

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE  
ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

INSTITUT DES SCIENCES DE LA MER ET DE L'AMÉNAGEMENT DU LITTORAL

ISMAL

MEMOIRE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME  
D'INGENIEUR D'ETAT EN SCIENCES DE LA MER

Option : ENVIRONNEMENT

*Thème*

## **ESSAI D'ELIMINATION DU LINDANE PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF EN POUDRE**

Présenté par : *Melle Ould Ramoul Amel Souhila.*

Soutenu devant la commission d'examen composée de :

**Président** : Professeur M. Boulahdid, (ISMAL).

**Examineurs** : Mme D. Harik, Maître de Conférence (Ecole Polythèque - EL Harrach).

Melle F. Louanchi, Maître de Conférence - (ISMAL).

**Promoteur** : Docteur R. Boussahel - (ISMAL).

**Promotion 2003 / 2004.**

# SOMMAIRE

<b>Introduction</b>	01
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	02
<b>I - Les pesticides</b>	03
I.1 - Définition et historique	03
I.2 - La classification	04
I.3 - Danger des pesticides	05
I.4 - La contamination des milieux aquatiques	07
I.5 - Le transport des pesticides dans l'environnement	08
I.6 - La législation en vigueur	08
<b>II- Méthodes d'élimination des pesticides</b>	09
II.1 - L'adsorption	09
II.2 - L'oxydation	10
II.3 - La rétention membranaire	10
II.3.1 - Ultrafiltration couplée au charbon actif en poudre	10
II.3.2 - Nanofiltration	10
<b>III - Dosage des pesticides dans l'eau</b>	11
III.1 - Extraction - Concentration	11
III.1.1 - Extraction liquide - liquide	11
III.1.2 - Extraction en phase solide	12
III.1.3 - La microextraction en phase solide (SPME)	13
III.2 - Détermination	13
III.2.1 - Chromatographie en phase gazeuse CPG	13
III.2.2 - Chromatographie liquide à haute performance HPLC	14
<b>IV- Le Lindane</b>	14
IV.1 - Activité biologique	15
IV.2 - Principales applications du lindane	16
IV.3 - Sources de contamination	16
IV.4 - Toxicité	16
IV.5 - Dégradation et métabolisation	17
IV.6 - La réglementation	18
<b>V - L'adsorption par le charbon actif</b>	18

V.1 - Caractéristiques générales du charbon actif	18
V.2 - Principes de l'adsorption	19
V.3 - Paramètres influençant l'adsorption	20
V.4 - Modélisation de l'adsorption	21
V.5 - Utilisation du charbon actif pour la production des eaux potables	23
V.6 - Elimination des pesticides sur charbon actif	25
<b>Chapitre II : Produits, matériel et méthodes</b>	<b>27</b>
<b>I - Produits et matériel</b>	<b>28</b>
<b>II - Les charbons actifs en poudre</b>	<b>28</b>
<b>III - Protocole expérimental</b>	<b>29</b>
III.1 - Equilibre d'adsorption	29
III.2 - Méthode d'analyse	29
<b>Chapitre III : résultats et discussion</b>	<b>30</b>
<b>I - Evaluation de la méthode d'analyse</b>	<b>31</b>
<b>II - Evaluation des capacités d'adsorption des deux charbons actif en poudre</b>	<b>31</b>
II.1. - Adsorption du lindane seul	31
II.2. - Influence de la présence de la matière organique naturelle sur l'adsorption du Lindane	33
II.3. - Influence de la présence des ions calcium	35
<b>Conclusion</b>	<b>38</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>39</b>
<b>Liste des tableaux et figures</b>	<b>45</b>

## ***Introduction***

Les pesticides sont des substances couramment utilisées en agriculture pour la protection végétale, pour avoir de meilleurs rendements ou encore à la conservation des récoltes.

Malheureusement, les pesticides peuvent être toxiques pour les animaux et pour l'homme. Ce sont donc des poisons potentiels. Retrouvés dans quasiment tous les écosystèmes de notre planète, ils affectent aussi bien la faune que la flore. Leur toxicité se manifeste chez l'homme par des symptômes d'ordre digestif (nausées, vomissement, diarrhée...) ou encore d'ordre nerveux (vertiges, troubles de la vision...), ils peuvent être cancérigènes et /ou mutagènes. Leur présence dans les eaux potables est sévèrement limitée par les instances sanitaires internationales. Pour se conformer à ces normes, les producteurs d'eau ont été obligés d'inclure dans leur filière de traitement des procédés d'élimination de ces micropolluants organiques.

Les méthodes d'élimination des pesticides utilisés sur le plan international sont basées sur deux principes : la transformation et la rétention. Les premières citées (oxydation à l'ozone ou à l'ozone couplé au peroxyde d'hydrogène) sont de plus en plus délaissées à cause de leurs inconvénients (difficultés de mise en œuvre, production de métabolites de pesticides...). L'adsorption sur charbon actif en poudre ou en grains reste une méthode de choix pour son efficacité et sa simplicité.

Notre pays consomme annuellement 6.000 à 10.000 tonnes de pesticides, principalement les fongicides et les insecticides organochlorés et organophosphorés. Des analyses effectuées dans le centre d'Alger, plus précisément dans la région de Staouéli ont montré la présence de plusieurs pesticides organophosphorés et organochlorés dépassant les valeurs guides préconisées par l'OMS. Le lindane, pesticide objet de cette étude, en fait partie [1].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'adsorption de cet insecticide organochloré sur deux types de charbons actifs en poudre (le F400 et le Picazine) et de voir l'influence de la présence de la matière organique (acides humiques) et de la matière minérale (ion calcium) sur leurs capacités d'adsorption.

Nous exposons dans le premier chapitre une synthèse bibliographique sur les pesticides, leurs dangers, leurs méthodes d'analyse et d'élimination ainsi que sur le lindane et l'adsorption sur charbon actif. Nous présentons dans le deuxième chapitre les produits, le matériel et les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. Les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion sont exposés dans le troisième chapitre.

# **CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I - Les pesticides

### I.1 - Définition et historique

Le nom officiel est "produits agropharmaceutiques", et le plus employé par la profession est "produits phytosanitaires", dit aussi "produits antiparasitaires à usage agricole" par les juristes et les toxicologues. Le grand public utilise le nom anglais de "pesticide", de l'anglais "Pest" qui signifie fléau [2].

Ces produits représentent toutes les substances utilisées pour protéger les cultures et les récoltes contre leurs ennemis, ceux pour l'assainissement des locaux, matériels et véhicules utilisés pour le transport des animaux domestiques, la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale, et enfin les substances qui exercent une action physiologique sur la croissance des végétaux et sur le sol. Les produits phytosanitaires sont destinés à :

- Augmenter les rendements agricoles ;
- Limiter les irrégularités de production liées aux grandes catastrophes parasitaires ;
- Protéger les réserves alimentaires ;
- Lutter contre les vecteurs de maladies ;
- Lutter contre les parasites producteurs de toxines.

Les propriétés biologiques du soufre sont connues depuis 3000 ans ; des écrivains Grecs et Latins de l'antiquité le stockait pour traiter les plantes cultivées contre certains parasites. En 1761, les propriétés du sulfate de cuivre contre la carie du blé sont découvertes.

Au 19<sup>ème</sup> siècle, c'est le tour de la bouillie Bordelaise, les bouillies sulfocalciques, et du formole. Les composés organo-mercuriques sont utilisées dès 1913 [2].

1930 marque le début des produits phytosanitaires organiques, avec les thiocyanates d'alkyle (insecticides), l'amilide salicylique (fongicide, 1931), les Dithiocarbamates (fongicides, 1934).

En 1939, P. Muller découvre les propriétés insecticides du DDT (dichlorodiphényltrichloroethane). Le DDT est commercialisé dès 1943. Il a permis d'enrayer l'épidémie du typhus à Naples, en 1943, le Malaria, et la Peste en Inde (transmise par la puce du rat) .

## I.2 - La classification

Plusieurs classifications peuvent être envisagées, mais aucune n'est à elle seule pleinement satisfaisante, étant donnée les modes d'actions très variés des différents produits et la diversité de leur composition chimique. La classification des pesticides se fait d'après différents critères :

- **D'après l'origine du produit** : qu'il soit minéral, végétal ou organique [3].
- **D'après le mode d'action** : les pesticides peuvent agir par contact, par vapeur, par injection ou par absorption [3].
- **D'après la nature chimique ou la forme physique** : les pesticides appartiennent à des groupes chimiques très divers. Leur classification est très complexe. La forme chimique peut être différente, un acide carboxylique peut être présenté sous forme de carboxylate ou sous forme de fonctions dérivées (esters..). La forme physique peut différer aussi : poudre, concentré, liquide ou suspension [3].
- **D'après les maladies et parasites à combattre** :

**Tableau 1** : Classification des pesticides d'après les maladies et parasites à combattre.

classes	cibles
Insecticides.	Insectes nuisibles.
Herbicides.	Mauvaises herbes.
Fongicides.	Champignons.
Acaricides.	Acariens.
Rodenticides.	Rongeurs.
Nématocides.	Nématodes.
Molluscicides.	Mollusques.
Avicides.	Oiseaux nuisibles.

**Tableau 2 : Description des principaux groupes chimiques des pesticides [4].**

Groupes chimiques des pesticides	Première utilisation	Exemples	Types	Effets
Organochlorés	1942	aldrine; lindane; hexachloro - benzène (HCB); pentachloro - phénole (PCP); DDT.	Insecticides; Acaricide; Fongicides.	Persistants; bioaccumulables; néfastes pour la reproduction, le développement et la résistance aux agressions environnementales; déprimeurs des systèmes nerveux, endocriniens et immunitaires.
Organophosphorés	1940	schradan; parathion; malathion	Insecticides; Acaricides.	Non persistants, inhibent la cholinestérase, pas très sélectifs, toxiques pour l'homme.
Carbamates	1930	carbaryl; methomyl; propoxur; aldicarbe.	Fongicides; Insecticides; Acaricides.	Non persistants, inhibiteurs de la cholinestérase, pas très sélectifs, toxiques pour les oiseaux et les poissons.
Phénoxy	1946	2,4-D 2,4,5-T	Herbicides.	2,4 D : peut causer le cancer chez les animaux de laboratoire ; 2,4,5 - T : se trouve à la source d'un contaminant toxique, la Dioxine.
Pyréthroïdes	1980	Fenpropanthrine; Deltaméthrine; Cyperméthrine.	Insecticides.	Spécifiques à la cible sans toxicité aiguë pour les oiseaux ou les mammifères mais toxiques pour les espèces aquatiques.

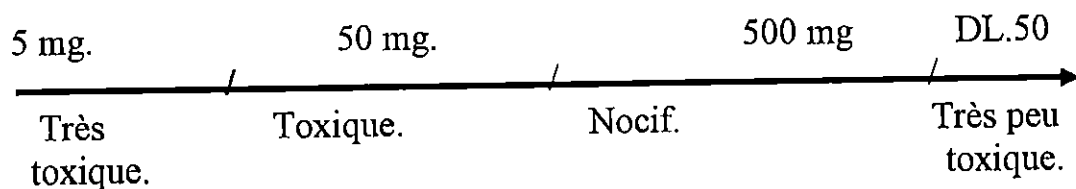
### I.3 - Danger des pesticides

Les pesticides utilisés en agriculture ne sont pas sans danger, vis à vis de l'homme, des animaux domestiques et sauvages, des insectes auxiliaires. Ce sont donc des poisons, mais les doses qu'il faut absorber pour faire apparaître des troubles, qui vont souvent jusqu'à la mort, sont extrêmement variables.

Les outils toxicologiques utilisés pour évaluer le danger des pesticides sont :

- **La dose létale 50 (DL.50)**, c'est la quantité de matière active, exprimée en mg par kg de poids vif, qui tue 50% d'un lot d'animaux de laboratoire auxquelles est administrée en une

seule fois. L'espèce animale qui sert à l'expérimentation, ainsi que la voie d'expérimentation du produit (injection orale, injection..) doivent être précisées.



- **La dose sans effet (DSE) :** c'est l'indice de toxicité chronique. C'est la quantité de matière active ( $\text{mg.kg}^{-1}$  de poids vif) qui est ingérée quotidiennement, à longueur de vie, par un animal de laboratoire et qui ne produit aucun trouble.
- **la dose journalière acceptable (DJA) :** pour l'homme, on divise la dose sans effet pour l'animal le plus sensible par 100 :  $\text{DJA} = \text{DSE} / 100$ .
- **La concentration admissible** dans une denrée alimentaire est calculée à partir de la DJA en tenant compte de la quantité de l'aliment susceptible d'être ingérée quotidiennement par un homme de 60-65 kg.
- **La limite maximale de résidus (LMR)** est la concentration maximale autorisée dans une denrée alimentaire.

**Tableau 3 :** exemples de DL.50 [5].

Matière active	DL.50 pour le rat par injection.
<b>1) Insecticides :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Prathion éthyl.</li> <li>• Dialifor.</li> <li>• Lindane.</li> <li>• Malathion.</li> </ul>	3,6 mg/kg. 53 mg/kg. 500 mg/kg. 2800 mg/kg.
<b>2) Herbicides :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• DNOC.</li> <li>• Simazine.</li> <li>• Phenmédiaphane.</li> <li>• Carbétamide.</li> </ul>	7 à 10 mg/kg. 5000 mg/kg. 8000 mg/kg. 10000 mg/kg.
<b>3) Fongicides :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mancozebe.</li> <li>• Manébe.</li> <li>• Doguadine.</li> </ul>	5000 mg/kg. 7500 mg/kg. 1000 à 2000 mg/kg.

## **I.4 - La contamination des milieux aquatiques**

Les pesticides sont présents plus souvent dans les eaux de surface que dans les eaux souterraines. Une grande partie des pesticides utilisés en agriculture ou en zone urbaine arrivent dans les écosystèmes aquatiques. Les produits chimiques s'accumulent biologiquement (subissent une bioaccumulation) dans l'organisme, et peuvent se concentrer à des taux beaucoup plus élevés dans les cellules vivantes que dans l'eau libre.

Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des produits chimiques rémanents, substances qui ne se décomposent pas facilement dans l'environnement comme le DDT et les BPC qui sont emmagasinés par les tissus adipeux.

Les poissons de petite taille et le zooplancton consomment de grandes quantités de phytoplancton. C'est ainsi que tout produit chimique toxique accumulé par le phytoplancton se concentre encore dans l'organisme des animaux qui se nourrissent de ce phytoplancton. Ce processus se répète à chaque étape de la chaîne trophique jusqu'au sommet, il est appelé bioamplification.

Les prédateurs du sommet ou de l'extrémité d'une longue chaîne trophique, tels que la truite fardée, les saumons de grande taille peuvent accumuler dans leur organisme des concentrations si élevées d'un produit chimique toxique qu'elles peuvent entraîner de sérieuses malformations congénitales ou la mort.

La toxicité des pesticides dans le milieu aquatique va être soit létale, soit sublétale, en fonction des différents niveaux trophiques présents dans l'écosystème : décomposeurs (bactéries), producteurs primaires (phytoplancton, macrophytes), consommateurs primaires (crustacés, mollusques, insectes, vers) et secondaires (insectes, poissons, mammifères, loutre) mais aussi en fonction du milieu (teneur en oxygène en carbone dissous, température, pH).

Pour le poisson, les insecticides chlorés sont beaucoup plus toxiques (environ 100 fois) que les dérivés organophosphorés alors que les herbicides sont beaucoup moins toxiques que les insecticides (2 000 à 3 000 fois moins), la LMR pour l'hexachlorocyclohexane (HCH) est de  $0,035 \text{ mg.L}^{-1}$  [6].

La toxicité létale, ou encore appelée toxicité aiguë entraîne la mort des organismes. Par contre la toxicité sublétale concerne une exposition longue, voire continue, à des concentrations bien inférieures aux concentrations létales, et altère les performances des organismes exposés sans pour autant entraîner leur mort [7].

## **1.5 - Le transport des pesticides dans l'environnement**

La plupart des molécules employées atteignent le sol durant ou après le traitement; leur devenir dépend donc des caractéristiques et du fonctionnement du sol. Les pesticides peuvent ensuite être soumis à des phénomènes de transport, liés principalement à l'écoulement des eaux. Ces transports en surface par ruissellement soit sous forme dissoute soit sous forme fixée sur les particules du sol transportées ou en profondeur par lixiviation entraînent des pollutions des eaux.

Les molécules vont être adsorbées par la microflore du sol ou par les végétaux et se retrouvent dans la chaîne alimentaire où ils risquent de se concentrer dans les graisses animales, ou encore biodégradées par la flore microbienne du sol qui va utiliser ces produits organiques comme sources de carbone [8]. Ces molécules peuvent être transportées en fonction des conditions climatiques du milieu.

Il peut y avoir formation de résidus plus ou moins stables qui vont s'accumuler dans les sols et constituer un danger pour l'environnement. Plus le produit est persistant plus la probabilité de son transport est grande et plus les risques de pollutions des eaux sont élevés [9].

De nombreux polluants se déposent dans les eaux sous forme de précipitations humides et de précipitations sèches. Les sédiments constituent une autre source de pollution. Ces polluants *in situ* posent un problème dans la plupart des zones urbaines et industrielles. Les sédiments pollués qui se sont déposés à partir de l'eau peuvent être agités et remis en suspension dans l'eau par les activités de dragage, par le passage des navires dans les chenaux, et par le vent et l'action des vagues. Les sédiments peuvent aussi être dérangés par les poissons et d'autres organismes benthiques.

La migration des eaux souterraines constitue une autre voie de propagation des polluants. Au fur et à mesure que l'eau traverse le sol, elle recueille des produits enterrés ou imprégnés dans le sol. La contamination de l'eau souterraine est généralement plus forte près des sites fortement contaminés, mais elle peut se propager sur de longues distances [10].

## **1.6 - La législation en vigueur**

Des normes ont été fixées par les spécialistes de santé publique suivant un principe de précaution qui est de limiter le risque potentiel de l'adsorption d'une substance sur la durée de toute une vie.

Les normes les plus utilisées au plan international sont les valeurs guides de l'OMS et la directive européenne n° 98/83/CEE. Les premières visent à protéger la santé humaine tandis que les secondes qui sont plus sévères visent en plus la protection de l'environnement. Dans le tableau 4 nous avons indiqué quelques valeurs guides de l'OMS.

**Tableau 4 : Les valeurs guides de l'OMS [11].**

Pesticides	Valeur guide ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	pesticides	Valeur guide ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Atrazine	2	Chlordane	0,2
Simazine	2	DDT	2
Lindane	2	Heptachlore	0,03
Aldrine	0,03	Hyanazine	0,6
Dieldrine	0,03	Aldicard	10

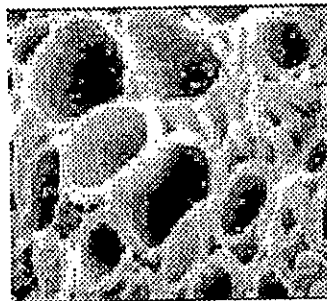
La directive européenne n°98/83/CEE a limité à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  par substance individuelle (pesticides et métabolites), sauf pour l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'époxyde de l'héptachlore ( $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour la somme des composés mesurés [12].

## II- Méthodes d'élimination des pesticides

### II.1 - L'adsorption

Dans le domaine d'adsorption sont utilisés deux types de charbon, en poudre (CAP) ou en grains (CAG). Le CAP est un adjuvant de coagulation injecté sous forme de poudre en suspension, utilisé pour lisser les pointes de pesticides qui apparaissent à certaines périodes de l'année sur les eaux superficielles. Il a une grande capacité d'adsorption pour les molécules organochlorées hydrophobes. L'injection est suivie d'une étape de décantation – filtration permettant de retenir les particules de charbon. Cette technique de traitement n'a pas d'effet dans la durée. Elle est réservée aux périodes de crise, par exemple après des orages. Le CAG est utilisé sous forme de granulé ou de bâtonnet, utilisé en cas d'une pollution chronique. C'est un lit filtrant placé à la fin de la chaîne de traitement et sur laquelle l'eau passe pendant 10 à 15 minutes. Après utilisation, le CAG peut être régénéré en usine par un traitement thermique pour recouvrir ses propriétés adsorbantes [13] [14]. Cette technique sera étudiée en détail dans un chapitre à part.

**Figure 1 :** Photographie au microscope électronique d'un grain de charbon actif à base de noix de coco [15].



## **II.2 - L'oxydation**

L'oxydation se fait à l'ozone qui est un puissant oxydant pouvant dégrader un grand nombre de molécules. Il joue en plus le rôle de désinfectant. Les facteurs qui influencent l'efficacité des réactions d'oxydation sont la présence de matière organique d'une part, qui consomme l'ozone et d'autre part la présence de carbonates qui limite l'oxydation des pesticides [14]. C'est un procédé auquel on ajoute dans la partie avale une filtration sur charbon actif en grains pour retenir les sous produits d'oxydation dont certains sont suspectés d'être cancérogènes [16].

## **II.3 - La rétention membranaire**

### **II.3.1 - Ultrafiltration couplée au CAP**

L'ultrafiltration permet d'éliminer toutes les particules en suspension, (bactéries, virus, grosses molécules organiques) autres que les pesticides et certaines molécules responsables du goût et de l'odeur et pour cette raison on rajoute du CAP qu'on va mélanger à l'eau à traiter. Les substances vont s'adsorber sur le CAP et vont être trop grosses pour traverser les pores (de 3 à 10 nm) et par conséquent vont être retenues par les membranes.

C'est le procédé Cristal de la Lyonnaise des Eaux. Il permet une bonne élimination des pesticides moins gênère des boues qu'il faut gérer [17] [18].

### **II.3.2 - Nanofiltration**

La nanofiltration est la technique la plus récente des filtrations sur membrane. Elle est située entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle est souvent utilisée pour la désulfatation, pour la rétention des métaux lourds complexes, l'élimination des couleurs, des

matières organiques naturelles et plusieurs polluants organiques comme les pesticides et leurs métabolites [19]. La nanofiltration est un traitement d'affinage efficace vis-à-vis des pesticides, des matières organiques (MO) responsables des goûts, des couleurs et des odeurs.

L'élimination des pesticides dépend de la nature de la membrane, de la solubilité des substances, de leurs interactions avec les membranes, de leur taille et de leur structure moléculaire. Elle est favorisée par les fractions de MO à grand poids moléculaire (les acides humiques). La matière organique va former avec les pesticides des macromolécules qui vont être dans ce cas plus faciles à retenir par les membranes.

La nanofiltration élimine bien beaucoup de pesticides à l'exception du diuron, c'est pour cette raison qu'on doit lui associer le processus de filtration sur charbon actif en grains afin de garantir la qualité de l'eau produite [19].

### **III - Dosage des pesticides dans l'eau**

#### **III.1 - Extraction - Concentration**

L'extraction et la concentration avant l'analyse par chromatographie (gazeuse ou liquide) sont nécessaires pour l'identification et la quantification des pesticides dans l'eau et ce compte tenu des niveaux bas retrouvés dans les milieux aquatiques.

Pour l'analyse d'échantillons aqueux, les méthodes d'extraction et de concentration utilisées sont en général l'extraction liquide - liquide (ELL), l'extraction sur phase solide (SPE) et la microextraction en phase solide (SPME).

##### **III.1.1 - Extraction liquide - liquide**

L'extraction liquide - liquide est une opération qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants par l'utilisation de leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non-miscibles. Généralement on met en contact intime la solution d'alimentation contenant les constituants à séparer (solutés) avec une autre appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme : d'extrait ; la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelé raffinat [20].

C'est une méthode qui consomme une quantité élevée de solvants avec d'importants temps d'analyse. A titre d'exemple, la méthode officielle de l'Union Européenne préconise dans le cas des 'pesticides organochlorés' pour l'extraction d'un volume de 500 ml d'eau, des volumes de (50+25+25) ml d'hexane avec une agitation de 20 minutes à chaque fois. Les extraits sont évaporés sous un faible flux d'azote à 28° C jusqu'à un volume de 0,5 ml.

### **III.1.2 - Extraction en phase solide**

Cette méthode est basée sur l'utilisation de supports d'extraction de nature variée (silice greffée C 18, copolymères apolaires de haute surface spécifique, carbone graphite poreux PGC) disponibles dans différents formats (pré colonnes à intégrer dans un système en ligne automatisé, cartouches, disques adaptés à des débits de percolation élevés,..) et consomme peu de solvant. La méthode d'extraction en phase solide peut se faire de 2 manières :

- La cartouche est éluée par une analyse immédiate,
- La cartouche peut être utilisée pour collecter les échantillons, stockée au frais et éluée seulement si la pollution est suspectée ou confirmée.

L'extraction en phase solide sur cartouche se fait de manière à ce que lors du passage de l'échantillon, les pesticides sont piégés sur la phase adsorbante contenue dans les cartouches et élués avec un solvant adéquat. Les taux d'extraction vont être différents suivant le volume de l'échantillon. Ainsi, l'utilisation d'un appareil tel que l'Autotrace, où toutes les opérations de la technique d'extraction en phase solide sont automatisées, va diminuer largement les erreurs de manipulations et augmenter la reproductibilité et la répétitivité [12] , [21].

Cette méthode consomme beaucoup moins de solvant que l'extraction liquide – liquide et son automatisation permet un gain de temps très important.

Cette technique a aussi permis de résoudre les problèmes posés par certains herbicides quaternaires à charge positive et une grande solubilité dans l'eau qui rend très difficile leur extraction par des solvants organiques. L'extraction en phase solide qui combine une isolation efficace et une préconcentration élevée est la plus indiquée dans ces cas là [12].

### **III.1.3 - La microextraction en phase solide (SPME)**

La microextraction phase solide est une miniaturisation du procédé d'extraction sur phase solide. Utilisée pour l'analyse des contaminants organiques dans les systèmes côtiers et estuariens. Cette technique d'extraction sera couplée à la chromatographie en phase gazeuse ou liquide.

Cette méthode qui n'utilise pas de solvant organique et ne nécessite qu'un très faible volume d'échantillon se décompose en deux étapes. La première étape d'extraction consiste en un équilibre de partage entre une phase solide et une phase gazeuse ou liquide.

Cette phase solide est un film polymère enrobant une fibre en verre de silice. L'ensemble étant protégé dans une aiguille creuse amovible. La fibre est ensuite plongée soit directement dans l'échantillon à l'état liquide ou gazeux, soit au-dessus de l'échantillon.

La seconde étape consiste en la désorption thermique des solutés adsorbés ; la fibre de silice recouverte du film polymère est protégée dans l'aiguille creuse et plongée dans un injecteur CPG chauffé. Une fois dans l'injecteur, la fibre est à nouveau déployée hors de l'aiguille creuse protectrice et les solutés sont alors rapidement désorbés et transférés vers la colonne de CPG pour analyse. Dans le cas de l'HPLC, la désorption se fait par entraînement liquide dans la boucle d'injection [22].

## **III.2 - Détermination**

La chromatographie est une méthode d'analyse visant à séparer différents composés d'un mélange en fonction de leur affinité spécifique pour la phase fixe et la phase mobile. Couplée à des détecteurs performants, elle est la technique la plus sensible existant actuellement pour doser une substance dans un mélange tel celui des pesticides [23], [24], [25].

### **III.2.1 - Chromatographie en phase gazeuse CPG**

Cette méthode a pour objectif de séparer les différents composés chimiques par entraînement au moyen d'une phase mobile (gaz) le long d'une phase stationnaire (solide ou liquide fixé). La répartition des composés entre ces deux phases est sélective suivant leurs propriétés physico-chimiques [23], [26] :

- **CPG avec détecteur à capteur d'électrons** : Ce détecteur est utilisé surtout pour les dérivés halogénés et en particulier l'analyse des pesticides et herbicides organochlorés.
- **CPG avec détecteur azote phosphore** : Ce détecteur est destiné aux molécules azotées et phosphorées comme les organophosphorés et les triazines .
- **CPG avec détecteur à spectrométrie de masse** : Ce détecteur permet une détermination qualitative et quantitative précise de tous les pesticides [24].

### III.2.2 - Chromatographie liquide à haute performance HPLC

La chromatographie phase liquide (HPLC) est utile pour la séparation des ions ou des molécules dissous dans un solvant [22]. Dans le domaine des pesticides, elle est plutôt réservée aux molécules thermolabiles. Elle peut être couplée aux détecteurs suivants :

- **Le détecteur UV visible** : Il mesure en continu l'absorbance de l'éluat en sortie de colonne à une (ou plusieurs) longueur d'onde dans l'UV visible.
- **Le détecteur à barrettes diode** : Ce détecteur permet l'obtention d'un spectre UV de chaque pic du chromatogramme, facilitant ainsi la qualification des molécules dosées.
- **Le détecteur à spectrométrie de masse** : La technique d'analyse par HPLC couplée à une détection par spectrométrie de masse (HPLC / SM) permet une quantification et une qualification plus précises des molécules de pesticides analysés.

## IV- Le Lindane

Le Lindane est un composé organochloré avec plus de 99% d'isomère gamma de HCH (hexachlorocyclohexane), contrairement au HCH technique, qui lui contient 15% de gamma HCH. C'est une poudre blanche cristalline et inodore, solide et peu volatile. Les isomères alpha, bêta, delta, epsilon.. sont moins biodégradables et plus polaires, et par leur action sur les micro-organismes, ils augmentent la persistance du lindane dans les sols.

Le lindane est extrait de l'HCH technique par l'alcool méthylique. Il est utilisé par les industries agroalimentaires et pharmaceutiques (les traitements des semences et des récoltes mais aussi pour la lutte contre la gale et les poux chez les animaux et être humains) [27]. L'emploi mondial du Lindane est évalué à 720.000 tonnes / an [28].

C'est une molécule hydrophobe, qui a tendance à s'accumuler dans les graisses animales, végétales et dans les sols. A la fin des chaînes alimentaires, sa concentration est assez élevée [27].

Sa grande efficacité permet de l'utiliser à des doses faibles, ce qui permet de diminuer les risques de pollution et d'autre part réaliser des économies.

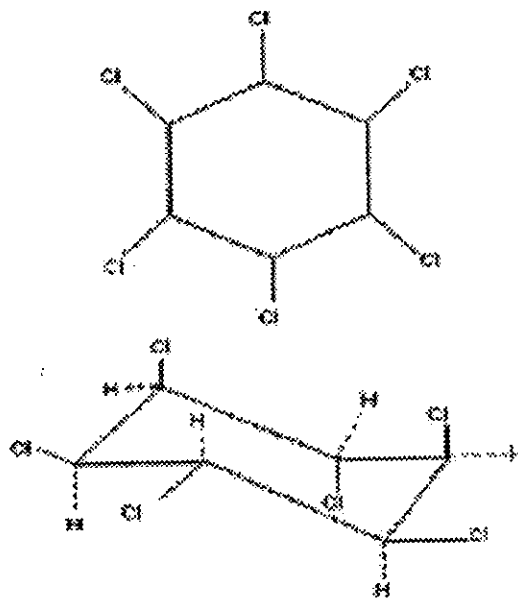


Figure 2 : Formule développée du Lindane [29].

Tableau 5 : Propriétés physiques et chimiques du lindane [30].

Masse moléculaire	290,83 g.mol <sup>-1</sup> .
Point de fusion	112,50° C.
Point d'ébullition	323,04° C.
Solubilité dans l'eau	7,90 mg.L <sup>-1</sup> à 25° C.
Pression de vapeur	9,4 10 <sup>-6</sup> mm Hg à 20° C.

#### IV.1 - Activité biologique

Le lindane est plus volatile que le DDT (la pression de vapeur en mbar est  $9,4 \cdot 10^{-6}$  à 20°C contre  $1,9 \cdot 10^{-7}$  pour le DDT), ce qui accroît son activité initiale et diminue sa durée d'action. Il agit par contact (estomac et voies respiratoires).

C'est un bon insecticide en traitement de sol, il est un peu plus toxique que le DDT (DL.50 par ingestion chez le rat, de 76-200 mg.kg<sup>-1</sup> contre 250-500 mg.kg<sup>-1</sup> pour le DDT). Bien qu'il soit retrouvé dans les corps gras (lait, graisses, reins) après injection, il est rapidement éliminé.

Par contre l'isomère  $\beta$  présent dans le produit technique (5 à 14 %) a une toxicité chronique élevée et cumulative qui justifie la prohibition du produit technique [2].

## **IV.2 - Principales applications du lindane**

Les principales applications du lindane sont :

- 80% dans le domaine agricole (traitement des sols et des semences) ;
- 5% dans le domaine vétérinaire (traitement du bétail et des animaux domestiques contre les gales et les tiques..) ;
- 10% dans les bois d'œuvre (il est mélangé avec un fongicide afin de protéger le bois contre les attaques des champignons parasites) ;
- 5% pour diverses applications mineures telles que les traitements de protection et de décoration (vernis ou peintures).

Lorsqu'il est appliqué sur le feuillage, le lindane a une persistance faible et une demi vie de l'ordre de 4 jours ; dans les sols avec incorporation, sa persistance va dépendre du sol, des micro organismes et des conditions climatiques [29].

## **IV.3 - Sources de contamination**

Les particules de poussières provenant des sols contaminés, les terres agricoles ou encore le traitement des plantes au lindane par pulvérisation sont la source principale du lindane.

Le lindane a la capacité de s'infiltrer dans les eaux souterraines et par sa solubilité d'y demeurer ; sa dégradation dans ce cas peut dépasser les 300 jours. C'est un produit accumulable dans les organismes vivants et peut donc être transporté sur de longues distances.

Les êtres humains, peuvent être exposés à ce produit par l'utilisation de lotions contre la gale et les poux ou par la manipulation des pesticides contenant du lindane ou encore par les eaux ainsi que les organismes aquatiques contaminés.

## **IV.4 - Toxicité**

Le lindane peut engendrer une toxicité aiguë ou chronique à travers l'inhalation par voie orale ; chez l'homme, le gamma HCH est considéré comme le plus toxique. La contamination par le lindane peut engendrer des effets néfastes sur la reproduction, l'immunité, et peut provoquer des tumeurs (cancérogène).

La contamination par inhalation peut engendrer des toux, des vertiges, des maux de têtes, des nausées, des faiblesses, ou encore des tremblements et même atteindre le système nerveux central. C'est pour cela qu'il faut éviter l'inhalation de fines poussières.

La peau peut à son tour être le facteur de contamination par absorption. Un contact répété ou prolongé avec la peau peut causer une dermatite.

Au niveau des yeux, la contamination va se manifester par l'apparition de rougeurs, d'où la nécessité de se protéger avec un écran facial lors de la manipulation.

Pour le contact par ingestion il va provoquer des troubles gastro-intestinaux (des douleurs abdominales, des vomissements ainsi que des diarrhées).

Chez les animaux, le lindane est pratiquement 10 fois moins toxique par voie cutanée que par voie orale et est peu toxique par inhalation ; de plus il ne représente aucun danger pour la descendance. Par contre, il manifeste une toxicité aiguë très visible pour de nombreux arthropodes ou pour des vertébrés à sang froid (poissons, batraciens). Les poissons d'eau douce tolèrent de 10.000 à 30.000 ng.L<sup>-1</sup>. Les larves d'insectes et les crustacés d'eau douce supportent de 1.000 à 10.000 ng.L<sup>-1</sup> [29].

#### **IV.5 - Dégradation et métabolisation**

La présence des organochlorés dans l'eau nécessite beaucoup d'attention car ils sont plus stables que d'autres en milieu aqueux. Lorsqu'ils sont adsorbés par l'organisme, quelques-uns de ces produits ne sont pas métabolisés rapidement et sont alors stockés dans les graisses.

Une très grande partie du lindane utilisé arrive directement ou indirectement dans le sol où il est dégradé par les bactéries, les algues et les champignons. La dégradation est plus rapide en mode anaérobie qu'en mode aérobie.

Chez les mammifères, le lindane est très rapidement excrété dans les urines et les fèces après dégradation métabolique. Le lindane est sujet à quatre types de réactions : déhydrochloration, déchloration, déhydrogénation et oxydation. Il en résulte que l'on retrouve de nombreux métabolites intermédiaires dont la nature dépend des réactions initiales. Toutefois les métabolites excrétés sont les différents isomères des dichloro, trichloro et tétrachlorophénols qui sont moins toxique.

La principale voie de dégradation passe par la formation de gamma pentachlorocyclohexène pour arriver aux tri et tétrachlorophénol. D'autres métabolites parfois décrits tels que l'hexachlorocyclohexène ou les chlorobenzènes; si leurs présences étaient confirmées, ne joueraient qu'un rôle négligeable [29].

## **IV.6 - La réglementation**

Le lindane a été interdit aux Pays Bas en 1979 suivi par d'autres pays tout au long des années 80. L'Union européenne a finalement interdit le lindane en 2000 et il a été progressivement et totalement supprimé dans tous les pays membres avant juin 2002. Mais le lindane est encore utilisé dans le monde et il continuera à laisser son empreinte sur les hommes, les animaux et l'environnement à moins qu'on puisse imposer une interdiction mondiale de sa production et son utilisation [31].

## **V - L'adsorption par le charbon actif**

### **V.1 - Caractéristiques générales du charbon actif**

Le charbon actif se caractérise par une large gamme de substances carbonées avec un grand degré de porosité et une grande surface lui permettant une capacité importante d'adsorption. Il est utilisé dans un grand nombre de traitements de solutions aqueuses ou d'épuration de rejets industriels [32].

Le charbon actif est obtenu à partir de matières premières, végétales ou minérales (noix de coco, le bois, la houille, le coke). Il est fabriqué en trois étapes :

- Le séchage de la matière première,
- La carbonisation sous atmosphère contrôlée à une température moyenne de 500° C afin de donner au matériau une porosité développant une surface interne d'environ 5 à 6 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [33],
- L'activation chimique ou physique.

La première repose sur un chauffage à environ 500° C en présence d'agents déshydratants et/ou oxydants minéraux : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>. Elle permet de se passer de l'étape de carbonisation. La seconde, n'est autre qu'une oxydation du matériau à une température d'environ 1000° C en présence contrôlée d'oxygène et ou de vapeur d'eau [34]. Grâce à ce procédé, les pores s'élargissent et la surface spécifique augmente (entre 500 et 1.550 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

Chaque charbon a sa propre structure et texture (porosité, surface spécifique). Les propriétés superficielles (chimiques) dépendent de l'origine de la matière première et des conditions opératoires de fabrication (température, concentration et nature des réactifs chimiques utilisés).

La porosité d'un charbon se classe en trois catégories [35]:

- les macropores qui sont essentiellement ouverts vers l'extérieur de la particule du charbon actif,
- les mesopores ou pores de transition, branchés sur les macropores qui contrôlent le passage des adsorbants vers les micropores ;
- les micropores où s'effectue principalement l'adsorption (95% de l'aire massique est concentrée au niveau des micropores).

La porosité d'un charbon régit l'adsorption des molécules en fonction de leurs tailles [36].

Selon la nature du matériau et des techniques d'activation, il y a formation de groupements fonctionnels à la surface du charbon [37] possédant des propriétés acides ou basiques. L'activation chimique augmente le nombre de fonctions de surface à caractère acide [38]. Les plus répandus de ces groupements sont ceux de type acide (phénols, carboxyliques, carbonyles et lactones) [39]. Ces groupements fonctionnels, en particulier les oxydes, donnent au charbon un caractère hydrophile qui favorise l'adsorption des molécules organiques ou minérales par des interactions dipôle – dipôle ou ion – dipôle [40].

Les caractéristiques d'un charbon telles que la texture (porosité et surface spécifique) et les propriétés superficielles (fonctions de surface) déterminent la capacité et la cinétique d'adsorption pour une substance donnée.

## **V.2 - Principes de l'adsorption**

L'adsorption repose sur l'accumulation à la surface ou à l'intérieur du charbon des molécules contenues dans l'eau à traiter grâce à des interactions physiques et chimiques liées aux fonctions de surface du charbon. L'efficacité de ces mécanismes dépendra donc du type de charbon utilisé et de la nature du pesticide à traiter [41].

L'adsorption est la fixation, à la surface ou à l'intérieur des pores d'un matériau adsorbant, de produits (solutés) contenus dans un solvant. L'adsorption est fonction des propriétés physico – chimiques du matériau. Les interactions qui régissent ce phénomène sont :

- La physiosorption (adsorption physique) qui met en jeu des forces intermoléculaires faibles. Les interactions de ce genre, sont réversibles et le procédé est essentiellement

un phénomène de diffusion dans les pores du matériau sans distribution. Les énergies mises en jeu sont faibles;

- La chimiosorption (adsorption chimique) qui est due aux liaisons chimiques établies entre les molécules du soluté et les groupements fonctionnels de la surface du matériau. Les énergies mises en jeu sont plus importantes que dans le premier cas. Les interactions sont irréversibles et les sites sont spécifiques.

Les deux mécanismes coexistent dans la pratique mais la grande partie de l'adsorption est de type physique [42].

Le transfert d'un adsorbât de la phase liquide vers un site d'adsorption se fait en 4 étapes cinétiques [43] :

- transfert de l'adsorbât de la phase liquide externe vers la phase liquide située à proximité de la surface du matériau (par diffusion et convection),
- transfert de l'adsorbât à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert  $K_f$ ),
- diffusion de l'adsorbât sous l'effet du gradient de concentration. La molécule peut diffuser d'un site à un autre,
- l'adsorption.

Les 4 étapes s'effectuent en série, la vitesse de l'adsorption dépend de l'étape la plus lente. La vitesse de transfert de l'adsorbât à travers le film liquide externe et celle de diffusion à l'intérieur de la particule de l'adsorbât limitent le phénomène d'adsorption dans un grain de charbon actif [44].

### V.3 - Paramètres influençant l'adsorption

L'adsorption par le charbon actif est caractérisée par les interactions entre les composants du système : soluté – solvant – adsorbant. Il est évident que la moindre intervention externe sur ce système aura pour effet la modification de l'adsorption.

- **La nature de l'adsorbant et du milieu** : la surface et la porosité de chaque charbon déterminent pour chaque couple (solvant, soluté) une capacité d'adsorption propre [45]. Cette dernière dépend aussi du pH, de la force ionique de la solution aqueuse [46],[47], de la température [45] et de la présence de co- adsorbants qui peuvent se concurrencer.
- **La nature de l'adsorbat** : la solubilité de l'adsorbat régit l'adsorption. Plus la solubilité est élevée plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et plus l'adsorption sera

généralement faible [46][48]. Une augmentation de la polarité se traduit par une adsorption plus faible. La configuration et la taille de la molécule peuvent influencer sur l'adsorption [36],[40].

L'adsorption sur charbon actif en poudre peut être influencée par d'autres facteurs comme l'augmentation de la masse molaire qui va diminuer la vitesse d'adsorption des composés, l'influence du pH très acide qui diminue l'adsorption des herbicides, or un pH= 4 correspond approximativement au point isoélectrique du CAP qui, en dessous de ce pH, voit son potentiel zêta positif. Si ce pH continue à diminuer, les molécules commencent à se protoner et sont donc repoussées électrostatiquement par le CAP.

L'augmentation de la force ionique du milieu par ajout de  $\text{CaCl}_2$  diminue également l'adsorption de toutes les particules particulièrement les triazines ; cela peut s'expliquer par l'obstruction de certains pores par les ions fixés spécifiquement sur les fonctions de surface du charbon, mais également par les ions libres en solution [49].

L'adsorption peut aussi être influencée par la présence de substances humiques qui vont la diminuer de 10 à 20 % [50]. Elle semble beaucoup plus marquée pour des charbons mésoporeux (le F400) que pour des charbons macroporeux (le Picazine) [1].

Si l'adsorption se fait dans le sol, elle peut être influencée par les charges caractéristiques des minéraux argileux à côté du pH [51]. Dans l'eau de mer, la désorption – sorption du lindane va être influencée par les variations de concentration de la chitine ainsi que de la température, la salinité et les interactions hydrophobes et électrostatiques [52].

#### **V.4 - Modélisation de l'adsorption**

L'adsorption d'un micropolluant contenu dans une eau naturelle sur un charbon actif est un processus difficile à modéliser car des phénomènes de compétition pour les sites d'adsorption entrent en jeu. De plus, ces effets de compétition sont influencés par le type et la quantité de matière organique de l'eau et par la concentration initiale du micropolluant [53]. L'utilisation du charbon actif implique une analyse des caractéristiques d'adsorption.

Deux types d'expérimentation ont été établis par la littérature permettant d'étudier l'adsorption sur charbon actif en grains ou en poudre. Le premier type correspond à l'étude des équilibres d'adsorption isotherme, le deuxième type concerne les cinétiques d'adsorption qui fournissent des renseignements sur la vitesse d'adsorption des pesticides et le délai nécessaire pour atteindre l'équilibre [54].

La représentation des isothermes d'adsorption sur charbon actif peut s'appuyer sur des modèles à deux, à trois, voire à plus de constantes. Les équations à deux paramètres ne peuvent pas correspondre aux résultats expérimentaux lorsque les concentrations varient dans des rapports de plusieurs puissances de 10. Les équations à trois paramètres proposées ont été interprétées par de nombreux auteurs. Ils montrent que ces modèles correspondent mieux aux résultats expérimentaux, mais leur utilisation nécessite un programme informatique afin d'estimer les paramètres [32].

Les équations de Langmuir (1915) et de Freundlich (1906) sont les modélisations les plus utilisées pour les descriptions des équilibres d'adsorption [55].

L'équation correspondant au modèle de Langmuir est :

$$q = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

où  $q$  est la capacité d'adsorption de l'adsorbant en  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $q_m$  la capacité maximum d'adsorption de l'adsorbant en  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $b$  la constante d'équilibre de la réaction soluté / adsorbant et  $C_e$  la concentration de l'adsorbât en solution.

Le modèle de Langmuir repose sur certaines hypothèses simplificatrices : d'une part l'adsorption est localisée et monocouche, d'autre part les équilibres déterminant le degré de recouvrement de la surface sont en état stationnaire apparent. Grâce à ce modèle on peut déterminer une limite supérieure de recouvrement de la surface de l'adsorbant (capacité maximum d'adsorption), mais il présente l'inconvénient des sites d'adsorption compris entre 5 et 100 % [56].

L'équation correspondant au modèle de Freundlich est :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2).$$

où  $K$  et  $n$  sont des constantes caractéristiques de l'adsorption décrite par le modèle de Freundlich,  $Q_e$  la concentration du soluté adsorbé à l'équilibre, et  $C_e$  la concentration du soluté restant en solution à l'équilibre.

Cette équation est linéarisée sous la forme logarithmique :

$$\log Q_e = \log K + (1/n) \cdot \log C_e \quad (3)$$

Selon cette équation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration ou de la pression. Elle s'applique bien pour modéliser l'adsorption des pesticides dissous dans l'eau car elle représente bien l'adsorption des composés dilués, mais elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées (non rencontrées dans le cadre des eaux à potabiliser).

## **V.5 - Utilisation du charbon actif pour la production des eaux potables**

Le charbon actif est l'un des meilleurs moyens pour éliminer les substances organiques dissoutes, les produits chimiques toxiques et ceux pouvant occasionner des goûts et des odeurs. Il peut aussi diminuer la demande chimique en oxygène et le carbone organique total (COT). L'usage des filtres à CAG est de plus en plus fréquent aussi bien en production des eaux potables que dans le traitement des eaux usées de toute origine.

L'utilisation du CAP reste malgré son prix élevé, une technique largement répandue dans le traitement de l'eau potable. Il est généralement utilisé pour lisser les pointes de pesticides qui apparaissent à certains périodes de l'année sur les eaux superficielles [41]. Un dispositif d'incorporation du CAP peut facilement s'insérer dans la majorité des équipements de floculation – filtration. Le coût d'un tel investissement reste bien inférieur à celui des filtres CAG.

L'utilisation du CAP permet, en plus de l'élimination des micropolluants organiques tels que les pesticides, d'améliorer le goût et l'odeur de l'eau. Il joue aussi le rôle d'adjuvant de floculation pour la phase finale de coagulation. Les doses de CAP appliquées sont en générale comprises entre 10 et 50 g.m<sup>-3</sup>. Compte – tenu de son prix, à des taux supérieurs, la technique n'est plus économiquement viable, mais peut être utilisée lors des pollutions accidentelles.

L'utilisation du CAG dans le traitement des eaux tend de plus en plus à se généraliser grâce aux performances de ce matériau dans l'élimination des matières organiques. De plus il offre une bonne marge de sécurité en cas de fluctuations de la qualité de l'eau brute car il est possible de mélanger sans préjudice l'effluent d'un filtre épuisé à ceux d'autres qui fonctionnent en parallèle.

Les filtres à charbon actif dont le flux descendant est sous pression sont les filtres à adsorption les plus classiques et les plus connus. Certains modèles verticaux sous pression peuvent être aussi utilisés (plutôt pour des petites installations). Le lavage se fait à contre courant.

L'un des avantages du CAG par rapport au CAP est la possibilité de le régénérer par voie biologique, thermique ou chimique (ce dernier type de régénération est interdit pour la production de l'eau potable). Cette opération permet de restaurer ses propriétés physiques, mais pas totalement ses vertus adsorbantes s'il a été utilisé comme matériau filtrant en tant qu'adsorbant, ou s'il a été destiné à l'élimination du phénol.

La matière organique diffuse joue un rôle important dans la capacité d'adsorption du charbon actif pour les micropolluants en diminuant sa capacité puisqu'il rentre en compétition avec les pesticides pour la surface d'adsorption [57].

L'adsorption sur CAG se fait de façon plus lente que sur CAP, bien que les capacités maximales d'adsorption soient comparables à long terme. En effet, toutes les modélisations de Freundlich menées sur le CAG se trouvent en dessous des modélisations de Freundlich relatives au CAP. Deux hypothèses peuvent expliquer cette moins bonne adsorption des pesticides sur le CAG ; la première est la présence de pores clos inaccessibles aux pesticides dans le cas du CAG. Le broyage du grain en poudre augmenterait alors la quantité de sites d'adsorption. La seconde hypothèse correspondrait à une difficulté d'accès aux sites d'adsorption, notamment ceux situés dans la partie microporeuse du charbon. Le broyage du CAG en CAP augmenterait donc la facilité d'accès à ces sites [54].

Dans l'eau naturelle, il existe de nombreux composés susceptibles de s'adsorber et les polluants à éliminer sont souvent en compétition avec toutes les autres molécules organiques. Dans ce système multiple de l'adsorption, les interactions compétitives entre les différents solutés peuvent s'exercer de deux manières :

- compétition lors de la diffusion intraparticulaire,
- compétition, à l'état d'équilibre, entre plusieurs solutés possédant une affinité pour la surface du charbon actif.

Le couplage du CAP en prétraitement et du CAG en affinage a montré qu'il y a une complémentarité entre les deux, puisque de meilleurs résultats ont été obtenus avec production d'eau potable, de bonne qualité, conforme aux normes en vigueur dans des conditions techniques et économiques optimales [58].

Le charbon actif peut être produit à partir des résidus d'olives suivant des étapes de carbonisation et d'activation, influencées par d'autres paramètres comme la température, l'état climatique, la granulométrie, les acides et autres ; de plus c'est un charbon qui joue un rôle dans la préservation de l'environnement. Il est utilisé pour le traitement des eaux usées et industrielles, pour le phénol et d'autres molécules polyaromatiques, et semble plus

efficace en comparaison avec d'autres charbons plus largement utilisés. Sa surface est plus large que celle des charbons commerciaux, ce qui augmente sa capacité d'adsorption. D'autres tests ont montré qu'il a une grande affinité pour l'adsorption des composés responsables de la coloration [59].

## **V.6 - Elimination des pesticides sur charbon actif**

Les traitements classiques tels que la clarification ne sont pas très efficaces dans l'élimination des pesticides présents dans l'eau. D'autre part, la nouvelle directive européenne oblige les traiteurs d'eau potable à prendre plus de précautions lors de l'étape de l'ozonation afin d'éviter la formation de métabolites. Ceci a pour conséquence un accroissement de l'utilisation de l'adsorption sur charbon actif qui est devenue un traitement de choix pour l'élimination de ces micropolluants organiques.

Le charbon actif est utilisé dans le traitement de l'eau potable soit sous forme de poudre (CAP) en tête de filière, soit sous forme de grains (CAG) en deuxième étage de filtration le plus souvent. Son efficacité pour l'élimination d'un polluant donné est évaluée par sa capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse de charbon pour une concentration à l'équilibre). Ce facteur est déterminé en laboratoire par des isothermes en réacteur discontinu. Mais compte – tenu de la différence de mise en œuvre et des effets de compétitions entre les différents composants de la matrice de l'eau, les capacités d'adsorption sont dans la réalité beaucoup plus faibles.

Le taux d'élimination des pesticides par le CAP appliqué en tête de filière varie en fonction de la dose de charbon appliquée, du temps de contact, de la composition de la matrice de l'eau et de la concentration en pesticides. Griffini et al [60] signalent que l'ajout d'une dose de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de CAP a permis l'élimination de 83% de metolachlor et 88% de terbutylazine. Sudhakar et Dikshit [61] éliminent jusqu'à 95% d'endosulfan. Mais vu son coût élevé (entre 1 et 1,5 € le Kg) et les boues générées par son utilisation, le CAP n'est mis en œuvre que lors des pics de pollution par les pesticides [62].

Le charbon actif est plutôt utilisé sous forme de lit filtrant granulaire en premier ou en second étage de filtration. A l'heure actuelle, c'est la voie la plus efficace pour éliminer les pesticides sans former de sous produits potentiellement toxiques (ozonation), sans production de boues (CAP) ou de rétentats (procédés membranaires). L'efficacité du CAG décroît lors de son exploitation en fonction de son taux de saturation.

En ce qui concerne l'atrazine, de nombreuses études effectuées sur des usines montrent que la durée de vie d'un filtre de CAG dépend du type de charbon actif, du type d'eau et de la concentration en pesticides [63]. Par exemple, l'efficacité d'un filtre vis à vis de l'atrazine est de 10 mois à 2 ans dans le cas d'une eau souterraine alors qu'elle n'est que de 6 mois à 1 an dans le cas d'une eau de surface [64].

Pour utiliser le charbon en poudre au maximum de sa capacité, il doit être maintenu en suspension de façon homogène dans l'eau à traiter et le temps de contact minimum est évalué à au moins 40 mn avec une dose de CAP de l'ordre de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  et une teneur en atrazine à éliminer de  $0,5 \text{ ug.L}^{-1}$  en moyenne. Peu de filières de traitements actuelles offrent des temps de contact supérieurs à 20 mn. Il faut donc travailler à des doses de CAP plus importantes pour obtenir le même résultat [65].

Le CAP F400 semble être le meilleur charbon pour l'adsorption du diuron et l'atrazine en se basant sur le modèle de Langmuir. Les résultats des autres modèles sont aussi intéressants et montrent que l'adsorption est un phénomène exothermique [66].

Le charbon de bois a été qualifié comme le meilleur matériau pour l'élimination de l'endosulfan dans l'eau et dans l'environnement, grâce à sa large surface spécifique ( $208 - 280 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) qui lui permet une grande efficacité d'adsorption ainsi que sa structure poreuse qui augmente le processus surtout à l'ajout d'acide. Le prétraitement avec  $\text{HNO}_3$  va augmenter l'efficacité de l'élimination. Le taux d'adsorption va varier en fonction des différentes concentrations initiales d'endosulfan [61]. Les fibres de charbon hautement activées à base de bitume sont plus efficaces pour l'élimination de l'atrazine que le CAG commercial. Cette grande efficacité est due aux microstructures largement ouvertes [67].

L'élimination des insecticides organophosphorés et des herbicides organochlorés se fait par l'utilisation de biofilms formés sur le charbon actif. Il a été observé que des concentrations choc du lindane inhibent les processus microbiologiques dans le biofilm [68].

**CHAPITRE II : PRODUITS , MATERIEL ET  
METHODES**

## I - Produits et matériel

- Spectrophotomètre UV-Visible (UV mini 1240 SHIMADZU);
- pH mètre de type pHSean2( Bioblock Scientific) ;
- Agitateurs magnétiques (IKAMAG<sup>®</sup> REO IKA<sup>®</sup> WERKE);
- Papier filtre qualitatif grade 285 (Sartorius) ;
- Standard pur de lindane (98,5%) (Aldrich);
- Hexane pour analyse (Merck);
- Sulfate de sodium anhydre (Merck);
- Chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub> (Merck).
- Acides humiques (Aldrich)
- Verreries courantes de laboratoire ;

## II - Les charbons actifs en poudre

Les charbons actifs utilisés dans cette étude se présentent sous forme d'une poudre d'une granulométrie inférieure ou égale à 50 µm. Le tableau 6 rassemble les principales caractéristiques physico – chimiques des deux charbons [66].

Les deux charbons ont été utilisés après un passage de 12 heures dans une étuve à 105°C pour éliminer toute l'humidité de l'air adsorbée.

**Tableau 6** : quelques caractéristiques des charbons utilisés [66 ].

	<b>F400</b>	<b>Picazine</b>
<b>Origine</b>	huile bitumeuse	charbon de bois
<b>Activation</b>	haute température sous O <sub>2</sub>	chimique à 500°C
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	1050 – 1200	640
<b>Indice d'iode (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	1050	923
<b>Fonction de surface acide (mEq.g<sup>-1</sup>)</b>	0,23	3,5
<b>Structure poreuse</b>	micro	micro

### III - Protocole expérimental

#### III. 1 - Equilibre d'adsorption

Les équilibres d'adsorption sont effectués dans des erlenmeyers contenant 250 ml de solution de concentration initiale de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $C_0$ ) du pesticide à étudier dans l'eau distillée et la dose de charbon est variable (de 50 à 150 mg pour le charbon F400 et le charbon Picazine). Ces solutions sont maintenues sous agitation continue à 50 tr/min, à une température ambiante de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Ceci nous a permis d'effectuer des isothermes d'adsorption pour lesquelles la durée d'agitation et la concentration en pesticide sont constantes mais où les masses de charbon varient.

Après 3 heures d'agitation, les suspensions sont filtrées sur du papier filtre et les solutions sont analysées afin de déterminer la concentration résiduelle des pesticides  $C_r$  ; la concentration adsorbée est :

$$C_{ad} = C_0 - C_r \quad (5)$$

Afin de s'affranchir de toute erreur expérimentale, un flacon témoin sans CAP est traité dans les mêmes conditions. Chaque expérience a été répétée au moins deux fois.

Pour l'étude de l'influence de la matière minérale sur l'adsorption, une eau synthétique de concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  a été utilisée. Quant à celle de la matière organique naturelle, une solution synthétique préparée à partir d'acides humiques commerciaux à une concentration de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  a été utilisée. Toutes les expériences ont été reproduites 3 fois.

#### III. 2 -Méthode d'analyse

Le protocole expérimental utilisé est le suivant :

Un volume de 250 ml de la solution aqueuse obtenue après filtration est extrait successivement par trois volumes d'hexane (25, 15 et 10 ml) dans une ampoule à décanter. A chaque fois une agitation modérée de 10 minutes est appliquée. Après un dégazage, les phases organiques sont récupérées dans des erlenmeyers, séchées à l'aide de sulfate de sodium anhydre et dosées par spectrophotométrie UV.

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

## I - Evaluation de la méthode d'analyse

Un balayage spectral d'une solution à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  a permis de déterminer que la longueur d'onde d'adsorption maximale du lindane est à  $203,5 \text{ nm}$ .

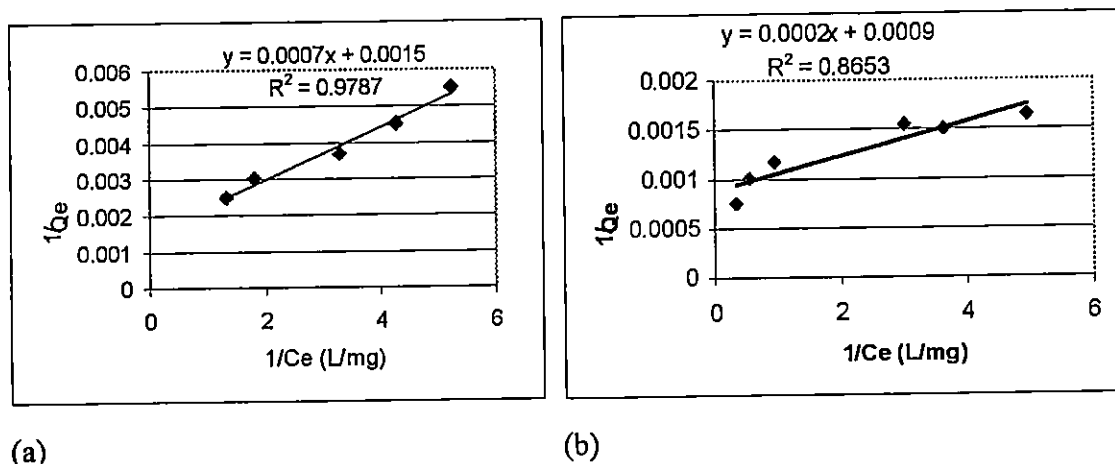
Par la suite, une série de solutions étalons a été préparée à partir d'une solution mère de lindane à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  dans l'hexane de manière que l'éventail de concentrations soit plus large que celui de la solution inconnue à analyser.

D'autre part, une série de 10 extractions de solution d'eau distillée dopées à  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  du lindane dans l'eau distillée a été réalisée dans le but d'évaluer les capacités de la méthode d'extraction utilisée. Le rendement moyen d'extraction a été estimé à  $91,32 \%$  avec un coefficient de variation de  $16,57 \%$  et un écart type de  $0,605$ .

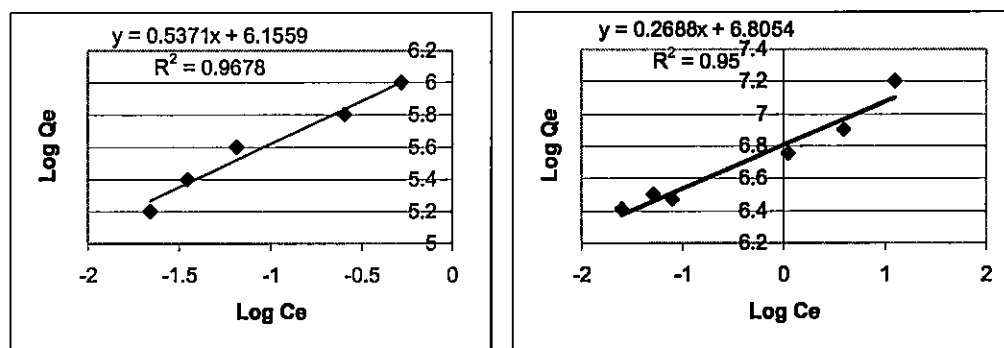
## II – Evaluation des capacités d'adsorption des deux CAP

### II.1. - Adsorption du lindane seul

Le tableau 7 présente les résultats des isothermes obtenus par le protocole décrit dans le chapitre matériels et méthodes. Les paramètres ont été déterminés par les modélisations de Freundlich et Langmuir après le tracé des graphiques (figures 3 et 4) à partir des couples  $(\text{Log } Q_e, \text{Log } C_e)$  et  $(1/Q_e \text{ et } 1/C_e)$  respectivement.



**Figure 3 :** Isothermes d'adsorption (Langmuir) du lindane seul sur le CAP Picazine (a) et F400 (b).



(a)

(b)

**Figure 4 :** Isothermes d'adsorption (Freundlich) du lindane seul sur le CAP Picazine (a) et F400 (b).

**Tableau 7 :** Description des isothermes du lindane étudiées dans de l'eau distillée avec les CAP F400 et Picazine par le modèles de Langmuir et Freundlich ( $K_f$  en  $\text{mg.g}^{-1}$ ,  $Q_m$  en  $\text{mg.g}^{-1}$  et  $b$  en  $\text{mg.L}^{-1}$ ).

	Freundlich			Langmuir		
	$R^2$	$1/n$	$K_f$	$R^2$	$Q_m$	$b$
Pica	0,97	0,54	471,5	0,98	666,7	2,14
F400	0,95	0,27	903,0	0,87	1111,0	5,00

Les résultats obtenus montrent les écarts d'adsorption entre les deux CAP, le F400 présente une meilleure adsorption pour le lindane.

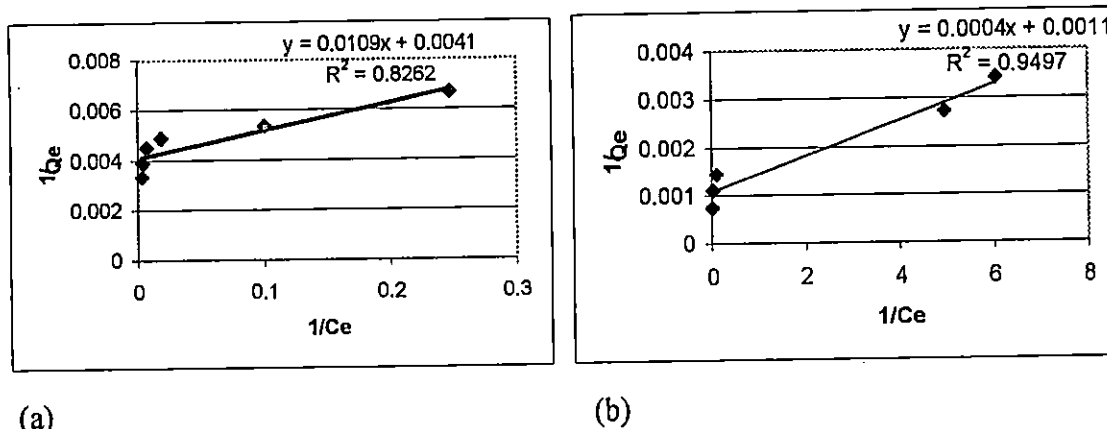
L'adsorption d'un soluté sur CAP est fonction de la surface spécifique de ce dernier, de la distribution de sa porosité, de la nature et de la proportion des groupements de surface. Il faut ajouter la nature et la quantité en ions de surface en ce qui concerne les charbons bruts comme dans notre cas [66]. Le CAP F400 possède une surface spécifique supérieure à celle du Picazine, ce qui peut expliquer la meilleure adsorption du lindane.

A la valeur du pH à laquelle nous avons travaillé (autour de 5,5), le lindane est sous la forme moléculaire et ne présente pas de charge électrique. Par conséquent, il n'y a pas de mécanisme de type ionique au cours de son adsorption. Il faudrait plutôt parler d'interaction de type physique mettant en jeu les forces de London-Van Der Waals dont il résulte une interaction de faible intensité appelée physisorption [69].

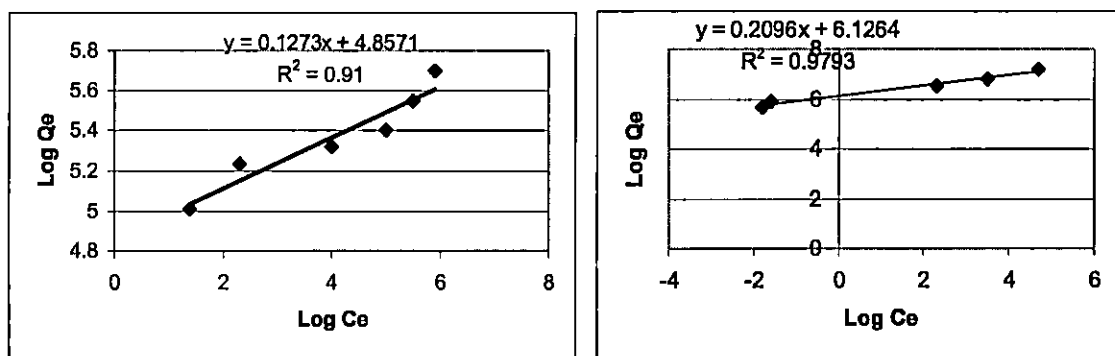
Par conséquent, l'adsorption de ce pesticide est de type hydrophobe directement liée à la surface spécifique des particules du charbon.

## II. 2 - Influence de la présence de la matière organique naturelle sur l'adsorption du Lindane

L'étude de l'influence de la présence de la matière organique naturelle sur l'adsorption du lindane sur les deux CAP a été faite sur une eau synthétique préparée à partir d'acides humiques commerciaux (Aldrich) dans de l'eau distillée, d'une concentration de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  et a été par la suite dopée à un niveau de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  du pesticide. Des isothermes d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Les résultats obtenus ont été linéarisés selon les deux modèles de Freundlich et Langmuir. Les paramètres obtenus après le tracé des graphiques (figures 5 et 6) à partir des couples  $(\text{Log } Q_e, \text{Log } C_e)$  et  $(1/Q_e, 1/C_e)$  sont rapportés dans le tableau 8.



**Figure 5 :** Isothermes d'adsorption (Langmuir) du lindane + la MON sur le CAP Picazine (a) et F400 (b).



(a)

(b)

**Figure 6 :** Isothermes d'adsorption (Freundlich) du lindane + la MON sur le CAP Picazine (a) et F400 (b).

**Tableau 8 :** Description des isothermes du lindane étudiées dans de l'eau distillée + la MON avec les CAP F400 et Picazine par le modèles de Langmuir et Freundlich ( $K_f$  en  $\text{mg.g}^{-1}$ ,  $Q_m$  en  $\text{mg.g}^{-1}$  et  $b$  en  $\text{mg.L}^{-1}$ ).

	Freundlich			Langmuir		
	$R^2$	$1/n$	$K_f$	$R^2$	$Q_m$	$b$
Pica	0,91	0,13	128,7	0,83	243,9	0,38
F400	0,98	0,21	458,0	0,95	909,0	2,75

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption des deux CAP a diminué pour ce pesticide en présence des acides humiques par rapport à l'eau distillée. Ils montrent aussi que le F400, grâce à sa surface spécifique plus grande, présente toujours de meilleures capacités d'adsorption que le Picazine.

Les valeurs des pourcentages de réduction des capacités d'adsorption des deux CAP en présence de la MON par rapport à l'eau distillée sont les suivantes :

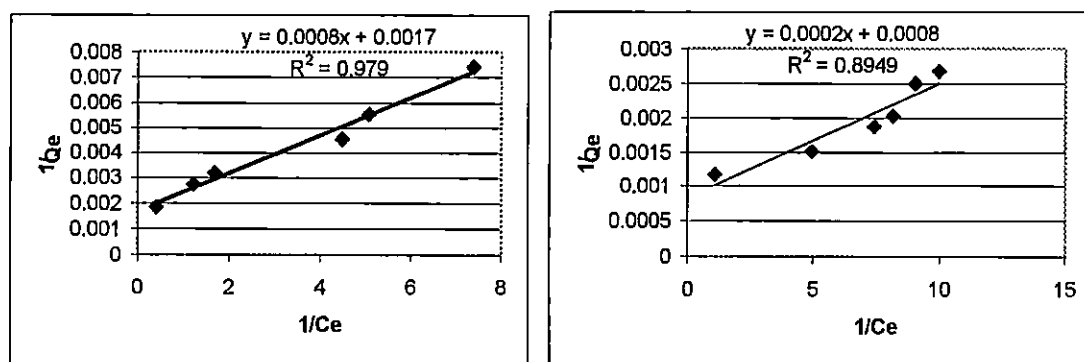
- Pour le Picazine : 69,17 % (selon le modèle de Freundlich) et 63,42 % (selon le modèle de Langmuir) ;
- Pour le F400 : 49,28 % (selon le modèle de Freundlich) et 18,18 % (selon le modèle de Langmuir).

La réduction des capacités d'adsorption est due en partie aux interactions pesticide - acides humiques. Leur association donne formation à des complexes et par conséquent modifie les caractéristiques de l'adsorption. Ce phénomène a déjà été signalé dans la littérature [70].

Les acides humiques sont par définitions des produits apolaires, très hydrophobes et de grande taille. Leur adsorbabilité a déjà été mise en évidence [71]. Elle dépend de leur nature, de leur origine et du type de charbon. Leur adsorption diminue le nombre de sites disponibles pour les micropolluants et pourrait même bloquer l'accès aux pores, diminuant aussi la capacité d'adsorption du CAP.

### II. 3 - Influence de la présence des ions calcium

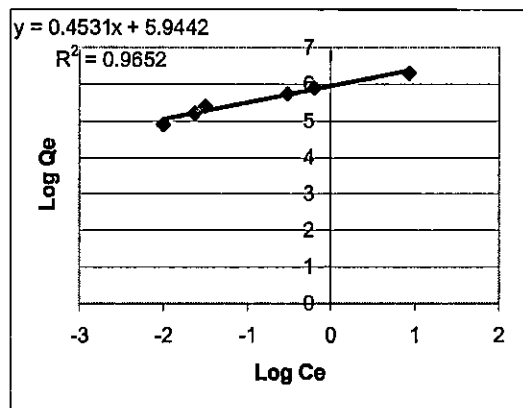
L'étude de l'influence des ions calcium sur l'adsorption du lindane pour les deux CAP a été faite sur eau synthétique préparée à partir de  $\text{CaCl}_2$  dans l'eau distillée d'une concentration de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  du lindane. Des isothermes d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Les résultats obtenus ont été linéarisés selon les modèles de Freundlich et Langmuir. Les paramètres obtenus après le tracé des graphiques (figures 7 et 8) à partir des couples  $(\log Q_e, \log C_e)$  et  $(1/Q_e, 1/C_e)$  sont rapportés dans le tableau 9.



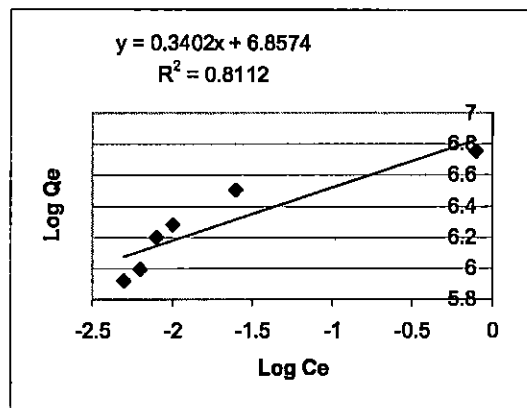
(a)

(b)

**Figure 7 :** Isothermes d'adsorption (Langmuir) du lindane +  $\text{Ca}^{2+}$  sur le CAP Picazine (a) et F400 (b)



(a)



(b)

**Figure 8 :** Isothermes d'adsorption (Freundlich) du lindane +  $\text{Ca}^{2+}$  sur le CAP Picazine (a) et F400 (b).

**Tableau 9 :** Description des isothermes du lindane étudiées dans de l'eau distillée en présence des ions calcium avec les CAP F400 et Picazine par le modèles de Langmuir et Freundlich ( $K_f$  en  $\text{mg.g}^{-1}$ ,  $Q_m$  en  $\text{mg.g}^{-1}$  et  $b$  en  $\text{mg.L}^{-1}$ ).

	Freundlich			Langmuir		
	$R^2$	$1/n$	$K_f$	$R^2$	$Q_m$	$b$
Pica	0,97	0,45	381,5	0,98	588,2	2,13
F400	0,81	0,34	950,9	0,90	1250,0	4,0

Les ions calcium ont eu peu d'influence sur l'adsorption du lindane puisqu'ils ne modifient pas les capacités d'adsorption des deux CAP aux erreurs expérimentales près (évaluées à 16,75 %).

Les valeurs des pourcentages de réduction des capacités d'adsorption des deux CAP en présence des ions calcium sont les suivantes :

- Pour la Picazine : 19,09 % selon Freundlich et 11,77 % selon Langmuir ;
- Pour le F400 : 5,3 % selon Freundlich et 12,5 % selon Langmuir.

Les ions calcium sont en effet déterminants du potentiel zêta des particules du CAP qu'ils peuvent neutraliser en favorisant ainsi l'adsorption des composés chargés négativement. Mais dans le cas des molécules non chargées (comme c'est le cas du lindane, au pH de travail), le potentiel négatif du CAP n'a pas d'influence déterminante sur leur fixation [72]. Par conséquent, les ions calcium n'ont que peu d'influence sur l'adsorption du lindane.

## *CONCLUSION*

La présence des pesticides dans les eaux potables est devenue un problème de santé publique qui mérite une attention très particulière des producteurs d'eau et ce compte tenu des dangers potentiels qu'ils présentent. Leur élimination par les procédés de transformation (par exemple, l'oxydation à l'ozone) est de plus en plus délaissée (difficile à mettre en œuvre, production de métabolites...) pour ceux de rétention. Dans ce contexte, l'adsorption sur charbon actif en poudre reste malgré son prix une méthode de choix (efficacité, simplicité de mise en œuvre).

Les résultats obtenus dans cette étude montrent l'importance du choix du matériau adsorbant à utiliser et son influence sur les quantités du pesticide adsorbées. L'influence négative de la présence des acides humiques sur les capacités d'adsorption des deux CAP étudiés a été aussi mise en évidence. Au contraire, les ions calcium n'ont pas eu d'influence sensible sur le phénomène d'adsorption. Cependant, l'influence des acides humiques a été plus importante avec le CAP Picazine qu'avec le F400. Au vu des résultats obtenus, nous pouvons dire que le F400 présente de meilleures capacités d'adsorption pour le lindane.

L'étude doit être poursuivie pour voir l'influence de la coadsorption d'autres pesticides car malheureusement il est rare dans la nature d'avoir affaire à une pollution avec un seul pesticide.

## Bibliographie

[1] BOUSSAHEL R.(2003), Le problème des pesticides dans les eaux potables : origine, impact et gestion. *Proceeding des Journées Techniques sur les Eaux du Sud*, El- Oued 19 et 20 Mai., 9-13

[2] FOURNIER J., (1988). Chimie des pesticides. Trois Moutiers, Roiffé (Vienne), 351 p.

[3] CHEVALIER A., (1969). Cours de phytopharmacie stages ATPV. 35 p.

[4] <http://www.parl.gc.ca/infoComDoc/36/2/ENVI/Studies/Reports/envi01/10-ch3-F.htm>

Historique de l'utilisation des pesticides.

[5] Sonatrach, (1981). Généralités sur les pesticides.

[6] RODIER J., (1996). L'analyse de l'eau. DUNOD, Paris, 1383 p.

[7] <http://assoc.wanadoo.fr/erb/colqp8.htm>

Danger des pesticides pour les organismes aquatiques .

[8] <http://www.parl.gc.ca/infoComDoc/36/2/ENVI/Studies/Reports/envi01/11-ch4-F.htm>

Les pesticides dans l'environnement

[9] INRA (2000), La lutte contre la pollution des eaux par les pesticides. Limiter les apports, réduire les fuites.

[10] <http://www.epa.gov/glnpo/atlas/index-F.html#quatre>.

Les grands lacs. Atlas écologique et manuel des ressources, chapitre 4.

[11] [http://www.who.int/docstore/water\\_sanitation\\_health/GDWQ/summury\\_tables/Tab2c.htm](http://www.who.int/docstore/water_sanitation_health/GDWQ/summury_tables/Tab2c.htm).

[12] BOUSSAHEL R., BOULAND S., BAUDU M., MONTIEL A. ,(2002). Extraction en phase solide de certains herbicides dans l'eau. *Journal Européen d'hydrologie*, Tome 33. fasc.1, 75 - 82.

[13] <http://www.Senat.Fr/rap/102-215-1/102-215-144.html>

La qualité de l'eau et de l'assainissement en France. (2) Les procédés de traitements.

[14] <http://assoc.wanadoo.Fr/erb/colqP3.htm>

Pesticides dans les eaux: les difficultés pour la production d'eau destinée à la consommation humaine.

[15] <http://www.gls.Fr/memotec8.htm>

L'élimination des pesticides pour la production d'eau potable .

[16] <http://www.cnrs.fr/cv/dossiers/doseau/decouv/potable/traitEau.html>

Eau Potable traitement des eaux. Les procédés classiques des traitements des eaux .

- [17] [http://www.cnrs.fr/cv/dossiers/doseau/decouv/potable/filtration\\_sur\\_membranne.html](http://www.cnrs.fr/cv/dossiers/doseau/decouv/potable/filtration_sur_membranne.html)  
Eau Potable filtration sur membranes. La filtration sur membranes, un procédé d'avenir.
- [18] <http://www.brollagency.com/Fr/dpv/Vigneux.htm>.  
Ultrafiltration à Vigneaux sur Seine.
- [19] BOUSSAHEL R., BAUDU M., MONTIEL A.. (2002). Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration, *Desalination*, 145, 109–114.
- [20] <http://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich9-6.htm>  
Extraction liquide / liquide principe physico-chimique.
- [21] <http://www.espi-fr/recherche/labos/Leca/spe.htm>  
Extraction sur phase solide.
- [22] <http://www.espici.fr/recherche/labos/lecaux/spme.htm>  
La microextraction en phase solide.
- [23] [http://hig.linde.gaz.fr/International/web/LG/FR/likelgspgfr.nsf/DocbyAlias/anal\\_gaschrom](http://hig.linde.gaz.fr/International/web/LG/FR/likelgspgfr.nsf/DocbyAlias/anal_gaschrom)
- [24] <http://www.Finagora.net/auras62/amphet1.htm>.  
Les amphétamines et leurs dérivées.
- [25] <http://webiologie.free.fr/techniques/purification/chromatographie.html>  
Techniques de purification : la chromatographie.
- [26] <http://quasimodo.versailles.intra.fr/imapg/isolementetanalyse.htm>  
La chimie des phéromones sexuelles, isolement et analyse chimique.
- [27] <http://www-drecam.cea.fr/scm/science9697/frapact/themces2/lindane.htm>  
Excès de solubilisation du Lindane dans les micro émulsions et des solutions micellaires.
- [28] [http://www.nrtee-trnee.ca/fre/programs/Current\\_Programs/health/LINDANE\\_F.htm](http://www.nrtee-trnee.ca/fre/programs/Current_Programs/health/LINDANE_F.htm)  
Etude de cas sur le Lindane
- [29] Rhône- Poulenc agronomie (1986). Lindane dossier d'information.
- [30] <http://www.irsst.qc.ca/htmFr/FICHE/qmt58899Fra.htm>  
IRSST-Methodes de laboratoire - lindane
- [31] La convention de Rotterdam (2004), Gestion des pesticides en Afrique de l'Ouest.  
Edition spécial : , N° 4. Janvier.
- [32] ZHOU M.L., MARTING G., TAHA S. & SANTANNA F. (19998), Comparaison de modèles et modélisation d'isotherme en phase liquide d'adsorption sur charbon actif, *Wat. Res*, Vol 32, N°4, 1109 - 1118
- [33] LE CLOIREC P. & MARTIN G. (1984), Le charbon actif, le matériau et son utilisation dans le traitement de l'eau, *T. S. M.*, N°4, 175-182

- [34] PAJARES J.A., PISS J.J., FURTES A.B., PERES A.J., MAHMUD D.M. & PARRA J.B. (1990), The influence of pretreating of coals in the textural proprieties in resulting cokes, *Preprints IUPAC - Symposium CPOSIL*, Alicante, 81.
- [35] DUBININ M.M. (1966), Porous structure and adsorption properties on active carbons, *In Chemistry and Physics carbon*, 2, 51, Edited by Walker P.L. Jr, New - York.
- [36] GAID K. (1981), Modes d'élimination de composés sur filtres : cas d'un support inerte et adsorbant, cas d'un support consommable et non adsorbant, *Thèse de Doctorat*, Université de Rennes.
- [37] COOKSON J.T. (1978), Adsorption mechanism : the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in *Carbon adsorption Handbook*, edited by CHEREMISINOFF P. and ELLERBUSH F., Ann. Arbor. Science, Chap. 7, 241-279.
- [38] JULIEN F. (1994), Contribution à l'étude des mécanismes de l'adsorption de molécules organiques sur différents types de charbons actifs, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers.
- [39] BOEHM H.P. (1966), Chemical identification of structure groups in *Advances in catalysis*, ELEYS D.D., PINES.H and WEISS Eds, Academic Press New York, 16, 179 - 274.
- [40] LEMARCHAND D. (1981), Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif, *Thèse de Docteur Ingénieur*, Université de Rennes 1, N° d'ordre B -133.
- [41] S. DETOC. (1998), Elimination des pesticides par le charbon actif dans les eaux destinées à la consommation humaine. Proceeding des Journées Information Eaux de Poitiers, Communication N°76, 1-7.
- [42] PURI B. (1980), Carbon adsorption of pure compounds and mixtures from solution phase in Activated carbon adsorption of organics from aqueous phase, SUFFET I.H. and Mc GUIRE J.M. Ed., Ann. Arbor. Sci. Publ., Michigan ( USA ), Vol. 1.
- [43] WEBER W.J. & SMITH E.H. (1987), Simulation and design models for adsorption process, *Environ. Science Technol.*, 21 (11), 1040-1050.
- [44] WEBER W.J. & Van VILET B.M. (1980), Fundamental concepts for application of activated carbon in water and wastewater treatment, in Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase, SUFFET I.H. and Mc Guire J.M. Ed., Ann. Arbor. Sci. Publ., Michigan ( USA ), vol. 1.
- [45] LEE M.A., SNOEYINK V.L. & CRITTENDEN J.C. (1981), Activated carbon adsorption of humic substances, *J. AM Water Works Ass.*, 73 (8), 440-446.

- [46] WEBER W.J. (1972), Adsorption in physical process for water quality control, Ed. by Metacalf R.L. and PITTS J.N., Wiley - Interscience, New York, Chap. 5, 199-259.
- [47] LAFRANCE P. (1985), Adsorption en milieux aqueux de composés organiques sur charbon actif. Etude expérimentale et modélisation, *Thèse de Doctorat es Sciences Physiques*, Université de Limoges, N° d'ordre 85 - 11.
- [48] EDELINE F. (1992), L'adsorption " in *L'épuration physico - chimique des eaux. Théorie et technologie*, Technique et Documentation, Liège et Cedodoc, Paris Ed., 251.
- [49] AYELE J., LEVASSEUR P., & MAZET M.. (1996), Adsorption de triazines sur charbon actif en poudre, Université de Limoges, *J. Water SRT- Aqua*, Vol. 45, No. 1, 28-34.
- [50] URAN K., YAMAMOTO E., TONEGAWA M., & FUJIE K. (1991). Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water. *Wat. Res.*, Vol.25, No, 12, 1459-1464.
- [51] SANNINO F., FILAZZOLA M. T , VIOLANTE A. & GIANFREDA L. (1999). Adsorption- Desorption of Simazine on Montmorillonite Coated by Hydroxy Aluminium Species, *Environ. Sci. Technol*, 33, 4221-4225.
- [52] SANTANA – CASIANO J.M. & GONZALEZ-DAVILLA M. (1992). Characterization of the sorption and desorption of lindane to chitine in seawater using reversible and resistant components. *Environ. Sci. Technol*, Vol 26, No 1, 90-95.
- [53] PRADOS M.J., PROCHE P., DAGOIS G., PHILIPOT J.M.,(1994). Elimination de l'atrazine par adsorption sur charbon actif : modélisation du phénomène. *TSM*, N° 7-8 , 427-428.
- [54] BAUP S., WOLBERT D., LAPLANCHE A. (1998). Adsorption des pesticides sur charbon actif : comparaison entre le charbon actif en poudre et le charbon actif en grain. *Proceeding des Journées Information Eaux de Poitiers*, Communication N°78, 1-11.
- [55] MASSCHELEIN W.J. (1997), Processus unitaires de traitement de l'eau potable, Collection Tec & Doc, Edition Cebedoc, Liège, Belgique.
- [56] ZARROUKI M. (1990), Etude de l'adsorption dans un système liquide - solide : solution d'ion dicyanoaurate - charbon actif, *Thèse de Doctorat*, Institut National Polytechnique de Grenoble et Ecole des Mines de Saint - Etienne, n° d'ordre 49 CD.
- [57] MULLER U., HESS F.& WORCH E.. (1996) , Impact o organic matter adsorbability on micropolluant removal by activated carbon. *J. Water SRT- Aqua*, Vol. 45, No. 6, 273-280.

- [58] VIDARD V., MAGNIN J.(1996). Traitement des eaux potables : Efficacité de l'adsorption des pesticides par le charbon actif, *L'Eau, L'Industrie et les Nuisances*, Janvier, 153-157.
- [59] BAÇAOUI A., YAACOUBI A., DAHBI A., BENNOUNA C., AYELE J. & MAZET M.(1998). Activated carbon production from morocco olive wastes- influence of some factors. *J. Water SRT- Aqua*, Vol. 47, No. 2, 68-75.
- [60] GRIFFINI O., BAO M.L., BURRINI D., SANTIANNI D., BARBIERI C.& PANTANI F. (1999). Removal of pesticides during the drinking water treatment process at Florence water supply, Italy. *J. Water SRT- Aqua*, Vol. 48, No. 5, 177-185.
- [61] SUDHAKAR Y. & DIKSHIT A. K. (1999) , Adsorbent selection for endosulfan removal from water environment. *J. Environ. Sci. Health*, B34 (1), 97-118.
- [62] WELTE B. & MONTIEL A. (1994), Les pesticides : le point sur les études effectuées sur le bassin du Gragon. *Sources et Ressources*, N°1, 19 - 22.
- [63] WELTE B. & MONTIEL A., (1997). L'affinage de l'eau par filtration sur charbon actif en grains : Les contraintes imposées par cette étape de traitement. *Sources et Ressources*, N° 4, 15-17.
- [64] PEROT J. & DEGUIN A. (1992), Elimination de l'atrazine par oxydation radicalaire et / ou adsorption, *Water Supply*, 10 (2), 157 - 170.
- [65] PAILLARD H., CLERT D. & BOURBIGOT M.M.. (1998), Elimination des pesticides azotes par oxydation et par adsorption sur charbon actif. *Proceeding des Journées Information Eaux de Poitiers*, Communication N°12, 1-15.
- [66] AYELE J., LECLERC V. & COUILLAULT P., (1998). Efficiency of three powdered activated carbons for the adsorption of atrazine and diuron- use of some models. *J WATER SRT- Aqua*, Vol. 47, N° 1, 41-45.
- [67] MARTIÑ N-GULLÓN I. & FONT R., (2000). Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. *Wat. Res.* Vol. 35, N° 2, 516-520.
- [68] DALMACIJA B., TAMAS Z., MISKOVIC D., KARLOVIC E.& PETROVIC O.(1992). The adsorption on selected pesticides from water by biologically activated carbon. *Wat. Sci. Tech.*, Vol 26, N° 9-11, 1991-1994.
- [69] LECLERC V. (1995), Etude de la coadsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs, *Thèse de Doctorat*, Université de Limoges, N° d'ordre 28 - 1995.

[70] AYELE J., FABRE B., & MAZET M. (1993), Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre, *Revue des Sciences de l'Eau*, 6 (4), 381 - 394.

[71] DE LAAT J. (1988), Contribution à l'étude de mode d'élimination de molécules organiques modèles sur charbon actif en grains : interactions entre le processus d'adsorption et de biodégradation, *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers.

[72] YAACOUBI A. , AYELE J. (1999), Sorption de l'atrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ions calcium et bichromate : Essai de modélisation, *Revue des Sciences de l'Eau*, 12 (2) , 389 – 406

## Liste des tableaux et figures

**Tableau 1 :** Classification des pesticides d'après les maladies et parasites à combattre.

**Tableau 2 :** Description des principaux groupes chimiques des pesticides.

**Tableau 3 :** Exemples de DL.50.

**Tableau 4 :** Les valeurs guides de l'OMS.

**Tableau 5 :** Propriétés physiques et chimiques du lindane.

**Tableau 6 :** Quelques caractéristiques des charbons utilisés.

**Tableau 7 :** Description des isothermes du lindane étudiées dans de l'eau distillée avec les CAP F400 et Picazine par le modèles de Langmuir et Freundlich ( $K_f$  en  $\text{mg.g}^{-1}$ ,  $Q_m$  en  $\text{mg.g}^{-1}$  et  $b$  en  $\text{mg.L}^{-1}$ ).

**Tableau 8 :** Description des isothermes du lindane étudiées dans de l'eau distillée + la MON avec les CAP F400 et Picazine par le modèles de Langmuir et Freundlich ( $K_f$  en  $\text{mg.g}^{-1}$ ,  $Q_m$  en  $\text{mg.g}^{-1}$  et  $b$  en  $\text{mg.L}^{-1}$ ).

**Tableau 9 :** Description des isothermes du lindane étudiées dans de l'eau distillée en présence des ions calcium avec les CAP F400 et Picazine par le modèles de Langmuir et Freundlich ( $K_f$  en  $\text{mg.g}^{-1}$ ,  $Q_m$  en  $\text{mg.g}^{-1}$  et  $b$  en  $\text{mg.L}^{-1}$ ).

**Figure 1 :** Photographie au microscope électronique d'un grain de charbon actif à base de noix de coco.

**Figure 2 :** Formule développée du Lindane.

**Figure 3 :** Isothermes d'adsorption (Langmuir) du lindane seul sur le CAP Picazine (a) et F400 (b).

**Figure 4 :** Isothermes d'adsorption (Freundlich) du lindane seul sur le CAP Picazine (a) et F400 (b).

**Figure 5 :** Isothermes d'adsorption (Langmuir) du lindane + la MON sur le CAP Picazine (a) et F400 (b).

**Figure 6 :** Isothermes d'adsorption (Freundlich) du lindane + la MON sur le CAP Picazine (a) et F400 (b).

**Figure 7 :** Isothermes d'adsorption (Langmuir) du lindane +  $\text{Ca}^{2+}$  sur le CAP Picazine (a) et F400 (b).

**Figure 8 :** Isothermes d'adsorption (Freundlich) du lindane +  $\text{Ca}^{2+}$  sur le CAP Picazine (a) et F400 (b).