Inhibition de la biosynthèse des acides aminés aromatiques
		Sulfonylurées	Metsulfuron-méthyle	Inhibition de la biosynthèse des acides aminés ramifiés
		Triazines	Atrazine	Inhibition de la photosynthèse
		Urées substituées	Isoproturon, linuron	
Fongicides	Champignons parasites des cultures *"maladies"*	Carbamates	Propamocarbe	Inhibition de la formation des microtubules
		Triazoles	Tébuconazole	Inhibition de la biosynthèse des stérols
		Organophosphorés	Fosétyl-Al	Inhibition de la germination des spores et de la croissance mycélienne
		Dérivés soufrés, sulfate de cuivre	Bouillie bordelaise	Inhibition de la germination des spores
Insecticides	Insectes ravageurs *"ravageurs"*	Triazines	Triazoxide	Perturbation de la biosynthèse des mélanines
		Carbamates	Aldicarbe	Perturbation du système nerveux
		Pyréthrinoïdes	Cyperméthrine	
		Organophosphorés	Malathion	
		Organochlorés	Aldrine	
		Néonicotinoïdes	Thiaméthoxame	
		Amidinohydrazones	Hydraméthylnon	Perturbation du système respiratoire

I.2.2.2. Deuxième système de classification :

Cette classification est basée sur la nature chimique de la principale substance active. Nous dénombrons trois principaux groupes chimiques ; à ceux ci s'ajoutent les triazines, les urées, les amines. Quelques exemples sont regroupés dans le tableau 3.

- **Les organochlorés :**

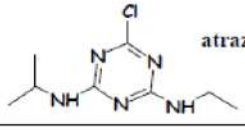
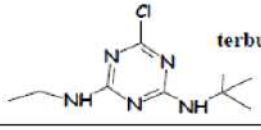
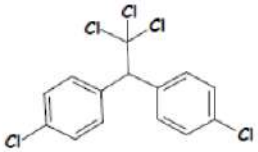
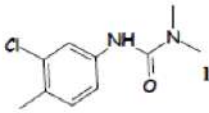
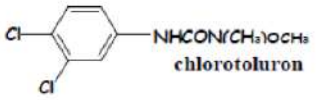
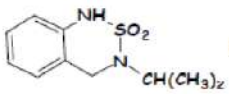
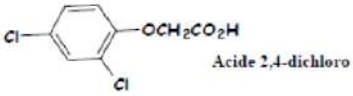
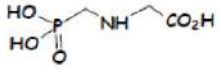
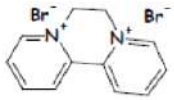
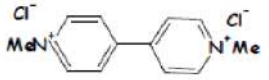
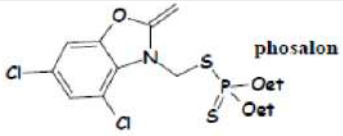
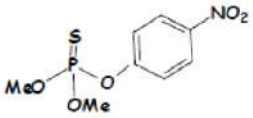
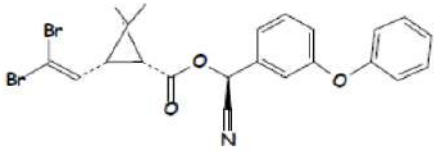
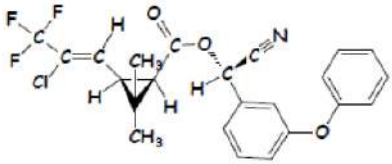
Ce sont des pesticides de synthèse contenant au moins un atome de chlore. Ce sont les plus anciens et les polluants organiques les plus persistants. Actuellement peu de substances actives sont autorisées. Les plus anciens comprennent le dichloro diphenyl trichloro éthane (DDT) et le dichloro diphenyl diechloro éthane (DDD).

Le dichloro diphenyl trichloro éthane est probablement le plus connu des organochlorés, tant par rapport à son efficacité en tant qu'insecticide dans le contrôle des vecteurs de la malaria ou de la fièvre jaune par exemple, qu'à cause de ses effets nocifs sur les espèces non cibles. Ce qui a contribué à son retrait du marché mondial [10].

- **Les organophosphorés :**

Les organophosphorés sont des pesticides utilisés en milieu agricole comme insecticides. Ce sont des esters de l'acide phosphorique dont les noms de substances actives sont le plus souvent identifiables par leur terminaison en "phos" ou en "thion". Les organophosphorés pénètrent dans la plante et ont soit une action de surface et ne sont pas véhiculés dans la plante, soit un effet systémique et diffusent dans la plante. Au niveau de l'insecte, la pénétration des organophosphorés peut se faire par contact, digestion ou inhalation. On retrouve trois grands groupes d'organophosphorés :

Tableau I.2 : Quelques structures chimiques caractéristiques des familles de pesticides [10].

Famille chimique	Exemple de pesticides
Triazines	 atrazine  terbutylazine
Organochlorés	 DDT
Urées substituées	 linuron  chlorotoluron
Acides et amines	 bentazone  Acide 2,4-dichloro
Amino-phosphanates	 glyphosate
Bipyridinium Ammoniums quaternaires	 diquat  paraquat
Organophosphorés	 phosalon  Mathyl parathion
Pyréthrenoide	 deltaméthrine  lambdacyhalothrine

-Les organophosphorés aliphatiques tels que le malathion, le diméthoate ou le dichlorvos, les dérivés phényls tels que le parathion, le méthylparathion ou le profenofos et qui sont généralement plus stables que leurs congénères aliphatiques.

-Les organophosphorés hétérocycles dont le chlorpyriphos, le méthidathion et le phosmet font partie.

- **Les carbamates :**

Les carbamates sont des insecticides dérivés de l'acide carbamique, qui agissent en inhibant l'activité enzymatique de l'acétylcholinestérase, inhibition qui peut être réversible dans certains cas. Le carbaryl est le carbamate le plus utilisé en raison de son spectre d'action très étendu pour les contrôles des insectes et en raison de sa faible toxicité chez les mammifères. Le carbofuran, l'aldicarbe, le carbosulfan ou encore le fénoxycarbe sont également des carbamates largement utilisés [7].

- **Les pyréthrinoïdes :**

Les pyréthrinoïdes, pesticides de synthèse apparus récemment, agissent sur le système nerveux central et périphérique des insectes en provoquant une excitation nerveuse répétée aux travers des pompes à sodium. On les considère donc comme des poisons axoniques.
Ce sont des insecticides particulièrement efficaces, dont l'utilisation est très répandue, tant dans le domaine agricole qu'en milieu domestique [6].

I.3. Processus de contamination des pesticides

Les effets des pesticides sur l'environnement comprennent essentiellement des effets sur les espèces non ciblées. Les eaux de ruissellement peuvent transporter les pesticides vers les milieux aquatiques, tandis que le vent peut les transporter vers d'autres parcelles affectant potentiellement d'autres espèces. D'autres problèmes sont liés à de mauvaises pratiques en matière de production, de transport et de stockage. Les volumes de pesticides appliqués par hectare ont diminué, dans certains cas jusqu'à 99 %. Cependant, la diffusion mondiale de l'utilisation des pesticides, y compris celle de pesticides plus anciens ou obsolètes qui ont été interdits dans certains pays, a globalement augmenté [10].

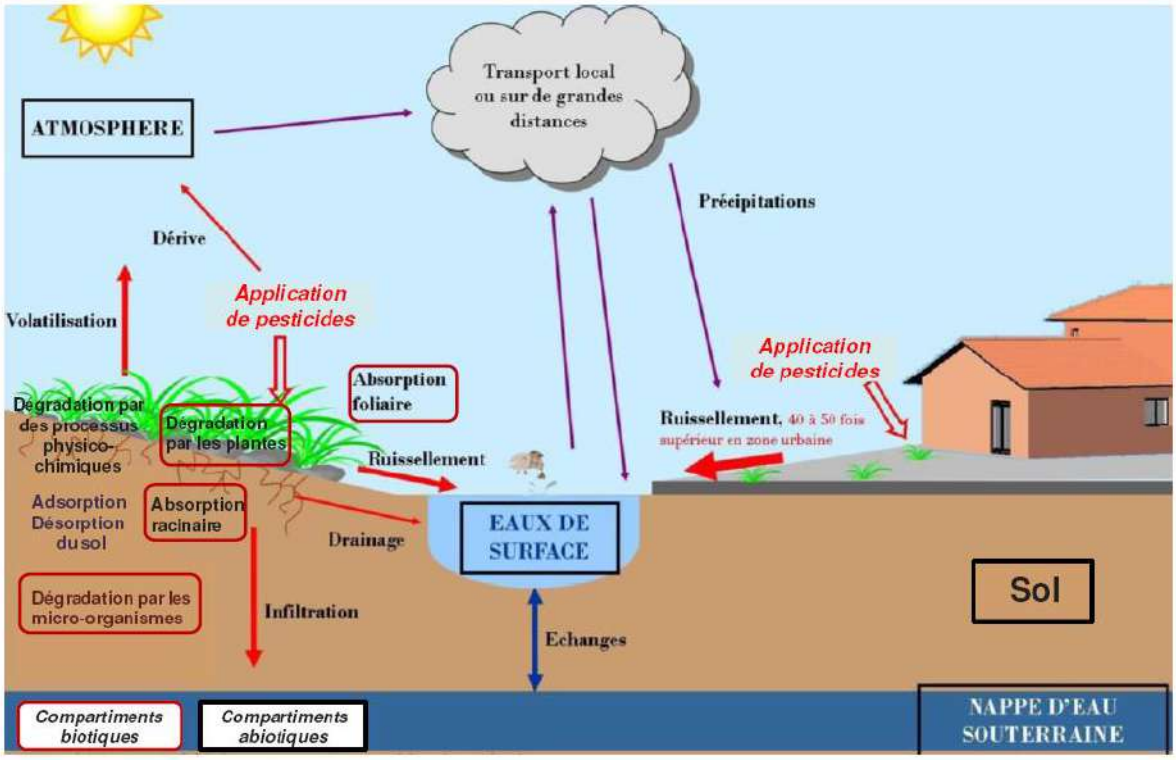


Figure I.1 : Schéma synthétique des mécanismes influençant la dynamique des pesticides dans l'environnement [11]

I.3.1.Impact sur l'air :

Les pesticides peuvent contribuer à la pollution de l'air. La dérive des pesticides se produit lorsque des pesticides en suspension dans l'air sous forme de particules sont transportés par le vent vers d'autres zones, pouvant potentiellement les contaminer.

Les conditions météorologiques au moment de l'application ainsi que la température et l'humidité relative influencent la propagation du pesticide dans l'air [12].

I.3.2. Impact sur l'eau :

Il existe quatre voies principales par les quelles les pesticides atteignent l'eau : cela peut être une dérive hors de la zone prévue pour la pulvérisation, la percolation ou la lixiviation à travers le sol, l'entraînement par les eaux de ruissellement ou un déversement accidentel ou consécutif à des négligences [13]. Les pesticides peuvent aussi être entraînés dans l'eau par l'érosion des sols. Les facteurs qui influencent la capacité d'un pesticide à contaminer l'eau comprennent sa solubilité dans l'eau, la distance séparant le site d'application des étendues d'eau, les conditions

météorologiques, le type de sol, la présence d'une culture en cours de croissance et la méthode d'application utilisée [10].

I.3.3. Impact sur les animaux :

De nombreux types d'animaux sont affectés par les pesticides, conduisant de nombreux pays à réglementer l'utilisation des pesticides par des plans d'action en faveur de la biodiversité. Les animaux, y compris les êtres humains, peuvent être empoisonnés par les résidus de pesticides qui restent dans les aliments, c'est le cas par exemple des animaux sauvages lorsqu'ils pénètrent dans des champs traités ou dans des zones proches juste après la pulvérisation.

Les pesticides peuvent éliminer des sources de nourriture essentielles pour certains animaux, les forçant à se déplacer, à modifier leur régime alimentaire ou à mourir de faim. Les résidus peuvent se concentrer tout au long de la chaîne alimentaire ; par exemple, les oiseaux peuvent être affectés quand ils consomment des insectes et des vers qui ont eux-mêmes ingéré des pesticides [14].

Les vers de terre digèrent la matière organique et augmentent la teneur en éléments nutritifs dans la couche supérieure du sol. Ils protègent la santé humaine en ingérant la litière en décomposition et servent de bio-indicateurs de l'activité du sol. Les pesticides ont eu des effets néfastes sur la croissance et la reproduction des vers de terre. Certains pesticides peuvent se bio-accumuler, ou atteindre des niveaux toxiques dans le corps des organismes qui les consomment au fil du temps, phénomène qui affecte souvent gravement les espèces situées en haut de la chaîne alimentaire [15].

I.3.4. Impact sur l'homme :

Les travailleurs agricoles et leurs familles subissent la plus forte exposition aux pesticides par contact direct. Les effets des pesticides sur la santé humaine dépendent de la toxicité du produit chimique et de la durée et de l'ampleur de l'exposition. Chaque être humain contient des traces de pesticides dans ses cellules graisseuses.

Les pesticides peuvent pénétrer dans l'organisme par inhalation d'aérosols, de poussières et de vapeurs qui contiennent des pesticides, par voie orale en consommant des aliments ou de l'eau, et par contact direct avec la peau. Les produits chimiques peuvent se bio accumuler dans l'organisme au fil du temps.

Les enfants sont plus sensibles aux pesticides, parce qu'ils sont encore en croissance et ont un système immunitaire plus faible que les adultes. Les enfants de moins de six mois sont les plus susceptibles d'être exposés par l'intermédiaire du lait maternel et par l'inhalation de petites particules. Les effets de l'exposition peuvent aller d'une légère irritation cutanée jusqu'à des maladies congénitales, des tumeurs, des modifications génétiques, des troubles nerveux et sanguins, des perturbations endocriniennes [16].

I.4. Cinétique des pesticides dans l'eau :

On en retrouve dans les brumes et pluies, dans les eaux superficielles, dans les eaux de nappe et en mer et pour certaines molécules et dans certaines régions dans l'eau du robinet. Selon leur tension de vapeur, les molécules pesticides ou leurs métabolites sont plus ou moins solubles dans la vapeur d'eau ou l'eau liquide.

Les pesticides comptent par les polluants préoccupants de l'eau notamment quand ils sont rémanents ou largement utilisés dans les régions ou pays très agricoles. En France la pollution par les eaux usées domestiques et industrielles a fortement régressée, mais en dépit des plans nitrates successifs et du plan Ecophyto, le suivi de 602 pesticides différents (594 en métropole et 231 dans les DOM) montre que la plupart des rivières sont concernées par une pollution chronique par des pesticides. En 2010-2011, des pesticides étaient retrouvés sur « 89 % des points de mesure en métropole » (pour 56 % des points des départements d'outre-mer, hors Guyane). « Plus de 20 pesticides différents sont décelés sur plus de 26 % des points de mesure » [17]

I.5. Cinétique des pesticides dans les sols

Lors d'un traitement, plus de 90 % des quantités utilisées de pesticides n'atteignent pas le ravageur visé. L'essentiel des produits phytosanitaires aboutissent dans les sols (directement ou via la pluie après évaporation dans l'air). Dans les sols, ils subissent des phénomènes de percolation et de dispersion. Les risques pour l'environnement sont d'autant plus grands que ces produits sont toxiques, utilisés sur des surfaces et à des doses/fréquences élevées et qu'ils sont persistants et mobiles dans les sols.

Le sol comporte des éléments minéraux et organiques mais aussi des organismes vivants. Ces derniers participent également aux transferts, d'immobilisation, modification biodégradation, métabolisation et dégradation. [18]

I.6. Toxicité des pesticides

La toxicité des pesticides dépend d'un certains 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 [19].

Bien que les pesticides soient critiques pour l'industrie agricole moderne, certains pesticides couramment utilisés ont été associé à un neuro-développement anormal chez les enfants et que les facteurs environnementaux peuvent contribuer fortement à ce risque [20].

Chapitre II :
Phénomènes d'adsorption

Phénomènes d'Adsorption

II.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse est la désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions. La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales:[21]

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution.

II.2. Principe Général

Une solution renfermant le soluté concerné par l'adsorption est mise en contact avec une masse connue d'un solide adsorbant. L'adsorption du soluté se traduit par des variations simultanées de sa concentration en solution et de celle à la surface du solide. Ces dernières sont déterminées expérimentalement. Explicitement, soit une solution de volume V (L) contenant un soluté i à la concentration C_{i0} (mol/L) mise en contact avec une masse Ms (kg) de solide adsorbant. A un instant donné, t, si la concentration de la solution est C_i (mol/L), alors la quantité de soluté passant de la phase liquide vers le solide, est donnée par la différence V (C_{i0} - C_i)(mol). Si cette disparition est due à l'adsorption, la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t est alors:

$$Q_i = V(C_{i0}- C_i)/M \qquad (II.1)$$

II.3. Cinétique d'adsorption

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend de la nature du système étudié. Une représentation simple peut se faire par trois systèmes modèles [22].

a- Système 1

Il correspond à une suspension d'un matériau solide adsorbant non poreux dans une solution contenant un soluté. Si la solution est agitée mécaniquement, on peut admettre que les molécules de soluté se trouvent très rapidement au voisinage de la surface à proximité des sites d'adsorption. La vitesse de la réaction d'adsorption est déterminée par celle avec laquelle les molécules atteignent la surface par diffusion moléculaire à travers le film liquide qui entoure les particules. Dans ce cas, elle est probablement très grande, du moins pour une adsorption de type physique. Pour une adsorption de type chimique, l'existence d'une énergie d'activation peut être à l'origine de vitesse de réactions plus petites. Dans ce système l'adsorption est très rapide et peut être considèrèe comme instantanée. Cette situation est rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite, d'oxydes métalliques bien cristallisés et de tout matériau non poreux qui ne possède que des surfaces externes [22].

b- Système 2

Il Représente aussi une suspension mais avec des particules poreuses. Même avec une agitation mécanique, les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. Les surfaces situées à la périphérie des particules le sont directement comme le cas du système 1, contrairement aux surfaces des parois des pores qui ne sont accessibles que par la diffusion des molécules. Dans ce cas, Il peut être constaté que la vitesse avec laquelle la concentration de la solution environnant les particules varie, dépend des vitesses de deux phénomènes: l'adsorption proprement dite et la diffusion dans les pores intra particulaires. Cette situation assez fréquente est rencontrée avec les particules de minéraux argileux constituées de quasi cristaux et possédant des espaces inter foliaires accessibles, à tous les agrégats du sol, petits ou grands, mais aussi avec les particules organiques et en particulier les agrégats moléculaires de substances humiques [22].

c- Système 3

Ce modèle est un exemple des milieux poreux structurés où la situation est très complexe car il existe schématiquement deux phases liquides, l'une immobile dans les micropores et l'autre mobile dans les mésopores et macrospores. La solution qui est au contact de la phase liquide immobile a une concentration qui est déterminée par le processus de convection -dispersion dans la phase mobile. Par conséquent, la vitesse d'adsorption sur les parois des micropores est déterminée, non seulement par la vitesse du phénomène d'adsorption mais aussi par la diffusion dans les micropores et par la convection -dispersion dans les méso et macrospores. Il est donc difficile de déduire des informations sur les vitesses d'adsorption à partir des vitesses de variation de la concentration de la phase liquide mobile qui, seule, est accessible à la mesure [22].

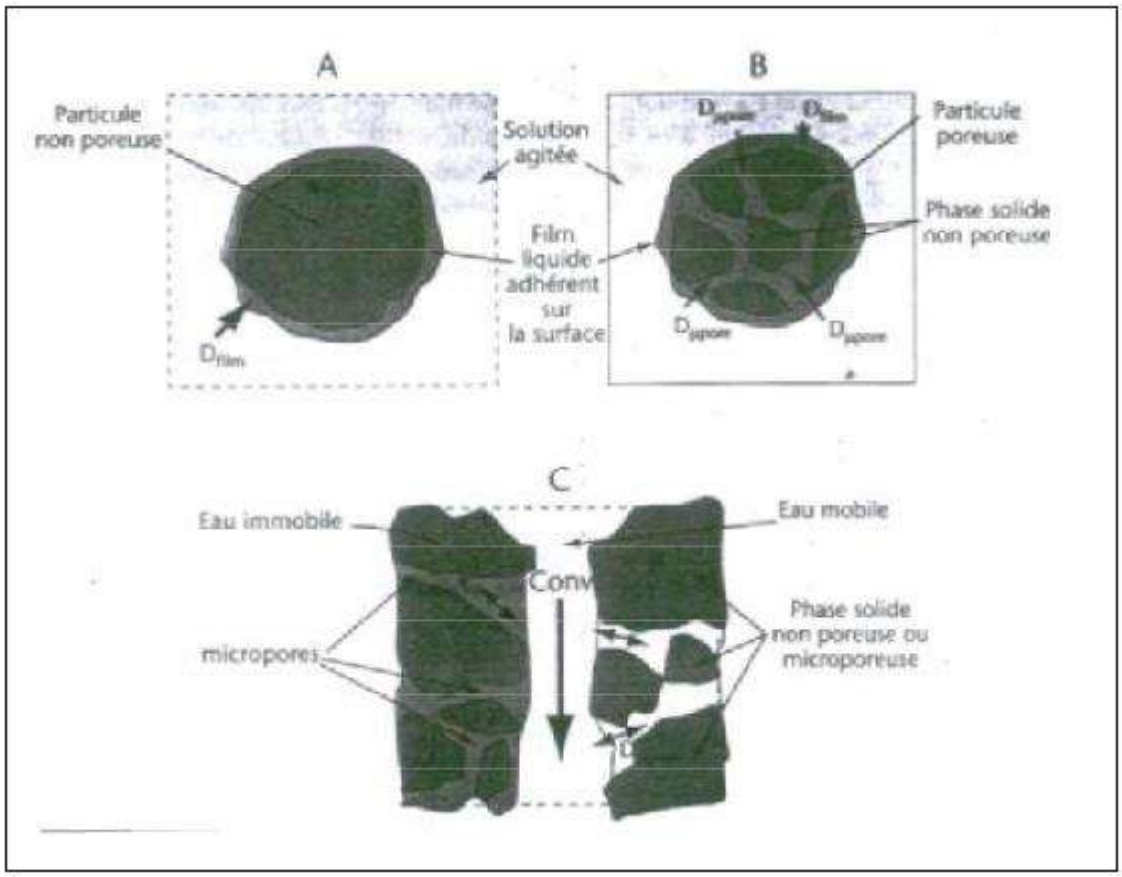


Figure II.1: différents systèmes de rétention [23]

A: particule non poreuse, **B:** particules poreuses, **C:** milieux poreux structuré

II.4. Approche des lois des cinétiques d'adsorption et de désorption

II.4.1 Théorie de Langmuir

L'aspect fondamental de cette théorie est de considérer que la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption à l'équilibre pour lequel la quantité de soluté adsorbé est constante. Hors de l'équilibre, en revanche, l'une ou l'autre des vitesses est plus grande et la quantité de soluté adsorbée varie en fonction du temps avec une vitesse qui est donnée par la différence entre la vitesse d'adsorption et celle de désorption [24] :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_i (1-\theta) - k_{des}\theta \qquad \text{(II.2)}$$

Où:

- θ est la fraction de sites d'adsorption occupée.
- Ci est la concentration du soluté dans la phase liquide au contact de la surface solide.
- k_a et k_{des} sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption, qui dépendent de la température et des caractéristiques énergétiques de l'adsorption et de la désorption.

Dans cette équation, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration dans la phase liquide et à la fraction de sites inoccupés (1 - θ); la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés (θ).

II.4.2. Modélisation des cinétiques de sorption

La modélisation des cinétiques de sorption est basée sur la représentation que l'on se fait du déterminisme de la sorption selon les trois situations suivantes:

❖ La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules de solutés et les surfaces. La diffusion moléculaire n'intervient pas ce qui correspond à des suspensions de particules adsorbantes non poreuses. Il s'agit des modèles basés sur l'énergie des liaisons.

❖ La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination 'driving force models"; ce sont des modèles basés sur la composition des milieux.

❖ La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire, il s'agit des modèles de diffusion [24].

II.4.2.a. Modèles basés sur l'énergie des liaisons

§ **Modèle à un type de site d'adsorption**: Il s'agit du formalisme de Langmuir. Ce modèle a permis de décrire par exemple, les cinétiques d'adsorption d'un pesticide sur une illite et un gel de silice, et celles de l'adsorption d'anions orthophosphates sur la calcite.

§ **Modèles à plusieurs sites d'adsorption**: Ils sont destinés à tenir compte de l'hétérogénéité de surfaces à l'égard des sites d'adsorption. Le plus simple d'entre eux est basé sur deux populations de sites d'adsorption, l'une caractérisée par une adsorption instantanée et réversible, et l'autre par une adsorption plus lente [25].

II.4.2.b. Modèle basé sur la composition des milieux.

§ **Modèle réversible du premier ordre :** il a été supposé que dans ce modèle que la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbé à l'équilibre, q_{eq} , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{eq} - q_t) \qquad \text{(II.3)}$$

k_1 est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse d'une fréquence (T^{-1}).

Dans cette relation, qeq peut être exprimée soit par une isotherme linéaire soit une isotherme de Freundlich. L'intégration de l'équation (II.3) donne:

$$Log\left(q_e - q_t\right) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{(II.4)}$$

§ **Modèle de la cinétique du deuxième ordre:** Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption [14], un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et d'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [26] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \left(q_{eq} - q_t\right)^2 \quad \text{(II.5)}$$

L'intégration de l'équation (1.7) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}^2} t \quad \text{(II.6)}$$

II.4.2.c. Modèle basé sur la diffusion moléculaire

Ces modèles sont les plus développés mais il nous semble plus approprié de les décrire lors de la modélisation des phénomènes de transport.

§ **Modèle de la diffusion intra particule**: Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad \text{(II.7)}$$

Où:

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g $min^{1/2}$).

La constante kint est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

Le coefficient de diffusion D est déduit de la formule suivante [26]:

$$t_{1/2} = \frac{0.03\, r_0^2}{D} \quad \text{(II.8)}$$

Où:

$t_{1/2}$: temps de demi-réaction (s)

r_0 : diamètre des grains de l'adsorbant (cm)

D : coefficient de diffusion intraparticule ($cm^2\ s^{-1}$).

§ **Modèle d'Elovich**

Ce modèle est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha \quad \beta) + \frac{1}{\beta}\ln t \qquad \text{(II.9)}$$

Où:

α: le taux d'adsorption initiale en(mg/g min) $t_0 = 1/(\alpha + \beta)$

β: constante lié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

II.5. Aspects énergétiques de l'adsorption

Les propriétés thermodynamiques d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par [27]:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} \quad - T\Delta S_{ads} \qquad \text{(II.10)}$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat -adsorbant envisagé. Les grands types de situations possibles sont indiqués dans le tableau suivant:

Tableau II.1: Importance relative des termes enthalpique et entropique de l'énergie libre d'adsorption [28]

	Espèce chimique adsorbée		
	Ions	Molécules nom ionisées	
		Molécules polaires	Molécules non polaires
Terme enthalpique	+++++	+++,++	+
Terme entropique	+	++,+++	+++++
Caractère hydrophile	+++++	+++,++	0
Caractère hydrophobe	0	++,+++	+++++

D'après le tableau II.1, le terme enthalpique est le plus grand pour les ions parce que l'adsorption sur les surfaces est due à des interactions électrostatiques. En revanche, les interactions entre les molécules non polaires et les surfaces ne font intervenir que les forces de dispersion de London-Van des Waals. Le terme entropique est plus petit pour les ions que pour les molécules non polaires, relativement au terme enthalpique. Les molécules non ionisées mais polaires sont intermédiaires entre les ions et les molécules non polaires. Pour les caractères hydrophile et hydrophobe, le premier est déterminé par les caractéristiques électriques des molécules qui déterminent aussi les énergies d'interaction comme elles déterminent les énergies d'hydratation qui sont grandes. Le caractère hydrophobe est associé à l'absence de charges et de moments électriques, donnant lieu à des enthalpies d'adsorption très petites.

II.6. Les charges électriques portées par les surfaces

La description de l'adsorption des ions nécessite la connaissance de la nature et du nombre de charges électriques portées par les surfaces adsorbantes, et leurs variations en fonction de la composition ionique du milieu, le pH en particulier, caractérisée par les points de charge nulle.
Elle nécessite également une représentation de la distribution des charges électriques à l'interface liquide/solide [29].

II.6.1. Point de zéro charge PZC (point of zéro charge)

C'est le pH de la solution en équilibre avec le matériau, et qui correspond à une densité de charge électrique totale nulle. Il est déterminé par les mesures électrocinétiques (il est alors appelé le point isoélectrique) ou par l'étude de phénomènes de floculation/dispersion qui dépend de la charge nette totale des particules solides en suspension.

II.6.2. Point de charge protonique nulle PZNPC

C'est le pH auquel la densité de charge est nulle. Il est obtenu par des mesures de titration à la condition que les seules charges électriques variables proviennent de la fixation de protons ou de libération de groupes OH^- [30].

II.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

II.7.1. Model d'adsorption de Langmuir

Le model d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits, pour le cas des gaz.

Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir, du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées. On considère donc, le cas d'une chimisorption idéale, ensuite on introduira les effets de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées, ce qui nous amènera à déduire d'autres types de modèle d'adsorption. L'isotherme de Langmuir peut être déduite selon plusieurs approches différentes, où la plus simple est l'approche cinétique décrite précédemment. L'isotherme est donnée par:

$$\theta = \frac{K_L \ C_e}{1 + K_L C_e} \qquad \text{(II.11)}$$

K_L: le coefficient de Langmuir, est égal au rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption. Ce modèle peut présenter cinq types d'isothermes reliées aux divers modes de fixation du soluté sur le solide [26] :

§ **Type S:** Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

§ **Type L :** Indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.

§ **Type H:** Ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

§ **Type C:** la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage ; Il concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

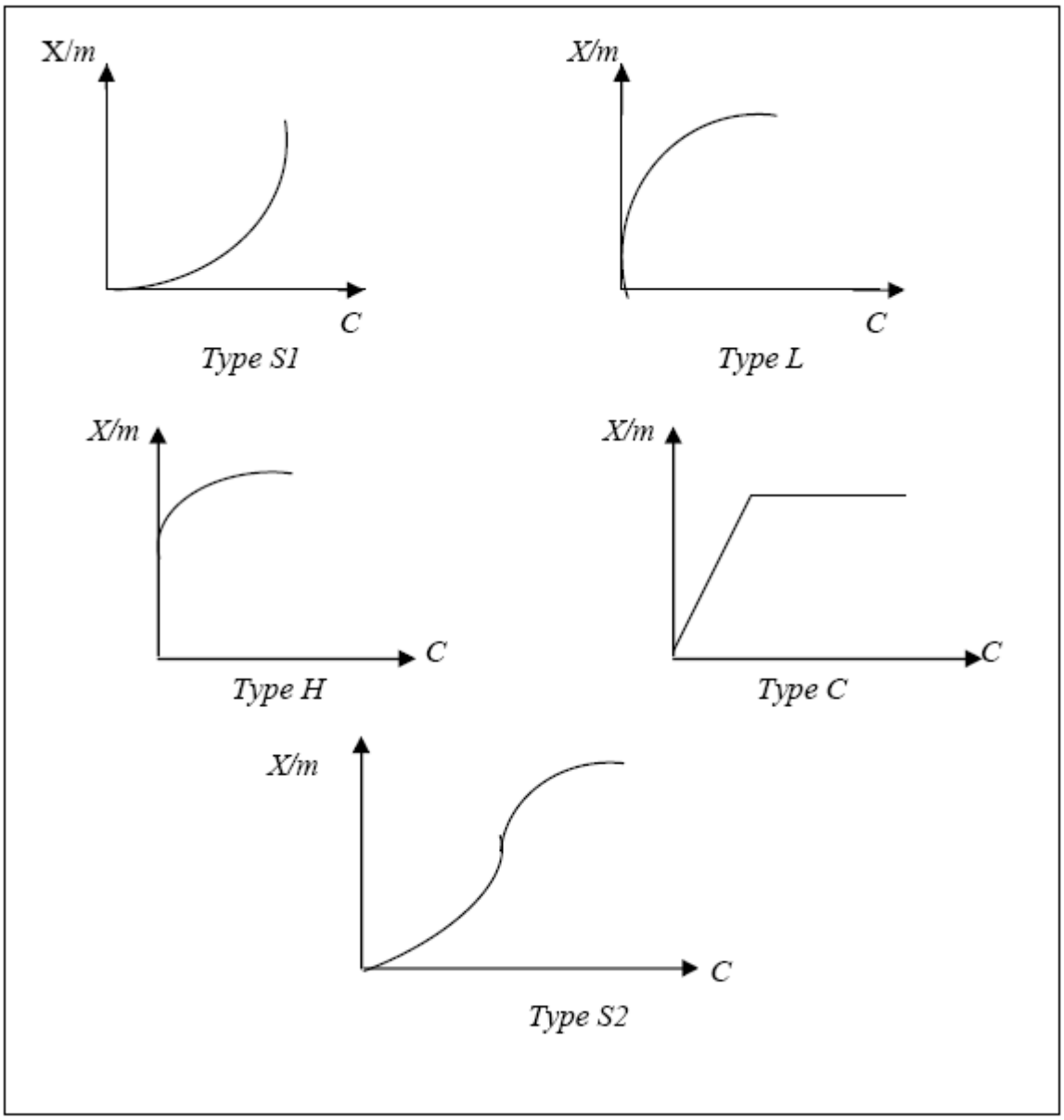


Figure II.2 : différents types d'isothermes [26]

II.7.2. Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes :

$$q_{eq} = K_F \quad C_{eq}^{nF} \qquad \text{(II.12)}$$

avec $n_F < 1$

où q_{eq} est la quantité adsorbée et C_{eq} la concentration à l'équilibre; K_F et n_F sont deux coefficients dont la signification n'est pas immédiatement accessible. K_F dépend du nombre total de sites d'adsorption et n_F est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption. L'application de cette formulation se fait en prenant le logarithme:

$$\log q_{eq} = \log K_F + n_F \log C_{eq} \quad \text{(II.13)}$$

La représentation graphique de log qeq en fonction de log Ceq doit être une droite si le formalisme s'applique.

II.7.3. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [27] :

$$q_e = (RT/ b_T).\ \ln (A_T C_e) \quad \text{(II.14)}$$

Où

b_T et A_T sont des constantes d'isotherme de Temkin,

R: constante de gaz parfait (8.314 k J/ mol),

C_e: la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/l)

T : l a température absolue (K)

II.7.4. L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)

Cette isotherme suppose une surface hétérogène et est exprimée comme suit [28]:

$$q_e = X_m' \exp\ (-K'\varepsilon^2) \quad \text{(II.15)}$$

Où

ε : le potentiel de Polanyi $\varepsilon = \ln (1 + 1/Ce)$

q_e: la quantité d'ions métallique adsorbés par poids spécifique (mg/g),

X' :la capacité d'adsorption (mg/ g)

C_e: la concentration en équilibre des ions métalliques en solution (mg/L)

K': une constante liée à l'énergie d'adsorption ($mol^2\ kJ^{-2}$)

R: la constante universelle de gaz ($kJ\ K^{-1}\ mol^{-1}$)

T: température (K)

L'isotherme de D–R peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \ln X_m - K' \varepsilon^2 \quad \text{(II.16)}$$

K' est calculé à partir de la pente du tracé de ln *qe* en fonction de ε^2, et l'énergie moyenne d'adsorption E(kJ mol^{-1}) peut être obtenue à partir des valeurs de K' en employant l'équation suivante :

$$E = (-2K')^{-1/2} \quad \text{(II.17)}$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D–R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés.

- E< 8 kJmol^{-1}: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- E est entre 8 et 16 kJ mol^{-1}, l'échange ionique est le facteur dominant.
- E> 16 kJmol^{-1}: la sorption est dominée par diffusion intra particule [30].

II.7.5. Isotherme de Toth

Toth a modifié l'isotherme de Langmuir pour minimiser l'erreur entre les donnés expérimentales de l'équilibre d'adsorption et les valeurs prédites. L'application de cette équation est plus convenable pour l'adsorption en multicouches, similairement à l'isotherme de BET qui est un type spécifique de l'isotherme de Langmuir [31]. L'équation peut être écrite comme :

$$q_e = C_e Q_{mT} / \{1/K_T + C_e^{mT}\}^{1/mT} \quad \text{(II.18)}$$

Ou

K_T: la constante d'équilibre de Toth

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

Q_{mT}: la capacité maximum de Toth (mg/g)

m_T: l'exposant du modèle de Toth

II.7.6. Isotherme de Langmuir–Freundlich

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes. L'équation peut être écrite comme [32] :

$$qe = Q^o (KC_e)^n / \{1 + (KC_e)\} \quad \text{(II.19)}$$

Où

qe , K, Ce, Qo, et 1/n correspondent à ceux dans l'isotherme Langmuir et de Freundlich.

II.7.7. Isotherme d'Elovich

L'équation est basée sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches. Il est décrit par la relation [33]:

$$q_e/q_m = K_E C_e \exp(q_e / q_m) \quad \text{(II.20)}$$

K_E : la constante d'équilibre d'Elovich (L mg^{-1})

q_m : la capacité maximum d'Elovich (mg/g).

Si l'adsorption est décrite par l'équation d'Elovich, la constante d'équilibre et la capacité maximum d'Elovich peuvent être calculées à partir du tracé de $\ln(q_e/C_e)$ en fonction du q_e.

II.8. Critères de distinction entre l'adsorption physique et la chimisorption

Expérimentalement, il est souvent possible de distinguer entre les deux types d'adsorption; mais, dans certains cas, il est nécessaire d'examiner plusieurs critères simultanément pour pouvoir conclure.

II.8.1. Nature des forces

§ La physisorption est causée par des forces d'interaction moléculaire, qui ont pour origine les attractions se manifestant entre les dipôles instantanés et induits, lors du rapprochement des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide. Pour cette raison l'adsorption physique est appelée adsorption de Van der Waals.

§ La chimisorption implique un réarrangement d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide qui interagissent avec pour conséquence la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électrons.

II.8.2. La chaleur d'adsorption

La chaleur dégagée lors de l'adsorption est probablement le plus important de ces critères.

§ En physisorption la chaleur libérée par mole de gaz adsorbée est généralement comprise entre 2 et 6 kcal, mais des valeurs allant jusqu'à 10 kcal peuvent être trouvées.

§ En chimisorption elle est rarement inférieure à 20 kcal/mole. Elle est de quelques dizaines de kcal/mole. Cependant des valeurs inférieures comparables aux chaleurs d'adsorption physique peuvent être rencontrées. Ceci étant dû au concept d'adsorption endothermique [32].

II.8.3. La vitesse du processus d'adsorption et de désorption

§ L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation.

§ La chimisorption par contre, comme beaucoup de processus chimiques, requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus.

II.8.4. La réversibilité

§ L'adsorption physique est complètement réversible avec les cycles d'adsorption et de désorption se produisant alternativement sans changement de la nature de l'adsorbat [34].

§ La chimisorption peut être réversible ou pas, un changement chimique de l'adsorbat durant la désorption est une preuve de la non réversibilité du phénomène de chimisorption. L'exemple l'adsorption chimique de l'oxygène sur du charbon peut être cité et où la désorption se produit en libérant par chauffage à température élevée, l'oxygène sous forme de CO ou CO_2.

II.9. Critères du choix d'un adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre entités.

- ✓ la surface spécifique,
- ✓ la distribution de tailles des grains,
- ✓ le facteur de forme ou de rugosité,
- ✓ la distribution des tailles de pores.

Ces quatre grandeurs ne sont pas indépendantes à priori. La surface spécifique par exemple est déductible des trois autres grandeurs. En pratique, la détermination de ces grandeurs, est relative et dépendant de la méthode de mesure et par conséquent les relations sont assez approximatives.

Chacune de ces grandeurs donnent une information de nature différente du point de vue pratique. La surface spécifique est une mesure de capacité de sorption de l'adsorbant. La distribution de tailles de particules détermine les facteurs technologiques tels que la perte de charge lors de l'écoulement. Le facteur de forme est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide, en particulier sa résistance à l'attention. La distribution des tailles de pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption [33].

Chapitre III :
Les adsorbants

Les adsorbants

III.1.Introduction

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possèdent des surfaces spécifiques variables. Ainsi certaines argiles comme les bentonites ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 $m^2.g^{-1}$. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel [33].

Les adsorbants industriels développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 $m^2.g^{-1}$) caractéristiques d'une très forte microporosité [34]. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH [35]. Dans ce cas, la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Nous allons dans ce qui suit passer en revue les plus grandes familles de matériaux adsorbants conventionnels et non conventionnels.

III.2. Les adsorbants

Un adsorbant est un matériau qui a été optimisé pour un certain type d'adsorption. Il n'existe donc pas une unique liste de caractéristiques permettant de définir un adsorbant, mais plutôt un très grand nombre de types de matériaux pouvant avoir des propriétés très différentes. Les propriétés que l'on peut définir sont [34] :

- ✓ la capacité d'adsorption qui peut être liée à la surface spécifique ou au volume poreux
- ✓ l'énergie d'interaction qui conditionne le caractère plus ou moins réversible de l'adsorption, une énergie trop importante peut défavoriser une régénération de l'adsorbant par désorption,
- ✓ la cinétique d'adsorption peut être un paramètre essentiel dans certains procédés tels que la séparation de gaz par inversion de pression,
- ✓ la tenue à la pression, à la température, la résistance à l'attrition peuvent être des facteurs essentiels pour la durée de vie de l'adsorbant,
- ✓ la morphologie de l'adsorbant est un point essentiel si on utilise un lit d'adsorbant solide traversé par un fluide,
- ✓ le coût financier et environnemental, la disponibilité locale de l'adsorbant doivent

✓ être pris en compte,

Tableau III.1 : Classes des adsorbants [35]

Classe	Exemples	Propriétés
Adsorbants carbonés	Charbon actif et graphite	Hydrophobes et apolaires
Adsorbants oxygénés	Alumine activée, gel de silice et zéolithes	Hydrophiles et polaires
Adsorbants polymères	Souvent des polymères styréniques réticulés	Fonctions polaires et apolaires dans une matrice polymère

III.2.1. Types d'adsorbants

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 $m^2 g^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $m^2 g^{-1}$. [36]

Certains adsorbants, tels que le charbon, l'alumine, les gels de silice n'acquièrent leur efficacité maximum qu'après avoir été soumis à un traitement d'activation, afin de créer une surface interne développée et une porosité appropriée et de débarrasser la surface interne des impuretés qu'elle retient libérant ainsi les centres actifs. En pratique, cependant le charbon actif reste le meilleur adsorbant. [37]

Le choix des adsorbants repose sur un certains nombre de paramètres. Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes :

- Haute capacité d'adsorption,
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration,
- Sélectivité élevée,
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau,
- Coût peu élevé.

III.2.2 Les propriétés physiques des adsorbants

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- porosité interne,
- masse volumique de la particule,
- masse volumique vraie,
- surface spécifique des pores,
- rayon moyen des pores,

- capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

III.3. Les matériaux adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées. Grâce à leur structure cristalline, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

III.3.1. Le charbon actif

Le charbon actif est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées. Il peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques µm de dimension, soit sous forme de grain. Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m^2/g) et une porosité également très élevée [38].

Ce matériau adsorbant a été utilisé récemment pour la dénitrification des eaux par adsorption sur le matériau sous forme de grain et sous forme de poudre et pour l'adsorption du butyparaben [39].

III.3.2. Les biosurfactants

Les bio surfactants constituent un groupe hétérogène de molécules tensioactives synthétisées par certains micro-organismes. Leurs propriétés ont été largement étudiées. L'intérêt pour les bio surfactants a débuté à la fin des années 60 quand on a voulu utiliser des hydrocarbures comme substrat économique pour produire des protéines d'origine unicellulaire. On a remarqué que la productivité maximale était obtenue quand la surface interfaciale entre l'eau et l'huile était maximale. On a ainsi découvert que la plupart des micro-organismes utilisant les alcanes produisaient des substances émulsifiantes [40].

Les biosurfactants sont des molécules tensioactives produites par certains microorganismes. Leur nature tout comme leur pouvoir tensioactif est fortement dépendants du type de micro-organisme utilisé (bactérie, levure, champignon), de la souche testée ainsi que du substrat nutritif disponible pour leur développement cellulaire. Parmi les différents biosurfactants recensés, on trouve aujourd'hui des glycolipides, des lipopeptides, des phospholipides, des lipides neutres, des acides gras ou des lypopolysaccharides. Tous comme leur analogue de synthèse chimique, ils peuvent avoir des propriétés émulsifiantes, moussantes, mouillantes ou encore

dispersantes. Certaines de ces propriétés peuvent, de plus, être conservées dans des conditions extrêmes telles que pH acides, température élevée, etc.

Compte tenu de leurs potentialités et de leur innocuité, ils sont toujours utilisés dans différents domaines d'application tels que l'environnement, l'industrie pétrolière, l'agronomie ou encore la cosmétologie et devraient rapidement trouver leur place dans de nouveaux secteurs d'applications tels que les industries agro-alimentaires, pharmaceutiques ou encore le domaine médicale [41].

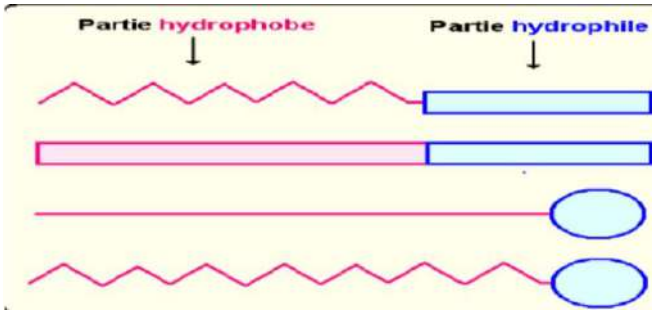


Figure III.1 : Représentation utilisée pour illustrer les deux parties (hydrophile et hydrophobe) des molécules amphiphiles des agents de surfaces [42].

Le surfactant microbien ou biosurfactant est un agent de surface ou tensioactif ayant un pôle hydrophile et un pôle hydrophobe, susceptible d'être produit par une grande variété de micro-organismes. Cette synthèse est le résultat d'une bioconversion effectuée par une souche microbienne à partir d'un substrat hydrocarbonaté ou carbohydraté**.**

L'intérêt de l'utilisation des biosurfactants vient de leurs propriétés interfaciales qui sont une conséquence de leur structure moléculaire (pole hydrophile et lipophile) (Figure III.1) et qui leur confère un pouvoir émulsifiant.

III.3.3. Classification des biosurfactants

Les biosurfactants sont classés selon leur poids moléculaire et leur structure chimique. [43]

III.3.3.1. Classification selon le poids moléculaire

On distingue deux types de biosurfactants :

- Les biosurfactants à poids moléculaire élevé :
  - Les lipoprotéines.
  - Les acides gras complexes.
- Les biosurfactants à poids moléculaire bas :
  - Les glycolipides.

- Les lipides neutres.
- Les lipoprotéines.

III.3.3.2. Classification selon la structure chimique

D'après la structure chimique, on distingue les biosurfactants suivants : les glycolipides, les lipopolysaccharides, les lipoamino-acide, les lipopeptides, les complexes protéinepolysaccharidiques, les phospholipides, les acides gras et les lipides neutres. Ces différentes structures sont arrangées en quatre classes principales de biosurfactants [44]:

1. Les glycolipides,
2. Les lipopeptides,
3. Les polymères : les lipoprotéines et les lipopolysaccharides,
4. Les phospholipides, les monoglycérides, les diglycérides et les acides gras.

III.3.3.3. Propriétés physico-chimique des biosurfactants

Les biosurfactants sont des molécules amphiphiles ayant deux parties fonctionnelles :

- une partie lipophile, non polarisée (soluble dans les solutions apolaires).
- une partie hydrophile, polarisée (soluble dans les solutions aqueuses).

Cette structure confère aux molécules de biosurfactants un certain nombre de propriétés physico-chimiques particulières [42].

III.3.3.4. Caractéristiques physiques des biosurfactants

A. Diminution des tensions de surface

Les biosurfactants diminuent considérablement la tension superficielle de l'eau même dans les solutions très diluées. Ceci apparait dans l'exemple suivant : la tension superficielle de l'eau pure est de 72,80 mN/m [45].

B. Concentration micellaire critique (CMC)

La concentration critique micellaire (CMC) est par définition la concentration d'un agent de surface (biosurfactant) au-dessus de laquelle, une partie des molécules dispersées au sein de la solution aqueuse se rassemblent sous forme de micelle [46] (Pore, 1992). Les micelles se forment lorsque les portions hydrophobes incapables de former des liaisons hydrogène en phase aqueuse créent une forte augmentation de l'énergie libre du système. Une façon d'abaisser cette énergie est d'isoler la partie hydrophobe de l'eau par adsorption sur des matrices organiques ou de former des micelles.

En effet, dans les micelles les parties hydrophobes se regroupent vers le centre et les portions hydrophiles restent en contact avec l'eau (Figure III.2).

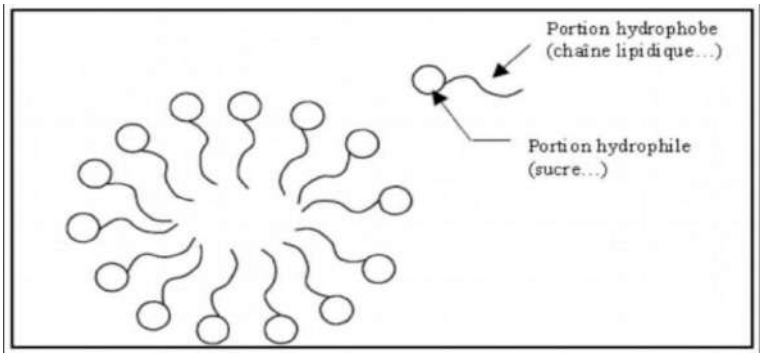


Figure III.2 : Représentation schématique d'une micelle de biosurfactant [47]

Le tableau III.2 montre quelques biosurfactants et les micro-organismes qui les produisent.

Tableau III.2 : Quelques biosurfactants et micro-organismes [47]

Biosurfactants	Micro-organismes
Sophorolipides	*Torulopsis bombicola*
Trehalose mycolates	*Rhodococcus erythropolis*
Rhamnolipides	*Pseudomonas aeruginosa*
Rubiwettines	*Serratia rubidaea*
Glycolipides	*Torulopsis apicola*
Glycolipides	*Rhodococcus aurantiacus*
Mannosylérthritol lipides	*Candida antartica*
Surfactine	*Bacillus subtilis*
Viscosine	*Pseudomonas fluorescens*
Lipopeptides	*Bacillus licheniformis*
Serrawettine	*Serratia marcescens*
Acides gras	*Corynebacterium lepus*
Phosphatidyléthanolamine	*Rhodococcus erythropolis*

III.4. la plante du sapindus

III.4.1 Généralités sur le Sapindus

Le Sapindus est un genre d'arbres de la famille des sapindacées. On le trouve dans toutes les régions tempérées chaudes et tropicales de la planète, en particulier en Asie. Il en existe des espèces feuillues et d'autres sempervirentes. C'est un petit arbre au tronc court, dépassant rarement une douzaine de mètres de hauteur, et dont le feuillage alterne et de forme arrondie est constitué de tiges de 15 à 40 cm dotées de 14 à 30 folioles, et dont la foliole terminale est souvent absente. Ses fleurs, qui apparaissent à la fin du printemps, forment de larges panicules d'une quinzaine de centimètres de diamètre composées de petites fleurs de couleur crème. Ses fruits, mûrs en automne, sont réunis en grappes de drupes translucides de 1 à 2 cm de diamètre et dotés d'une fine peau, de couleur jaune-orangé au début, puis jaune-marronné de plus en plus foncée en mûrissant, et contenant de 1 à 3 graines



Figure III.3: plante du sapindus [48]

III.4.2. Historique

En Inde et au Népal, la noix de lavage (fruit de Sapindus) est employée depuis des siècles en tant que produit de lessive quotidienne. Les indiennes utilisaient les coques de ces noix pour se laver les cheveux, elles connaissaient le secret de fabrication d'une poudre obtenue en mélangeant la coque de noix de lavage à des plantes aromatiques. Les femmes fabriquaient ainsi un savon qu'elles utilisaient pour l'hygiène corporelle.

III.4.3. Composition

Les fruits de Sapindus sont riches en saponine, un détergent naturel antibactérien qui protège le noyau. Contrairement aux idées reçues, c'est le noyau qui est toxique et non la saponine de Sapindus .Selon le type de sapindus, cela peut les rendre toxiques en cas d'ingestion, et peut provoquer des réactions allergiques comme l'urticaire chez certaines personnes en cas de contact avec la peau. Sapindus l'arbre à savon, qui pousse en Inde et plus particulièrement dans les contreforts de l'Himalaya, est utilisé comme détergent par les Indiens. Sapindus n'est pas toxique et est utilisé en médecine ayurvédique pour guérir les maladies de la peau. Les Indiens l'utilisent autant comme shampooing que comme détergent [49].

III.4.4. Différentes espèces du genre sapindus

Le nombre d'espèces de sapindus est sujet à controverse, particulièrement en Amérique du nord, ou seulement trois espèces sont reconnues qui sont Sapindus Saponaire, Sapindus Mukorossi et Sapindus Trifoliés [49].

- Sapindus delavayi, présente en **Chine.**
- Sapindus drummondii, présente au **sud desÉtats-Unis** et au **Mexique** (considérée comme étant sapindus saponaria par certains).

- Sapindus emarginatus, présente en **Asie du Sud.**
- Sapindus marginatus, présente de **la Floride** à **la Caroline du Sud** (considérée comme étant sapindus saponaria par certains).
- Sapindus mukorossi, l'arbre à savon, présent du **sud de la Chine** à l'Himalaya jusqu'au au nord de l'Inde.
- Sapindus oahuensis, endémique d**'Hawaii**.
- Sapindus rarak, présente au sud-est de **l'Asie.**
- Sapindus saponaria, présente dans l'archipel des **Florida Keys**, **les Antilles** et en **Amérique centrale.**
- Sapindus tomentosus, présente en **Chine**.
- Sapindus trifoliatus, présente au sud de **l'Inde** et au **Pakistan**.

III.4.5. Composition des fruits de Sapindus

Les majeurs composants du péricarpe du fruit de Sapindus sont :

Saponosides (saponines) …. 20-30 %

Sucre …. 10 %

Mucilage …… 20 %

Triglycérides (acides gras) …... 23 %

Cellulose …… 10-15 %

✓ Les saponines représentent un pourcentage assez élevé de la composition des fruits de Sapindus,

✓ les molécules de saponines sont extrêmement complexes (hétérosides appartenant aux triterpènes cycliques ou aux stéroïdes,

✓ On peut définir les saponines comme des entités chimiques constituées :

- d'une partie lipophile appelée aglycone, genine ou sapogenine, variable selon le type de saponine. Les saponines triterpenes sont acides et les stéroïdes neutres,
- d'une partie hydrophile ou chaîne osidique (glycone).

La figure illustre la composition du saponine.

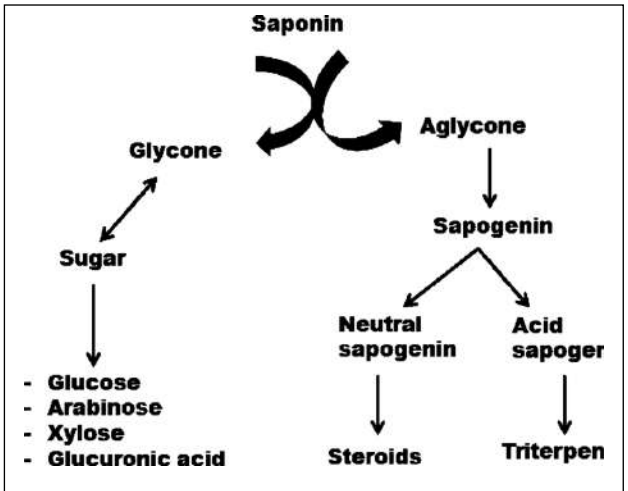


Figure III.4 : Les types de saponine [50]

- ✓ Leur propriété détergente est le résultat d'une combinaison de composants lipophiles et hydrophiles. C'est à dire qu'une partie de la molécule est soluble dans l'eau et l'autre dans la graisse.
- ✓ Cette Propriété permet l'émulsion, capable d'arracher la graisse aux vêtements, à la peauou aux objets en général. En plus d'être toutes plus ou moins des détergents doux et d'excellents agents moussants, leurs caractéristiques moléculaires expliquent les propriétés variées des saponines : elles sont émollientes et astringentes, ont des propriétés antioxydantes, anticancéreuses, anti-inflammatoires, anti-cholestérolémiques, antibactériennes, antifongiques, insecticides.

III.5 Précautions d'emploi

Les noix de savonnier peuvent entraîner quelques troubles digestifs tels que des nausées, des vomissements et des diarrhées, ainsi que des réactions allergiques (urticaire). En cas d'utilisation sous forme de shampoing, le produit ne doit pas entrer en contact avec les yeux.

III.6. Saponines

III.6.1. Définition

Les saponines ou saponosides sont une classe spécifique de métabolites secondaires, produits naturels retrouvés abondamment dans le règne végétal**.** Ce sont des substances tensio-actives, glycosides. Leur nom provient du latin « soap » signifiant "savon" en raison de leurs propriétés à former des solutions moussantes stables dans des solutions aqueuses. Les saponines isolées de différentes sources possèdent ont été utilisées en tant que détergents, et pesticides en plus de leurs applications industrielles en tant qu'agents moussants et tensioactifs [51] .

III.6.2. Histoire de la saponine

L'arbre à savon est utilisé depuis des siècles en Inde. Il est en effet mentionné dans des écrits trouvés dans un complexe monastique indien datant du VI siècle av. J.-C. Le livre l'héritage saint de l'Inde raconte que le fondateur du yoga, Hatha Machindranath, s'est converti sous un arbre à savon au cours du IX-X siècle.

Le Sapindus mukorossi s'est très bien acclimaté en Algérie où l'on encouragea sa plantation au début du XXe siècle dans les terres consacrées à la vigne. Il s'agissait de remplacer le bois de Panama (Quillaja saponaria), une espèce sud-américaine en voie de disparition du fait de l'extraction des saponosides de son écorce.

Les plantes à savon ne fabriquent pas du savon à proprement parler mais contiennent une molécule, la saponine (ou saponoside) au pouvoir détergent naturel. Elle est présente en

quantité variable dans les végétaux qui la fabriquent, entre autres pour se défendre contre les parasites. Les racines de la saponaire (Saponaria officinalis) en contiennent 4 à 5 %, les graines du marron d'Inde 2 % tandis que les noix de lavage du Sapindus mukorossi 30 %.

Les gousses parcheminées ainsi que l'écorce du savonnier (*Koelreuteria paniculata*), très utilisées en Chine, en contiennent 8 %. On dénombre trois espèces de Sapindus (*S. drummondii, marginatus et saponaria*) en Amérique du Nord mais certains auteurs considèrent qu'ils ne forment qu'une seule espèce, *S. saponaria.* [48]

III.6.3. Noix de lavage

III.6.3.1. Dénomination

Nom : Noix de lavage, Arbre à savon, Arbre à savon de l'Himalaya

Nom latin(s) : *Sapindus mukorossi*

Famille : Sapindacées



Figure III.5 : Noix de sapindus [47]

III.6.3.2. Esthétique

Couleur des feuilles : vertes

Végétation : Vivace

Feuillage : Persistant Caduc

Forme : Arrondi, en boule ou ovale

III.7. Distribution de saponines

Les saponines sont distribuées dans une large variété de produits alimentaires et dans plusieurs familles de plantes différentes qui incluant l'asperge, luzerne, lentilles, haricots, mûres sauvages, pois, pommes de terre, fenugrec, ginseng, betterave sucrière et le thé [49].

Les sources les plus importantes de saponines dans l'alimentation de l'homme sont les légumineuses: soja, pois chiches, haricots mungo, les arachides, les fèves, les haricots et les lentilles**,** même aux niveau des différentes parties des plantes, qui comprennent les racines, les tiges, écorce, feuilles, graines et les fruits.

Outre leur origine végétale, les saponines peuvent être obtenues chez certains animaux marins, exemple étoiles de mer qui appartenant à *Asteriidae,* famille de saponines triterpéniques [50].

III.8. Activité biologiques des saponines

La présence de deux entités polaire (sucre) et non-polaire (stéroïde ou triterpène) fournie des groupes de saponines ayant de fortes propriétés tensio-actives qui sont responsables de bon nombre de ses effets indésirables et effets biologiques bénéfiques [51]**.**

- Antivirale,
- Antitumoral,
- Hypoglycémique,
- Anti-inflammatoire,
- Insecticide,
- Antimicrobien,

III.9. Conseils écologiques

Sapindus mukorossi représente une solution écologique très intéressante pour diminuer la pollution des nappes phréatiques. Ses noix utilisées comme détergent n'ont pas besoin de transformation industrielle et sont jetées au compost après usage. La décoction est aussi un bon insecticide naturel. Sa culture se contente d'un sol pauvre et l'arbre s'adapte à des conditions climatiques assez variées.

Chapitre IV :
Procédure Expérimentale

Procédure Expérimentale

IV.1. Objectif

Le présent travail a pour objet d'apporter une contribution à la purification des milieux aqueux contaminés au moyen d'un biosuractant naturel en l'occurrence le sapindus pour l'élimination de l'acétamipride, un pesticide utilisé en agriculture. Les principaux paramètres influençant le rendement d'élimination ont été étudiés, à savoir le temps de contact, la concentration de l'acétamipride, la concentration du sapindus, la température et le pH du milieu. Pour mieux comprendre le phénomène mis en jeu, on a procédé à une étude de la cinétique, la thermodynamique et des isothermes d'adsorption.

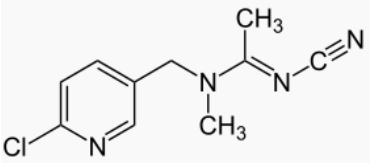
IV.2. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude ont été stockés à température ambiante et à l'abri de la lumière et utilisés sans purification préalable.

IV.2.1. Acétamipride

L'acétamipride est un pesticide inodore-organochloré utilisé à grande échelle en Algérie dans le domaine de l'agriculture. Il est destiné à lutter contre les insectes suceurs qui touchent les plantes et les végétaux. Le choix réside sur son impact environnemental. Le tableau IV.1 présente les propriétés de l'acétamipride

Tableau IV.1 : propriétés physicochimiques de l'acétamipride

Pesticide	***Acétamipride***
Formule chimique	$C_{10}H_{11}ClN_4$
Structure	
Masse moléculaire	222,67 g/mole

IV.2.2. Sapindus

Les propriétés principales du sapindus sont présentées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Présentation du biosurfactant

Bioadsorbant	*Formule chimique*	*Masse molaire*
Sapindus	$C_{52}H_{84}O_{21}.2H_2O$	1081.24 g/mol

IV.2.3. Solvants et réactifs

La réalisation de la partie expérimentale de cette étude a nécessité l'utilisation des produits chimiques ci-dessous (tableau IV.3).

Tableau IV.3 : Produits chimiques utilisés

Produits	*Formule chimique*	*Description*	*Fournisseur*
Acide chlorhydrique	HCl	Solution standard (0.1 M)	*Shar Lab*
Hydroxyde de sodium	NaOH	Solution standard (0.1 M)	*Riedel de Haen*

IV.3. Matériel

La réalisation de la partie expérimentale de cette étude a nécessité l'emploi des appareils suivants :

Tableau IV.4 : Présentation des matériels utilisés

Matériel	*Marque*	*Fournisseur*
Conductimètre	P.SELECTA CD-2005	*Panreac*
Spectrophotomètre UV-Visible	SHIMADZU « UV mini 1240	*Fluka*
Spectrophotomètre Infrarouge à transformer de Fourier	FTIR 8400 SHIMADZU	
pH mètre	P.SELECTA	*Riedel-deHaën*
Centrifugeuse	HETTICH.EBA20	*Fluka Chemica*

Plaque chauffante	J.P.SELECTA	*Fluka*
Balance	KERN ARS 220-4n	*Riedel de Haen*
Agitateur magnétique	J.P.SELECTA	*Sigma Aldrich*
Thermomètre		

IV.4. Caractérisation du sapindus

IV.4.1. Détermination du pH isoélectrique (pHzpc)

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. C'est le point où l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface. La présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer le potentiel des charges de surface des adsorbants **[23]**. La détermination du PZC se fait en deux étapes :

10 mg du matériau adsorbant sont ajoutés à 50 ml KNO_3 à différents pH (allant de 1 à 13). Le pH est ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M.

La masse de l'adsorbant est agitée pendant 24h, on trace la courbe $pH_i - pH_f = f(pH_i)$.

IV.4.2. Caractérisation du biosurfactant par IR

La spectroscopie d'infrarouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence on observe des variations. Chaque pic est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Le biosurfactant a été analysé à l'aide d'un spectrophotomètre Infrarouge à transformer de Fourier de type FTIR 8400 Shimadzu afin d'identifier les différents groupements caractéristiques de la biomolécule. L'analyse infrarouge a été réalisée sur des pastilles de bromure de potassium (KBr) fabriquées en respectant les proportions suivantes: 300 mg de KBr et 3 mg de biosurfactant finement broyé. La formation d'une pastille nécessite le prélèvement d'une masse du mélange de 30 mg. L'analyse des pastilles a été effectuée au nombre d'onde variant entre 400 et 4000 cm^{-1}.

IV.4.3. Mesure de la concentration micellaire critique

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle les molécules amphiphiles passent de l'état libre à l'état micellaire. La tension superficielle de la

solution aqueuse à différentes concentrations du sapindus a été mesurée en utilisant un tensiomètre à anneau du Noüy,. L'anneau est rincé avec de l'éthanol puis avec de l'eau pour éviter toutes particules ou poussières pouvant contaminer ce dernier. La mesure de la tension de surface a été effectuée à 20°C fixée par une plaque chauffante.

La concentration micellaire critique ou CMC a été déterminée à partir de la courbe portant la tension de surface en fonction de la concentration au point de rupture de celle – ci, Pour l'étalonnage de l'instrument, la tension superficielle de l'eau pure a été mesurée avant chaque série d'expérience.

$$\mathrm{TS\ (mN.m^{-1})} = \frac{\text{Force arrachement}}{2*\text{Perimètre}} \qquad \text{(IV.1)}$$

IV.5. Etude de l'élimination de l'acétamipride

IV.5.1. Protocole expérimental

Dans un premier temps, on a procédé à l'étude de la capacité du biosurfactant , le sapindus à éliminer l'acétamipride. Une solution de 0,5 g/L du polluant a été préparée par dissolution d'une quantité d'acétamipride dans un volume d'eau distillée. La solution est ensuite mise sous agitation à 250 tr/min à température ambiante et à pH initial. A des intervalles du temps de 5 min, des échantillons de la solution résiduelle ont été analysés. Le suivi de la cinétique est arrêté après un certain temps suffisant pour atteindre l'équilibre.

La méthode conductimétrique a été choisie pour la quantification de la concentration de l'acétamipride dans la solution.

IV.5.2. Méthode d'analyse par conductimétrie

- **Principe de la méthode**

La conductimétrie est une technique rapide, relativement précise parmi celles les plus utilisées pour déterminer la quantité ou le taux de rétention des polluants. Cette méthode repose sur le pouvoir conducteur des solutions ioniques. Une solution ionique conduit le courant électrique grâce aux porteurs de charges. Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en plastique à double paroi, La valeur affichée directement sur l'appareil est celle de la conductivité **(K)** de la solution.

IV.5.3. Elaboration de la courbe d'étalonnage par conductimétrie

La détermination de la concentration de l'acétamipride en fonction du temps, nécessite l'élaboration d'une courbe d'étalonnage [K = f(C)].

Dix dilutions ont été préparées à partir de la solution mère de 0,50 g/L pour obtenir des solutions qui ont des concentrations connues, la conductivité correspondante à chaque concentration a été mesurée pour chacune d'elles par le conductimètre.

IV.6. Etude cinétique

Pour bien expliquer la performance du sapindus, on fait appel à son pouvoir d'élimination face à l'acétamipride . L'efficacité se mesure par le pourcentage du soluté initialement dissous retenu par le bioadsorbant.

Le pourcentage d'élimination de l'acétamipride **(R)** et la quantité d'acétamipride retenue à l'équilibre par gramme du sapindus **(Q_e)** ont été calculés en utilisant les équations suivantes :

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \qquad \text{(IV.1)}$$

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \qquad \text{(IV.2)}$$

Où

C_0 et C_e sont les concentrations initiale et à l'équilibre de l'acétamipride en solution (mg/L)

V est le volume de la solution (L)

m est la masse du sapindus (g)

Pour les études cinétiques, la quantité d'acétamipride adsorbée à un temps t est déterminée par la formule suivante :

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \qquad \text{(IV.3)}$$

Où C_t est la concentration au temps t de l'acétamipride en solution (mg/L).

IV.7. Etude des isothermes d'adsorption

La courbe des isothermes d'adsorption est :

$$(\boldsymbol{Qe\ (mg/g)} = \ \boldsymbol{f(Ce)}\ (\mathbf{mg\ /Ll}))$$

L'organigramme ci-dessous (Figure IV.1) montre les différentes étapes essentielles pour l'établissement des isothermes d'adsorption.

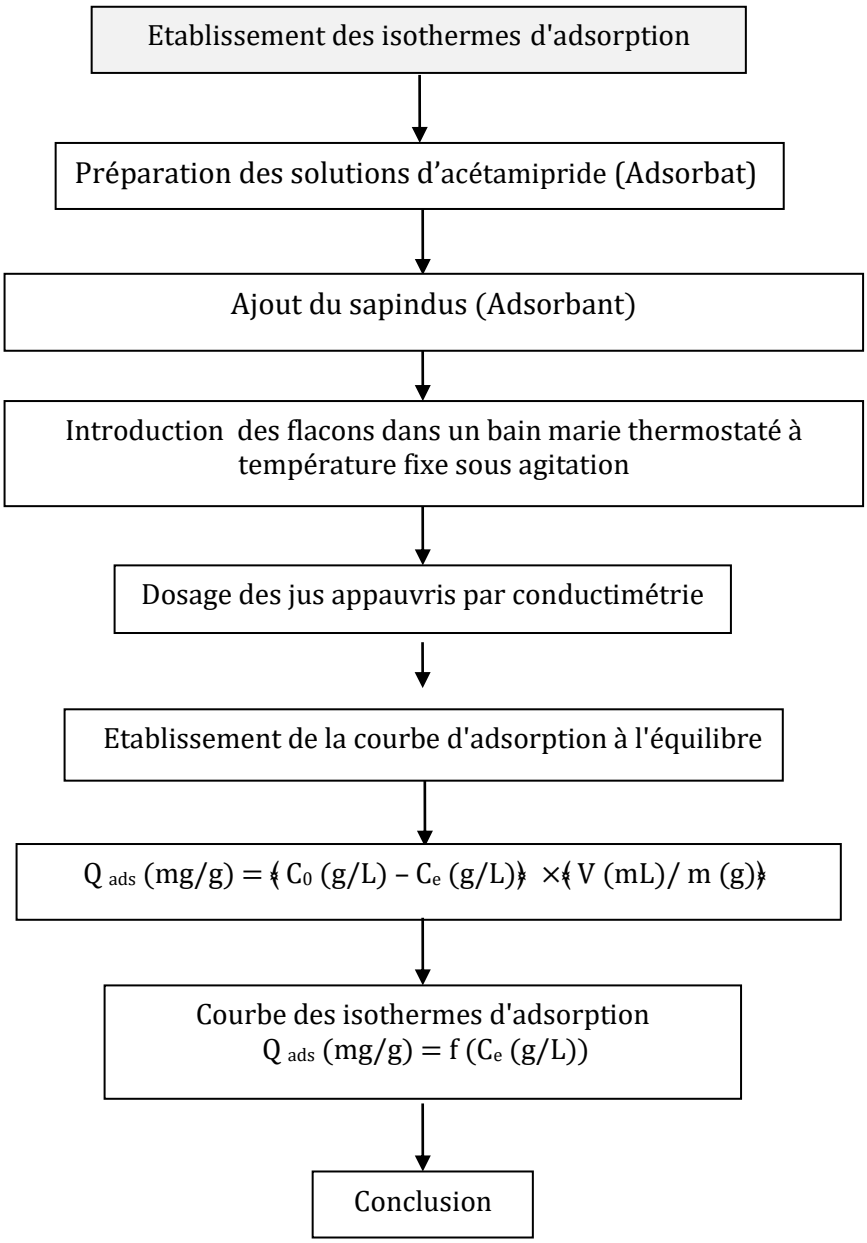


Figure IV.1: Organigramme d'établissement des isothermes d'adsorption

IV.8. Étude paramétriques

Le procédé proposé pour l'élimination de l'acétamipride au moyen de bioadsorbant, fait intervenir un certains nombre de paramètres physico-chimiques. Parmi ces paramètres, le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat (l'acétamipride), la concentration en adsorbant (sapindus), la température et le pH.

IV.8.1. Détermination du temps de contact

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire pour que l'équilibre thermodynamique entre adsorbant-adsorbat soit atteint, on mesure la quantité d'acétamipride

adsorbée en fonction du temps. Pour ce faire, une solution d'acétamipride à une concentration initiale de 0.5 g/L est mise en contact avec 1g du sapindus sous une agitation de 250 tours/min et à une température de 20°C. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps de 5 min, puis analysés par conductimétrie.

IV.8.2. Influence de la température

Pour mieux comprendre le comportement de l'effluent considéré en contact avec le bioadsorbant naturel à différentes températures, nous avons effectué la même expérience de la détermination du temps de contact pour les températures suivantes : 20, 25, 30, 35, et 40°C. Le traitement a été appliqué à des solutions d'acétamipride placées dans un bain thermostaté pour maintenir la température constante.

IV.8.3. Influence du pH

Afin d'étudier l'influence du pH sur le procédé proposé pour le traitement des eaux contaminées par des pesticides, nous avons procédé à la détermination de la capacité d'adsorption de l'acétamipride à différentes valeurs du pH. Pour ce faire, le pH du milieu a été ajusté par addition de l'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N) selon le pH voulu. Ainsi, l'effet du pH sur la cinétique de la rétention a été étudié pour les valeurs du pH variant entre 2 et 10. La vitesse d'agitation est maintenue à 250 trs/min, la température à 20°C, et une quantité de 1g du sapindus.

IV.8.4. Influence de la concentration initiale de l'acétamipride

Dans le but d'examiner l'influence de la concentration initiale de l'acétamipride sur son élimination, le comportement du biosurfactant naturel utilisé vis-à-vis de le polluant considéré lorsque leurs concentrations initiales prennent des valeurs de 0,5, 1, 1,5 et 2 g/L, a été examiné. En gardant les valeurs des autres paramètres cités auparavant.

IV.8.5. Influence de la concentration du sapindus

Afin d'optimiser la quantité du bioadsorbant nécessaire pour l'élimination du polluant, différentes masses de 0,1à1g ont été introduites dans 50 mL d'une solution de l'acétamipride à concentration égale de 0.5 g/L. L'agitation est assurée durant le temps d'équilibre à une vitesse de 250 tr/min et à une température de 20°C. Aucun ajustement du pH n'a été fait.

IV.9. Modélisation des résultats expérimentaux

IV.9.1. Modélisation physique

Afin de caractériser le phénomène d'adsorption du système acétamipride/sapindus, une étude de modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption a été effectuée sur la base

des modèles physiques les plus utilisés dans la littérature. L'application des différents modèles permet de tirer le modèle le plus adapté pour représenter les résultats expérimentaux de l'élimination de l'acétamipride au moyen du sapindus permettant une meilleure interprétation du phénomène mis en jeu.

Chapitre V :

Résultats et Discussion

Résultats et Discussion

V.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus lors des essais d'élimination des effluents liquides au moyen d'un bioadsorbant, le sapindus. Le choix s'est porté sur un polluant à usage agricultural, en l'occurrence l'acétamipride. Avant d'entamer l'étude de l'élimination du polluant choisi, nous avons commencé par l'étude des propriétés du bioadsorbant. Suite à cela, nous avons procédé à l'étude de l'efficacité du sapindus à traiter les effluents liquides.

V.2. Caractérisation du bioadsorbant

V.2.1. Détermination du pH isoélectrique (pHzpc)

Le résultat du pH isoélectrique (pHzpc) du sapindus est présenté sur la figure V.1.

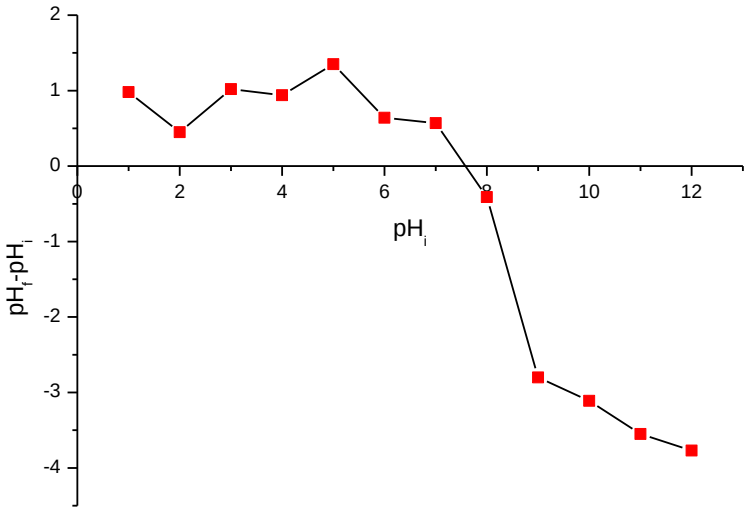


Figure V.1 : Points isoélectriques du sapindus.

L'examen de cette courbe indique clairement que le point d'intersection entre la courbe obtenue et l'axe des abscisses correspondant au pH_{PZC} de notre bioadsorbant est égal à 7,65. Le pH_{Pzc} trouvé est légèrement basique.

Pour des pH supérieurs à la valeur indiquée, la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs, la surface est chargée positivement.

V.2.2. Caractérisation du bioadsorbant par IR

L'analyse infrarouge réalisée nous a permis de déterminer la présence de groupements fonctionnels représentés ci-dessous (Figure V.2).

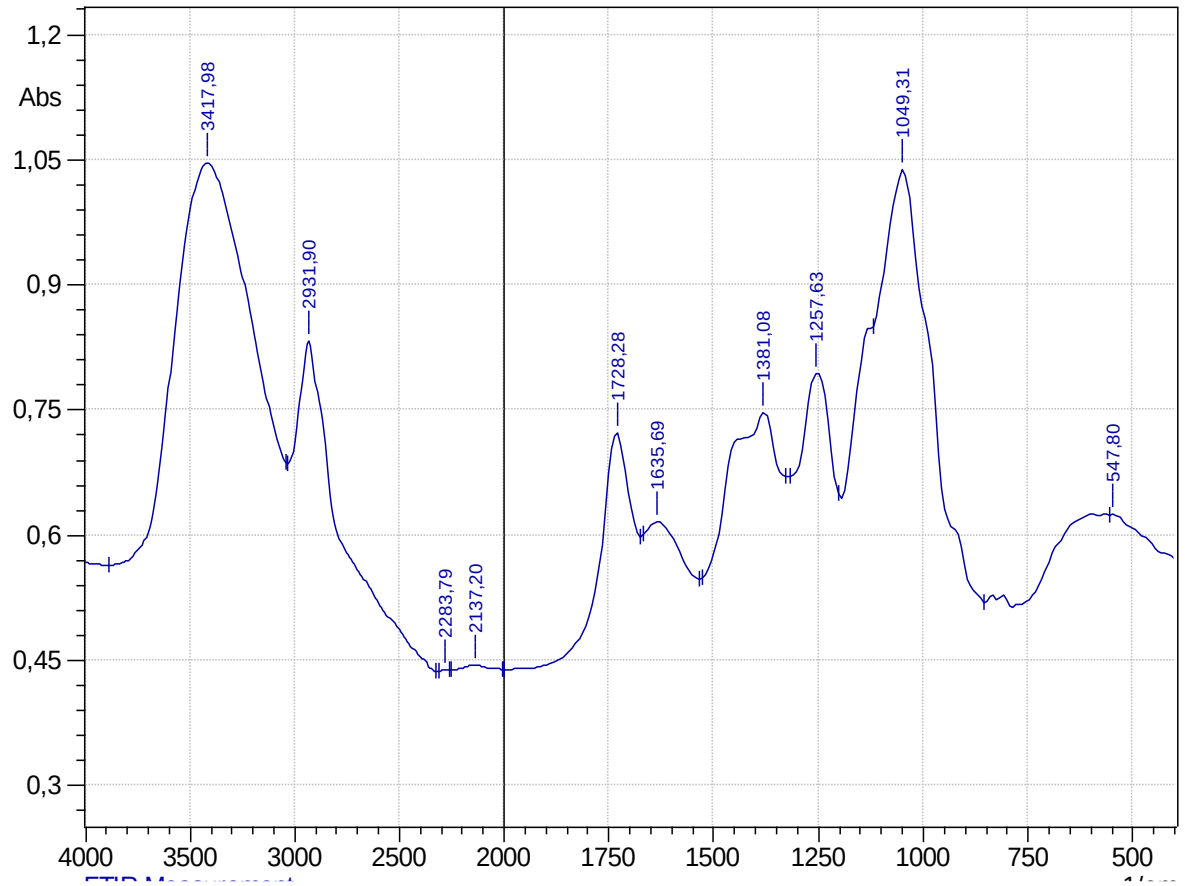


Figure V.2 : Spectre infrarouge du Sapindus

Bande large à 3417,98 cm^{-1} : bande caractéristique de la liaison OH (alcools ou acides)

Bande à 2931,90 cm^{-1} : liaison C-H des CH_2 ou CH_3

Bande à 1728,28 cm^{-1} : liaison C=O

Bande à 1635,69 cm^{-1} : liaison C=C ou C=C conjuguée (suite de liaisons doubles séparées par une liaison simple)

Bande à 1257,63 cm^{-1} : liaison C-O de COOH, liaison C-O-C ou déformation de la liaison OH des alcools primaires ou secondaires.

Bande à 1049.31 cm^{-1} : liaison R-C-O, C-O-C ou vibration de la liaison C-O de COH

V.2.3. Mesure de la tension superficielle

La variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du bioadsorbant en solution aqueuse est donnée sur la figure V.3.

Les résultats de cette étude sont reportés sur le tableau ci-dessous (Tableau V.1)

Tableau V.1: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en biosurfactant

[Sapindus] (%)	0	5	7	10	20	30	60	100
γ (mN/m)	73.4	59.3	57.7	48.4	37.4	37.4	35.9	35.9

La variation de la tension superficielle est une exponentielle décroissante en fonction de la concentration. Cette diminution devient de moins en moins importante jusqu'à atteindre un palier. Ainsi, la CMC a été estimée à 23 mg à partir du point de rupture de la courbe. En effet, le sapindus a montré une capacité d'abaissement de la tension superficielle de l'eau à 25°C allant de 72,79 mN/m jusqu'à 36 mN/m comme le montre la figure V.3.

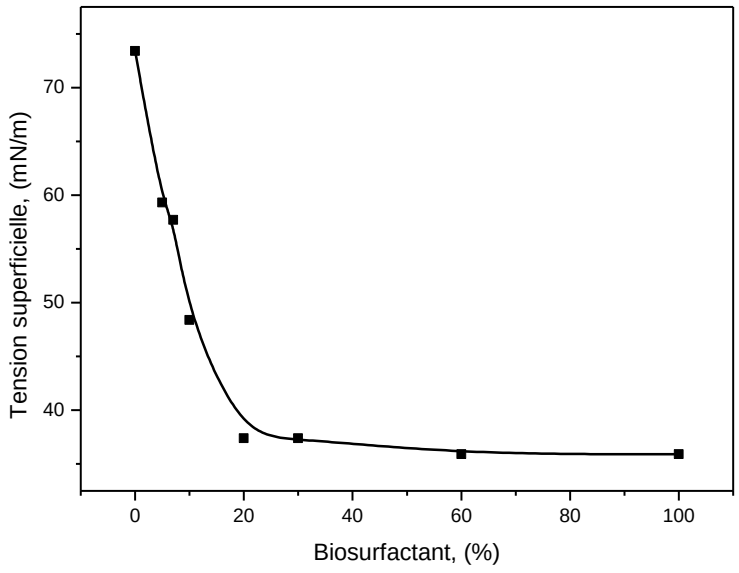


Figure V.3 : Variation de la tension superficielle du sapindus en fonction de sa concentration.

V.3. Etude de l'élimination de l'acétamipride

V.3.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage de l'acétamipride obtenue par utilisation de la méthode conductimétrique est présentée ci-dessous (Figure V.4).

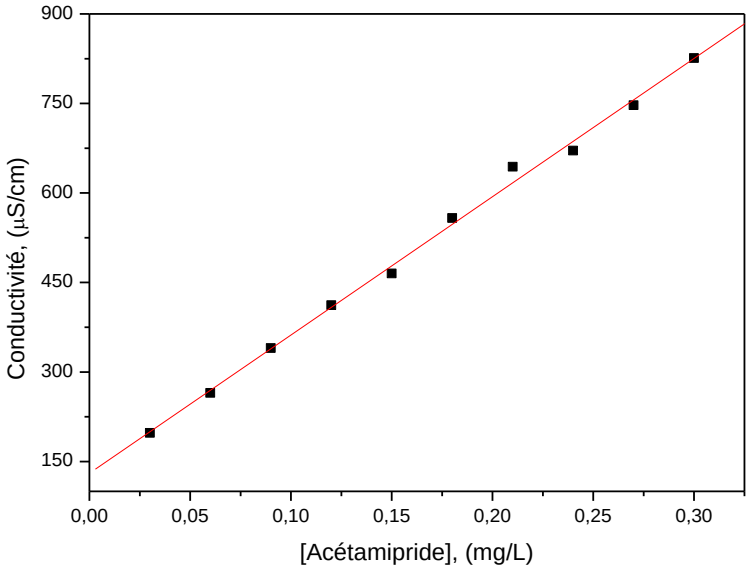


Figure V.4 : Courbe d'étalonnage

Les résultats sont regroupés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Résultat de la régression linéaire de la courbe d'étalonnage

Polluant	*Pente*	*Coefficient de corrélation (R^2)*
Acétamipride	2317,17	0,998

L'équation de la conductivité en fonction de la concentration de l'acétamipride est donnée par :

$\chi = 2317{,}17*C + 130{,}26667$ (V.1)

V.3.2. Détermination du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre qui servira à la planification temporaire des expériences. Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption de l'acétamipride présent en solution aqueuse. La quantité d'effluent capté par le sapindus (Q) en fonction du temps pour différentes granulométrie est représentée sur la figure V.5.

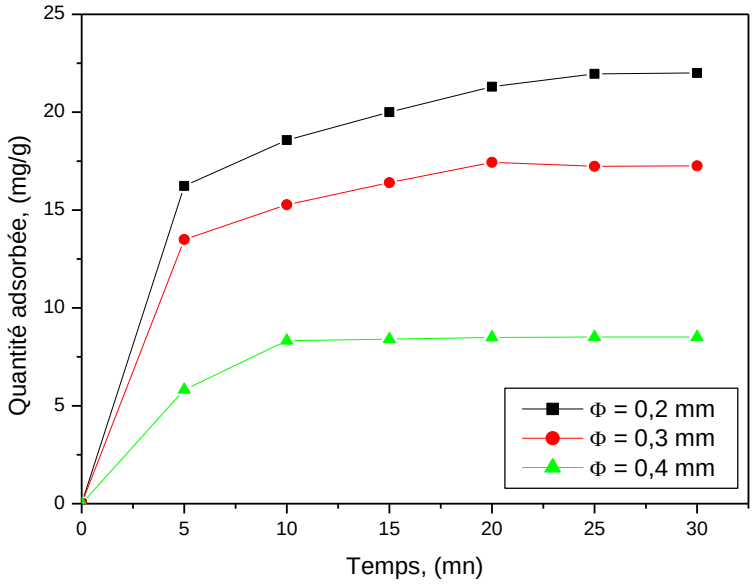


Figure V.5: Evolution de la quantité adsorbée pour différentes granulométrie

Le tableau V.3 récapitule les résultats obtenus concernant le traitement des effluents au moyen du sapindus.

Tableau V.3 : temps de contact pour différentes granulométrie

Bioadsorbant	**Taux d'élimination maximum (%)**			**Temps de contact optimal (mn)**		
	0,2 mm	0,3 mm	0,4 mm	0,2 mm	0,3 mm	0,4 mm
Sapindus	88	69	34	25	20	20

Le tableau montre que le plus grand taux d'élimination de l'acétamipride est de 88% pour une granulométrie de 0,2 mm.

V.3.3. Effet de la masse du sapindus

Plusieurs quantités du sapindus allant de 0,1 à 1 g ont été utilisées pour déterminer la masse nécessaire qui permet d'avoir un rendement maximum en maintenant les paramètres suivants constant, le temps de contact à 25 mn, la concentration initiale de l'acétamipride à 0,5 mg/L, température ambiante et à pH libre. Les résultats de cette étude sont représentés sur la Figure V.6. A partir de cette figure, il a été constaté une augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la quantité du bioadsorbant utilisé qui se traduit par un accroissement du rendement d'élimination de l'acétamipride qui passe de 34**%** pour une masse de 0,1g à 88% pour une masse de 1g. Au delà de cette masse le taux d'adsorption est devenu stable. Cette amélioration est dûe probablement aux nombre des sites actifs disponibles pour adsorber le polluant**.**

.

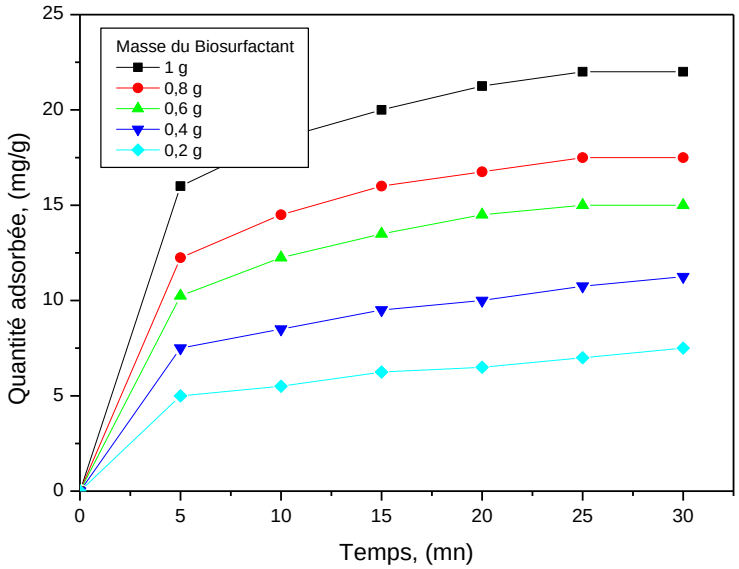


Figure V.6: Evolution de la quantité adsorbée pour différentes masse du sapindus

V.3.4. Effet de la concentration initiale de l'acétamipride

L'effet de la concentration initiale de l'acétamipride sur son rendement d'élimination par utilisation du sapindus a été envisagé. Pour ce faire, plusieurs concentrations ont été utilisées allant de 0,5 à 2 mg/L à température ambiante et à pH initial et une quantité du sapindus de 1 g. La figure V.7 montre que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant ce qui entraine une diminution du taux de dégradation de 88% à 30%. Ceci peut être expliqué par le nombre élevé des molécules de l'acétamipride dans la phase aqueuse par rapport aux sites actifs.

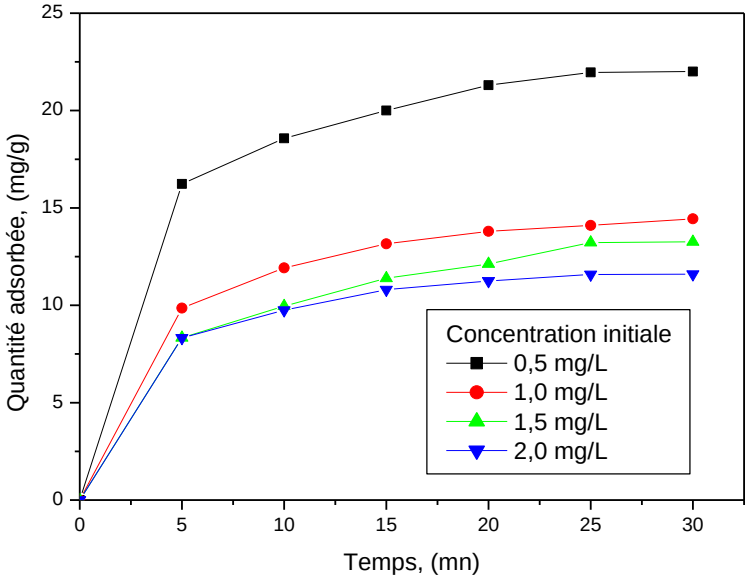


Figure V.7: Evolution de la quantité adsorbée pour différentes concentrations de l'acétamipride.

V.3.5. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois les structures de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption (**Aarfane** et *al.*, 2014). L'influence du pH de la solution sur l'adsorption de l'acétamipride a été étudié dans un intervalle allant de 2 à 10 en maintenant la concentration de l'acétamipride à 0,5 mg/L, la masse du sapindus de 1g et un temps de contact de 25 mn. Les pH des solutions ont été ajustés par addition du HCl (0,1 N) ou du NaOH (0,1 N) suivant le milieu. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.8.

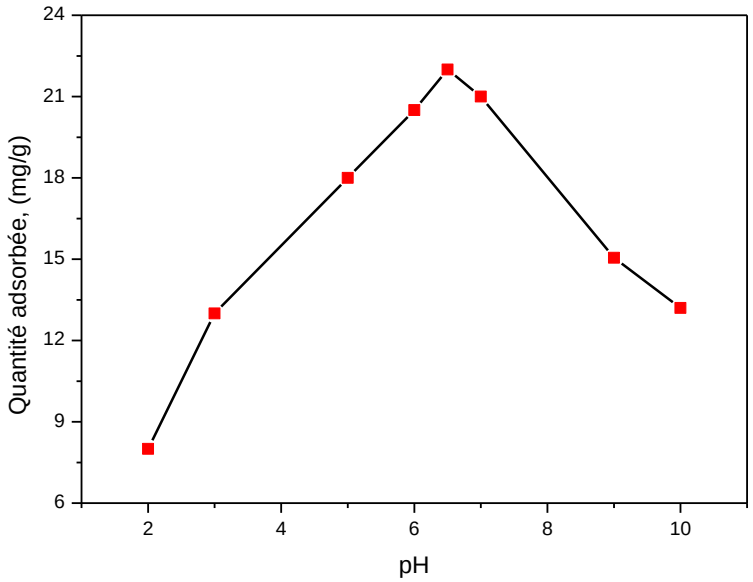


Figure V.8 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du pH

Cette courbe a permis de vérifier la relation pouvant exister entre le pH et la capacité d'adsorption du sapindus vis-à-vis l'acétamipride où on remarque une augmentation du rendement d'élimination avec le pH jusqu'à atteindre un maximum environ 88% à pH neutre. En milieu basique, la capacité d'adsorption diminue.

V.3.6. Effet de la température

Les essais réalisés sur l'élimination de l'acétamipride par le sapindus à différentes températures nous ont permis d'étudier l'évolution de la cinétique d'adsorption et de déduire la capacité d'adsorption maximale à chaque température (Figure V.9).

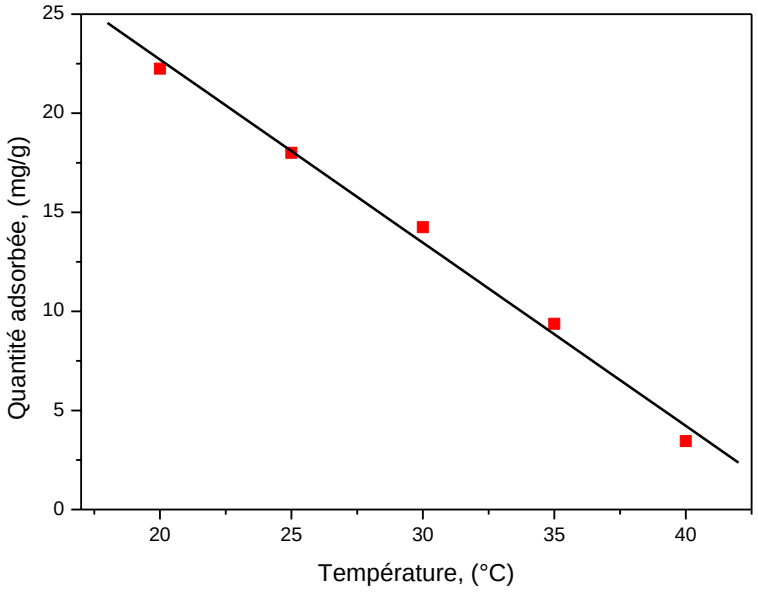


Figure V.9 : Variation de la quantité adsorbée en fonction de la température

L'étude menée sur l'influence de la température sur le traitement du milieu aqueux par le sapindus, a montré que la quantité adsorbée est inversement proportionnelle à la température.

Les résultats obtenus entre 20 et 40°C indiquent que si on augmente la température, la quantité adsorbée de l'acétamipride par le sapindus diminue. Ainsi, le meilleur rendement de l'ordre de 88% a été obtenu à la température de 20°C. L'élévation de température aurait pour incidence de déstabiliser les forces d'interactions effluent-micelles mises en jeu.

Ce résultat est considéré prometteur sachant que l'apport des solutions applicables aux problèmes réels de contamination des eaux par des effluents liquides sera plus simple et moins couteux en appliquant le traitement envisagé à température ambiante.

V.4. Etude thermodynamique

Le calcul des paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption de l'acétamipride par le sapindus, les résultats de l'étude de l'effet de la température ont été exploité. Le traçé du logarithme du coefficient de distribution de sorption k_c en fonction de l'inverse de la température ($ln\ k_c = f\ (1/T)$) a donné une droite à partir de laquelle les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbat ont été déterminées, à savoir l'enthalpie libre (ΔH), l'enthropie (ΔS) et l'énergie d'adsorption de Gibbs.

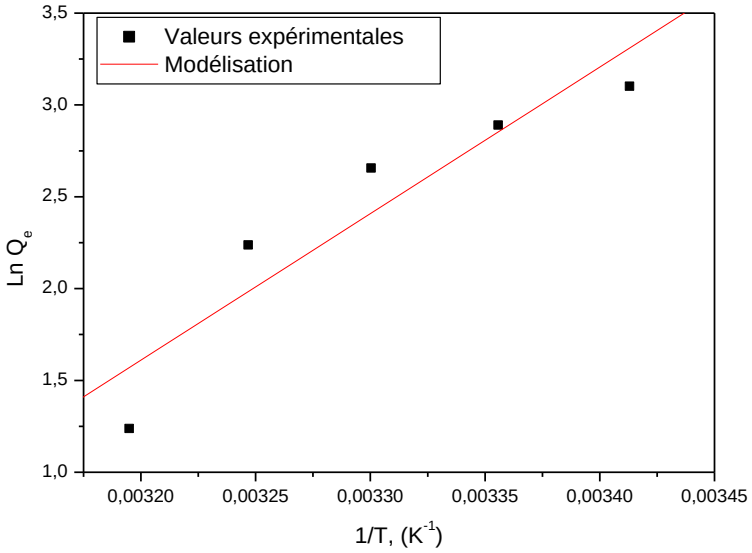


Figure V.10: Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de l'acétamipride

Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs indiquent la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption. La valeur négative de ΔH^0 suggère que le processus d'adsorption est exothermique. A partir de la valeur de ΔH calculée, il apparaît que l'adsorption de l'acétamipride par le sapindus est de nature chimique (ΔH >10kcal/mol). La valeur de ΔS^0 obtenue est négative correspondait à une diminution du degré de liberté des espèces adsorbées. Le tableau V.4 regroupe les valeurs thermodynamique à différentes températures pour l'adsorption de l'acétamipride sur le sapindus.

Tableau V.4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de l'acétamipride par le sapindus.

Paramètres	T (°C)	ΔS (cal/mol.K)	ΔH (kcal/mol.K)	ΔG (kcal/mol)	R^2
Acétamipride	20 25 30 35 40	-47,8	-15,96	- 1, 95 - 1,70 - 1,47 - 1,23 - 0,99	0,940

V.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'acétamipride

Les données cinétiques obtenues ont été analysées en utilisant quatre modèles cinétiques, à savoir le modèle de pseudo premier ordre, de pseudo second ordre, d'Elovich, et celui de la diffusion intraparticulaire. Le modèle le plus représentatif des données a été choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2. Pour les deux premiers modèles, nous devons comparer également

les valeurs de la capacité maximale de sorption à l'équilibre déterminée théoriquement et les valeurs expérimentales pour vérifier l'applicabilité du modèle.

Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (V.11- V.14).

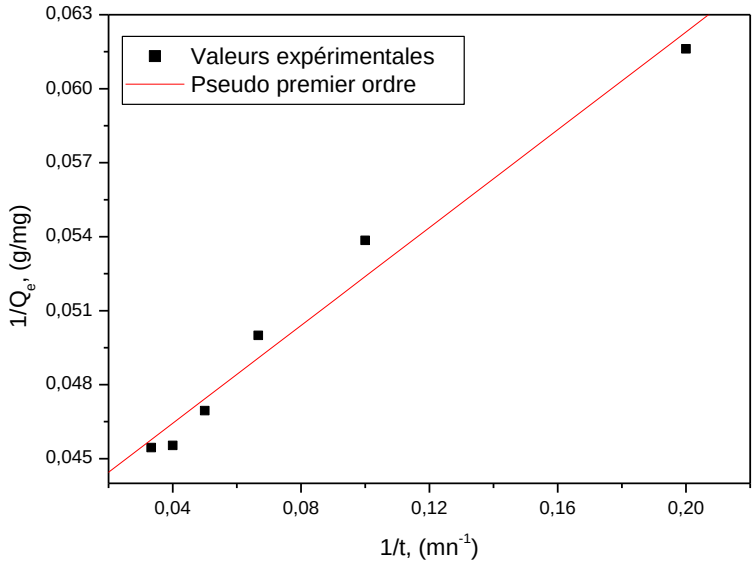


Figure V.11 : Application du modèle pseudo-ordre un sur la rétention de l'acétamipride

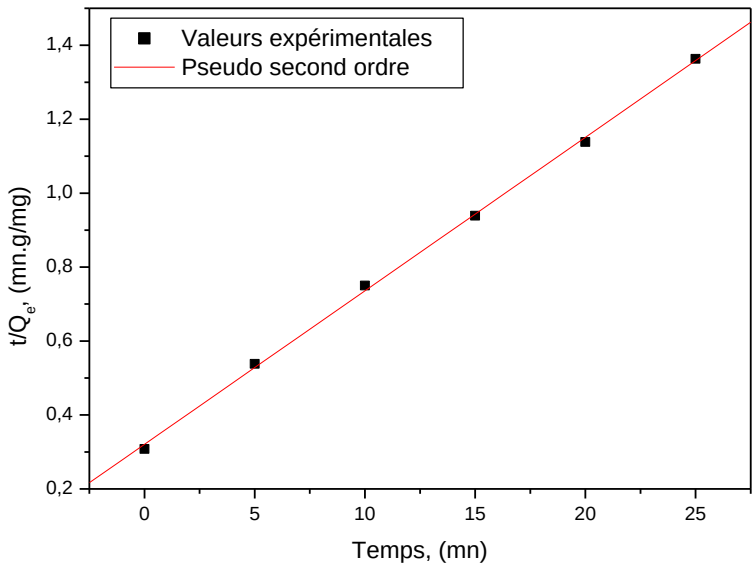


Figure V.12 : Application du modèle pseudo-ordre deux sur la rétention de l'acétamipride

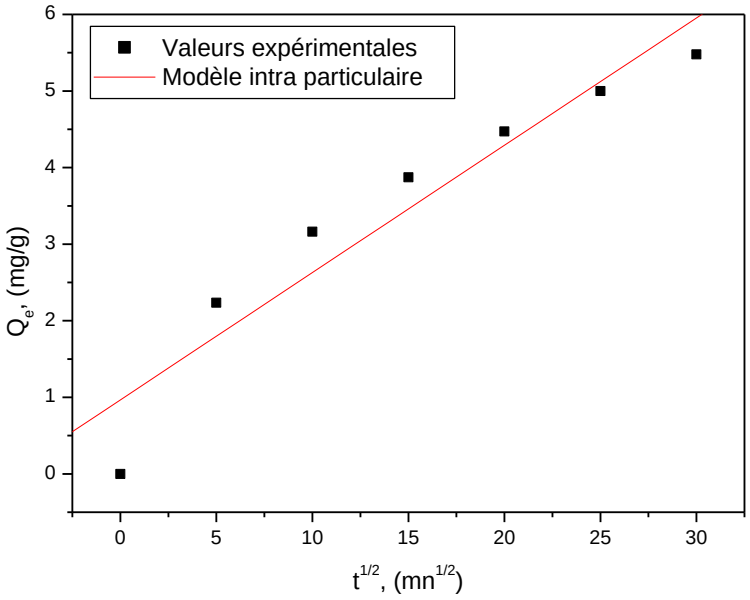


Figure V.13: Application du modèle intraparticulaire sur la rétention de l'acétamipride

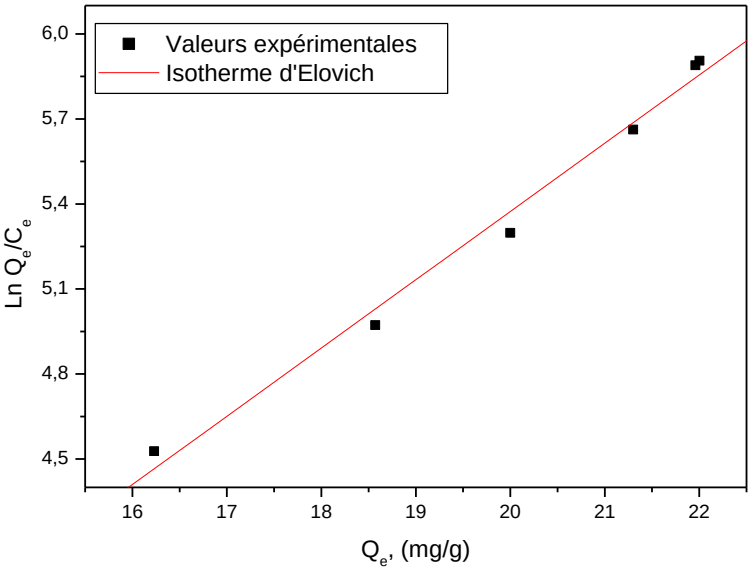


Figure V.14 : Application du modèle d'Elovich sur la rétention de l'acétamipride

D'après ces résultats, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre ainsi que le modèle d'Elovich sont les plus fiables pour caractériser la cinétique de la rétention de l'acétamipride par le sapindus vu que les coefficients de corrélation obtenus par ces modèles sont les plus élevés ($R^2 > 0,99$).

Les paramètres correspondants à chacun des modèles cinétiques appliqués sont déterminés, à chaque fois, à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine par régression linéaire en utilisant Microlab Origin 6. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau V.6.

Tableau V.5 : Récapitulatif de la modélisation des cinétiques d'élimination de l'acétamipride au moyen du sapindus.

Modèles cinétique	Paramètres	Acétamipride
Pseudo premier ordre	K_2 (g/mg min)	2,5
		25
	q_e (mg/g)	0,964
	R^2	
Pseudo second ordre	K_2 (g/mg min)	0,005
	q_e (mg/g)	25
	R^2	**0,999**
Elovich	α (mg/g min)	0,56
	β (g/mg)	0,42
	R^2	**0,994**
Diffusion intra particu	K_{di} (mg/g $min^{1/2}$)	0,17
	C (mg/g)	0,96
	R^2	0,955

V.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Cette étude consiste à établir les isothermes d'adsorption de l'acétamipride par le sapindus. Les isothermes d'adsorption utilisées dans cette étude sont : Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevish (D-R) et Harkin & Jura. Les résultats sont illustrés sur les figure V.15-V.19.

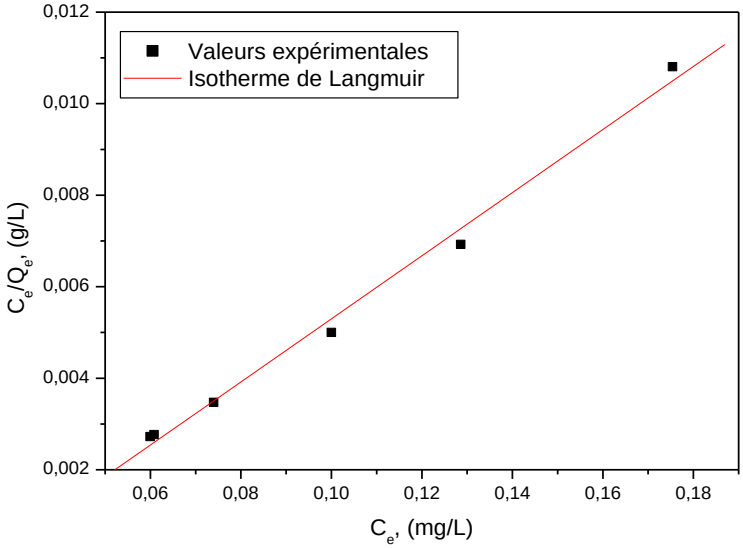


Figure V.15 : Application de l'isotherme de Langmuir sur la rétention de l'acétamipride

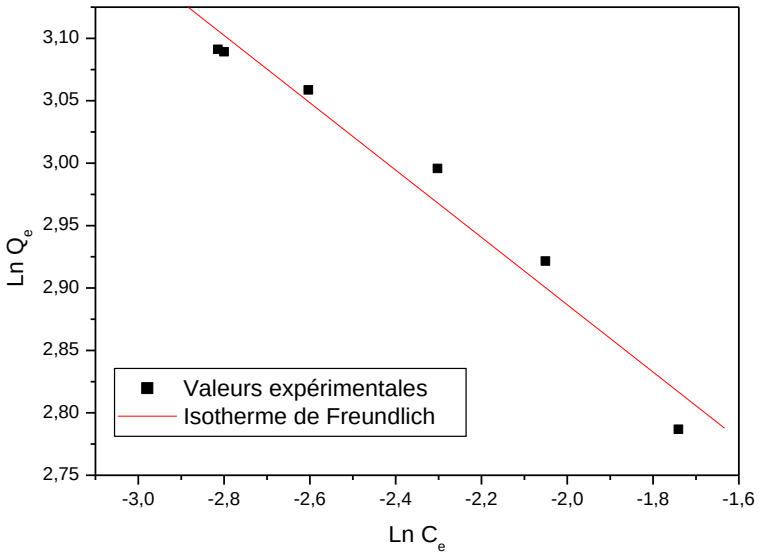


Figure V.16 : Application de l'isotherme de Freundlich sur la rétention de l'acétamipride

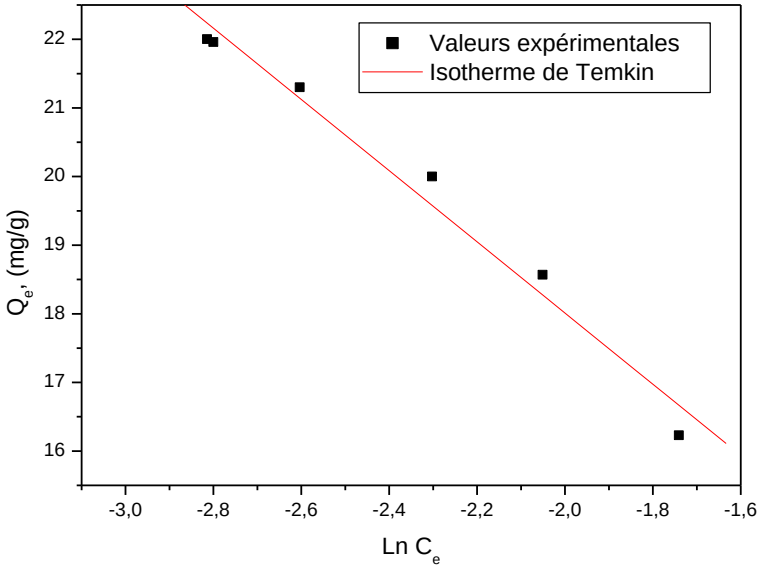


Figure V.17 : Application de l'isotherme de Temkin sur la rétention de l'acétamipride

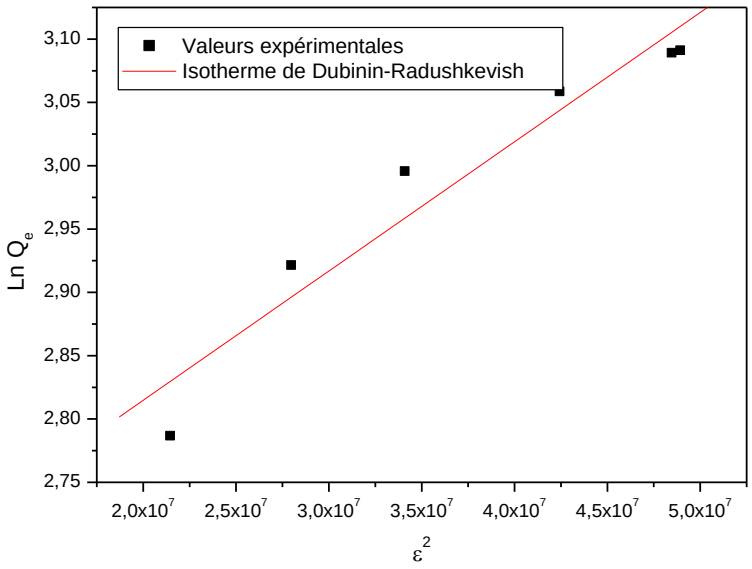


Figure V.18 : Application de l'isotherme de Dubinin-Radushkevish(D-R) sur la rétention de l'acétamipride

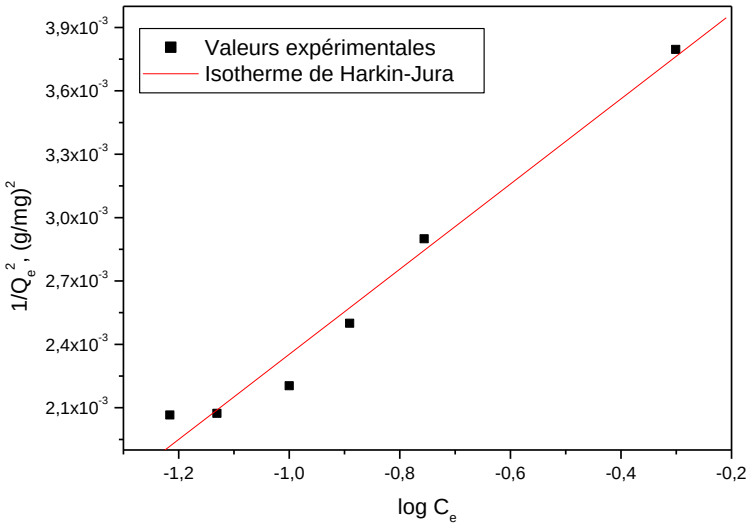


Figure V.19 : Application de l'isotherme de Harkin-Jura sur la rétention de l'acétamipride

Les paramètres des différents modèles appliqués ainsi que les coefficients de corrélation ont été calculés en utilisant le logiciel Origin 6. Le tableau V.7 résume les valeurs obtenues.

Tableau V.7 : Résultats de la modélisation des isothermes d'élimination de l'acétamipride au moyen du sapindus

Isothermes	Paramètres	Acétamipride
Langmuir	q_m **(mg/g)** k_L **(L/mg)** R^2	14,5 - 43, 13 0,996
Freundlich	K_F **(mg/L)** ***n*** ***R***	10,38 -3,70 -0,981
Temkin	K_T R^2	2077,68 -0,988
Dubinin-Radushkevish	K_{DR} ***(mol²/kJ²)*** q_m **(mg/g)** ***E(J/mol)*** R^2	1,02 10^{-8} 13,6 7 0,966
Harkin-Jura	***A*** ***B*** R^2	500 2,2 0,988

En observant les coefficients de corrélation obtenus, on constate que les modèles de Dubinin-Radushkevish et de Harkin-Jura sont les modèles le plus appropriés pour décrire l'isotherme d'adsorption de l'acétamipride.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif assigné à cette étude consiste en l'utilisation de l'adsorption comme méthode d'élimination des polluants organiques par un bioadsorbant naturel «Sapindus». Le polluant est l'acétamipride c'est un pesticide inodore-organochloré utilisé à grande échelle en Algérie dans le domaine de l'agriculture. Il est destiné à lutter contre les insectes suceurs qui touchent les plantes et les végétaux. Le choix réside sur son impact environnemental contenu dans les eaux des rejets industriels

Le bioadsorbant utilisé a été caractérisé par: le point isoélectrique, la spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (IRTF) et la concentration micellaire critique.

L'examen de l'effet des paramètres opératoires, à savoir le temps de contact, le pH, la masse du sapindus, la concentration initiale de l'acétamipride et la température, a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est de 25minutes
- Le rendement d'élimination de l'acétamipride est inversement proportionnel à la concentration initiale.
- Le pH neutre favorise l'adsorption du l'acétamipride.
- La température ambiante est recommandée pour l'adsorption du polluant choisi.
- ✓ Le taux d'élimination de l'acétamipride augmente avec l'augmentation de la masse du sapindus.
- ✓ Les modèles de pseudo-second-ordre et d'Elovich décrivent le mieux le processus d'adsorption de l'acétamipride avec des coefficients de corrélation les plus élevés.
- ✓ Les isothermes d'adsorption de l'acétamipride sont décrites de manière très satisfaisante par les modèles de Dubinin-Radushkevish et de Harkin-Jura.
- ✓ Les paramètres thermodynamique indiquent que l'adsorption de l'acétamipride est un processus spontané et de nature chimique.

Les résultats trouvés offre un grand intérêt potentiel et confirment l'intérêt du procédé et pour l'élimination des effluents organiques par le sapindus. Ce travail ouvre de nombreuses perspectives de recherche futures relatives à la mise au point de procédés de traitement.

Les résultats obtenus peuvent être renforcés et étendus par :

- le test d'efficacité de ce nouveau matériau pour d'autres polluants,
- des essais d'adsorption d'un mélange de polluants
- l'essai de traitement d'effluents industriels réels,
- l'investigation de la faisabilité du traitement en continu.
- L'étude de la désorption du polluant en vu de son recyclage pour être réutilisé.

Références Bibliographiques

[1] Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R., (2000), Presence of therapeutic drugs in the environment, The Lancet, 355: 1789-1790.

[2] Capdeville M. J., (2011), Études des cycles biogéochimiques des contaminants organiques dits « émergents » dans les systèmes aquatiques, thèse de Doctorat en Sciences Chimiques, Université Bordeaux I, France.

[3] Domínguez J. R., González T., Palo P., Cuerda-Correa E. M., (2011), Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by Amberlite XAD-7 acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs, Desalination, 269: 231–238.

[4] Osnick J., (2009), Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, thèse de Doctorat Sciences de l'Environnement Industriels et Urbains, INSA de Lyon, France

[5] Rahardjo A. K., Susanto M. J. J., Kurniawan A., Indraswati N., Ismadji S., (2011), Modified Ponorogo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater, Journal of Hazardous Materials 190: 1001–1008.

[6] 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.

[7] Yufera, E. P., Carrasco Dorrien, J. M. (1990), Química Agrícola II Plaguicidas y Fitorreguladores, Ed, Alambra, Madrid.

[8] Edwards, C. A. (1973), Environmental pollution by pesticides. London.

[9] Calvet R, Barriuso E, Bedos C, Benoit P, Charnay MP, Coquet Y. (2005). Les pesticides dans le sol: Conséquences agronomiques et environnementales. Ed : France Agricole. 641pp.

[10] 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.

[11] Fenner K, Canonica S, Wackett LP, Elsner M. (2013). Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities. Science 341, 752-758.

[12] Fatima Zohra Choumane & Belkacem Benguella (2014): Removal of acetamiprid from aqueous solutions with low-cost sorbents, Desalination and Water Treatment,

[13] Al-Duri B. (1996), Adsorption Modeling and Mass Transfer, in Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, Chap 7, CRC Press, 133-173.

[14] El Bakouri, H., Ouassini, A., Morillo, J., Usero, J, (2008), Pesticides in ground water beneath Loukkos perimeter, Northwest Morocco, J. Hydrol. 348, 270–278.

[15] Vettorazzi, G., Radaelli-Benbenuti, B. **(**1982), International Regulatory Aspects for Pesticides Chemicals, Vol II: Toxicological data profiles, CRC Press Inc, Boca Raton, Florida.

[16] Ettiene, G., Bauza, R., Plata, M.R., Contento, A.M. (2012), Determination of neonicotinoid insecticides in environmental samples by micellar electrokinetic chromatography using solid-phase treatments, Electrophoresis 33 (2012) 2969–2977.

[17] Sudhakar, Y., Dikshit, A.K. (1999), Adsorbent selection for endosulfan removal from water environment, J. Environ. Sci. Health. 34, 97–118.

[18] 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.

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

[20] El Azzouzi, E.H. **(**2013), Processus Physico-chimiques d'Elimination des pesticides dans l'environnement : Cas de l'Imazéthapyr. Thèse de doctorat, Faculté des sciences, Rabat, Maroc.

[21] Jerald L. (1996), Environmental Modeling Fate And Transport Of Polluants in Water, Air, And Soil.

[22] Duncan J., Shaw, BSC, (1994). Introduction to Colloid and Chemistry, Forth Edition,

[23] Weber, WJ., Mc Ginlet, P. (1991), Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport, Water Research, Vol. 25, p.499-528.

[24] Wernner SJ., Morgan. J, (1996), Aquatic Chemistry; Chemical Equilibrria and Rates in Natural Waters, Third edition.

[25] Milton J. Rosen. Surfactants and Interfacial Phenomena, Second edition.

[26] Maather F. Sawalha, Jose R. Peralta-Videa , (2007), Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (Atriplex canescens), J. Chem. Thermodynamics,39, 488–492.

[27] Chitour, SE, (1981). Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Edition OPU. Alger.

[28] Van Soest, PG, (1963), Use of detergents in the analysis of fibrous feeds, Preparation of fiber residues of low nitrogen content, J. O. A. C. 46, 825–829.

[29] Ogino.K.(1993), Adsorption Characteristics of Organic Substances on Surface-modified Charbon Adsorbents: Effects of Surface chemical Structure of Carbon Adsorbents on Adsorption, International Adsorption Society.

[30] **S**ido-Pabyam, M., Guèye, M., Blin, J. Somé, E. (2009), Valorisation de résidus de biomasse en charbons actifs-Tests d'efficacité sur des bactéries et dérivés de pesticides. Sud Science and technologies, 17, 65-73.

[31] Messeaouda, S. (2016), Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Thèse doctorat, Université de Mascara.

[32] Belhaine, A. (2017), Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux. Thèse doctorat, Université de Mostaganem, 2017.

[33] Decarreau, A. (1990), Matériaux argileux, structure, propriétés et applications, Edition Masson, Paris, France.

[34] Bensaid, J. (2009), Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulations et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminiume. Thèse doctorat, Université de Rbat.

[35] Benefield L. D, Judkins J.F., Weand B. L. (1982), Process chemistry for water and wastewater treatment Prendice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J).

[36] Kheliel O., Ouakouak A.E.K., Youcef L., Achour S. (2015), dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur charbon actif et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Larhyss Journal, n°21.

[37] Holmberg K., (2001), Natural surfactants, Current Opinion in Colloid & Interface Science 6(2): 148-159.

[38] Tanford C. (1973), The hydrophobic effect : formation of micelles and biological menbrances » Wiley-Interscience : New York.

[39] Banat I., (2000), Les biosurfactants plus que jamais sollicités. Biofutur ; mensuel Européen de biotechnologie, 198 : 40-46.

[40]Hu Z. & Gulari E., (1996), Extraction of amino-glycoside antibiotic with reverse micelles, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 65: 45-48.

[41] Larpent J.P., (2000). Introduction à la nouvelle classification bactérienne. Les principaux groupes bactériens». Edition Techniques et Documentation. pp 28.

[42] Ron, EZ, Rosenberg E. (2001), Natural roles of biosurfactants. Environ Microbiol. 3(4):229-236.

[43] Teixeira Da Silvana De La Salles K, Thèse de Doctorat, (2004), Approche Thermodynamique et cinétique de l'extraction de deux phases aqueuses à l'aide de tensioactif non ionique », Université Brésil.

[44] Laurila, M.A. (1985). Biosurfactants production by mutants of Pseudomonas• aeruginosa. Thèse de doctorat. Departement of biotechnology, Swiss Federal Institut of technology Zurich, Switzerland. Pp 1-10.

[45] Pore, J., (1992). Emulsions, micro-émulsions, émulsions multiples, Editions Techniques et Industries des Corps Gras, 270 p.

[46] Gabet S., (2004). Remobilisation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) présents dans les sols contaminés à l'aide d'un tensioactif d'origine biologique. Thèse de doctorat de l'universite de Limoges, spécialité Chimie et Microbiologie de l'Eau, p. 177.

[47] Ooreka, (2017), Noix de lavage (Sapindus mukorossi). société Fine Media, Boulogne-Billancourt cedex, France.

[48] Chaieb I. (2010). Saponins as insecticides: a review. Tunisian Journal of Plant Protection 5. 39-50.

[49] Dini, I., Tenore G. C., Schettino O., Dini A. (2001). New oleanane saponins in Chenopodium quinoa. J Agric Food Chem 49. 3976-3981.

[50] Vincken, J.-P., Heng, L., De Groot, A. and Gruppen, H. (2007). Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom. Phytochem. 68. 275-297

[51]Yücekutlu N A et Bildacı I. (2008). Determination of Plant Saponins and Some of Gypsophila Species:A review of the literature. Hacettepe J. Biol. & Chem. 36. 129-135