

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

THESE

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie et Environnement

Thème

Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses

Présentée par : M^{elle} Fatima Zohra CHOUMANE

Soutenue en devant le jury composé de :

Présidente	M ^{me} MOKHTARI Malika	Professeur Université de Tlemcen
Examinatrice	M ^{me} DJAFRI Fatiha	Professeur Université d'Oran, Es-Sénia
Examineur	M ^r HAREK Yahia	Professeur Université de Tlemcen
Examineur	M ^r HADDOU Boumediène	Professeur, U.S.T.O
Invité	M ^r BOUNAZEF Mokhtar	Professeur Université de Sidi Bel Abbès
Rapporteur	M ^r BENGUELLA Belkacem	Maître de Conférences Université de Tlemcen

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) à la faculté des sciences, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, sous la direction de Monsieur le Docteur Belkacem BENGUELLA.

Je tiens à témoigner de ma grande reconnaissance Monsieur Belkacem BENGUELLA maître de conférences à l'Université d'Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette thèse tout au long de ces années de recherche. Je veux lui remercier avec une amitié pour ses encouragements, sa disponibilité et sa confiance qu'il m'a accordé malgré toutes les difficultés rencontrées.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à tous les membres du jury, qui ont accepté de juger ce travail et m'ont autorisé à soutenir. Mes vifs remerciements s'adressent à la directrice du laboratoire, Madame Malika MOKHTARI professeur à l'Université d'Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse, Madame Fatiha DJAFRI Professeur à l'université d'Oran Es-Sénia, Monsieur Yahia HAREK Professeur à l'Université d'Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, Monsieur Boumediène HADDOU professeur à l'Université des Sciences et Technologies d'Oran (U.S.T.O) pour l'honneur qu'ils nous ont fait en jugeant ce travail.

J'attire une grande attention sur Monsieur Mokhtar BOUNAZEF professeur à l'Université de Sidi Bel Abbas ; faculté de technologie, département de génie mécanique pour son aide appréciable dans la partie modélisation, pour ses explications et ses précieux conseils, j'ai eu beaucoup de plaisir de travailler avec lui.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans des collaborations dont je remercie:

- Monsieur Abdelillah DEKKAYIR professeur à l'université Moulay Ismail, Meknes, Maroc.
- Les responsables du laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique à l'université de Tlemcen pour m'avoir permis d'effectuer les analyses par Spectroscopie d'Absorption Atomique.
- M^{elle} Amel FELLEH pour son aide dans la réalisation des analyses à ALZINC, ELGhazaouet Tlemcen. Egalement, à tous les membres du laboratoire de chimie inorganiques et environnement (LCIE) et à tous ceux qui ont su y mettre leur part à la réalisation de ce travail. J'adresse mes remerciements à tous mes collègues du département de chimie à l'université de Saida.
- Enfin, j'exprime toute mon affection à ma famille qui m'a soutenu sans relâche durant toutes mes années d'études.

Dédicaces

Je dédie cette œuvre

A mes chers parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé tout au long de mes études.

A mes chères sœurs,

A mes chers frères,

A la mémoire du Pr. Dr. Yacouta-nour Aicha

الخلاصة

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير ثلاثة أنواع من الطين الجزائري في الحالة الخام، البنتونيت من مغنية، كولين من ميله و الصلصال جبل دباغ من قالمه في القضاء على الملوثات العضوية (مبيدات الحشرات، مبيد الأعشاب الضارة ، مبيد الفطريات) ومركبات غير عضوية الرصاص و الكاديوم في محاليل اصطناعية . تحديد الخواص الفيزيو - كيميائية للممترات الثلاثة أظهرت أنها مواد سليكاتية، غنية بأكسيد الألومنيوم. كشفت نمذجة الحركية للملوثات المدروسة امتثالها للنموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة لثلاثة أنواع الطين المدروس. أظهرت دراسة الديناميكا الحرارية أن عملية احتجاز من الأيونات المعدنية الموجبة عفوية مع تفاعل طارد للحرارة، بينما كشف أن هذه العملية بوجود المبيدات ليست تلقائية، مع تفاعل طارد للحرارة ولا وجود للتغيير الحاسم على هيكل الطين. أظهرت دراسة امتزاز الأيونات المعدنية و المبيدات بالطين أن الرصاص ومبيد الأعشاب الضارة أكثر صلة و اندجاب من الملوثات العضوية وغير العضوية . ومن ناحية أخرى، فإن قدرات امتزاز الأيونات المعدنية أكثر من المبيدات . تأثير بعض معاملات تجريبية مثل pH، درجة الحرارة و سرعة التحريك درست من تطبيق خطة تصميم التجارب. هذه الخطة من العوامل تتيح إظهار تأثير كل المعامل بشكل مستقل و تابعياتها. النتائج المستفادة تضح أن أفضل معدل امتزاز لمبيد الأعشاب بالبنتونيت يتطلب حموضة منخفضة (pH= 2)، على درجة حرارة 20 درجة مئوية ومتوسط سرعة التحريك من 400 دورة في الدقيقة. أظهرت الدراسات على امتزاز المبيدات و الأيونات المعدنية أنها تتأثر بالخواص الفيزيو - كيميائية من الطين. نتائج الاختبارات من التجارب تسمح لنا باختيار البنتونيت كمادة التي تقدم سعة امتزاز عالية.

الكلمات المفتاحية: المبيدات، المعادن، الطين، البنتونيت، امتزاز، النمذجة والتحسين.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de la performance de trois argiles algérienne à l'état brut ; la bentonite de Maghnia, le kaolin de Mila et argile Djebel Debbagh de Guelma dans l'élimination des polluants organiques (un insecticide, un herbicide, un fongicide) et inorganiques du plomb (II) et du cadmium (II) en solutions aqueuses synthétiques. La caractérisation physicochimique des trois adsorbants a montré que ces argiles sont des matériaux silicatés, riche en alumine. La modélisation de la cinétique des polluants étudiés a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour les trois types d'argiles étudiées. L'étude thermodynamique a montré que le processus de rétention des cations métalliques est spontané et exothermique, alors que celle de la rétention des pesticides a révélé que ce procédé n'est pas spontané, exothermique et qu'aucun changement crucial n'est effectué sur la structure des argiles. L'étude de l'adsorption des cations métalliques et des pesticides par les argiles étudiées a montré que le plomb (II) et l'herbicide ont plus d'affinité pour les supports étudiés que les autres polluants organiques et inorganiques. En revanche, les capacités d'adsorption des ions métalliques sont élevées que celles avec les pesticides. L'effet de quelques paramètres expérimentaux comme le pH, la température et la vitesse d'agitation a été étudié, en appliquant un plan d'expérience. Ce plan d'expérimentation factorielle permet de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et leurs dépendances. Les résultats obtenus montrent que le meilleur taux d'adsorption d'herbicide par la bentonite nécessite un pH faible (pH=2), une température de 20°C et une moyenne vitesse d'agitation de 400 tr/min. Les études sur l'adsorption des pesticides et des ions métalliques ont montré qu'elle est influencée principalement par les propriétés physico-chimiques des argiles utilisées, les résultats des tests nous ont permis de choisir la bentonite comme le matériau qui présente une capacité élevée pour l'adsorption.

Mots-clés : pesticides, métaux, argiles, bentonite, adsorption, cinétique, modélisation et optimisation.

Abstract

The objective of this work is the study of the performance of three Algerian clays in the rough; the bentonite of Maghnia, the kaolin of Mila and the clay Djebel Debbagh of Guelma in the elimination of organic pollutants (an insecticide, a herbicide, a fungicide) and inorganic some lead (II) and cadmium (II) in synthetic aqueous solutions. The physico-chemical characterization of three adsorbants showed that these clays are silicated materials, rich in alumina. The modelling of the kinetics of studied pollutants revealed its conformity with the kinetic model of the pseudo second order for three types of studied clays. The thermodynamics study showed that the process of retention of the metallic cations is spontaneous and exothermic, while that of the retention of pesticides revealed that this process is not spontaneous, exothermic and that no crucial change is made on the structure of clays. The study of the adsorption of the metallic cations and the pesticides by studied clays showed that the lead (II) and the herbicide have more affinity for the studied supports than the other organic and inorganic pollutants.

On the other hand, the capacities of adsorption of the metallic ions are raised that those with pesticides. The effects of some experimental parameters such as pH, temperature and seed agitation were studied, by applying a design experiment. This plan of factorial experiment allows to show the influence of every parameter independently and their dependences. The obtained results show that the best rate of adsorption of herbicide by the bentonite requires a low pH (pH=2), a temperature of 20°C and an average speed agitation of 400 rpm. The studies on the adsorption of pesticides and metallic ions showed that it is mainly influenced by the physico-chemical properties of used clays, the results of the tests allowed us to choose the bentonite as the material which presents a capacity raised for the adsorption.

Keywords: pesticides, metals, clays, bentonite, adsorption, kinetics, Modelling and optimisation.

Sommaire

liste des abréviations

la liste des figures

la liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE	1
PREMIERE PARTIE	
CHAPITRE I: Synthèse Bibliographique	
I. ARGILES	3
I.1. Structure des argiles	3
I.2. Classification des minéraux argileux	4
I.3. Propriétés des minéraux argileux	5
I.3.1. L'hydratation et le gonflement	5
I.3.2. La Capacité d'échange cationique	6
I.3.3. La Surface spécifique	6
I.3.4. La densité de charge spécifique	7
II. BENTONITE	7
II.1. Minéralogie de la bentonite	7
II.2. Caractère cristallographique de la Montmorillonite	8
II.3. Propriétés des bentonites	9
II.3.1. L'hydratation et le gonflement	9
II.3.2. Capacité d'échange cationique	9
II.4. Domaine d'utilisation	10
III. KAOLIN	10
III.1. Caractère cristallographique du kaolin	10
III.2. Domaines d'applications	11
IV. Eléments traces métalliques	12
IV.1. Origine	12
IV.1.1. Le fond géochimique	13
IV.1.2. Les apports atmosphériques	13
IV.1.3. Pollution d'origine agricole	14
IV.2. Distribution des Eléments Traces Métalliques	15
IV.2.1. Spéciation des métaux	15
IV.2.2. Mobilité et biodisponibilité des éléments traces	15
IV.3. Principaux métaux étudiés	16
IV.3.1. Le Cadmium	16
IV.3.2. Le Plomb	18
IV.4. Propriétés chimiques du Cadmium (II) et du Plomb (II)	19
V. Pesticides	20
V.1. Classification des pesticides	21
V.2. Toxicité des pesticides	23
V.3. Dispersion des pesticides dans l'environnement	23
V.3.1. Rétention	23
V.3.2. Dégradation	23

V.3.3. Transport	24
V.4. Réglementation des résidus des pesticides	24
V.4.1. Réglementation selon le Codex Alimentarius	25
V.4.2. Réglementation Européenne	26
V.1.1. Etablissement des limites maximales pour les résidus de pesticides	27
V.6. Rétention des pesticides par les argiles	27
VI. Adsorption	29
VI.1. Types d'adsorption	29
V.1.1. Adsorption physique ou Physisorption	29
V.1.2. Adsorption chimique ou Chimisorption	30
VI.2. Applications	30
VI.3. Les principaux adsorbants	30
VI.4. Mécanisme d'adsorption	31
VI.5. Rôle des paramètres physico-chimiques	32
VI.5.1. Le pH	32
VI.5.2. La température	32
VI.6. Cinétique d'adsorption	32
VI.7. Isothermes d'adsorption	33
VI.7.1. Types d'isothermes d'adsorption	33
VI.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	34
VI.8. Interaction des cations avec l'argile	36
VI.8.1. Réactions cations – sites acides en bordure des feuillets	36
VI.8.2. Echange d'ions dans l'inter- feuillet	36
CHAPITRE II: Matériels et méthodes analytiques	
I. Matériaux étudiés	50
II. Situation géographique des matériaux étudiés	50
II.1. Bentonite de Maghnia	50
II.2. Kaolin de Tamazert	51
II.3. Argile Djebel Debbagh	51
III. Caractérisation des argiles	52
III.1. Analyse minéralogique (DRX)	52
III.2. Analyse par spectrométrie de fluorescence X	53
III.3. Analyse granulométrique par sédimentation	53
III.4. La spectroscopie Infrarouge à transformée de fourier (IRTF)	54
III.5. La surface spécifique	55
III.6. la Capacité d'Echange Cationique	57
III.7. L'Analyse thermogravimétrique (ATG)	58
IV. Méthode d'analyse des polluants	59
IV.1. Spectroscopie UV-Visible	59
IV.2. Spectroscopie d'absorption atomique	61
Références bibliographiques	64
DEUXIEME PARTIE	
CHAPITRE III: Résultats et discussions	
I. Caractérisation et analyses	66
I.1. Analyse par Fluorescence X	66
I.2. Analyse minéralogique (DRX)	67
I.3. Analyse granulométrique	70
I.4. La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	71

I.5. Analyse thermogravimétrique	74
I.6. La surface spécifique	75
I.7. La Capacité d'échange cationique	76
II. Etude de l'adsorption des métaux sur les argiles	78
II.1. Choix des métaux à étudier	78
II.2. Cinétique d'adsorption des métaux par les argiles	80
II.3. Evolution du pH des solutions métalliques en présence des argiles étudiées	82
II. 4. Validation des modèles cinétiques	84
III. Etude paramétrique de l'adsorption des métaux sur les argiles	88
III. 1. Effet du pH	88
III. 2. Effet de la température	92
III.2.1.Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption des ions métalliques par les différentes argiles	94
III. 3. effet de la vitesse d'agitation	98
IV. Etude de l'adsorption des pesticides sur les argiles	102
IV.1.1. Insecticide	103
IV.1.2. fongicide	103
IV.1.3. Herbicide	104
IV.2. Cinétique d'adsorption des pesticides par les argiles	107
IV.3. Evolution du pH en présence des argiles étudiées	109
IV.4. Influence des facteurs opératoires sur les cinétiques d'adsorption	116
IV.4.1. Influence du pH	116
IV.4.2. Influence de la vitesse d'agitation	118
IV.4.3. Influence de la température	120
IV.4.4.Approche thermodynamique	122
Références bibliographiques	128
CHAPITRE IV: Modélisation et optimisation par des plans d'expériences	
I. Introduction	132
II. Méthodologie des plans d'expériences	132
III. Différents types de plans d'expériences	134
III.1. plans factoriels complets à deux niveaux	134
III.2. Plans fractionnaires à deux niveaux	134
III.3. Plans de mélange	135
IV. Définitions	135
IV. 1. Notion d'espace expérimental	135
IV. 2. Notion des surfaces de réponse	137
V. Matrice d'expérience	138
V.1. Codage de matrice d'expérience	138
V.2. Notion sur l'effet d'un facteur	139
V. 2. 1 . Signification des coefficients	140
V. 2. 2. Notion d'interaction	141
VI. Notion de modélisation mathématique	143
VI. 1. Modèle polynomial (modèle postulé)	143
VI. 2. Le modèle de l'expérimentateur	144
VII. Analyse unidimensionnelle des données	145
VII. 1. La boîte à moustache	145
VII. 2. Paramètre de dispersion	146
VIII. Analyse bidimensionnelle	147

VIII.1. La régression	147
VIII.2. Coefficient de corrélation	147
VIII.3. Covariance	147
IX. Optimalité	148
X. Etude paramétrique de l'adsorption d'un herbicide par la bentonite	149
X.1. Domaine expérimental	149
X. 2. Modélisation – évaluation des effets des paramètres	151
X. 3. Discussions des Résultats	152
XI. Optimisation des paramètres d'adsorption d'herbicide Linuron sur la bentonite	180
Références bibliographiques	183
CONCLUSION GENERALE	185
ANNEXES	188

Liste des abréviations

A.D.D : Argile Djebel Debbagh

AIPEA : Association Internationale Pour l'Etude des Argiles

Te : Tétraèdre

Oc : Octaèdre

CEC : Capacité d'Echange Cationique

ETM : Eléments en Traces Métalliques

MS : Matière Solide

PCB : Polychlorobiphényle

DDT : Dichloro-Diphényl-Trichloroéthane

OCDE : L'Organisation de Coopération et de Développement Economiques

pH : Potentiel Hydrogène

T : Température

F AO: Food and Agriculture Organization of the United Nations

UICPA : Union International de Chimie Pure et Appliquée

OMS : *Organisation Mondiale de la Santé*

GATT: General Agreement on Tariffs and Trade

OMC : Organisation Mondiale du Commerce

LMR : Limite Maximale de Résidus

JMPR: Joint Meeting on Pesticide Residues

BPA : Bonnes Pratiques Agricoles

UE : Union Européenne

AESA : Autorité Européenne de Sécurité des Aliments

MO : Matière Organique

P_{sat} : Pression de saturation

B.D.D.T. Brunauer, Deming, Deming, Teller

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

BET : Brunauer Emmett Teller

ATG : Analyse thermogravimétrie

ENOF : Entreprise Nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles

DRX : Diffraction des Rayons X

RI : Rayon non hydraté

NE : Nord - Est

Liste des figures

Chapitre I

- Figure I.1. Représentation de la couche tétraédrique
- Figure I. 2. Représentation de la couche octaédrique
- Figure I. 3. Structure de la Montmorillonite
- Figure I. 4. Modèle structural de la kaolinite d'après Calvet
- Figure I. 5. Structures chimiques des principales familles des pesticides
- Figure I. 6. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide
- Figure I.7. Classification d'isothermes selon BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller).

Chapitre II

- Figure II.1. Carte de situation de la commune de Hammam Bouhrara
- Figure II.2. Situation géographique du gisement de Tamazert (○) et de Djebel Debbagh(□).
- Figure II.3. Position du gisement dans l'anticlinal
- Figure II. 4. Schéma d'un appareil IRTF
- Figure II. 5 .Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde

Chapitre III

- Figure III.1. Diffractogrammes des rayons X des argiles utilisées.
- Figure III.2. Spectre infrarouge de la bentonite
- Figure III.3. Spectre infrarouge de l'argile djabal debbagh
- Figure III.4. Spectre infrarouge du kaolin
- Figure III.5. Courbes thermogravimétriques des argiles utilisées.
- Figure III.6. Courbe d'étalonnage du plomb (II)
- Figure III.7. Courbe d'étalonnage du cadmium (II)
- Figure III.8. Cinétique d'adsorption des ions du plomb (II) sur les argiles étudiées
- Figure III.9. Cinétique d'adsorption des ions du cadmium (II) sur les argiles étudiées
- Figure III.10. Evolution du pH du solution du cadmium (II) en présence des argiles utilisées
- Figure III.11. Evolution du pH du solution du plomb (II) en présence des argiles utilisées
- Figure III.12. Evolution du pH d'une eau distillée exempte des métaux en présence des argiles utilisées
- Figure III.13. Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du plomb (II) sur les argiles

Figure III.14. Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du Cadmium (II) sur les argiles

Figure III.15. Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre d'adsorption du plomb (II) sur les argiles.

Figure III.16. Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre d'adsorption du Cadmium (II) sur les argiles.

Figure III.17. Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du plomb (II) avec les argiles utilisées

Figure III.18. Influence du pH sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du cadmium (II) avec les argiles utilisées

Figure III.19. Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du plomb (II) avec les argiles utilisées

Figure III.20. Influence de la température sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du cadmium (II) avec les argiles utilisées

Figure III.21. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du plomb (II) par les argiles étudiées

Figure III. 22. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du cadmium (II) par les argiles étudiées

Figure III.23. Influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du plomb (II) avec les argiles utilisées

Figure III.24. Influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption à l'équilibre du cadmium (II) avec les argiles utilisées

Figure III.25. Détermination de λ_{max} d'insecticide acétamipride

Figure III.26. Détermination de λ_{max} de fongicide hexaconazole

Figure III.27. Détermination de λ_{max} d'herbicide linuron

Figure III.28. Courbe d'étalonnage d'insecticide acétamipride

Figure III.29. Courbe d'étalonnage de fongicide hexaconazole

Figure III.30. Courbe d'étalonnage d'herbicide linuron

Figure III.31. Cinétique d'adsorption d'insecticide acétamipride sur les argiles étudiées

Figure III.32. Cinétique d'adsorption d'herbicide linuron sur les argiles étudiées

Figure III.33. Cinétique d'adsorption de fongicide hexaconazole sur les argiles étudiées

Figure III.34. Evolution du pH de solution d'insecticide acétamipride en présence des argiles étudiées

Figure III.35. Evolution du pH de solution de fongicide hexaconazole en présence des argiles étudiées

Figure III.36. Evolution du pH de solution d'herbicide linuron en présence des argiles étudiée

Figure III.37. Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption d'insecticide acétamipride sur les argiles.

Figure III. 38. Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption d'herbicide linuron sur les argiles

Figure III.39. Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption de fongicide hexaconazole sur les argiles.

Figure III.40. Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption d'insecticide acétamipride sur les argiles.

Figure III.41. Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption d'herbicide linuron sur les argiles.

Figure III.42. Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de fongicide hexaconazole sur les argiles.

Figure III.43. Influence du pH sur la cinétique d'adsorption d'insecticide acétamipride avec les argiles étudiées

Figure III.44. Influence du pH sur la cinétique d'adsorption de fongicide hexaconazole avec les argiles étudiées

Figure III.45. Influence du pH sur la cinétique d'adsorption d'herbicide linuron avec les argiles étudiées

Figure III.46. Influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'adsorption d'insecticide acétamipride avec les argiles étudiées

Figure III.47. Influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'adsorption de fongicide hexaconazole avec les argiles étudiées

Figure III.48. Influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'adsorption d'herbicide linuron avec les argiles étudiées

Figure III.49. Influence de la température sur la cinétique d'adsorption d'insecticide acétamipride avec les argiles étudiées

Figure III.50. Influence de la température sur la cinétique d'adsorption de fongicide hexaconazole avec les argiles étudiées

Figure III.51. Influence de la température sur la cinétique d'adsorption d'herbicide linuron avec les argiles étudiées

Figure III. 52. Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption d'insecticide acetamipride par les différentes argiles.

Figure III. 53. Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption d'herbicide linuron par les différentes argiles.

Figure III. 54. Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de fongicide hexaconazole par les différentes argiles.

Chapitre IV

Figure IV.1. Le domaine de variation du facteur compris entre le niveau bas et le niveau haut.

Figure IV.2. Espace expérimental défini entre deux facteurs

Figure IV.3. Les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux.

Figure IV.4. Les points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude

Figure IV.5. Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse.

Figure IV.6. La variation de la réponse entre le centre du domaine d'étude et le niveau haut du facteur 1 dans le plan moyen du facteur 2

Figure IV.7. Principe de la boîte à moustache

Figure IV. 8. Droite exprimant la régression de Y par rapport à x

Figure IV.9. Représentation des valeurs observées par expériences et prédites par le modèle

Figure IV.10. Schéma de la boîte à moustaches

Figure IV.11. Action d'un des paramètres sur la fonction de réponse lorsque les deux autres possèdent la valeur minimale

Figure IV.12. Action d'un des paramètres sur la fonction de réponse lorsque les deux autres possèdent la valeur médiane

Figure IV.13. Action d'un des paramètres sur la fonction de réponse lorsque les deux autres possèdent la valeur maximale

Figure IV.14. Surface et contours de réponse en fonction de la T° et de Vitesse d'agitation avec $\text{pH}=2$

Figure IV 15. Surface et contours de réponse en fonction de la T° et de Vitesse d'agitation avec $\text{pH}=2,5$

Figure IV 16. Surface et contours de réponse en fonction de la T° et de Vitesse d'agitation avec $\text{pH}=3$

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1. Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux

Tableau I. 2. Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement (milliers de tonnes/an).

Tableau I.3. Caractéristique des principaux adsorbants industriels

Chapitre II

Chapitre III

Tableau III.1. Composition chimique des argiles étudiées (%)

Tableau III.2. Les résultats des distances interfoliaires d_{001} (Å)

Tableau III.3. Les résultats des différents minéraux présents dans la bentonite

Tableau III.4. Les résultats des différents minéraux présents dans le kaolin

Tableau III.5. Les résultats des différents minéraux présents dans l'argile Djebel Debbagh

Tableau III.6. Analyse granulométrique des argiles étudiées

Tableau III.7. Les principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des argiles étudiées

Tableau III.8. Les pertes des masses des argiles utilisées

Tableau III.9. Les résultats des surfaces spécifiques des argiles étudiées

Tableau III.10. Les résultats de la CEC des argiles étudiées

Tableau III.11. Les valeurs d'étalonnage du plomb (II) à 283,3nm

Tableau III.12. Les valeurs d'étalonnage du cadmium (II) à 228,8nm

Tableau III.13. Valeurs des pH finaux des solutions métalliques en présence des argiles étudiées

Tableau III.14. Constantes des vitesses du pseudo second ordre.

Tableau III.15. Constantes de vitesse du pseudo premier ordre.

Tableau III.16. Résultats du pH final des solutions métalliques en présence des argiles étudiées

Tableau III.17. Résultats de la quantité adsorbée à l'équilibre des métaux sur les argiles utilisées en fonction du pH

Tableau III.18. Résultats de la quantité adsorbée à l'équilibre des métaux sur les argiles utilisées en fonction de la température

Tableau III.19. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions métalliques par les différentes argiles.

Tableau III. 20. Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption des ions métalliques par les différentes argiles

Tableau III.21. Résultats de la quantité adsorbée à l'équilibre des métaux sur les argiles utilisées en fonction de la vitesse d'agitation

Tableau III. 22. Propriétés des pesticides choisis

Tableau III.23. Détermination des λ_{\max} des pesticides

Tableau III.24. Les valeurs de la courbe d'étalonnage d'insecticide acétamipride

Tableau III.25. Les valeurs de la courbe d'étalonnage de fongicide hexaconazole

Tableau III.26. Les valeurs de la courbe d'étalonnage d'herbicide linuron

Tableau III.27. Constantes de vitesse du premier ordre.

Tableau III.28. Constantes des vitesses du pseudo second ordre.

Tableau III.29. Comparaison de la quantité adsorbée des adsorbats à l'équilibre sur les argiles entre l'expérience et le modèles utilisé

Tableau III.30. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des pesticides par les différentes argiles

Tableau III. 31. Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption des pesticides par les différentes argiles

Chapitre IV

Tableau IV.1. Représentation d'une matrice d'expérience

Tableau IV.2. Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle

Tableau IV.3. Résultats des expériences réalisées

Tableau IV. 4. Codage des valeurs des facteurs (Matrice d'expériences)

Tableau IV.5. . Valeurs des coefficients

Tableau IV.6. Estimation des résidus

Tableau IV.7. Analyse de signification des effets

Tableau IV. 8. Estimations de l'intervalle de confiance

Tableau IV.9. Analyse de régression

Tableau IV.10. Statistiques des réponses

Tableau IV.11. Matrice de corrélation

Tableau IV.12. Quelques valeurs prédites par le modèle sans expérimentation avec pH=2

Tableau IV.13. Quelques valeurs prédites par le modèle sans expérimentation avec pH=2,5

Tableau IV.14. Quelques valeurs prédites par le modèle sans expérimentation avec pH=3

Tableau IV.15. Valeurs optimales des paramètres

INTRODUCTION GENERALE

« Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont »

Aristote

Introduction générale

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, métaux lourds ...) ou agricole (pesticides, engrais,...) susceptibles de créer des nuisances importantes.

Les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles, pharmaceutiques constituent les causes majeures de pollution de l'environnement.

Ces polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel. De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Pour cela, diverses techniques classiques de purification sont utilisées. Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement. Parmi les nombreuses techniques de dépollution on peut citer l'adsorption sur des matériaux d'origine naturels comme les argiles. Ce procédé ne nécessite pas beaucoup d'énergie comparés aux procédés électrochimiques, tels que l'oxydation avancée par plasma, électro-photon, photocatalyse, ...etc. C'est dans cet esprit que notre laboratoire s'est fixé comme objectif d'utiliser cette technique de dépollution « adsorption en batch », performante et respectueuse de l'environnement.

L'utilisation du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux. L'attention a été focalisée par la suite

sur l'utilisation d'autres adsorbants à base de matériaux naturels abondants, c'est le cas des argiles.

De nos jours, les argiles sont très largement étudiées par de nombreux chercheurs. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange des cations interfoliaires. Ces derniers sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

Par ce présent travail, nous proposons de tester la capacité de trois argiles algérienne, une bentonite de Maghnia, un kaolin de Mila et une argile de djebel Debbagh de Guelma, localement disponible, dans l'étude de l'élimination des polluants organiques (trois pesticides : un insecticide, un herbicide et un fongicide) et des polluants inorganiques : deux cations métalliques le plomb Pb (II) et le cadmium Cd (II) en solutions aqueuses.

Les objectifs de ce travail sont donc d'étudier la sorption de pesticides et des métaux lourds séparément par des argiles algérienne à l'état brut, ainsi que l'étude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur cette sorption.

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres :

- Le premier est une étude bibliographique qui consiste en une synthèse des connaissances sur les argiles et ses propriétés ainsi que sur les métaux et les pesticides,
- Dans le deuxième chapitre, nous abordons l'aspect expérimental en présentant les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des matrices argileuse étudiées.
- Le troisième chapitre est réservé à la présentation des résultats de l'étude de la rétention des pesticides et des cations métalliques en solution par les argiles et leurs interprétations.
- Le quatrième chapitre traite la modélisation des essais d'adsorption par un plan d'expériences. L'optimisation des paramètres par la méthodologie des surface de réponses; Cette étude permet la représentation mathématique et graphique des résultats expérimentaux afin de déterminer les zones d'intérêt. Elle permet d'interpréter des essais déjà réalisés et de décrire la corrélation entre tous les paramètres mis en jeu, et les optimisés.

CHAPITRE I

« C'est une triste chose de penser que la nature parle et que le genre humain n'écoute pas »

-Victor Hugo-

I

Synthèse bibliographique

I. Argiles

L'étymologie de mot « ARGILE » dérive selon les Grec du mot ARGOS qui signifie matière blanche. En terme minéralogique, ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, qui définissent une classe de minéraux dotés d'un diamètre inférieure à 2 μm susceptibles de donner une pâte en présence d'eau [1].

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangéabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [2].

I. 1. Structure des argiles

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



Figure I.1. Représentation de la couche tétraédrique

Le plan d'octaèdres, noté Oc, est formé par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles autour de chaque atome d'aluminium (figure I. 2), les cations octaédriques sont généralement Al^{3+} , Mg^{2+} ou Fe^{3+} [4-5].

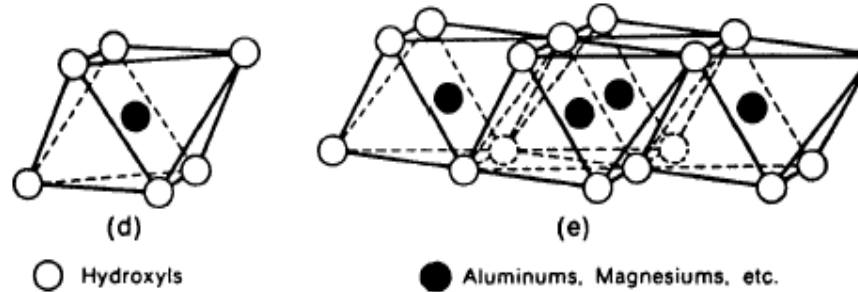


Figure I. 2. Représentation de la couche octaédrique

La structure du feuillet est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, séparés par des espaces interfoliaires qui peuvent être vide ou occupé par divers cations, l'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé "unité structurale" [1, 6-7].

I. 2. Classification des minéraux argileux

On trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates, la première classification adoptée en 1966 par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour L'Etude des Argiles (AIPEA) [1] s'appuie sur les grandes données structurales. La deuxième établie par Mering et Pedro (1969) [8] prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs, on distingue 4 grandes familles [1, 9-10] :

➤ Les minéraux à 7Å de type 1/1

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

➤ Les minéraux à 10Å de type 2/1

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

- 9 Å si l'espace est vide (groupe à pyrophyllites-talcs)
- 10 Å si les cations interfoliaires sont anhydres (cas de K^+ pour le groupe des micas et micas durs) ;
- 12,5 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés d'une couche d'eau (cas de Na^+ pour le groupe des smectites et celui des vermiculites).
- 15 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés de deux couches d'eau (cas de Ca^{2+} pour le groupe des smectites et celui des vermiculites).

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

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

➤ **Les minéraux interstratifiés**

Les minéraux interstratifiés sont constitués par l'empilement, plus ou moins régulier, de feuillets de natures différentes. L'épaisseur du feuillet est variable, on distingue deux types:

- a) Les minéraux interstratifiés ordonnés où les feuillets différents, A et B, alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB...ou AABBBAA...),
- b) Les minéraux interstratifiés désordonnés où aucune loi ne régit l'alternance des feuillets (par exemple ABBB... ou BAABABB..., etc....).

I. 3. Propriétés des minéraux argileux

I. 3. 1. L'hydratation et le gonflement

Le phénomène d'hydratation engendre le phénomène de gonflement par augmentation de nombre de couches d'eaux de solvation de cations de compensation dans l'espace interfoliaire. Le gonflement a un degré qui est fonction de la nature de l'argile, la nature des ions fixés sur l'argile, la molécule d'eau recèle en elle par trois possibilités de contracter les liaisons [11] :

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

I. 3. 2. La capacité d'échange cationique

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

Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Cet échange est quantifié par une grandeur appelée capacité d'échange cationique (CEC). Elle est exprimée en milliéquivalent-gramme par 100 grammes d'argile [12-13].

I. 3. 3. La surface spécifique

La surface spécifique est une propriété essentielle dans la caractérisation des matériaux poreux, elle désigne l'ensemble des surfaces accessibles à des particules ioniques, elle est exprimée en m^2/g . On peut distinguer [14] :

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

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

L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le tableau (I. 1) [15] :

Tableau I. 1. Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux

Argiles	Surfaces spécifiques totale (m ² /g)
Montmorillonite	300-800
Illite	80
Kaolinite	15
Eléments non argileux	1-3

I. 3. 4. La densité de charge spécifique

La densité de charge spécifique est le rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique S de la particule argileuse. Deux types de charge existent dans les milieux argileux [14, 16]:

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

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

II. Bentonite

II. 1. Minéralogie de la bentonite

Le terme bentonite a été employé en premier par Knight (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique. C'est une argile qui se compose essentiellement de minéraux du type smectite (groupe de la montmorillonite) et est formée à partir de cendres, de tufs ou de verres volcaniques, ou bien de roches sédimentaires. [17].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [18].

Il en existe deux catégories, la bentonite sodique et la bentonite calcique [17]. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés

[5,11], les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement.

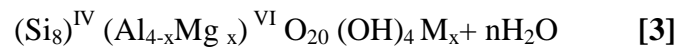
II. 2. Caractères cristallographiques de la montmorillonite

La montmorillonite, parfois appelée smectites, est un minéral argileux composé de deux feuillets de silice et un feuillet d'alumine [17,19-22]. La montmorillonite est désignée comme un minéral 2/1, le feuillet en octaèdre se trouve, entre deux feuillets de silice, les sommets des tétraèdres se confondent avec les hydroxyles des feuillets en octaèdres pour ne former qu'une seule couche (figure I. 3).

L'épaisseur de chaque couche 2/1 est d'environ 0,96nm, les feuillets sont séparés par un espace appelé "espace interfoliaire", qui sont soit occupés par des cations échangeables et/ou des molécules d'eau [17].

A l'air libre, une montmorillonite échangée au Ca^{2+} a une distance réticulaire voisine de 15 Å, cette distance devient 17 Å si elle est saturée au glycérol.

La formule structurale de la maille en cas de substitution est :



Avec :

M : Cation échangeable.

X : 0,5 à 0,85 tel que x : nombre de cations échangeables.

IV : Position tétraédrique.

VI : Position octaédrique.

Dont les paramètres cristallins de la maille dépendent de la nature des cations octaédrique.

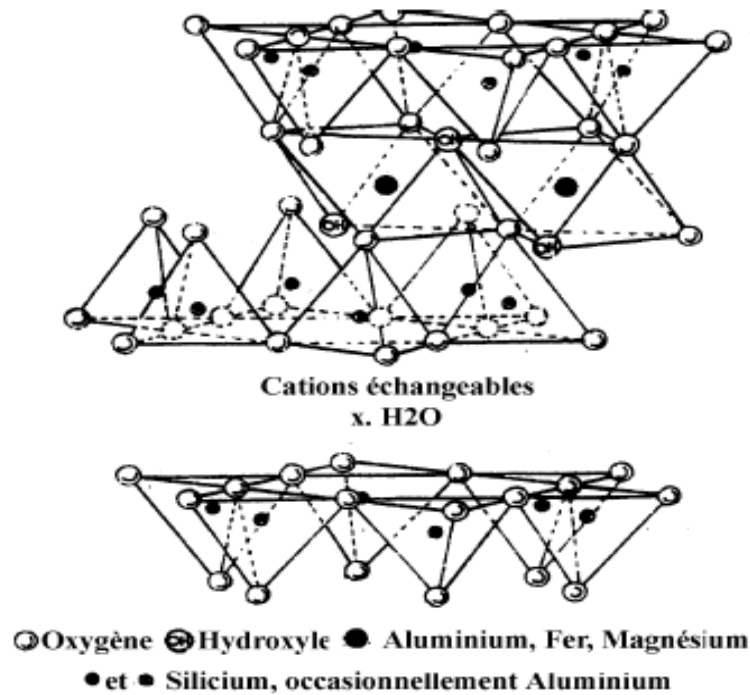


Figure I. 3. Structure de la montmorillonite

II. 3. Propriétés des bentonites

II. 3. 1. L'hydratation et le gonflement

En présence d'eau, une bentonite peut former un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile.

Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets. Les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates, il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets [23-24].

II. 3. 2. Capacité d'échange cationique

La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. La compensation électrique est assurée par l'insertion de cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. Dans le cas des montmorillonites, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [5,25].

II. 4. Domaine d'utilisation

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels. Elle a de ce fait de larges applications, elle est utilisée sous forme pâteuse ou à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géo-membranes bentonitiques) et radioactifs (barrières ouvragées, poudre compactées), la bentonite est utilisée également dans l'industrie agroalimentaire et dans la composition des produits cosmétiques et pharmaceutiques.

A l'état liquide, la boue de bentonite se définit comme une suspension eau-argile, elle joue généralement le rôle d'un composant "viscosifiant" dans les boues de forage des puits pétroliers. La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage [2, 26-27].

III. Kaolin

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kaoling", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ [28].

Le kaolin est une argile qui se compose de kaolinite pratiquement pure, ou de minéraux argileux apparentés; il est naturellement blanc ou peut être traité pour le devenir. Il a une faible conductivité thermique et électrique; il coûte moins cher que la plupart des produits concurrents [29].

III.1. Caractères cristallographiques du Kaolin

La kaolinite est un aluminosilicate constituée d'un agencement de tétraèdres siliciques et d'octaèdres aluminiques (figure I. 4), ayant en commun des anions O^{2-} (T/O). Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales formées par des empilements de feuillets de type 1/1 [6, 30], de formule structurale $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$ [12], le feuillet ne porte pas de charge élémentaire, il est électriquement neutre.

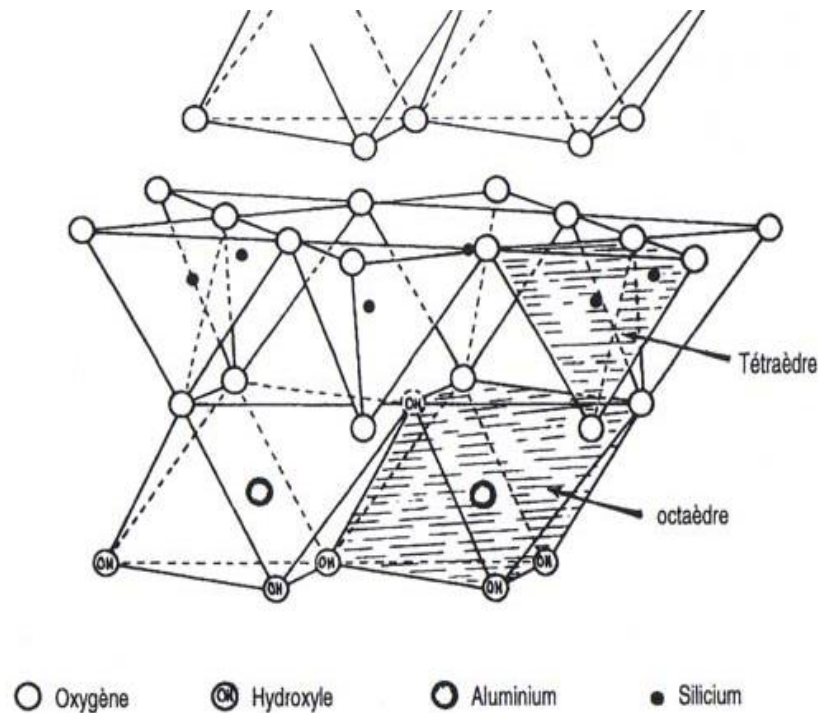


Figure I. 4. Modèle structural de la kaolinite d'après Calvet

La cohésion du cristal est donc assurée par les hydroxyles de la couche octaédrique qui interagissent avec les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet suivant, par liaison d'hydrogène, il s'agit de liaisons fortes qui empêchent l'hydratation entre les couches, l'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation [9, 31].

III. 2. Domaines d'applications

Le kaolin est un minéral industriel exceptionnel; largement utilisé comme matériau de construction, de granules pour revêtements de toiture, de matériel de fonderie. Il est surtout utilisé comme matière de charge dans les pâtes et papiers, dans les plastiques, les peintures, les caoutchoucs et dans la fabrication de produits céramiques classiques. Il sert aussi d'ingrédient introduit par lots lors de la production de fibre de verre de type textile et, dans une moindre mesure, dans la préparation de produits pharmaceutiques, d'additifs alimentaires, d'agents de blanchiment, de plâtre, de matières filtrantes, de cosmétiques, de détergents [28-29, 32].

Ces adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction des espèces chimiques en phase aqueuse, à cause de leur excellente capacité d'adsorption, et qui liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, ces matériaux sont étudiés afin de tester leurs capacités de rétention vis-à-vis de quelques polluants organiques et inorganique ; quelques métaux et pesticides.

IV. Eléments Traces Métalliques

Les éléments en traces métalliques (ETM) sont les 80 éléments constituant de la croûte terrestre, dont la concentration est inférieure à 1 g.kg^{-1} de matière sèche dans la croûte terrestre ou inférieure à $0,1 \text{ g.kg}^{-1}$ de matière sèche chez les êtres vivants. Les éléments en traces peuvent être des métaux (Pb, Zn, Cd, Cu etc...), des métalloïdes (As, B, Se) ou des non métaux (N, F, Cl, Br) [33-36].

La convention de Genève désigne par le terme « métaux lourds » les éléments possédant une masse volumique supérieure ou égale à $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$. La plupart des ETM ne sont que très faiblement volatils et ne sont pas biodégradables. Ces deux principales caractéristiques confèrent aux ETM un grand pouvoir d'accumulation dans tous les compartiments de la biosphère. Ainsi, même si nombre d'entre eux sont indispensables dans les différentes étapes des divers cycles métaboliques (Cu, Fe, Mn, Mo, Zn), l'augmentation de leur concentration dans l'environnement, associée à leur capacité d'accumulation, induisent des risques pour le développement des différents organismes [35].

IV. 1. Origine

Les éléments traces sont présents dans tous les compartiments de l'environnement soit naturellement pour laquelle, on parle souvent de fond géochimique ; concentration naturelle d'une substance dans un horizon de sol, résultant de l'évolution géologique et pédologique, ou une origine anthropique issu d'apports exogènes provient essentiellement de l'activité humaine où l'on parlera de contamination et de pollution apportée notamment par l'activité industrielle, les moyens de transport, les déchets, les boues et les pesticides [37-38].

Les sources de contamination des éléments traces sont multiples. Par conséquent, toutes les phases d'élaboration, d'utilisation et/ou de recyclage de ces métaux sont rejetées dans l'environnement, soit directement dans les eaux continentales ou marines, soit dans l'atmosphère transportée par les vents, associés aux aérosols avant de se déposer par voie sèche ou humide à la surface de la terre ou de l'océan [37-38].

Un travail de Nriagu et Pacyna [39] permet d'apprécier au niveau mondial la dimension du problème posé par la dispersion des métaux dans l'environnement.

Le tableau I. 2 reprend les résultats trouvés par les auteurs quant aux émissions de quelques uns de ces métaux dans l'air, l'eau et le sol [40].

Tableau I. 2. Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement

(Milliers de tonnes / an).

<i>Métal</i>	<i>As</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
<i>Air</i>	18	7,6	31	35	3,6	56	332	132
<i>Eau</i>	41	9,4	142	12	4,6	113	138	226
<i>Sol</i>	82	22	906	954	8,3	325	796	1372
<i>Total</i>	141	39	1069	1001	16,5	494	1266	1730

IV. 1. 1. Le fond géochimique

C'est par définition, la teneur "naturelle" en micro éléments présents dans les sols sans intervention humaine, elle dépend d'abord de la teneur présente dans la roche qui est à l'origine du sol.

Cependant, les sols formés sur des sables quartzeux renferment des quantités extrêmement faibles d'éléments traces métalliques, moins de 0,05 mg/Kg de matière solide (MS) de cadmium. Alors que ceux qui se sont formés sur des sédiments calcaires sont plus riches, entre 0,5 et 1 mg/Kg de MS de cadmium et 25 à 50 mg/Kg de MS de Cuivre [38, 41-42].

D'une manière générale, parmi les roches sédimentaires, les roches argileuses sont les plus riches en micro-éléments; pour les roches magmatiques, la distribution des éléments traces métalliques augmente lorsqu'on passe des roches acides aux roches basiques. En général, la nature de la roche déterminera le fond géochimique, en particulier le contenu en éléments traces relatifs à la pollution [38, 42].

IV. 1. 2. Les apports atmosphériques

Il existe une diffusion globale de certains polluants organiques ou minéraux qui peut atteindre les parties du monde les plus éloignées des sites d'émission, ces polluants sont principalement issus de l'activité industrielle et de la circulation des différents moyens de transport. A titre d'exemple, les gaz d'échappements sont des contaminants évidents des sols

situés à proximité des grands axes routiers, les particules qui résultent de l'usure des pneus sont aussi une cause d'accroissement des teneurs en zinc et cadmium des sols [38, 43].

IV. 1. 3. Pollution d'origine agricole

Les substances utilisées sont de bases minérales ou organiques incorporées dans les sols en quantités importantes, ces matières sont [44]:

☞ Les amendements

Les amendements sont utilisés pour lutter contre l'acidité naturelle et anthropique des sols, les plus abondants sont à base de carbonate de calcium, un autre amendement que l'on est très tenté d'utiliser dans les pays d'Afrique du Nord est le phosphogypse. Il s'agit en effet d'un déchet de l'industrie de l'acide sulfurique qui est souvent jeté à la mer et que l'on peut utiliser avec profit pour lutter contre la salinité d'origine sodique des sols.

Ce phosphogypse peut être riche en cadmium et en éléments radioactifs naturels (Uranium), en ce qui concerne la fertilisation, ce sont essentiellement les phosphates qui apportent les métaux lourds dont l'élément le plus préoccupant est le cadmium, ce dernier peut être présent à des teneurs de 6,5 ppm à plus de 70 ppm selon l'origine du phosphate [38, 45].

☞ Les déchets

D'une manière générale, le sol joue le rôle d'un système épurateur pour les boues résiduelles de station d'épuration, ainsi que pour les déchets ménagers, ces déchets sont souvent contaminés par les micro-éléments métalliques.

Par ailleurs, l'étalement des boues de curage des ports et des cours d'eaux constitue une source importante d'éléments traces métalliques du fait de l'accumulation sédimentaire des éléments rejetés par les industries et les agglomérations des bassins versants. En outre, la présence de métaux dans les déchets est souvent due à des pigments utilisés dans les peintures, dans les papiers colorés d'emballages pour cadeaux [46-50].

☞ Les pesticides

Sous ce terme général sont regroupés les différents produits employés servant à tuer les animaux ou les végétaux indésirables, gênant ou nuisibles; sans oublier leur utilité en agriculture. On peut distinguer trois grandes catégories de pesticides, suivant le groupe d'organismes sur lesquels ils sont censés agir: les insecticides, les herbicides et les fongicides.

Malheureusement, la plupart des pesticides exercent leur action toxique sur les eaux, les sédiments et les sols par l'intermédiaire des décharges ou d'accidents. Les pesticides comme les composés organochlorés ou organophosphorés (PCB, DDT) vont le plus souvent rencontrer des sites de fixation, les résidus de ces pesticides se lient très souvent préférentiellement aux molécules. Ils peuvent être soumis à des processus de dégradation physicochimiques, et surtout de biodégradation par la microflore des sols. Mais, ils peuvent donner des produits de dégradation dont on ne connaît pas les propriétés, notamment la toxicité éventuelle, tandis que les cas de forte contamination seraient attribuables à des transferts rapides par voies privilégiées [38, 51-53].

IV .2. Distribution des Eléments Traces Métalliques

La toxicité des métaux ne dépend pas uniquement de la concentration totale mais aussi de leur réactivité et mobilité avec les autres composants de l'écosystème. La distribution des métaux est donc dépendante de l'environnement physicochimique de l'élément et du mode de transport de celui-ci [54].

IV. 2. 1. Spéciation des métaux

Par spéciation, on entend la distinction entre les différentes formes chimiques possibles d'un élément, leurs interactions et associations avec les différents constituants du sol (argiles, oxy-hydroxydes, carbonates, phosphates et matières organiques) qui conditionnent leur biodisponibilité. Elle peut aussi être définie comme étant la méthode d'identification des différentes espèces, ou phases présentes dans les matériaux. Par exemple, on distingue entre espèces dissoutes et liées en phase solide, entre complexe formé avec différents ligands en solution et entre différents états d'oxydo -réduction [33, 55-56].

IV. 2. 2. Mobilité et biodisponibilité des éléments traces

La mobilité des éléments traces est leur aptitude à être transférés vers des compartiments où ils sont de moins en moins énergiquement retenus. Le compartiment ultime étant représenté par la solution des sols. Les flux entre les compartiments sont déterminés par un certain nombre de facteurs et conditions du milieu [57-61].

La baisse du pH favorise généralement la mobilisation du métal par échange protonique, la mise en solution de sels insolubles ou la destruction de la phase de rétention. L'augmentation du pH provoque l'immobilisation par formation de composés insolubles ou l'accroissement de la capacité d'échange cationique.

Les variations de pH du sol résultent des processus d'altération naturelle, d'interventions humaines comme l'apport de fertilisants, d'amendements organique ou calcaire, ou de l'action des retombées atmosphériques [58-59, 62].

Par contre, L'élévation de température facilite la dissolution des composés, il se forme donc des substances acides ou complexantes qui augmentent la mobilité des métaux [58-61].

IV. 3. Principaux métaux étudiés

Nous avons choisi d'étudier deux métaux traces le plomb(II) et le cadmium(II), à cause de leur grande toxicité, de l'abondance des études sur leur cycle biogéochimique. En raison de leur présence sur les listes prioritaires de suivi de la contamination dans les cours d'eau et les eaux marines.

IV. 3. 1. Le Cadmium

Le cadmium est un métal blanc argent, légèrement bleuté. Cet élément, appartenant à la famille des métaux de transition, découvert en 1817 par le pharmacien Friedrich Stromeyer.

Le cadmium (stable) est un élément relativement rare présent dans l'écorce terrestre à des concentrations faibles. Il se trouve fréquemment associé au minerai de Zinc [63-65].

Ces principaux minerais cadmifères sont les sulfures de zinc ou greenockite (CdS), l'otavite (CdCO₃), le montéponite (CdO) et la cadmosélite (CdSe) [66].

La source de dispersion naturelle du cadmium dans l'atmosphère est principalement liée à l'activité volcanique, l'enrichissement en cadmium des sols et des systèmes aquatiques résulte de l'altération des matériaux de la croûte terrestre et des retombés atmosphériques [64, 67- 69].

➤ Propriétés

Le cadmium élémentaire a un numéro atomique de 48, une masse atomique de 112,4 g/mol, son point de fusion et d'ébullition sont respectivement 321 °C et 765 °C, de configuration électronique [Kr] 4d¹⁰5S². Il possède 8 isotopes stables ¹⁰⁶Cd (1.22%), ¹⁰⁸Cd (0.88%), ¹¹⁰Cd (12.39%), ¹¹¹Cd (12.75%), ¹¹²Cd (24.07%), ¹¹³Cd (12.26%), ¹¹⁴Cd (28.86%) et ¹¹⁶Cd (7.58%). Dans la nature le cadmium se trouve sous la forme oxydée (+II) de manière stable. Le cadmium est un métal mou, malléable plus volatil que le zinc, il est stable à température ordinaire et à sec, mais s'oxyde lentement à l'air en présence d'humidité.

Les composés du cadmium sont insolubles dans l'eau, comme l'oxyde de cadmium (CdO), le sulfure de cadmium (CdS), le carbonate de cadmium (CdCO₃), ils peuvent être

solubilisés dans des conditions d'oxydation ou d'acidité élevée. En outre, le cadmium se combine directement avec les halogènes, l'oxygène et le soufre avec dégagement de chaleur [33, 35- 37].

➤ **Utilisation**

Le cadmium est un sous-produit commercial du raffinage du zinc [70], à l'échelle mondiale, le cadmium métallique est utilisé comme: anticorrosif pour le Fer, et comme alliage dans l'industrie de l'automobile (6 %), il est également utilisé comme stabilisant pour les plastiques (6 %) et les pigments (18 %).

Il est présent dans les fongicides, certains engrais, la peinture, le caoutchouc, le verre et les céramiques. Il est utilisé notamment dans la fabrication des batteries et des accumulateurs (Ni- Cd), qui représentent près de 50 % de la consommation mondiale de cadmium, On retrouve également de petites quantités de cadmium dans les tubes -images de téléviseurs, les fils de téléphone, les radiateurs d'automobile, les barres de commande et les blindages de réacteurs nucléaires, les huiles moteur et les agents de vulcanisation du caoutchouc [53, 68, 71-72].

➤ **Toxicité**

Le Cadmium est l'un des éléments polluants les plus problématiques pour la protection des écosystèmes, les principales sources de contamination en cadmium proviennent des retombées atmosphériques (fumées industrielles contaminées), de l'utilisation d'engrais fertilisants ou de l'épandage de boues de stations de traitement d'eaux usées [53, 68-69, 71].

Le cadmium est un élément-trace qui circule en permanence dans l'environnement. Il ne se dégrade pas, mais des processus physiques et chimiques peuvent modifier sa mobilité, sa biodisponibilité et dans différents milieux.

D'une manière générale, la teneur en cadmium dans le sol est très inférieure à 1mg/Kg (1ppm), cependant, il est stable au contact de l'air, car il se recouvre d'une couche d'oxyde, sa concentration normale dans l'air est de $0,001\mu\text{g}/\text{m}^3$. En milieu aquatique, il peut être remobilisé à partir des sédiments sous l'action d'agents complexant [68], sa concentration dans l'eau est de $1\mu\text{g}/\text{l}$ [53, 68-69, 71].

Le cadmium est également toxique pour l'homme dont la principale voie de contamination est l'ingestion. L'exposition à des doses même faibles pourrait avoir des conséquences importantes pour la santé, en affectant les reins, les os, les poumons et le système respiratoire [53, 68, 73].

IV. 3. 2. Le plomb

Le plomb est un élément rare dans l'environnement, la production mondiale de plomb s'est accrue considérablement depuis 1945 [74]. C'est un métal bleu grisâtre, malléable et ductile ; employé pour des applications très disparates depuis l'antiquité. Il est très souvent associé au zinc dans les minerais mais aussi à de nombreux autres éléments: Fe, Cu, Cd, Bi, Sb, Ge, As, Ag, Au qui sont en grande partie (sauf Fe) récupérés lors des opérations métallurgiques.

Les minerais de plomb proviennent d'une coproduction du traitement du minerai de cuivre, de zinc ou d'autres métaux, le principal minerai du plomb est la galène (PbS) très souvent associé à la blende et à la pyrite [75].

➤ Propriétés

Le plomb est le 36^{ème} élément de la croûte terrestre en termes d'abondance. Il présente un poids atomique de 207,2 g/mol et une densité égale à 11,3. Il fond à 327°C et bout à 1525°C. C'est le seul élément présentant 4 isotopes dont 1 stable ^{204}Pb et 3 radioactifs ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb [76]. Sa structure électronique est $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$.

Dans la nature, le plomb se trouve sous les degrés d'oxydation (+II) et (+IV). Les espèces inorganiques sont le plus souvent sous l'état (+II), alors que le degré d'oxydation (+IV) se rencontre dans le plomb des composés organiques.

Le plomb est résistant à l'acide sulfurique. Il est par contre rapidement dissout par l'acide nitrique et solubilisé par les acides organiques (acide acétique, aliments acides) de même que par l'eau, surtout si elle contient des nitrates ou des sels d'ammonium. Par contre, la présence dans l'eau de sels calcaires peut empêcher sa solubilisation [77].

➤ Utilisation

L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie, avec deux pics notables: sous l'empire romain pour la production de la monnaie, les canalisations et la vaisselle ; et pendant la révolution industrielle, le plomb a trouvé des applications dans l'agriculture, l'imprimerie, les peintures et les carburants automobiles.

Depuis 1970 sa principale utilisation par les pays de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE), qui en sont de loin les premiers consommateurs, est liée à la production de batteries et d'accumulateurs (75 % de la consommation en 2000 [78-79]).

➤ **Toxicité**

Le plomb est l'un des métaux les plus étudiés au monde du fait de sa toxicité et de sa présence dans les essences plombées. On estime que 95% de la pollution atmosphérique en plomb provenait du plomb des essences. Ce plomb provenait également de l'industrie principalement sous forme de sulfure de plomb (galène (PbS)), des déblais industriels et de certains pesticides [80].

D'autre part, la principale source de plomb, jusqu'au début des années 90, provenait de l'utilisation de composés organo-métalliques comme anti-détonnant dans les moteurs à explosion.

L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance. Dans le sol, les micro-organismes sont plus sensibles que les plantes à la pollution en plomb. Cette toxicité vis-à-vis de la flore et faune du sol peut aboutir à l'inhibition de la nitrification [81-82].

IV .4. Propriétés chimiques du Cadmium (II) et du Plomb (II)

Les propriétés les plus importantes ; intervenant dans les réactions chimiques sont essentiellement la valence, la configuration électronique, le rayon ionique, et l'aptitude à être ionisé de soluté.

Au point de vue de la chimie de coordination, le cadmium est considéré comme un cation "mou" qui a tendance à former des liaisons covalentes, alors que le plomb est un cation à caractère "dur" prédominant et est donc plutôt impliqué dans des interactions mettant en jeu des liaisons de nature électrostatique [33, 83].

En outre, pour comprendre les interactions avec les milieux carbonatés et plus particulièrement les réactions mettant en jeu les surfaces de minéraux, il est intéressant de Comparer les rayons ioniques de ces deux métaux ; les rayons ioniques sont tirés de [83] :

Cd (II): 0,097nm

Pb (II): 0,132nm

Le plomb apparaît dès lors comme plus gros que le cadmium, l'adsorption d'un cation métallique ne dépend pas uniquement de son rayon ionique propre, mais également de sa spéciation [84], ce mécanisme dépend du pH car : [85]

➤ Celui-ci régule la valeur et la densité des charges surfaciques [86-87]

- Il détermine l'activité des protons qui, puisqu'ils réagissent avec les sites de surfaces peuvent entrer en compétition avec les cations métalliques pour accéder aux sites de surfaces [88]
- Il conditionne la spéciation des métaux en solution.

V. Pesticides

Le terme pesticide dérive du mot anglais « Pest » qui désigne tout animal ou plante (« virus, bactérie, champignon, ver, mollusque, insecte, rongeur, oiseau et mammifère) susceptible d'être nuisible à l'homme et à son environnement, [89] et regroupe toute substance destinée pour protéger les cultures contre les ennemis ou bien utilisée pour l'assainissement des locaux, matériels et véhicules qui sert pour l'élevage des animaux domestiques ou encore dans la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale.

Les pesticides aussi appelés produits phytosanitaires, produits agro-pharmaceutiques, ou bien même produits antiparasitaires à usage agricole, sont très utilisés actuellement pour [90] :

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

En général, un produit phytosanitaire est une préparation constituée d'une ou plusieurs matières actives responsables de l'effet du pesticide, auxquelles sont ajoutées d'autres substances n'ayant pas d'activité biologique telles que des solvants, des tensioactifs, des antimoussants. Ces adjuvants servent à améliorer l'efficacité des pesticides et à faciliter leur emploi [91].

L'ensemble des opérations conduisant à l'obtention d'une préparation commerciale à partir d'une matière active porte le nom de formulation. Préalablement à leur mise sur le marché, ces formulations sont soumises à une procédure d'évaluation de leur efficacité sur leurs cibles supposées et des risques que leur emploi peut présenter pour l'utilisateur, le consommateur et l'environnement [92-93].

V.1. Classification des pesticides

Les pesticides disponibles aujourd'hui sur le marché sont caractérisés par une telle variété de structure chimique, de groupes fonctionnels et d'activité que leur classification est complexe [94].

D'une manière générale, la classification de toutes les matières actives dépend de divers critères, mais les deux systèmes de classification les plus utilisés sont le groupe chimique auquel le pesticide appartient ou le parasite sur lequel il agit [95-96]. En se basant sur le premier critère, on peut distinguer les groupes de pesticides suivants:

➤ **Organochlorés**, composés organiques qui contiennent des atomes de chlore et qui possèdent une haute toxicité pour les insectes et activité résiduelle, ils sont impliqués dans de nombreux épisodes de mort de poisson et de détérioration de l'environnement [97].

➤ **Organophosphorés**, esters et amides de l'acide phosphorique dont l'action est basée sur l'inhibition de l'acétyl cholinestérase, avec la paralysie croissante de système nerveux, ceci oblige l'utilisateur à une manipulation très prudente [98].

➤ **Carbamates**, dérivés de l'acide carbamique, tiocarbamique et ditiocarbamique, avec des propriétés herbicides et insecticides possédant une action semblable à celle des organophosphorés pour inhibition de l'acétyl cholinestérase.

➤ **Pyréthroides**, insecticides de synthèse, les pyréthrines naturels et les pyréthroides synthétiques, attaquent de mode similaire le système nerveux des insectes en produisant hyper excitation et la paralysie.

➤ **Triazines**, herbicides dont l'action principale a lieu à travers les racines, bien que quelques-uns aient une action de contact par absorption par les feuilles.

➤ **Benzimidazoles**, dérivés du benzimidazol agissent comme fongicides systémiques.

➤ **Dithiocarbamates**, fongicides dérivés du ditiocarbamique. C'est à présent les fongicides organiques les plus utilisés.

➤ **Autres groupes** : On peut citer quelques-uns de ceux développés récemment tel que le dérivé dipiridiniques, organe mercuriale, organocincades, fenoxiacétiques, pyréthrinés et les dérivés de triaziniques.

Les structures chimiques caractéristiques de certaines de ces familles sont représentées en (figure I.5).

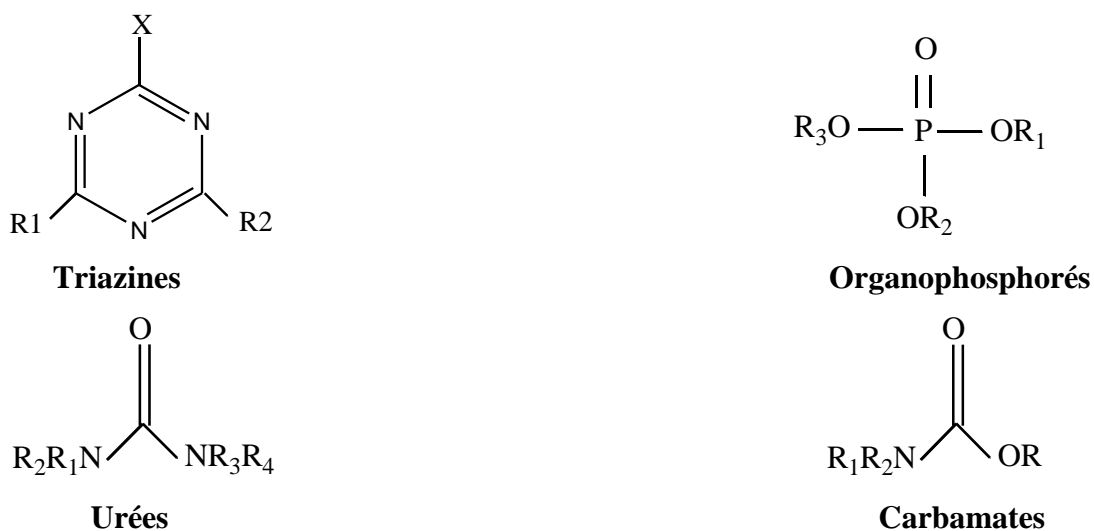


Figure I. 5. Structures chimiques des principales familles des pesticides

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

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

V.2. Toxicité des pesticides

La toxicité des pesticides dépend d'un certain nombre de facteurs, parmi lesquels on cite la nature de la formulation (solide, liquide ou gaz), les moyens d'applications et d'emploi (pulvérisation, dispersion, etc) et les conditions d'utilisations. Mais le facteur principal qui conditionne la toxicité de ces produits concerne le mode de pénétration : Pénétration digestive, pénétration par voie respiratoire, par voie cutanée [89].

Les risques de nuisance d'un pesticide 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 [99]. Bien que les pesticides sont critique pour l'industrie agricole moderne, certains pesticides couramment utilisés ont été associé à neurodéveloppement anormal chez les enfants et que les facteurs environnementaux peuvent contribuer fortement à ce risque [100-102]. D'autre part, de nombreux pesticides ou biocides sont des perturbateurs endocriniens (PE) avérés ou fortement suspectés, le fœtus et le jeune enfant sont les plus menacés par ces substances. [103].

V. 3. Dispersion des pesticides dans l'environnement

La dispersion des pesticides dans l'environnement apparait très complexes, les mécanismes qui gouvernent ce devenir sont nombreux et encore souvent mal connus, cependant, ils peuvent se classer en trois types : rétention, dégradation et transport [104].

V. 3. 1. Rétention

La rétention est le transfert d'un composé de la phase liquide ou gazeuse vers la phase solide, imputable à des phénomènes réversibles appelés sorption, ou irréversible [105]. Par sorption, sont désignés les mécanismes d'adsorption, d'absorption et de précipitation, difficilement identifiables séparément [106].

V. 3. 2. Dégradation

Dès leur application, les produits phytosanitaires subissent des processus biotiques et abiotiques, qui amènent à leurs dégradation plus au moins complètes. Ces mécanismes ont lieu dans l'air, le sol, l'eau et les sédiments [105]. La principale transformation d'ordre physique est la photo-décomposition par les rayonnements ultraviolets, la plupart des

molécules phytosanitaires ayant un maximum d'absorption compris entre 200- 400 nm, le résultat de ces réactions est le plus souvent une oxydation de la molécule. Ce processus peut avoir lieu dans l'atmosphère, dans l'eau, à la surface du sol et des plantes [107].

V. 3. 3. Transport

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

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

Globalement, les pertes des produits phytosanitaires par les processus physiques sont souvent les plus importantes. Parmi eux, il arrive que la volatilisation soit le processus dominant le contrôle de la dispersion de certains produits phytosanitaires dans l'environnement. Le phénomène de volatilisation est gouverné par deux causes majeures : l'évaporation des molécules de produit dans l'air depuis les résidus présents à la surface du sol ou de la plante, et la dispersion de la vapeur résultante dans l'atmosphère [90,108].

V. 4. Réglementation des résidus des pesticides

Pour pouvoir satisfaire les besoins alimentaires d'une population mondiale en expansion, il est nécessaire que la production agricole augmente dans les mêmes proportions. Or, dans de nombreuses régions du monde, il ne reste plus de terres disponibles pour les activités agricoles et l'extension des superficies cultivées est inacceptable sur le plan social ou environnemental. Alors, l'intensification de la production agricole sur des terres déjà cultivées s'impose. Cette intensification est généralement liée à une augmentation des investissements dans l'infrastructure, notamment l'irrigation, où l'on a un recours accru aux intrants extérieurs, tels que les engrais et les pesticides.

Dans les dernières décennies, l'usage intensif des pesticides comme principal moyen de lutte contre les ravageurs a eu des répercussions néfastes sur les écosystèmes agricoles, sur

l'environnement et la santé publique [109]. Ceci implique l'instauration d'une réglementation très stricte des résidus des pesticides pour garder la salubrité et l'innocuité des aliments.

V. 4. 1. Réglementation selon le Codex Alimentarius

Les pesticides utilisés pour la production d'aliments laissent inévitablement des résidus. Il fallait donc formuler des normes strictes pour garantir la sécurité du consommateur. Depuis leur création en 1963 par deux organisations des Nations unies, la FAO et l'OMS, la Commission du Codex Alimentarius et ses comités subsidiaires accordent la priorité absolue à la protection et aux intérêts des consommateurs dans la formulation des normes alimentaires [110].

Les comités de la commission couvrent de nombreux aspects des aliments. Mais c'est le comité du Codex Alimentarius qui travaille sur les résidus de pesticides dans les aliments; ce comité base ses décisions sur les travaux scientifiques d'un groupe d'experts indépendant [111]. Depuis la réunion en Uruguay concernant l'Accord général sur les tarifs douaniers et le commerce (GATT), les normes alimentaires internationales utilisées pour le commerce entre les Etats membres de l'OMC sont basées sur le Codex. Les normes nationales sont basées sur les résidus des pesticides dans les cultures et sur les informations toxicologiques du pays en question. Les niveaux des résidus recommandés par le Codex peuvent être utilisés par les pays en développement qui n'ont pas déterminé leurs propres niveaux [111].

Le Comité du Codex sur les résidus de pesticides se réunit une fois par an, en général en Hollande, pour fixer et réviser les LMR pour certains pesticides. Les décisions sont basées sur les travaux d'un comité d'experts techniques de la FAO et de l'OMS, la Réunion Conjointe d'experts sur les Résidus de Pesticides (JMPR) étudie les résultats des études toxicologiques, les données sur les résidus et les schémas d'utilisation. Les membres du JMPR sont des toxicologues et des chimistes spécialistes des résidus, qui agissent en leur propre nom. Les constatations du Comité du Codex sur les résidus de pesticides sont communiquées à l'organe directeur du Codex, qui adopte généralement ces recommandations en tant que normes du Codex [111].

Les exportateurs des pays en développement doivent respecter les LMR des pays importateurs. L'importation des produits ne respectant pas ces normes pourra être refusée. Il faudra donc s'assurer que les produits sont cultivés conformément aux Bonnes Pratiques Agricoles (BPA), et que les limites des résidus se situent dans les normes. Toutefois, les LMR du Codex sont généralement basées sur des informations correspondant aux pays de l'hémisphère nord, aux climats tempérés. Très souvent, le fabricant des produits

agrochimiques est la seule source d'information utilisée pour la préparation des BPA. Comme les pays en développement manquent des ressources pour le contrôle des résidus, des cargaisons entières pourraient être rejetées par les pays importateurs [111-112].

V. 4. 2. Réglementation Européenne

Afin d'assurer la libre circulation des marchandises contenant les résidus des pesticides dans l'ensemble de ses états membres, la sécurité alimentaire en matière des résidus des pesticides et le respect de l'environnement, l'Union Européenne (UE) a mis en place des textes législatifs qui fixent les teneurs maximales admissibles en résidus des pesticides. Le respect de l'application de ces règlements et ces directives fait l'objet de contrôles qui s'exercent à la fois sur les fruits et légumes produits dans la communauté ou importés des pays tiers [113].

De nouvelles dispositions le Règlement (CE) n° 396/2005, concernant les limites maximales applicables aux résidus de pesticides présents dans ou sur les denrées alimentaires et les aliments pour animaux d'origine végétale et animale, sont entrées en application le 1er Septembre 2008. Les règles applicables avant cette date étaient complexes.

Les LMR concernant certains pesticides étaient fixées par la Commission Européenne alors que d'autres étaient du ressort des Etats membres. Pour certains pesticides, la Commission fixait la LMR, mais les Etats membres pouvaient définir une limite plus élevée. Pour d'autres pesticides, aucune LMR n'était définie. Les négociants et les importateurs, contraints de consulter 27 listes nationales de LMR, ne savaient plus très bien quelles LMR à respecter. Pour les consommateurs, cette confusion suscitait des inquiétudes quant à l'innocuité des résidus de pesticides, surtout lorsque des aliments dépassant la LMR dans un état membre pouvaient être autorisés dans d'autres [114].

Le Règlement (CE) n° 396/2005 couvre tous les produits agricoles destinés à l'alimentation humaine ou animale. Il fixe les LMR pour 315 produits frais, mais ces mêmes LMR s'appliquent également aux produits transformés, en étant adaptées pour tenir compte des taux de dilution ou de concentration liés à la transformation. Il couvre tous les pesticides qui ont été ou sont toujours utilisés dans l'agriculture, à l'intérieur ou à l'extérieur de l'UE soit 100 produits. Lorsqu'un pesticide n'est pas nommé, une LMR de 0,01 mg/kg s'applique par défaut. Ce règlement prend en considération la sécurité de tous les groupes de consommateurs, y compris les bébés, les enfants et les végétariens.

L'évaluation des risques sanitaires pour les consommateurs est effectuée par l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments (AESAs), qui tient compte de la toxicité du pesticide, des teneurs maximales attendues dans les aliments et des différents régimes alimentaires des

consommateurs européens [115]. A partir du 1er septembre 2008, une nouvelle base de données sur le site web de la commission Européenne est consultée pour la recherche d'une LMR applicable à chaque produit d'une culture.

V. 4. 3. Etablissement des limites maximales pour les résidus de pesticides

Pour s'assurer que les LMR sont les plus basses possible, tout fabricant souhaitant faire approuver un pesticide doit soumettre des données scientifiques relatives aux quantités minimales de pesticide nécessaires pour protéger une culture et aux taux résiduels de pesticides demeurant sur les cultures après un tel traitement.

L'AESA vérifie ensuite que cette quantité de résidus est sans danger pour les consommateurs européens quels qu'ils soient, y compris pour les plus vulnérables tels que les bébés et les enfants. S'il existe un risque pour un groupe de consommateur quelconque, la demande de LMR est rejetée et le pesticide n'est pas autorisé pour le type de culture en question [114].

Les modalités et les périodes d'utilisation du pesticide sont fixés par l'autorité nationale compétente et figurent sur l'étiquette du pesticide. Les autorisations sont accordées nationalement en raison des conditions locales et environnementales et des ravageurs spécifiques à chaque pays. Les Etats membres du sud, par exemple, où il fait plus chaud et où les insectes prolifèrent, ont besoin de plus d'insecticides.

Dans d'autres régions d'Europe, les conditions plus humides sont propices au développement des attaques fongiques et justifient le recours plus large aux fongicides. Les LMR doivent tenir compte de ces particularités. Pour les cultures qui s'effectuent en dehors de l'Union européenne, les LMR sont fixées à la demande du pays exportateur [114].

V. 5. Réention des pesticides par les argiles

Il est souvent admis que la réention des polluants organiques non ionisés est fortement corrélée à la matière organique du sol. Cependant, dans le cas des pesticides polaires et ionisés et dans les sols à faible teneur en MO, le rôle des argiles peut devenir important, voire dominer le processus d'adsorption [116-118].

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

Plusieurs études ont été menées dans le but de déterminer la contribution des argiles à la réention des pesticides, par exemple, dans les sols dont les teneurs en carbone organique

excèdent 2,7%, l'adsorption de l'isoproturon est contrôlée principalement par la matière organique. En revanche, ce sont les minéraux argileux qui gouvernent la rétention de cet herbicide [119].

Dans le même sens, Green et Karickhoff [120] ont suggéré que le taux d'argiles dans les sols doit être au moins 40 fois celui de la MO pour que la sorption du métolachlor soit dominée par les minéraux argileux. Récemment, Liu et al [121] ont montré que la contribution de la fraction argileuse à la rétention du butachlor devient significative à partir d'un ratio argiles sur carbone organique égal à 60.

Par ailleurs, la rétention des pesticides par les minéraux argileux dépend du type d'argile et de la nature des cations échangeables. En effet, une adsorption plus importante sur les smectites que sur la kaolinite a été observée pour l'isoproturon et l'atrazine [119, 122].

De même, des capacités de rétention de la montmorillonite (argile de la famille des smectites) nettement supérieures à celles de la kaolinite ont été déterminées par Fushiwaki et Urano [123] pour une large gamme de pesticides. Ces différences s'expliquent par une surface spécifique et une capacité d'échange cationique plus grandes dans le cas des smectites [119,122].

Dans une étude comparative de la rétention de l'atrazine par 14 types de smectites, Laird et al [124] ont rapporté des taux d'adsorption variant de 0 à 100%. Les auteurs attribuent cette variabilité à deux principaux paramètres: Les quantités d'atrazine retenues augmentent avec la surface spécifique des minéraux argileux et diminuent au contraire avec la densité de charge de surface. Ces résultats indiquent que la connaissance du taux global des argiles au niveau d'un sol n'est pas suffisante pour prédire la rétention des pesticides et qu'il est nécessaire de prendre en compte la nature des minéraux argileux constitutifs ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques.

La nature des cations échangeables conditionne également le potentiel d'adsorption des argiles. En effet, l'étude de l'adsorption de différents herbicides par des smectites en présence des cations K^+ et Ca^{2+} a révélé que les smectites saturées en K^+ sont plus efficaces que les smectites saturées en Ca^{2+} en terme d'adsorption [125-126].

Sheng et al [118] ont trouvé des résultats similaires pour l'adsorption de l'atrazine, 7 fois plus importante sur les K^+ -smectites que sur les Ca^{2+} -smectites, ce comportement serait lié à la sphère d'hydratation du cation, plus grande pour le calcium que pour le potassium. Les molécules d'eau de la sphère d'hydratation agissent en affaiblissant d'une part, les interactions entre le cation et le pesticide et en limitant d'autre part, l'accès des molécules de pesticide aux sites d'adsorption sur les surfaces argileuses.

Par ailleurs, si le cation compensateur est un cation métallique, ce dernier peut interagir avec les pesticides pour former des complexes. En effet, lors de l'étude de l'adsorption de l'atrazine sur des montmorillonites saturées avec différents cations (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Fe^{3+}), Herwig et al [127] ont constaté en comparaison avec les Ca^{2+} - montmorillonites, des capacités de rétention des argiles nettement plus importantes en présence des cations métalliques.

Les auteurs ont émis l'hypothèse d'une complexation du pesticide avec les cations métalliques. Une telle complexation a été mise en évidence pour de nombreux pesticides, tels que le 3-aminotriazole avec le cuivre [128-129], ou le glyphosate avec le cadmium [130] et le cuivre [131].

Plusieurs types de procédés peuvent être appliqués pour l'enlèvement et la récupération des polluants organiques et inorganiques présents dans les effluents : la précipitation, l'adsorption, électrocoagulation, la séparation par membranes, l'extraction par solvant et l'échange d'ions.

L'adsorption sur laquelle repose cette étude a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Elle est aussi très simple et performante pour l'élimination de certains polluants.

VI. Adsorption

Le terme générique « adsorption » est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide ou une phase gazeuse appelée adsorbat et des surfaces solide appelées adsorbant [7, 132].

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide y compris solvant aura une tendance particulière à l'adsorption sur la surface du solide, il y a donc une concurrence entre les divers constituants pour le substrat. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption peut se produire sur la matière organique, les argiles, les carbonates, les oxydes et hydroxydes de fer [133-135].

VI. 1. Types d'adsorption

Selon les énergies de liaisons mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués l'adsorption physique ou l'adsorption chimique [136-140].

VI. 1. 1. Adsorption physique ou Physisorption

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces d'interactions

électrostatiques de polarisation; entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz.

La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

VI. 1. 2. Adsorption chimique ou Chimisorption

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface de type covalentes entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile.

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

VI. 2. Applications

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [140].

VI. 3. Les principaux adsorbants

Les matériaux adsorbants sont des solides microporeux développant des surfaces spécifiques plus ou moins importantes. C'est sur cette surface que certains composés et polluants présent dans un fluide vont se transférer [137,141-142].

Les principaux adsorbants employés dans les applications industrielles sont les charbons actifs, les argiles (terres décolorantes), les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau (I. 3) [143].

Tableau I. 3. Caractéristique des principaux adsorbants industriels

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Tailles des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400 à 2 000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

VI. 4. Mécanisme d'adsorption

Les principaux mécanismes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds (ainsi que d'autres atomes ou molécules) dans les solides/ matrices d'adsorption sont les suivants [144] : Adsorption, précipitation, substitution (figure I.6).

Un élément métallique retenu à la surface d'un matériau (physisorption, complexation, précipitation, chimisorption) sera plus rapidement mis en solution et donc présentera davantage de risques de toxicité que s'il est inséré dans le réseau cristallin du matériau [145].

L'effet de compétition sur les sites de surface entre métaux ou entre métaux et cations majeurs peut aussi jouer un rôle important, par exemple, il a été mis en évidence que la présence de calcium réduit fortement la rétention du fer et du manganèse sur les zéolites [146].

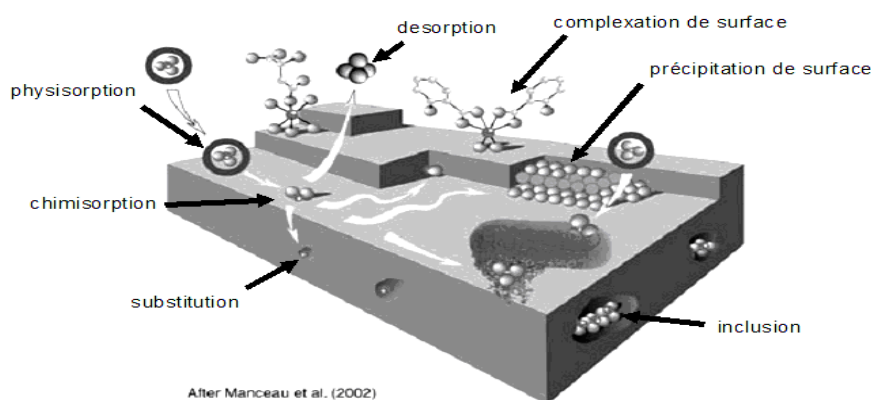


Figure I. 6. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [147]

VI. 5. Rôle des paramètres physico-chimiques

VI. 5. 1. Le pH

Il joue un rôle très important dans la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions [148].

La solubilité diminue donc lorsque le pH augmente, passe par un minimum, puis augmente quand l'élément se retrouve sous forme anionique. Certains métaux sont plus ou moins mobiles selon leur état d'oxydoréduction. Les conditions d'oxydoréduction peuvent influencer la mobilité d'un élément de trois manières différentes [149] :

- Changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même.
- Changement du degré d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément lui-même pour former un complexe.
- Formation ou dissolution de phases porteuses de l'élément trace par exemple hydroxyde.

VI. 5. 2. La température

Entre 10 et 30°C, n'a qu'un effet direct négligeable sur la mobilité des métaux [150], Mais, en présence de matière organique, elle peut avoir un rôle indirect, par exemple en augmentant sa dégradation, ce qui peut produire des substances acides et complexantes [148].

VI. 6. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [137].

La vitesse d'adsorption des molécules à la surface d'un adsorbant est généralement si élevée que la cinétique globale d'adsorption sur un grain est contrôlée par la résistance au transfert de matière plutôt que par la cinétique d'adsorption intrinsèque.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes [141-142]:

- ☞ Le transfert de matière externe : les molécules traversent la couche limite de fluide autour des grains d'adsorbant afin d'accéder à la surface de ceux-ci ;

- ☞ Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain ;
- ☞ Le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores.

VI. 7. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non..., et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [145, 149].

VI.7. 1. Types d'isothermes d'adsorption

Un certain nombre de modèles décrit les différents types d'isothermes d'adsorption. En outre, les différentes isothermes s'arrêtent à une pression de saturation P_{sat} ; pression qui dépend du système adsorbat- adsorbant et de la température. Il est décrit dans la littérature six types d'isothermes d'adsorption selon la classification B.D.D.T. (Brunauer, Deming, Deming, Teller). La forme générale des ces isothermes est présentée sur la figure (I. 7) [151-152].

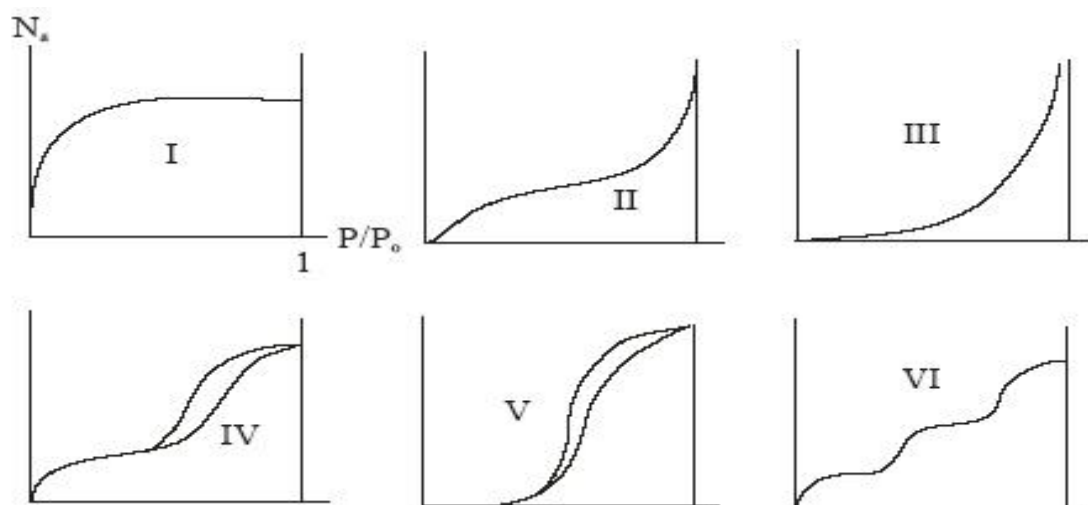


Figure I.7. Classification d'isothermes selon BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller).

- Les isothermes de type I est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une adsorption mono-couche, malgré l'augmentation de la pression : Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.
- Les isothermes de types II et III sont caractérisées par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre, elles sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. C'est une adsorption multimoléculaire.
- Les isothermes de type IV et V sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.
- L'isotherme d'adsorption à marches du type VI a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre « adsorption multicouche » sur une surface non poreuse.

VI.7. 2. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés [150-151, 153].

➤ **Modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [154] :

- ☞ Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.
- ☞ Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.
- ☞ L'adsorption se fait en monocouche.
- ☞ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation (I.1).

$$q_e = \frac{q_{\max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (\text{I.1})$$

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

q_{\max} : Quantité maximale adsorbable (mg.g^{-1})

K : Constante d'équilibre de Langmuir (L.mg^{-1})

C_e : Concentration en phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1})

q_{\max} est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

➤ **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (I.2) [155].

Son équation s'écrit :

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.2})$$

Avec :

K : constance de Freundlich (l. g^{-1})

n : coefficient de Freundlich

C_e : Concentration à l'équilibre (g.L^{-1})

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1})

k et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

VI. 8. Interaction des cations avec l'argile

D'après la structure des argiles, il existe trois types de sites d'adsorption pour les cations : La surface externe des particules d'argile qui se compose de la surface basale négativement chargée, les bordures des particules constitués de sites acido-basiques et un troisième site accessible aux cations (il s'agit de l'espace interfoliaire sous réserve que la distance entre feuillets soit suffisante) [156] .

VI. 8. 1. Réactions cations – sites acides en bordure des feuillets

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations [132].

VI. 8. 2. Echange d'ions dans l'inter- feuillet

Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à l'échange d'ions dans les inter-feuillets, et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile.

La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Le plan d'atomes d'oxygène présent à la surface d'une smectite est appelé surface siloxane. Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue, et le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium.

Si des substitutions suffisamment nombreuses d' Al^{3+} par (Fe^{2+} ou Mg^{2+}) se produisent dans le feuillet octaédrique, l'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires. Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près

des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Par ailleurs les protons peuvent également jouer le rôle de cations compensateurs lorsque le milieu est suffisamment acide. Ils interviennent donc dans la capacité d'échange cationique. Lorsque le pH augmente, les autres cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation [132].

Avant de nous intéresser aux expériences d'adsorption des métaux lourds et des pesticides par les argiles choisies, nous allons, dans ce qui suit, décrire les techniques d'analyses utilisées dans la caractérisation de ces matériaux.

Références bibliographiques

- [1] S. Caillère, S.Hénin, M. Rautereau, (1982) Minéralogies des argiles : Structures et propriétés physico-chimiques. Tome 1, 2^{ème} édition Masson, Paris.
- [2] O. Bouras, (2003) Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges.
- [3] S. Caillère, S. Hénin et M. Rautereau, (1982) Minéralogies des argiles: Classification et Nomenclature. Tome 2. 2^{ème} édition Masson, Paris.
- [4] A. Ruellon and J. Deletang, (1997) Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols. Orstom. Paris.
- [5] P. F. Luckham, S. Rossi, (1999) Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92.
- [6] R. Calvet, (2003) Le sol, propriétés et fonctions. Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Tome 1, Dunod, Paris.
- [7] G. Sposito, (1989) The chemistry of soils, Oxford University Press, New York.
- [8] J. Mering, G. Pedro, (1969) Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. Bulletin du groupe français des argiles 21, 1-30.
- [9] Y. Deng, G. N. White, J. B Dixon, (2002) Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 250, pp. 379-393.
- [10] S. W. Bailey, (1980) Structure of layer silicates dans Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification. Mineralogical Society, London, 1-123.
- [11] S. Laribi, J. M. Fleureau, J. L. Grossiord and N. Kbir-Arighuib, (2005) Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. Rheol. Acta 44, 262-269.
- [12] G. Pédro, (1994) Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p.
- [13] Y. C. Chiu, L. N. Huang, J. f. Huang, (1990) Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes colloids and surfaces. 46, 327-337.
- [14] Jad Wakim, (2005) Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. Thèse de doctorat de l'Université de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [15] R. D Holtz et W. D. Kovacs, (1991) Introduction à la géotechnique. Edition de l'école polytechnique de Montréal.

- [16] I. Lefevbre et A. Lajudie, (1987) Détermination des capacités d'échange des argiles, corrélation avec certaines propriétés physico-chimiques. Note technique C. E. A, SESD/87. 11.
- [17] R. E. Grim, (1968) Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 596 pp.
- [18] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z. Obretenov, A. Gaid, (1988) Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria. *analysis*, 16, 292-299.
- [19] W. F. Bleam, (1993b) Atomic theories of phyllosilicates: quantum chemistry, statistical mechanics, electrostatic theory, and crystal chemistry, *Rev. Geophys.* 31, 51-73.
- [20] M. F. Brigatti, L. Poppi, L. Medici, (2002) Effect of ionic solutions on clay mineral crystal chemistry, In: Di Maio, C. Hueckel, T. Loret, B. (Eds.), *Chemo-Mechanical Coupling in Clays*. Balkema Publishers. Lisse, 29-46.
- [21] G. Sposito, (1993) Surface complexation of metals by natural colloids, In: Marinsky, J. A. Marcus, Y. (Eds.), *Ion Exchange and Solvent Extraction*. Vol. 11, Marcel Dekker, New York, 211-236.
- [22] G. Sposito, (2004) *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press, Oxford.
- [23] K. Norrish, (1954) The swelling of montmorillonite, *Disc. Faraday Soc.* 18, 120-134.
- [24] H. Ben Rhaïem, D. Tessier and C. H. Pons, (1986) Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation; I, Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals* 21, 9-29.
- [25] H. Viallis-Terrisse, (2000) Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne.
- [26] A. Besq, (2000) Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil. Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers.
- [27] A. Benchabane (2006) Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles – polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat de l'Université Strasbourg I, France.
- [28] Nibambin Siaka Soro, (2003) Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges.
- [29] A. Decarreau, (1990) Matériaux argileux, structures, propriétés et applications. La société française de minéralogie et de cristallographie, Paris.

- [30] N. Jozja, (2003) Etude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.
- [31] Leila Durin, (1999) Transfert d'eau et de contaminants organiques dans les structures d'étanchéité synthétiques et minérales des centres de stockage des déchets ménagers. Thèse de doctorat de l'Université de Paris Sud U. F. R Scientifique d'Orsay.
- [32] C. Bich, (2005) Contribution à l'étude de l'activation thermique du Kaolin; évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique. Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon, France.
- [33] L. Sigg, P. Behra and W. Stumm, (2000) Chimie des milieux aquatiques, chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 3^{ème} édition. Paris, DUNOD.
- [34] Christelle Fernandez-Cornudet, (2006) Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude. -Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux. Thèse de Doctorat, l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon.
- [35] D. Baize, (1997) Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols Références et stratégies d'interprétation. (Eds INRA) France. Paris, p 408.
- [36] B. J. Alloway, (1990) The origins of heavy metal in soils. (ed). Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow, pp. 29-39.
- [37] P. M. Godin, M. H. Feinberg, C. J. Ducauze, (1985) Modelling of soil contamination by airborne Lead and Cadmium around several emission sources Environmental pollution. 10, 97-114.
- [38] M. Robert, (1996) Le sol: interface dans l'environnement, ressources pour le développement, éd. Masson, Paris.
- [39] J. O. Nriagu, J. M. Pacyna, (1988) Quantitative assesement of worldwide contamination of air, water and soil by traces elements. Nature, 333,134-139.
- [40] P. Duverneuil, B. Fenouillet, C. Chaffot, (1997) Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents. Etat de l'art. Association RE.CO. RD. Lavoisier. Tec et Doc, Paris.
- [41] D. Baize, W. Deslais, M. Gaiffe, (1999) Anomalies naturelles en cadmium dans les sols de France. Etude et gestion des sols, 6(2), 85-104.
- [42] V. Pailler, (1992) Etude des teneurs "naturelles" et éléments traces métalliques dans les sols agricoles du grand Nord- Est de la France (Cd, Cr, Cu, Ag, Ni, Pb, Se, Zn). Rapport de stage. Université de Poitiers / ADEME.

- [43] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, (1992) Trace elements in soils and plants, 2nd ed. CRC. Press 365p.
- [44] M. Robert, C. Juste, (1997) Stocks et flux d'éléments traces dans les sols du territoire, éd. ADEME.
- [45] J. Wiart, M. Verdier, (1994) Etude de la teneur en éléments traces métalliques des boues de stations d'épuration urbaines françaises, rapport AGHTM et FNDAE.
- [46] N. Valentin-Rouy, S. Huet, (1997) Comportement de certains micro- polluants métalliques dans le sol et les produits agricoles après épandage de boues urbaines, suivi parallèle de l'azote et du phosphore, 1995-2004, éd. ADEME.
- [47] C. Juste, M. Liniers, A. Gomez, (1978) Etude du pouvoir complexant des matériaux contenus dans les boues d'épuration vis- à- vis des oligo éléments et des éléments toxiques, et action de ces complexes sur les végétaux. Con. Min. Envr/ INRA.
- [48] Lucien Yves, Maystre Viviane Duflon, (1994) Déchets urbaines, nature et caractérisation. Technique et documents. LAUSANNE; SUISSE.
- [49] P. Godini, (1983) Les sources de pollution des sols: Essais de quantification des risques dus aux éléments traces. Science du sol, 73- 87.
- [50] A. Maurel, X. Lebosse, C. Fuchs, (1996) Les contaminants organiques qui laisse des traces. Agence de l'eau. Seine- Normandie.
- [51] O. Tabassaron, B. Hanish, R. Miller, (1980) Initiation à la technique du traitement des eaux usées et des déchets solides. 2^{ème} éd Stuttgart.
- [52] J. Leder, (1986) Encyclopédie moderne de l'hygiène alimentaire, les intoxications alimentaires. Tome IV, 3^{ème} éd, Nauwelaersts, Paris.
- [21] F. Collin, (2000) Pollution localisée des sols et sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés, éd. Tec et Doc, Paris.
- [54] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, E. Mentasti, C. Sarzanini, et R. Barbaris, (2002) Distribution and mobility of metals in contaminated sites. hemometric investigation of pollutant profiles. Environmental Pollution, 119, 177-193.
- [55] M. Legret, L. Divet, C. Juste, (1988) Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis à des épandages de boues de station d'épuration à très forte charge en Cd et Ni. Water. Ress. 22, 953-959.
- [56] A. M. Ure, P. H. Quevauviller, M. Muntau, B. Griepink, (1993) Speciation of heavy metals in soils and sediments, An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the CEC. Internet. J. Environ. Anal. Chem, 51, pp-135-151.

- [57] C. Juste, (1995) Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaire des stations d'épuration urbaines. Ademe-Angers, 209p.
- [58] S. Barles, D. Breysse, A. Guillaume, C. Leyval, (1999) Le sol urbain, éd. Economica.
- [59] T. Sterritt, M. J. Brown, J. N. Lestert, (1981) Metal removal by adsorption and precipitation in the activated sludge process. Environmental Pollution, 24, 313-323.
- [60] S. Silver, J. Lusk, (1987) Ion transport in prokaryotes, éd. Rosen et Silver, Academic Press, N. Y.
- [61] U. Forstner, (1985) Chemicals forms and reactivities of metals in sediments in "chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soil. Leschber R., Davis R.D., L'Hermite P., CEC. Elsevier Applied Science publishers, 1-30.
- [62] I. Le Hecho, (1998) Etat de l'art des tests de traitabilité technique d'une pollution», Mai CNRSP.
- [63] D. W. Fassett, (1975) Cadmium, biological effects and occurrence in the environment. Envir and ind. Toxicol. Maine ; pp425- 435.
- [64] A. Martin Garin, O. Simon, (2004) Cadmium 109 et environnement, fiche radionucléide. Direction de l'environnement et de l'intervention, service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes. IRSN.
- [65] NAS/NRC (1989) Recommended dietary allowances, National Academy of Science/National Research Council, Washington.
- [66] D. C. Adriano, (2001) Trace elements in terrestrial environments, Biogeochemistry, bioavailability and risk of metals. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin; New York, 866 p.
- [67] CNRC (1979) Conseil national de recherches du Canada, les effets de l'arsenic sur l'environnement canadien, CNRC n° 15391, Comité associé du CNRC sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement, Ottawa, 349 p.
- [68] Manuel sur l'environnement Volume III: (1996) Catalogue des normes antipollution (GTZ / BMZ,). Catalogue des normes antipollution, éd. Vieweg. 663 pages.
- [69] Conseil supérieur d'hygiène publique de France. Section de l'alimentation et de la nutrition, (1996) Plomb, Cadmium et Mercure dans l'alimentation: évaluation et gestion du risque», Lavoisier, Tec et Doc, Paris.
- [70] J. MacLachy, (1992) Metals Data from Base Metal Smelters and Refineries, Environnement Canada, Direction des programmes industriels, Ottawa.
- [71] J. M. Haghenoer, D. Furon, (1981) Toxicologie et hygiène industrielle, les dérivés minéraux. Tome1, 1^{ère} partie, Tech et Doc, Paris.

- [72] CCMRE, (1987) Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement », Recom-mandations pour la qualité de l'eau potable au Canada. préparé par le Groupe de travail sur la qualité de l'eau potable du Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement.
- [73] Begoña Miras-Moreno¹, Lorena Almagro¹, Maria Angeles Pedreño¹ & Maria Ángeles Ferrer², (2014) Accumulation and tolerance of cadmium in a non metallicolous ecotype of *Silene vulgaris* Garcke (Moench), *Anales de Biologia*, 36: 55-60.
- [74] D. Cossa, F. Elbaz – Poulichet, M. Gnassia Barrelli, M. Roméo, (1993) Le plomb en milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie. Edition Efremer, Brest, France (3), 76p.
- [75] J. F. Chiffolleau, D. Claisse, D. Cossa, A. Ficht, G. Gonzalez, T. Guyot, P. Michel, P. Miramand, C. Oger et F. Petit (2001) La contamination métallique. Programme scientifique Seine-Aval: 39.
- [76] BL. Gulson, (1986) Lead isotopes in mineral exploration. Amsterdam. Elsevier. p. 245.
- [77] R. Lauwerys (1990) Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3^{ème} édition. Masson, Paris.
- [78] G. Miquel, (2001) Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 366p.
- [79] OCDE (1993) Risk Reduction Monograph N°1, Lead background and national experience with reducing risk.
- [80] B. J. Alloway, (1995) Soil processes and the behaviour of metals. In Heavy metals in soils. Black Academic and Professional. 368p.
- [81] F. A .Bazzaz, G. L. Rolfe, R. W. Carlson, (1974) Effect of cadmium on photosynthesis and transpiration of excised leaves of corn and sunflower. *Physiologia Plantarum.*, 32, 373-377.
- [82] Yao Mathieu N'GUESSAN, (2008) Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de Gascogne. Thèse de Doctorat de l'université de Toulouse.
- [83] A. E. Martell et R. D. hancock, (1996) Metal complexes in aqueous Solution. New York, Plenum Press, 253 p, (Modern inorganic chemistry).
- [84] R. J. Reeder, (1996) Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol 60, n° 9, p 1543-1552.
- [85] R. G. Gerriste and W. Van Driel, (1984) The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soils. *J. Environ. Qual.* vol 13, n° 2, p197-204.

- [86] R.W. Taylor, k. Hassan, A. A. Mehadi and J. W. Shuford (1995a) Zinc sorption by some 7 Alabama soils. *Comm, Soils Sci. Plant Anal*, vol 26, n° 7-8, p 993- 1008.
- [87] Ramanchandran and D'Souza, (1997a) chemical speciation of cadmium in constrasting Indian soil types. *Chemical speciation and bioavailability*, Vol 9, n°4, p 121 – 130.
- [88] M. P. Papini, Y. D. Kahie, B Troia and M. Majone, (1999) Adsorption of lead at variable pH onto a natural porous medium: Modeling of batch and column experiments. *Envrion Sci. Technol*, Vol 33, n° 24, p 4457 – 4464.
- [89] A. Periquet, (1986) Toxicologie des résidus de pesticides, In R Derache (Ed), toxicologie et sécurité des aliments. 1^{ère} édition, Technique et documentation, Paris.
- [90] Hicham El Bakouri, (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.
- [91] J. Fournier, (1988) Chimie des pesticides. Ed. Les Editions des Trois Moutiers. Vienne, 351 p.
- [92] Ifen, (2007) Les pesticides dans les eaux, données 2005. numéro D9. 43 p.
- [93] INRA et Cemagref, (2005) Pesticides, Agriculture et Environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux. Synthèse du rapport d'expertise collective INRA-Cemagref. 714 p.
- [94] Khadija ElMrabet, (2008) les pesticides, centre de métrologie scientifique et industrielle, LNE.
- [95] E. Durá Navarro, A. Tarazona Llacer, (1989) Plaguicidas químicos” en “Manual para la utilización de productos fitosanitarios. Consejería de Agricultura y Pesca Generalitat Valenciana, Valencia.
- [96] E. Primo Yufera, J. M. Carrasco Dorrien, Química Agrícola II (1990) Plaguicidas y Fitorreguladores. Ed. Alambra, Madrid.
- [97] C. A. Edwards, (1973) Environmental pollution by pesticides. London.
- [98] C. Fest, and K. S. Schmidt, (1973) The Chemistry of Organophosphorus pesticides. Springer-Verlag, Berlin.
- [99] G. Vettorazzi, B. Radaelli-Benbenuti, (1982) International Regulatory Aspects for Pesticides Chemicals. Vol II: Toxicological data profiles. CRC Press Inc. Boca Raton, Florida.

- [100] MF. Bouchard, J. Chevrier, KG. Harley, K. Kogut, M Vedar, N. Calderon, et al, (2011) prénatale l'exposition aux pesticides organophosphorés et QI 7 ans les enfants. *Environ Health Perspect* 119 (8): 1189-1195.
- [101] J. Hallmayer, S. Cleveland, A. Torres, J. Phillips, B. Cohen, T. Torigoe, et al, (2011) génétique héritabilité et les facteurs environnementaux partagés entre paires de jumeaux atteints d'autisme. *Arche Gen Psychiatrie* 68 (11): 1095-1102.
- [102] F. Janie Shelton, Estella M. Geraghty, Daniel J. Tancredi, Lora D. Delwiche, Rebecca J. Schmidt, Beate Ritz, Robin L. Hansen, et Irva Hertz-Picciotto, October (2014) Neurodevelopmental Disorders and Prenatal Residential Proximity to Agricultural Pesticides: The charge study, *Environ Health Perspect*; DOI: 10.1289 / ehp.1307044, 122 (10).
- [103] Générations Futures, enquête EXPPERT 3 Exposition aux pesticides perturbateurs endocriniens, Avril 2014.
- [104] François Colin, (2000) Approche spatiale de la pollution chronique des eaux de surfaces par les produits phytosanitaires, cas de l'atrazine dans le bassin versant du sousson (Gersn France). Thèse du doctorat, unité mixte de recherche Cemagref- ENGREF, Montpellier.
- [105] R. Bélamie, R. Calvet and P. Chassin, (1997) Les transferts sol- eaux, des produits phytosanitaires, l'eau dans l'espace rural, production végétal et qualité de l'eau. INRA Edition, 231- 248.
- [106] W. C. Koskinen, S. S. Harper, (1990) The retention process: mechanisms, pesticides in the soil environment: processes. Impacts and modelling. Soil Science Society of America Book Series, n° 2, Cheng H, H Denver, 51- 78.
- [107] R. Marcheterre, G. G. Choudry, G. R. C. webster, (1988) Environmental photochemistry of herbicides. *Reviews of Environ, Contam. Toxicol*, 10, 61- 126.
- [108] S. Paterson, D. Mackay, D. Tam, W. Y. Shiu, (1990) Uptake of organic chemicals by plants. a review of processes, correlations and models. *Chemosphère* 21, 297-331.
- [109] La gestion des pesticides dans la région Proche-Orient. Organisation des Nations Unies pour l'Agriculture et l'Alimentation (FAO), (2008b) 29^{ème} conférence régionale de la FAO pour le Proche-Orient. 1^{er} -5 Mars 2008. Le Caire. Page 1 FAO.
- [110] Programme mixte FAO/OMS sur les normes alimentaires, Comprendre le Codex Alimentarius Rome. (2006).
- [111] Les résidus de pesticides dans les aliments. Pesticides Action Network UK Note N°8, (1998).
- [112] Codex alimentarius. Vol. 2A, Part 1. Pesticides residues in food methods of analysis and sampling. Ed. FAO/OMS, Rome, (2000).

- [113] M. Doukkali, (1998) La réglementation sanitaire de l'Union Européenne en matière de contrôle de pesticides sur ou dans les fruits et légumes. Nouveaux acquis de la Recherche en Agrumiculture, pp : 369-372.
- [114] Nouvelles règles concernant les résidus de pesticides dans les denrées alimentaires, Commission Européenne, Direction générale Santé et Consommateurs. (2008a). Journal officiel de l'Union Européenne.
- [115] Nouvelle réglementation Européenne sur les résidus de pesticides dans les aliments. Health & Consumer Voice. (2008b). Journal officiel de l'Union Européenne, Anonyme.
- [116] D. A. Laird, P. Y. Yen, W. C. Koskinen, T. R. Steinhelmer, et R. H. Dowdy, (1994) Sorption of atrazine on soil clay components. Environ. Sci. Technol. 28, 1054-1061.
- [117] L. Cox, M. C. Hermosin, J. Cornejo, (1996) Sorption of metamitron on soils with low organic matter content. Chemosphere, 32, 1391-1400.
- [118] G. Sheng, C. T. Johnston, B. J. Teppen, A. Boyds, (2001) Potential contributions of smectites clays and organic matter to pesticide retention in soils. J. Agric. Food Chem. 49, 2899-2970.
- [119] F. Worrall, A. Parker, J. E. Rae, A. C. Johnson, (1996) Equilibrium adsorption of isoproturon on soil and pure clays. Eur. J. Soil Sci. 47, 265-272.
- [120] R. E. Green, S. W. Karickhoff, (1990) Sorption estimates for modeling, In Pesticides in the soil environment, Ed Cheng HH, Madison, pp 79-101.
- [121] Z. Liu, Y. He, P. Huang, G. Jilani, (2008) The ratio of clay content to total organic carbon content is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide butachlor in soils. Environ. Pollut. 152, 163-171.
- [122] C. Moreau-Kervevan, C. Mouvet, (1998) Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine and hydroxyatrazine by soil components. J. Environ. Qual. 27, 46-53.
- [123] Y. Fushiwaki, K. Urano, (2001) Adsorption of pesticides and their biodegradation products on clay minerals and soils. J. Health Sci. 47, 429-432.
- [124] D. A. Laird, E. Barriuso, R. H. Dowdy, W. C. Koskinen, (1992) Adsorption of atrazine on smectites. Soil Sci. Soc. Am. J. 56, 62-67.
- [125] H. Li, G. Sheng, B. J. Teppen, C. T. Johnston, S. A. Boyd, (2003) Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. Soil Sci. Soc. Am. J. 67, 122-131.
- [126] H. Li, B. J. Teppen, D. A. Laird, C. T. Johnston, S. A. Boyd, (2004) Geochemical modulation of pesticide sorption on smectite clay. Environ. Sci. Technol. 38, 5393- 5399.

- [127] U. Herwig, E. Klumpp, H. Narres, M. J. Schwuger, (2001) Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Appl. Clay Sci.* 18, 211-222.
- [128] J. D. Russel, M. Cruz, I. J. L. White, (1968) The adsorption of 3-aminotriazole by montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.* 16, 21-24.
- [129] K. Flogeac, E. Guillon, M. Aplincourt, (2005a) Effect of metallic cations on the sorption of pesticides on soil. *Environ. Chem. Lett.*, 3, 86-90.
- [130] M. Ramstedt, C. Norgen, L. Schukarev, S. Sjoberg, P. Pearson, (2005) Co-adsorption of cadmium (II) and glyphosate at the water–manganite (MnOOH) interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 285, 493-501.
- [131] J. Sheals, P. Persson, B. Hedman, (2000) Surface complexes: copper (II) and glyphosate on boehmite and goethite surfaces. *J. Conf. Abs.*, 52, 921.
- [132] W. Kast, W. Otten, (1987) The breakthrough in fixed bed adsorbers: method of calculation and effects of process parameters. *Intern. Chem. Eng.*, 29 (2), 197, 1987.
- [133] C. E. Chitour, (1992) *Physicochimie des surfaces*. Vol 1, édition OPU.
- [134] A. Raouf, (1998) *Adsorption, distribution et dynamique de l'eau dans les milieux poreux*, édition LCPC, Paris.
- [135] J. Déchaux, L. Delfosse, A. Perche, J. P. Sawerysyn, (1980) *Problèmes de cinétique avec solution détaillée et rappel de cours*. Edition Masson, Paris.
- [136] P. W. Atkins, (1994) *physical chemistry*, 5th Ed, Oxford University Press, Oxford.
- [137] Emilian Koller, (2001) *Aide mémoire, génie chimique*. 1^{ère} édition DUNOD, Paris.
- [138] P. Espiau, (1994) Le complexe absorbant. In. M. Bonneau and B. Souchier (Eds), *Pédologie. Tome II, constituants et propriétés du sol*, Paris; France: Masson, pp 489 – 510.
- [139] A. D. Crowell, (1967) *The solid gas interface*, volume 1, Edward Arnold Ltd, London.
- [140] Julien Reungoat, (2007) *Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels*. Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse.
- [141] L. Robert, (1999) *Techniques de l'ingénieur «Génie des procédés»*. Adsorption.
- [142] D. M. Ruthven, (1984) *principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley. & Sons, New-York.
- [143] M. L. Sun, F. Meunier, (2007) *Adsorption: aspect théoriques*. *Techniques de l'ingénieur*, J 2 730.
- [144] Thomas Deschamps, Mostafa Benzaazoua, Bruno Bussière, Tikou Belem et Mamert Mbonimpa, (2006) *Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la*

stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo*. La revue électronique en sciences de l'environnement. Volume 7, Num 2, Université du Québec.

[145] A. Benard, (2003) Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 296p.

[146] P. H. Jacobs, T. D. Waite, (2004) The role of aqueous iron (II) and manganese (II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite. *Chemosphere*, 54, 313-324.

[147] A. Manceau, M. A. Marcus, N. Tamura, (2002) Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature. Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 49, 341-428.

[148] J. Lions, (2004) Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. France 248p.

[149] C. Blanchard, (2000) Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 301p.

[150] B. Serpaud, M. Al-Shukry, M. Casteigneau, G. Matejka, (1994) Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau*, 7, 343-365.

[151] S. Brunauer, p. H. Emmet and E Teller, (1967) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc*, 60, 309- 309. *Solid-Gas interface volume 1*, Edward Arnold Ltd, London.

[152] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E. J. Teller (1940) on a theory of the Van Der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*. 62, 1723-1732.

[153] C. Tien, (1994) *Adsorption Calculations and Modeling*, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering.

[154] I. Langmuir, (1918) The adsorption of gases, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc*, 40, 1361-1403.

[155] H. Freundlich, W. Heller, (1939) The adsorption of CIS and Trans – Azo benzene. *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2228.

[156] S. Mouaziz, (2012) Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium- Application à l'adsorption du bleu Telon. Mémoire de master, Université Aboubakr Belkaid, Tlemcen.

CHAPITRE II

« Pour comprendre un système, il fautS'en extraire. »

B. WERBER. L'empire des Anges

II

Matériels et méthodes analytiques

I. Matériaux étudiés

Notre travail porte sur l'étude de trois argiles qui sont d'origine Algérienne, la bentonite appartenant à la famille de la montmorillonite extraite du gisement de Hammam Bouhrara (Tlemcen), le kaolin appartenant à la famille des phyllosilicates provient du gisement de Tamazert (Milia) et Argile de Djebel Debbagh extraite du gisement d'Ain Barbar (Guelma), les argiles testées nous ont été fournis par l'entreprise de la céramique de Ghazaouet (Tlemcen) à l'état finement broyé.

II. Situation géographique des matériaux étudiés

II.1. Bentonite de Maghnia

La commune de Hammam Bouhrara (figure II.1) est située au Nord ouest de la wilaya de Tlemcen, à une distance de 50Km du chef lieu de la wilaya et à 10 Km de Maghnia. La commune est située dans les monts des Traras et occupe une unité particulière (Basse vallée de la Tafna). La commune s'étend sur une superficie de 167 km².

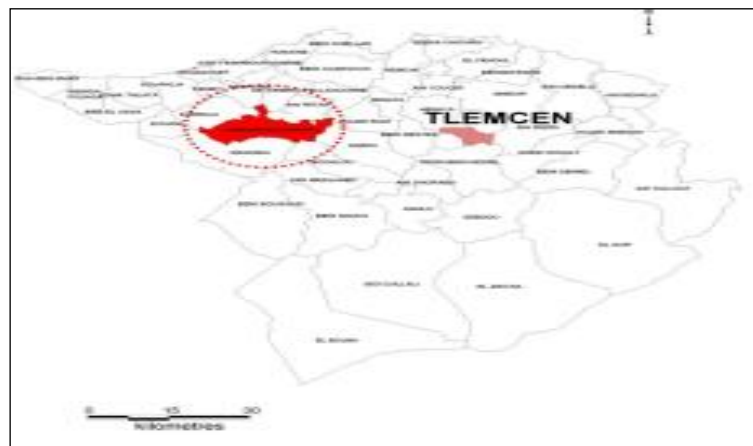


Figure II. 1. Carte de situation de la commune de Hammam Bouhrara [1]

Les réserves géologiques globales de bentonite sont estimées à 11 millions de tonnes, les réserves exploitables sont plus de 3 millions de tonnes.



Photo II. 1. Le gisement de Hammam Bouhrara

II.2. Kaolin de Tamazert

Le gisement de Tamazert (figure II.2) est situé au Nord – Est de l'Algérie dans la daïra d'El Milia (wilaya de Jijel). Dans le secteur existe un socle métamorphique affecté par diverses manifestations tectoniques [2,3].

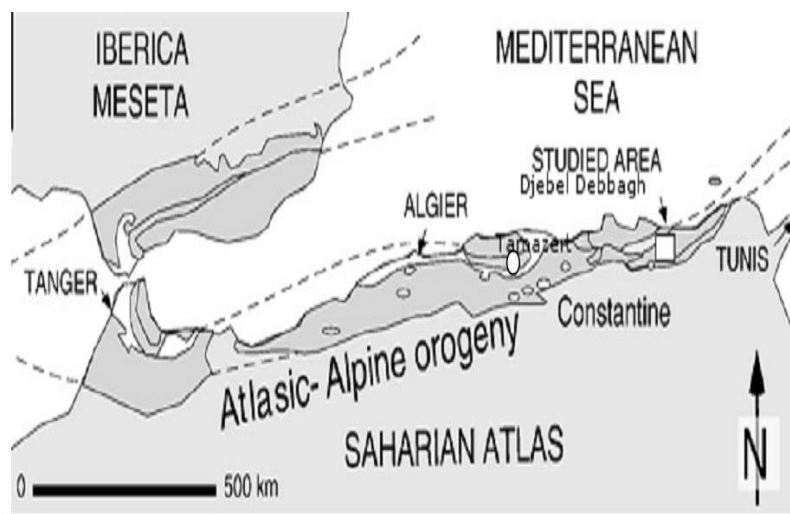


Figure II. 2. Situation géographique du gisement de Tamazert (○) et de Djebel Debbagh(□). [2,3]

II. 3. Argile Djebel Debbagh

Le gisement de l'argile de Djebel Debbagh se situe au « NE » de l'Algérie. Le Gisement de Djebel Debbagh s'étale sur une superficie de 391 hectares. Il se trouve à 17 Km de la ville Hammam Debbagh. La région de Djebel Debbagh est une unité tertiaire formant un anticlinal au sommet du quel se trouvent de nombreux karsts (ou des poches) contenant

des argiles d'une couleur grise. La formation des karsts et leur comblement par des argiles sont respectivement datés du paléocène et de l'éocène continental qui a suivi les mouvements orogéniques alpins (figure II.3). Les argiles proviendraient de dépôts argileux détritiques sénoniens (début Eocène) proches. Il n'y a pas de structure sédimentaire visible dans le dépôt [2, 4].

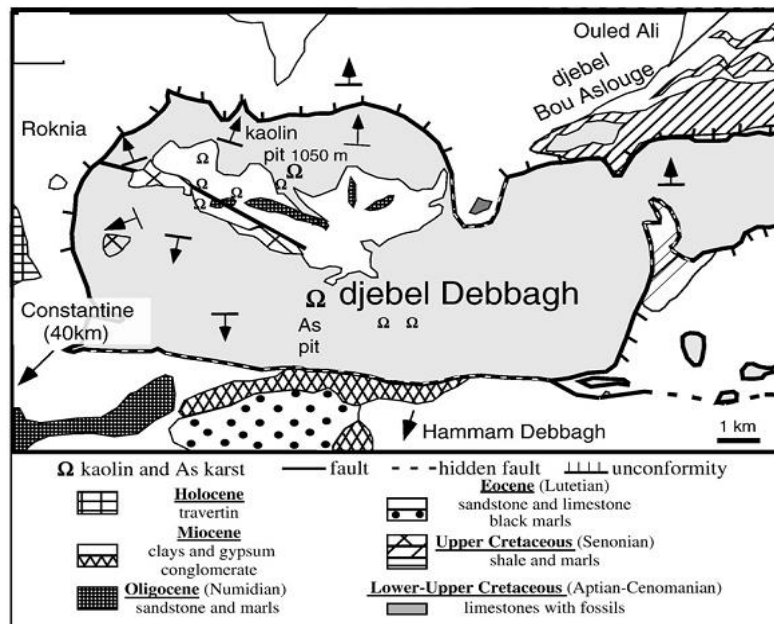


Figure II. 3. Position du gisement dans l'anticlinal. [2,4]

III. Caractérisation des argiles

La compréhension des phénomènes de rétention et de transfert des polluants dans les argiles nécessite une connaissance précise de la composition des argiles étudiées. Cette connaissance devrait permettre à terme d'établir des relations entre la composition des argiles et leur comportement vis-à-vis des polluants étudiés. Ainsi, dans ce travail, diverses méthodes physicochimiques ont été employées dans le but d'assurer une caractérisation la plus fine possible des argiles étudiées.

III. 1. Analyse minéralogique (DRX)

La diffraction des rayons X des composés réduits en poudre (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides.

La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet; de la valeur θ_{hkl} de chaque

raie, on tire la distance inter-réticulaire de la famille de plan (hkl) correspondante (Relation de Bragg). Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg (eq II.1).

$$n\lambda = 2dhkl \sin \theta \quad (\text{II.1})$$

Où,

n : Nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (nm),

dhkl : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l, (Å),

θ : Angle de diffraction (°).

Le spectre de diffraction X d'un composé cristallisé a les caractéristiques suivantes:

- La valeur des d_{hkl} dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau.
- Les intensités des raies dépendent du contenu atomique de la maille (nature et positions des atomes),

III. 2. Analyse par spectrométrie fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon qui permet de qualifier et quantifier les éléments chimiques présents dans un échantillon, est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux (céramiques, verres, pierres,...).

Les analyses ont été effectuées au service d'analyse de la cimenterie de la wilaya de Saida, sur X ray fluorescence spectrometer (modèle OXFORD-MDX1000).

III. 3. Analyse granulométrique par sédimentation

La granulométrie a pour objet la mesure de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substances diverses, telles que poudres, sables, etc.

Bien que cette technique soit couramment utilisée dans l'industrie pour les ciments, les abrasifs, c'est dans les sciences de la terre que la granulométrie connaît les applications les plus nombreuses et les plus variées, elle permet en particulier, en géologie, de préciser les

conditions de sédimentation ; en pédologie, elle offre une définition quantitative d'un des caractères fondamentaux des sols : La texture.

L'analyse granulométrie par sédimentation a pour but de déterminer le pourcentage des différentes fractions de particules minérales, la détermination du diamètre des grains repose sur la dispersion, puis la précipitation des grains au sein du liquide, cette analyse a été effectuée au laboratoire de géotechnique et traitement des eaux de l'université de Tlemcen [5,6].

III.4. La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Une investigation spectroscopique d'infrarouge est choisie pour l'estimation des interactions des groupes fonctionnels de la montmorillonite avec les ions métalliques pour plusieurs raisons [7, 8].

- La technique est très sensible à la dynamique de la molécule, elle permet néanmoins de suivre très facilement les modifications apportées sur la structure de cette argile.
- Elle est capable d'étudier l'influence des cations métalliques à travers les fréquences vibrationnelles des fonctions mises en jeu.
- C'est une technique d'utilisation abordable, rapide, non destructive pour l'échantillon.

Le spectre électromagnétique est généralement divisé en diverses régions où l'on trouve les rayons γ , les rayons X, l'ultraviolet, le visible, l'infrarouge, les micro-ondes et les ondes radiofréquences.

La bande spectrale d'infrarouge IR est subdivisée en trois régions

- **Proche IR:** $12500 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$
- **IR moyen:** $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$
- **IR lointain:** inférieur à 400 cm^{-1}

III. 4.1. Principe et appareillage

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IRTF a pour avantage une sensibilité, une résolution et une vitesse d'acquisition des données particulièrement élevées. Ces avantages sont compensés par la complexité des appareils et leur coût élevé.

La partie la plus importante d'un spectromètre IRTF est l'interféromètre, basé sur le modèle réalisé par Michelson en 1891, il est constitué par [9-11]:

- Une source IR.
- Deux miroirs l'un fixe, et l'autre mobile.

- Une lame séparatrice placée au centre du montage.
- Un indicateur.

La figure (II.4) présente un schéma d'un appareil IRTF, le faisceau IR provenant de la source frappe une lame séparatrice semi-réfléchissante. Il est divisé en deux, une moitié est déviée sur un miroir fixe, l'autre sur miroir mobile. Ces deux faisceaux sont réunis sur la séparatrice, impose au faisceau une différence de marche x connue, puis ils entrent en interférences. Après avoir traversé l'échantillon, le signal optique est recueilli sur le détecteur, son intensité est fonction de la différence de marche x , l'interférogramme est à nouveau traduit en un spectre par une opération dite transformation de Fourier [9, 12].

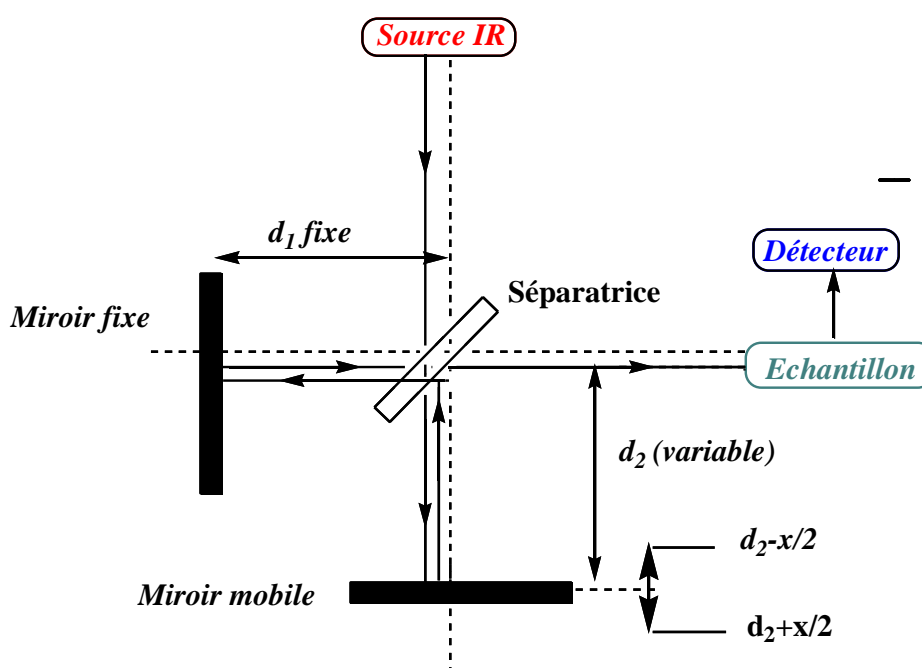


Figure II. 4. Schéma d'un appareil IRTF

L'analyse par spectroscopie IR des matériaux étudiés est réalisée au centre de recherche de la faculté des sciences de Meknès sur un spectromètre Infrarouge à transformée de fourrier modèle SHIMADZU. Les spectres IR ont été enregistrés entre $4000-350\text{cm}^{-1}$.

III. 5. La surface spécifique

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi aire massique est un paramètre important pour la caractérisation de solides poreux ou pulvérulents quels que soient les

domaines d'application. La surface spécifique régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles.

La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température, à partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller).

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide [13]. L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide -dite équation BET- est donnée par l'équation suivante (eq II.2) :

$$V = f \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{II.2})$$

Elle permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche (V_m), une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon peut être calculée.

La transformation linéaire de l'équation de la BET est donnée sous la forme suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{(C - 1)}{V_m C} \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{CV_m} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

V : Le volume de la vapeur adsorbée par gramme de solide (cm^3/g) à la pression P

P_0 : La pression atmosphérique

V_m : Le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbât (cm^3/g d'adsorbant)

C : Une constante caractéristique du système gaz-solide étudié

En traçant $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$, on obtient une droite de pente $\frac{(C - 1)}{V_m C}$ et

l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{CV_m}$.

La pente et l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire des points expérimentaux permettent alors de calculer le volume d'une monocouche V_m et la constante C . A partir de V_m , il devient possible de calculer la surface spécifique S .

La surface spécifique de l'échantillon est donnée par l'équation suivante (eq II.4):

$$S = \frac{n \cdot S_m}{m} \quad (\text{II.4})$$

Où :

S : Surface spécifique de l'échantillon (m^2/g)

n : Nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche

S_m : Surface occupée par une molécule de gaz (m^2)

m : La masse de l'échantillon (g)

$$S = [(N \cdot V_m / 22214) S_m] / m$$

$$S (\text{m}^2/\text{g}) = X_m \cdot N \cdot S_m / M_m \cdot m$$

Où

V_m : Le volume occupé par une mono couche

X_m : La quantité occupée par une monocouche

N : Le nombre d'AVOGADRO

M_m : La masse moléculaire du gaz (g/mol)

Les valeurs de surface d'une molécule de gaz sont connues, la molécule d'azote est caractérisée par une surface de $16,2 \text{ \AA}^2$, à une température de $77 \text{ }^\circ\text{C}$ [14].

La mesure de la surface spécifique a été réalisée au laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique de l'université de Montpellier [5].

III. 6. La capacité d'échange cationique

La substitution isomorphique dans les couches octaédriques par des cations de valences inférieure à celle des cations Al^{3+} , crée un déficit de charge positive et confère au feuillet une charge globale négative.

La neutralisation de cette charge est assurée par des cations échangeables (de compensation), localisés dans l'espace interfoliaire, il s'agit généralement des cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Ba^{2+} , cet échange est quantifié par une grandeur appelée capacité d'échange cationique (CEC), elle est exprimée en milliéquivalent- gramme par 100 grammes d'argile.

Expérimentalement, la capacité d'échange peut être déterminée par plusieurs méthodes ; méthode d'ammonium au cobalt, la méthode au bleu de méthylène. Nous avons retenu la méthode de déplacement des cations échangeables par le chlorure de cobalt, cette méthode a été choisie du fait de sa simplicité et de sa rapidité et aussi parce que le chlorure de cobalt (II) a un pouvoir de déplacement très élevé dans l'ensemble des cations échangeables [5,15-19].

Pour cela, 1 gramme d'argile est mis en contact avec 15 ml de solution de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0,05 N, le mélange est agité durant 4 heures, puis centrifugé pendant 20 minutes. Le cobalt (II) dans le surnageant est dosé par spectrophotomètre UV-visible, la concentration finale de cobalt (II) est déterminée en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalons à une longueur d'onde maximale de 470 nm.

Dans ce cas, la capacité d'échange cationique est déterminée comme suit :

$$CEC = (C_i - C_f) \left(\frac{V}{m} \right) \cdot 100 \quad (\text{II.5})$$

Avec:

CEC : exprimée en meq/100 g matériau,

C_i : concentration initiale de cobalt (II) (0.05 N),

C_f : concentration finale de cobalt (II),

V : volume de solution (ml),

m : masse d'échantillon en (g).

III.7. L'analyse thermogravimétrie (ATG)

C'est une technique dans laquelle la variation de masse d'un échantillon est mesurée sous l'action d'un gradient de température ou en fonction du temps. L'utilisation de différentes températures permet d'observer les cinétiques de dégradation lorsque la température de l'échantillon change de façon contrôlée (dite aussi en mode programmée) dans une atmosphère déterminée [20, 21].

La thermogravimétrie constitue une méthode de mesure du degré d'avancement d'une réaction et permet de caractériser la vitesse des réactions hétérogènes de substances solides, du moment qu'elles s'accompagnent d'une variation de masse. La courbe masse en fonction du temps ou température est appelée thermogramme [20,21].

Le principe de la thermogravimétrie est basé sur la mesure de la perte de masse en fonction de la température et du temps. Plusieurs facteurs interviennent pour contrôler la

perte de masse, notons par exemple, les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés et les conditions opératoires.

Pour mieux comprendre l'évolution de la structure en fonction du temps et de la température, certaines grandeurs doivent être définies :

Le degré d'avancement α :

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_f)} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

m_0 : La masse initiale

m_t : La masse à un instant t

m_f : La masse finale

Le pourcentage de la perte de masse $\% = \frac{m_t}{m_0} \cdot 100$ (II.7)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée au laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique de l'université de Montpellier [5].

IV. Méthode d'analyse des polluants

Deux méthodes d'analyse ont été considérées dans ce travail. Pour les pesticides; l'analyse quantitative est réalisée par la spectroscopie en Ultra violet UV, cependant, pour les cations métalliques, nous avons opté pour l'absorption atomique vu sa grande précision pour les faibles concentrations.

IV.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée. Plus rapide et plus performante. Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation, elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative [22].

IV.1.1. Principe

En spectroscopie UV-visible, l'absorption d'un photon d'énergie correspondante au domaine UV-visible (figure II.5) fait passer une molécule d'un état fondamental à un état électronique excité. Les orbitales moléculaires mises en jeu sont de différents types: σ

(association d'orbitale atomique s ou p ayant leurs axes de symétrie colinéaires), π (association d'orbitale atomique p se recouvrant latéralement) et n (paire d'électrons non liants localisés sur des hétéroatomes).

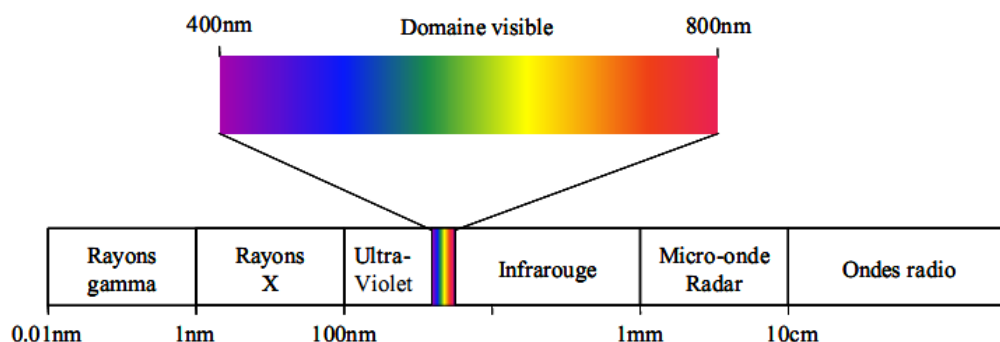


Figure II. 5 .Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde.

Pour un état électronique donné, l'ordre d'énergie des orbitales moléculaires est généralement le suivant : $\sigma < \pi < n$. Par conséquent, l'ordre croissant des énergies des transitions électroniques est en général :

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*.$$

Les systèmes fortement délocalisés ont une énergie de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ d'autant plus faible que le nuage d'électrons π est plus étendu : la bande d'absorption se situera d'autant plus vers les grandes longueurs d'onde.

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes, et des énergies de vibration et rotations dues aux mouvements interne de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement le spectroscopiste, car leur énergie n'est pas quantifiée.

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{éle}} + \Delta E_{\text{vib}} \quad (\text{II.8})$$

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du

domaine infrarouge. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons δ ou assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule [8,23].

IV. 1. 2. Loi de Beer-Lambert,

L'analyse quantitative est basée sur la loi de Beer-Lambert, lorsque la solution contient plusieurs constituants dont les spectres propres sont suffisamment différents, on peut choisir une longueur d'onde pour chacun deux (souvent la position d'un maximum d'absorption).

On mesure l'efficacité d'absorber un rayonnement UV-visible par l'absorbance $A(\lambda)$ ou la transmittance $T(\lambda)$:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = -\log T(\lambda) \quad (\text{II.9})$$

Où :

I_0 et I : Sont les intensités des faisceaux incident et transmis.

La loi de Beer-Lambert permet de relier l'absorbance d'une solution à sa concentration:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{II.10})$$

Où

ε : Est le coefficient d'absorption molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

c : La concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

l : La longueur du trajet optique (cm). Cette relation n'est valable que dans un domaine limité de concentrations. Lors de nos manipulations, les concentrations des espèces étudiées ont été choisies de manière à être dans le domaine de linéarité.

IV. 2. Spectrométrie d'absorption atomique

L'absorption atomique permet de doser des éléments à des concentrations faibles. Son champ d'application est donc considérable, elle s'applique de manière courante à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses ou organiques.

La spectroscopie d'absorption atomique consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état excité et à l'état fondamental, et à balayer ce plasma par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celle émise par les atomes excités. L'intensité du faisceau est mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état

fondamental et la quantité d'énergie absorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes présents.

IV. 2. 1. principe

Le principe de fonctionnement de l'appareil est alors le suivant : la source de photons émet une raie étroite du spectre de l'élément à doser. Cette radiation est modulée avant de traverser la vapeur atomique provenant de l'échantillon où elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément étudié.

Elle est ensuite isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique. Le signal émis par ce dernier est transmis à un amplificateur accordé sur la fréquence de modulation. Seul le signal dû à la radiation provenant de la source est amplifié. La radiation parasite émise par la flamme n'est pas modifiée et ne donne aucun signal à la sortie de l'amplificateur. C'est la mesure de ce signal amplifié qui permet de connaître la valeur de l'intensité avant et après absorption [24].

IV. 2. 2. Protocole du dosage

1. Choisir la lampe appropriée à l'élément à doser et la faire chauffer ;
2. Sélectionner la longueur d'onde du monochromateur et la largeur de fente requise pour isoler le pic de résonance;
3. Régler le zéro du détecteur en l'absence de radiation;
4. Ajuster à 100% la réponse du détecteur (concentration nulle) en passant dans la flamme le solvant ou la solution à blanc;
5. Mesurer l'absorbance de standards préparés à partir d'un sel pur de l'élément à doser;
6. Tracer la courbe d'étalonnage en portant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration;
7. Passer les échantillons à doser et déduire leur concentration de la courbe d'étalonnage [24].

Les analyses par spectrométrie d'absorption atomique ont été réalisées au laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique à l'université de Tlemcen et à ALZINC, ELGhazaouet Tlemcen.

Les énormes quantités des polluants rejetées dans l'environnement, causent de graves problèmes sur la santé humaine et le milieu récepteur. Pour remédier ce problème, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'élimination de ces polluants par différentes

techniques, citons la précipitation, l'oxydo-réduction et l'adsorption sur des matériaux d'origines naturels. Pour mieux comprendre l'étude de l'adsorption des ions métalliques et des pesticides sur ces matériaux, il est nécessaire de caractériser les adsorbants utilisés.

Références bibliographiques

- [1] A.N.A.T (Agence Nationale de l'Aménagement du territoire), (2000) Actualisation du plan d'aménagement de la wilaya de Tlemcen (bilan de la situation actuelle et problématique d'aménagement). Vol. N° 1 (153 p) et N° (312 p).
- [2] Nedjima Bouzidi, (2012) Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson. Thèse d'état, Université de Bejaïa,
- [3] SONAREM, (1977) Travaux de prospection et d'évaluation du gisement de kaolin de Tamazert, rapport intermédiaire.
- [4] C. Renac, F. Assassi, (2009) Formation of non-expandable 7Å halloysite during Eocene-Miocene continental weathering at Djebel Debbagh, Algeria. A geochemical and stable-isotope study. *Sedimentary Geology*, 217, 140-153.
- [5] B. Benguella, (2009) Valorisation des argiles algériennes : Application à l'adsorption des colorants textiles en solutions. Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen
- [6] B. S. Krishna, D. S. R. Murty, B. S. Jai Prakash, (2001) Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied Clay Science*, 20, 65-71.
- [7] A. Piccolo, F. J. STEVENSON, (1982) Infrared spectra of Cu^{2+} Pb^{2+} and Ca^{2+} complexes of soil humic substances. *Geoderma*, 27, 195-208.
- [8] F. Rouessac, C. Rouessac, (1996) Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes. Ed. DUNOD.
- [9] R. Silverstein, F. Webster, (1998) Spectrometric identification of organic compounds. 6^{ème} éd. John Wiley.
- [10] S. Ellis, A. Mellor, (1995) Soils and environment. Routledge, London-New York.
- [11] H. H. Willard, L. L. Jr. Merritt, J. A. Dean, F. A. Jr. Settle, (1981) Instrumental Methods of Analysis. 6th Ed, Belmont, CA: Wadworth Publishing.
- [12] M. Dalibant, L. Servant, (2000) Spectroscopie dans l'infrarouge. Technique de l'ingénieur, P2845.
- [13] M. Soustelle, (1975) Cours de cinétique hétérogène fascicule (1). Ecole Normale Supérieure des Mines ST-Etienne, France.
- [14] S. E. Chitour, (1981) Chimie des surfaces, introduction à la catalyse. Edition OPU. Alger.

- [15] J. C Rémy, L. Orsini, (1976) Utilisation du chlorure de cobalt pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Science du Sol*, 4, 269-275.
- [16] S. Kacha, (1994) Valorisation des bentonites Algériennes application au traitement des eaux résiduaires de l'industrie textile. Thèse de Magister, Université de Tlemcen, Algérie.
- [17] G. Kahr, F. T. Madsen, (1995) Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite. *Applied Clay Science*, 9, 327-336.
- [18] F. Bergaya, M. Vayer, (1997) CEC of clays. measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science*, 12, 275-280.
- [19] Ma C and R. A. Eggleton, (1999) Cation exchange capacity of kaolinite. *Clay and Clay Minerals*, 47(2), 174-180.
- [20] *Thermal Analysis*, (1986) 3rd Edition, W. Wendlandt, John Wiley and Sons (USA).
- [21] Williams, (1995) pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyres components. *Fuel*, 74, 1277.
- [22] Laëtitia Dangleterre, (2007) Apport des spectroscopies moléculaires à l'étude des mécanismes de fixation des ions métalliques polluants par les substances humiques. Complexation de Al (III), Pb (II) et Zn (II) par des systèmes modèles. Thèse de Doctorat, Université des sciences et technologies de Lille.
- [23] Pinta Maurice, (1971) Spectroscopie d'absorption atomique, Vol 2 Edition Masson.
- [24] Pinta Maurice, (1985) Spectroscopie d'absorption atomique, Technique de l'ingénieur. p2825,

CHAPITRE III

« Toute aventure humaine, quelque singulière qu'elle paraisse, engage l'humanité entière »

Jean-Paul Sartre

III Résultats et discussions

I. Caractérisation et analyses

Plusieurs méthodes d'investigations ont été utilisées pour la caractérisation des argiles à savoir : L'analyse granulométrique, l'analyse minéralogique par la diffraction des rayons X, en prenant en compte la composition chimique, analyse par IRTF, l'analyse thermique gravimétrique....etc

I. 1. Analyse par fluorescence X

Ces argiles ont été dosées par cette technique afin de déterminer leur composition chimique en termes de pourcentage d'oxydes, le tableau (III.1) montre les résultats en pourcentage de chaque élément chimique.

Tableau III. 1. Composition chimique des argiles étudiées (%)

% massique	Bentonite	Kaolin	Argile Djebel Debbagh
SiO ₂	65,97	50,82	46,29
Al ₂ O ₃	16,20	37,5	43,73
Na ₂ O	2,86	0,17	0,23
CaO	4,53	3,01	3,33
K ₂ O	2,15	2,60	1,80
MgO	2,89	0,71	0,60
Fe ₂ O ₃	3,39	3,16	2,02
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,07	1,35	1,05

D'après ces résultats, on remarque que les argiles analysées sont des argiles silicatées, riche en alumine, le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour la bentonite est en accord avec celui des montmorillonites compris entre 2 et 5,5 [1-3].

L'argile de Djebel Debbagh est une roche hydrothermale [4-5], nous avons constaté une dominance en Al_2O_3 et SiO_2 , cette argile renferme des teneurs importantes en CaO et Fe_2O_3 . Alors que la composition du kaolin se rapproche beaucoup que celle du kaolin indien [6], associée à une teneur importante en K_2O , ceci peut être dû à la présence d'une phase micacée. [7]

I. 2. Analyse minéralogique (DRX)

Une analyse minéralogique des trois échantillons d'argiles a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre à l'aide d'un diffractomètre Bruker AXS D-8, dans le but d'identifier les principaux minéraux argileux. Le rayonnement monochromatique convergent utilisé a pour longueur d'onde $\lambda=0,154056$ ($\text{K}\alpha$ (cu)).

L'analyse minéralogique (DRX) a été réalisée au laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique de l'université de Montpellier [8].

Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure (III.1), l'attribution des distances interréticulaires à la phase correspondante est basée sur des cartes originales des groupes de minéraux argileux [8].

Les diffractogrammes indiquent l'influence de l'état cristallin sur la forme des raies de diffraction.

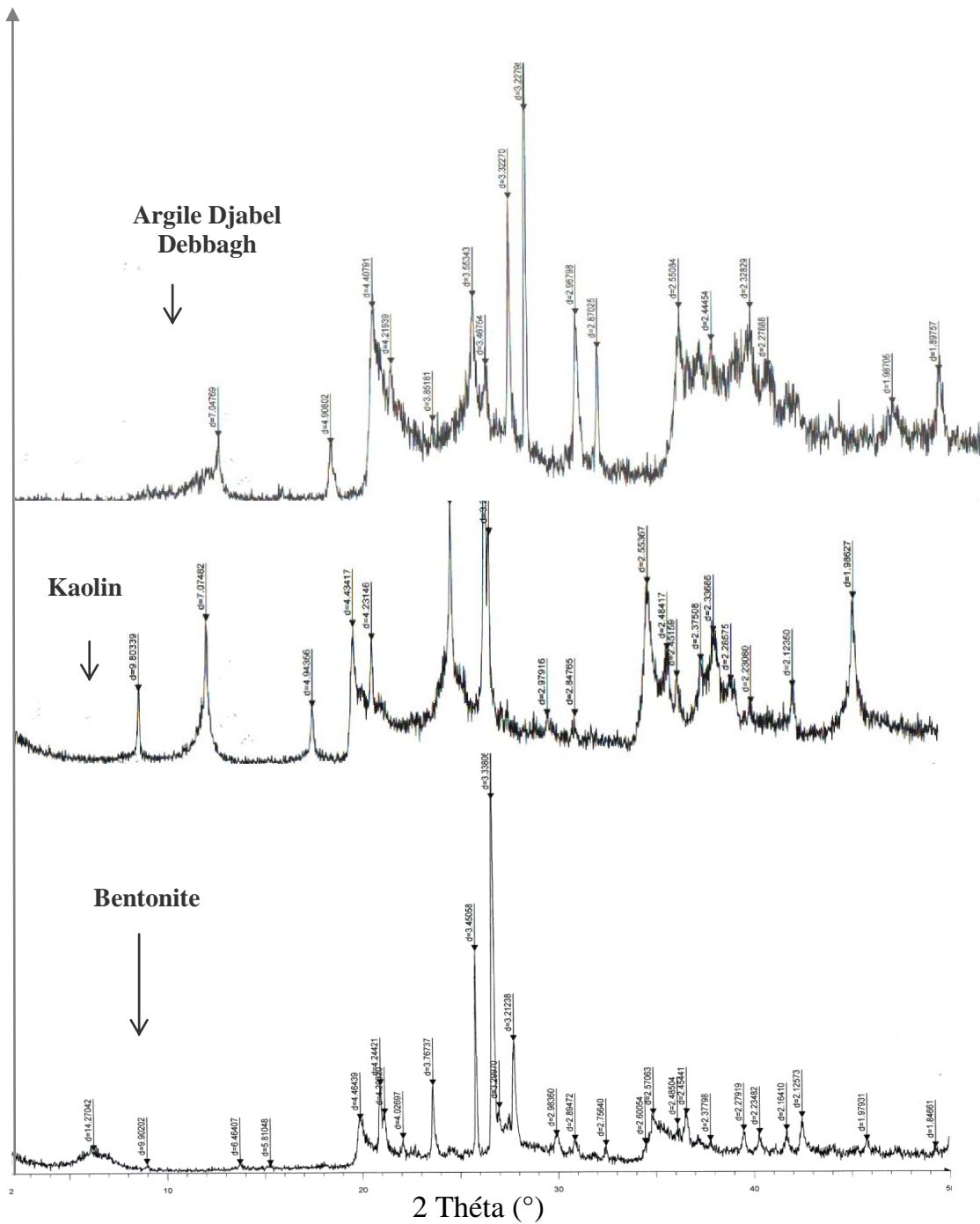


Figure III. 1. Diffractogrammes des rayons X des argiles utilisées.

Tableau III. 2. Les résultats des distances interfoliaires d_{001} (Å)

Argiles	d_{001}
Bentonite	14,27
Kaolin	9,80
Argile djebel debbagh	7,04

La comparaison de ces différents diffractogrammes avec l'analyse élémentaire permet d'obtenir des informations sur la phase cristalline des argiles.

L'analyse de la bentonite a révélé la présence d'un pic avec une distance interfoliaire à 14,27 Å qui correspond à la montmorillonite, comme constituant primordial. Les pics situés à 4,24 Å et à 3,25 Å révèlent la présence du quartz .ainsi la présence d'autres impuretés (tableaux III.2, III.3).

Tableau III. 3. Les résultats des différents minéraux présents dans la bentonite

Distance d (Å) réticulaires caractérisant						
Montmorillonite	Quartz	Cristobalite	Feldspath	Plagioclase	Dolomite	Calcite
14,27		4,03			2,27	3,06
4,46	4,24	2,88	6,42	3,76		
1,97	3,25	2,45	3,44	2,56		

D'autre part, la phase principale constituant le kaolin est la kaolinite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) ou l'hallowasite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$; $n \geq 4$). Cependant, le diffractogramme présente un pic caractéristique de la kaolinite, principalement observé à 7,03 Å, avec présence d'autre

minéraux détritiques comme l'halloysite, quartz, feldspath, muscovite et la calcite (tableau III.4).

Tableau III. 4. Les résultats des différents minéraux présents dans le kaolin

Distance $d(\text{Å})$ réticulaires caractérisant					
Kaolinite	Quartz	Halloysite	Feldspath	Muscovite	Calcite
7,07					
3,55	4,24	9,80	2,97	3,29	2,84
2,55	3,25			2,23	

Le diffractogramme de l'argile djebel debbagh montre que cette argile est composée en majorité de la kaolinite, sa composition minéralogique est proche de celle déterminée pour le kaolin (tableau III.5) et par conséquent, cette argile appartient aux minéraux de type 1/1 [5, 8-9]. Le kaolin de djebel debbagh renferme outre la kaolinite, du quartz, de feldspath, de la muscovite et de la calcite.

Tableau III. 5. Les résultats des différents minéraux présents dans l'argile djebel debbagh

Distance $d(\text{Å})$ réticulaires caractérisant				
Kaolinite	Quartz	Feldspath	Muscovite	Calcite
7,04	4,21	3,85	3,76	
3,55	3,46	2,96	3,23	2,87
2,55			2,23	

I. 3. Analyse granulométrique

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules d'un solide divisé. Cette analyse permet de tracer la courbe granulométrique des éléments fins jusqu'à un

diamètre d'environ 2 μm . Le tableau (III.6) montre que la bentonite possède une granulométrie très fines, environ 54% des grains ont un diamètre inférieur à 2 μm suivi par le kaolin 39 % et enfin l'argile de djebel debbagh avec 32 % [8].

$$\text{Pourcentage du tamisât} = \frac{P_{initial} - P_{final}}{P_{initial}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Tableau III. 6. Analyse granulométrique des argiles étudiées

Bentonite		Kaolin		Argile Djebel Debbagh	
D (μm)	% du tamisât	D (μm)	% du tamisât	D (μm)	% du tamisât
61,959	83,842	62,837	71,978	62,604	75,142
42,707	79,887	43,405	66,045	43,147	71,187
30,312	76,724	31,068	62,367	30,594	68,814
19,278	71,978	20,064	58,384	19,526	60,904
13,694	68,023	14,356	55,311	13,856	57,740
9,692	67,232	10,252	49,819	9,859	52,203
6,872	64,859	7,296	45,491	7,002	48,249
4,877	61,695	5,201	43,581	4,973	44,294
2,831	56,949	3,218	41,894	2,893	37,175
1,981	54,865	2,654	39,189	2,006	32,429
1,161	52,203	1,987	38,574	1,187	30,608

I. 4. La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les échantillons étudiés ; la bentonite, le kaolin et l'argile djebel debbagh sont analysés à l'état solide sous forme des pastilles fines sous pression de 10 torr/cm², les pastilles sont préparées avec un mélange de 95% de masse de KBr et 5% de l'échantillon préalablement broyé et séché. Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre Infrarouge à transformée de fourrier modèle SHIMADZU, les figures (III.2 - III.4) présentent les spectres IR dans un intervalle allant de 4000-350 cm⁻¹, les résultats sont reportés dans le tableau (III.7).

En effet, en se basant sur les données bibliographiques, on ne pourra que confirmer les résultats de DRX [10-11].

Groupement OH : La bande qui s'étale entre 3200- 3700 cm^{-1} fait apparaître un pic avec deux épaulements à 3452 cm^{-1} et 3623 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations du groupement hydroxyle -OH lié de l'eau de constitution.

La bande située entre 1300-1700 cm^{-1} présente des pics à 1639, 1637 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} et 1385 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation de la liaison O-H dues aux molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

Liaisons Si-O : Elles sont caractérisées par une bande d'absorption entre 900-1200 cm^{-1} . Les spectres infrarouges confirment la présence des composés siliceux.

Nous signalons aussi une bande large située vers 1033 cm^{-1} et 1029 cm^{-1} attribués probablement aux vibrations de valence de Si-O-Si. Celle vers 521 cm^{-1} - 468 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg de la couche octaédrique.

Groupement M-OH : selon la littérature, les vibrations AL-OH se manifestent entre 910-920 cm^{-1} , cette bande apparaît faiblement à 911 et 913 cm^{-1} , ceci est du probablement aux déplacements de la bande Si-O. La spectroscopie IR montre que les échantillons incluent des impuretés (quartz, calcite, etc...).

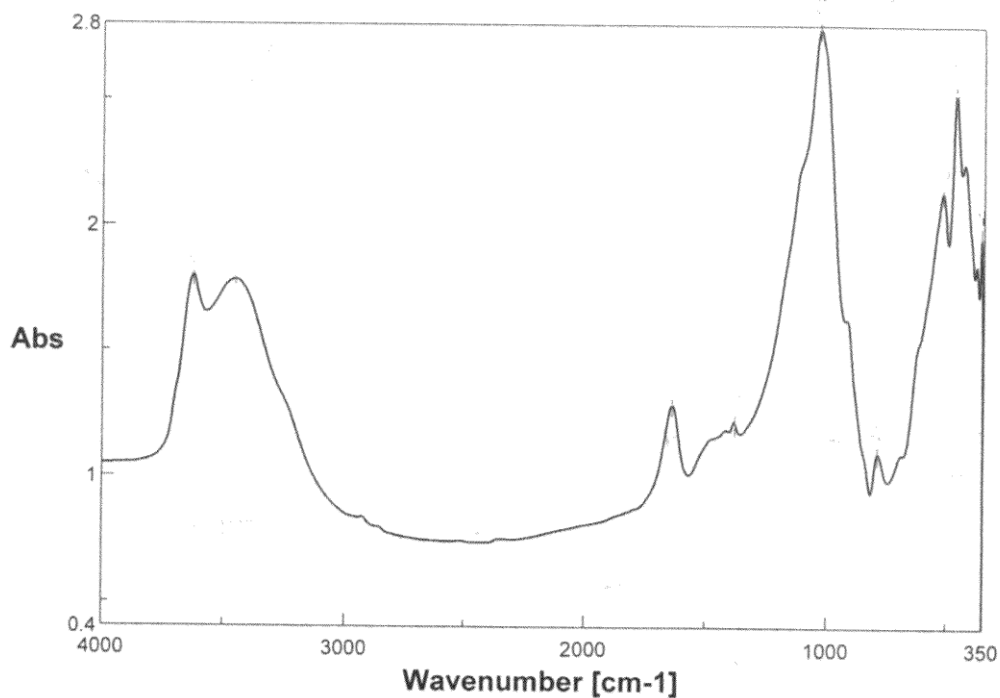


Figure III. 2. Spectre infrarouge de la bentonite

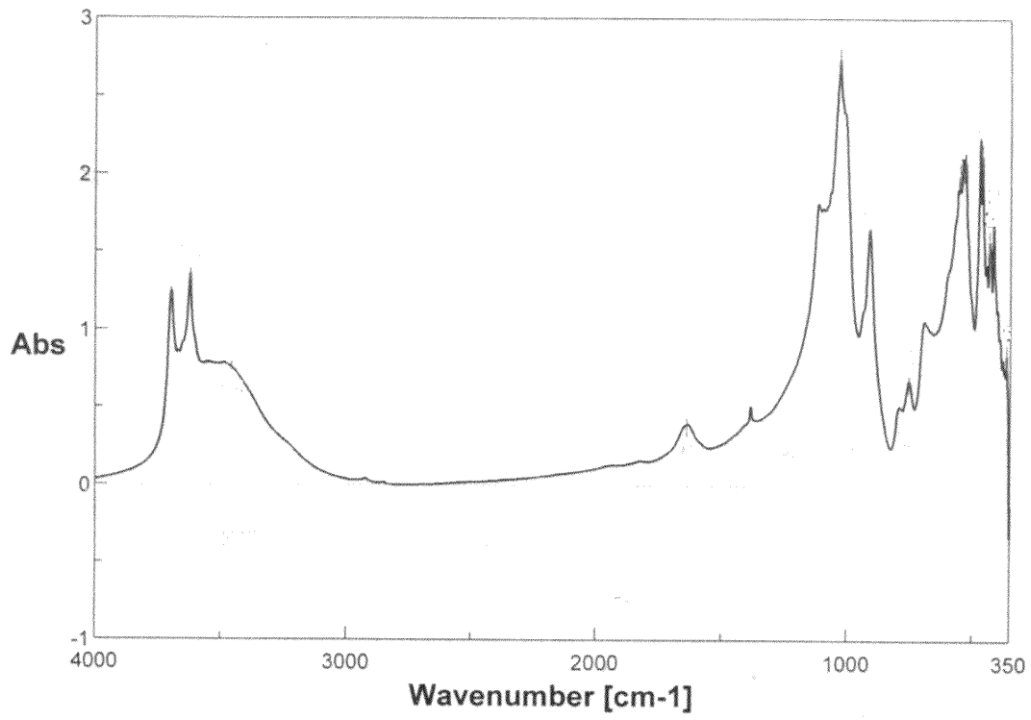


Figure III. 3. Spectre infrarouge de l'argile djebel debbagh

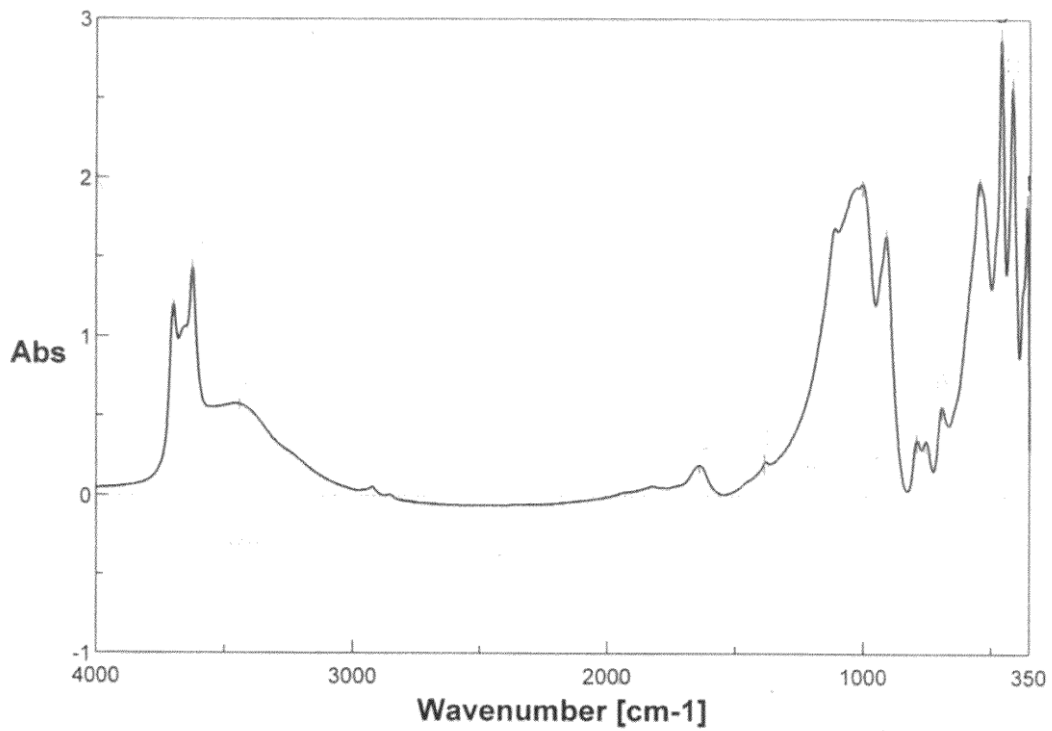


Figure III. 4. Spectre infrarouge du kaolin

Tableau III. 7. Les principales bandes d'absorption IR (cm^{-1}) des argiles étudiées

Attributions	Bentonite	Kaolin	Argile djebel debbagh
ν_{OH} élongation (H_2O)	3623, 3452	3695, 3622, 3439	3694, 3619, 3455
ν_{OH} déformation (H_2O)	1639, 1378	1639, 1385	1637
ν_{SiO} élongation dans le plan	1033	1006	1029
quartz	790	913, 792, 694	911, 754
$\delta_{\text{Si-O-M}}^{\text{VI}}$ (M= Al, Mg, Fe)	521, 468, 360	548, 461, 418, 360	551, 538, 529, 472, 462, 433, 417, 365

I. 5. Analyse thermogravimétrique

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, ou une variation de volume, etc....

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Un certain nombre de transformations susceptibles d'affecter pendant un traitement thermique les minéraux détectés par DRX s'accompagnent des départs de H_2O .

Deux pertes de masse des différents échantillons ont été mesurées, les pertes de poids sont enregistrées en fonction d'une élévation de la température, la première entre 90 et 120 °C et la deuxième à partir de 550 °C. Les résultats sont reportés sur la figure (III.5) et présentés sur le tableau (III.8).

Les résultats trouvés montrent que la bentonite perd 9,7% de sa masse, cette perte est importante par rapport à celle du kaolin et argile djebel debbagh. La première perte de masse est due à l'évaporation d'eau contenue dans l'argile, il s'agit d'une eau physisorbée sur les surfaces externes des feuillets et dans les espaces interfoliaires, alors que la seconde perte est due à la libération d'eau formée par la condensation des groupements silanols (Si-OH), il s'agit de l'eau issue de la déshydroxylation des feuillets de phyllosilicates (eau structurale) [8,12].

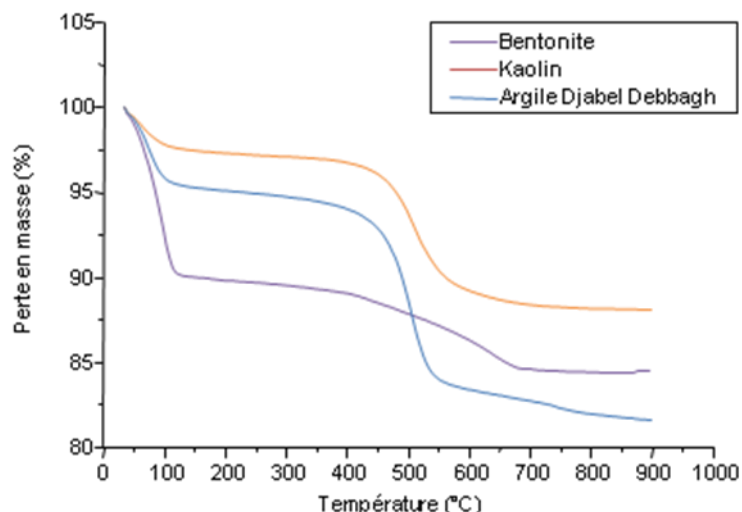
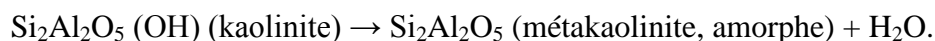


Figure III. 5. Courbes thermogravimétriques des argiles utilisées.

L'essentiel des pertes de masse est enregistré aux environs de 550°C lors de la déshydroxylation de la kaolinite selon la réaction [7]:



Dans le cas du kaolin de Tamezart, la perte de masse de 2 % peut être attribuée à la déshydroxylation de l'halloysite. D'autre part, on peut soupçonner la décarbonatation de la calcite dans les argiles étudiées:

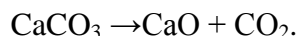


Tableau III. 8. Les pertes des masses des argiles utilisées

Perte de masse	Bentonite	Kaolin	Argile Djebel Debbagh
1^{ère} perte de masse	9,7 % à 116 °C	2 % à 92 °C	4 % à 97 °C
2^{ème} perte de masse	5,5 % à 670 °C	8,5 % à 670 °C	12 % à 552 °C
La perte de masse totale	15,2 %	10,5 %	16 %

I. 6. La Surface spécifique

La surface spécifique des échantillons d'argiles a été mesurée par la méthode B.E.T à l'azote à 77 K (tableau III.9). Elle est de 49,69 m².g⁻¹ pour argile djebel Debbagh, cette valeur

est deux fois plus grande que celle obtenues pour la bentonite ($23,76 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et le kaolin ($22,71 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). [8].

Tableau III. 9. Les résultats des surfaces spécifiques des argiles étudiées

Argiles	Surface spécifique (m^2/g)
Bentonite	23,76
Kaolin	22,71
Argile djebel debbagh	49,69

La détermination des surfaces spécifiques apporte une aide précieuse dans l'estimation des compositions minéralogiques des phases fines telles que les silicates lamellaires.

D'après les résultats, nous avons obtenu une surface spécifique inférieure à celle d'une bentonite du Wyoming estimé à $46 \text{ m}^2/\text{g}$ [13], tandis que Kacha [14] a trouvé une surface spécifique de l'ordre de $26.7 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la bentonite de Maghnia.

Les bentonites Albanaise et Tunisienne possèdent une surface spécifique de l'ordre de $95 \text{ m}^2/\text{g}$ [15-16]. Pour une montmorillonite du Wyoming-Ca, Gaboriau (1991) a trouvé une valeur de $39 \text{ m}^2/\text{g}$, tandis que Auboiron (1998) a estimé cette valeur de $46 \text{ m}^2/\text{g}$. [12,17]

Le kaolin chinois [18] possède une surface spécifique de l'ordre de $14 \text{ m}^2/\text{g}$ relativement faible par rapport à notre kaolin.

I.7. La Capacité d'échange Cationique

La capacité d'échange cationique des argiles est une caractéristique intrinsèque qui ne dépend que de sa structure et du pH de la suspension [19].

Tableau III. 10. Les résultats de la CEC des argiles étudiées

Argiles	CEC (meq/100g)
Bentonite	80
Kaolin	5,2
Argile Djebel Debbagh	13,8

D'après le tableau (III.10), on constate que la bentonite possède la plus grande Capacité d'échange Cationique par rapport aux deux autres argiles [8]. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [1, 18, 20-21].

Les valeurs des CEC pour les principales espèces minéralogiques couramment rencontrées sont kaolinite (3-15meq/100g), Smectites « montmorillonte » (80-100meq/100g), chlorite (5-15meq/100g). D'après ces données, on constate que la valeur de la CEC de l'argile de djebal debbagh se situe à l'intérieur de l'intervalle pour une argile de type kaolinite ou chlorite [22].

II. Etude de l'adsorption des métaux sur les argiles

La rétention des ions métalliques, et des pesticides présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions, et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail comme une technique de dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds tel que le cadmium et le plomb.

Trois adsorbants utilisés dans nos expériences :

- La bentonite de Maghnia
- Le Kaolin de Mila
- Argile Djebel Debagh de Guelma

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée sur le site dénommé Roussel du gisement de Hammam Boughrara. Ce gisement est situé à 25 Km au nord est de Maghnia et ses réserves actuelles d'argile sont estimées à 8,2 millions de tonnes. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF).

L'échantillon argileux que nous avons utilisé est extrait sous forme de blocs de diamètre supérieur à 1cm, il se présente en masses onctueuse blanche à blanc grisâtre. Après traitement mécanique, l'échantillon brute est réduit en grains de diamètre inférieur ou égale à 2mm.

II. 1. Choix des métaux à étudier

Les éléments qui ont permis d'orienter le choix des métaux à étudier sont l'aspect toxicité et l'aspect quantitatif. Donc, il nous a paru intéressant d'étudier l'adsorption d'un certain nombre de cations métalliques, tels que le plomb et le cadmium.

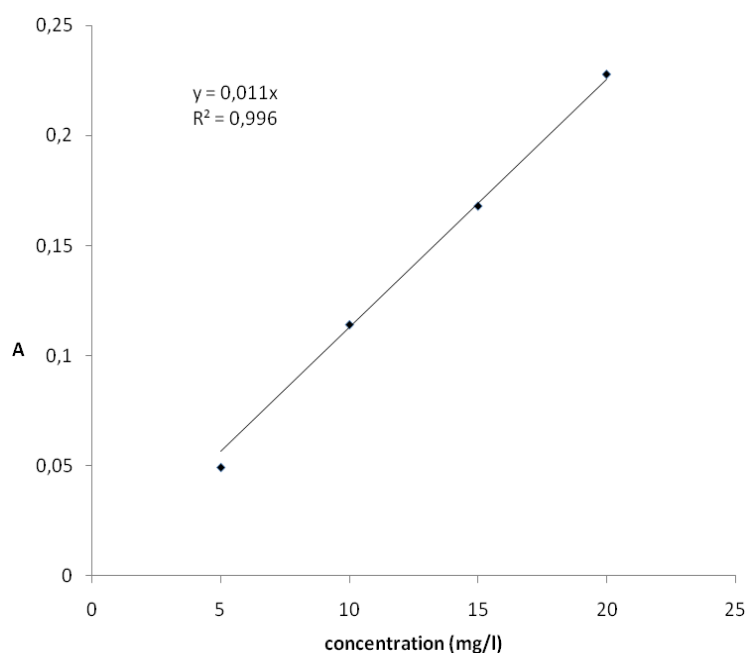
Le spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé est de type PERKIN-ELEMER A ANALYST 300, avec une atomisation en flamme air-acétylène.

Les solutions mères de concentration 100mg/l des cations métalliques de cadmium et du plomb sont préparées à partir des sels correspondants tels que $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (provenance WINDSOR Laboratories Limited : Slough. Berkshire. United Kingdom) et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Provenance Riedel-de Haën).

La préparation des solutions étalons de cadmium (II) et du plomb (II), à partir des solutions mères a servi à l'établissement des courbes d'étalonnage permettant ainsi la lecture des concentrations aux longueurs d'ondes correspondantes.

Tableau III. 11. Les valeurs d'étalonnage du plomb (II) à 283,3nm

C (mg/l)	5	10	15	20
A	0,049	0,114	0,168	0,228

**Figure III. 6.** Courbe d'étalonnage du plomb (II)**Tableau III. 12.** Les valeurs d'étalonnage du cadmium (II) à 228,8 nm

C (mg/l)	0,5	1	1,5	2
A	0,066	0,121	0,177	0,257

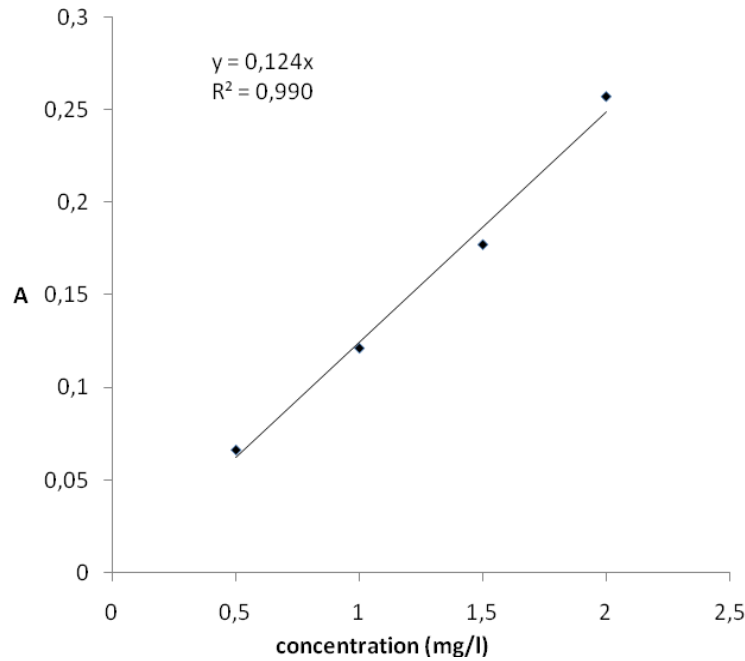


Figure III.7. Courbe d'étalonnage du cadmium (II)

II. 2. Cinétique d'adsorption des métaux par les argiles

La cinétique d'adsorption du métal en solution, permet l'accès au temps d'équilibre d'adsorption. Dans un erlenmayer, on introduit un volume de 300ml de la solution artificielle de métal de 100 mg/l à un pH libre et à une température ambiante, ensuite, on ajoute 1 gramme de l'adsorbant. Le mélange est agité à des intervalles de temps allant de 10mn, 20, 30, 40 50, 60, 80, 120, 180, 240, 300 et 360mn, Des prélèvements sont effectués, puis centrifuger pendant 10 minutes et enfin analysés par spectroscopie d'absorption atomique.

La quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant est donnée par l'équation suivante (eq III.2) :

$$q_t = \frac{C_i - C_e}{m} \cdot V \quad (\text{III.2})$$

Avec :

q_t : Capacité d'adsorption donnée par (mg/g).

C_0 : Concentration initiale du soluté (mg/L).

C_t : Concentration instantanée du soluté (mg/L).

m : Masse de l'adsorbant (mg).

V : Volume de la solution (L)

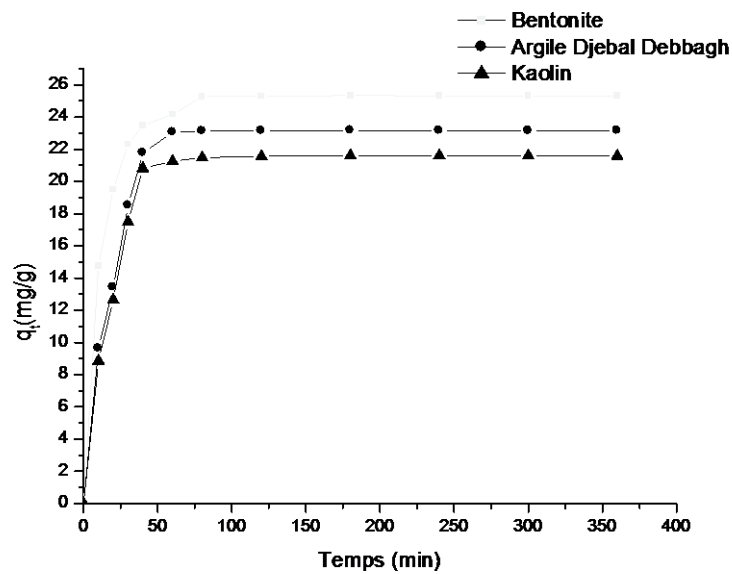


Figure III. 8. Cinétique d'adsorption des ions du plomb (II) sur les argiles étudiées

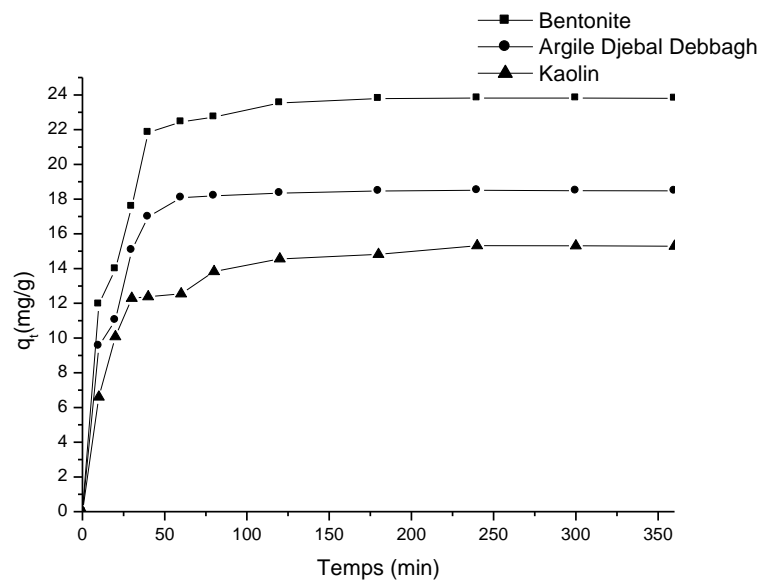


Figure III. 9. Cinétique d'adsorption des ions du cadmium (II) sur les argiles étudiées

L'adsorption des métaux séparément (repris sur les figures III.8, III.9.) montre que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 180 mn pour les ions du plomb avec un taux d'adsorption de 84,4%. Alors que la figure 16 montre que 79% des ions du cadmium ont été adsorbés après 240 mn du contact.

II. 3. Evolution du pH des solutions métalliques en présence des argiles étudiées

Le suivi de la variation du pH des différentes solutions dans le temps en présence des argiles étudiées, nous permettra d'avoir un aperçu du mécanisme mis en jeu au cours de l'adsorption des métaux séparément, les figures (III.10, III.11) montrent cette évolution en fonction du temps.

D'après ces figures, l'adsorption des ions métalliques étudiés sur les matrices argileuses entraîne une légère élévation du pH de la solution, au fur et à mesure que l'adsorption progresse jusqu'à l'équilibre (un pH stable). Cette stabilité reflète l'établissement de l'équilibre où aucun échange ne se produit, Ainsi, le pH final pour le plomb et le cadmium avec les trois argiles sont regroupés dans le tableau III.13.

Tableau III. 13. Valeurs des pH finaux des solutions métalliques en présence des argiles étudiées

	Plomb (II)	Cadmium (II)	eau distillée
Bentonite	10,36	10,70	10,42
Argile Djebal Debbagh	5,99	6,69	7,34
Kaolin	4,96	5,23	5,19

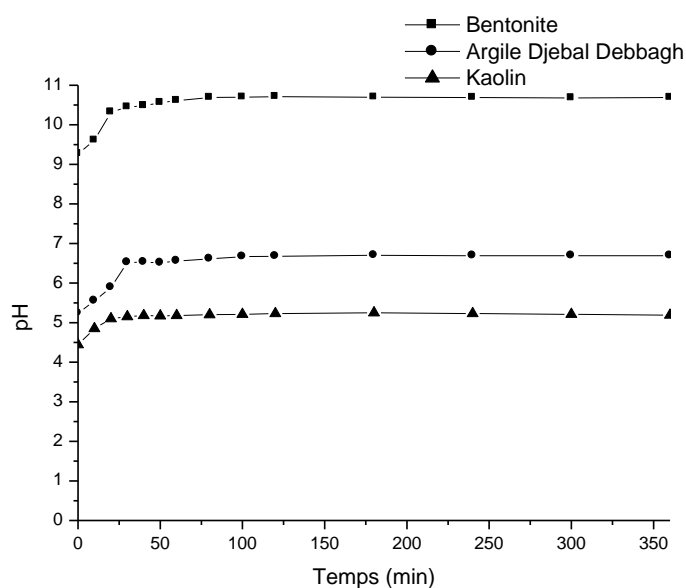


Figure III. 10. Evolution du pH du solution du cadmium (II) en présence des argiles utilisées

Pour mieux comprendre les études d'adsorption des ions métalliques sur les matrices argileuses, il est nécessaire d'étudier l'effet du pH sur la stabilité de nos adsorbants.

En effet, cette variation de pH peut entraîner, dans certains cas, une dissolution du solide qui se traduit, dans le cas des matériaux alumino-silicatés, par la libération des ions Si et Al en solution.

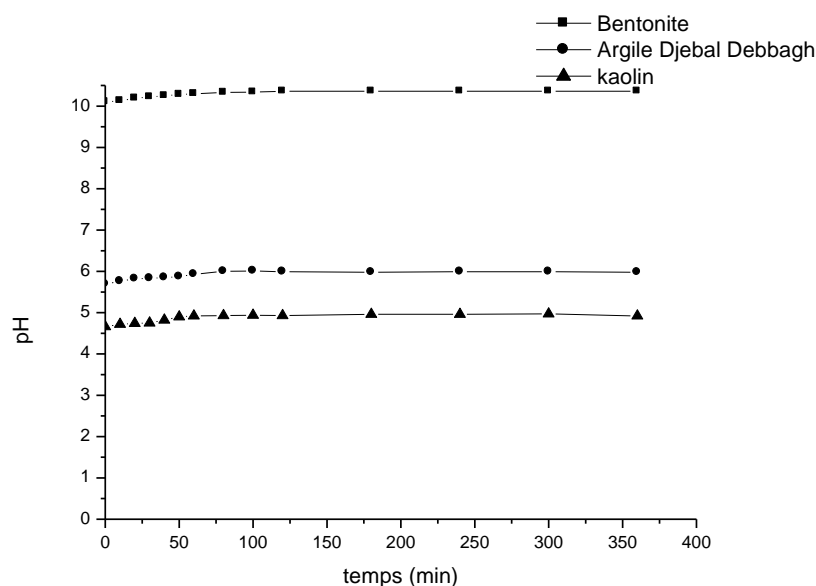


Figure III. 11. Evolution du pH du solution du plomb (II) en présence des argiles utilisées

Le contact des argiles avec l'eau peut conduire à un relargage des ions, et ceci peut produire une modification des paramètres tels que le pH et la conductivité. L'objectif de cette étude est de suivre l'évolution, en fonction du temps, du pH des argiles étudiées en suspension dans l'eau distillée. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure III.12.

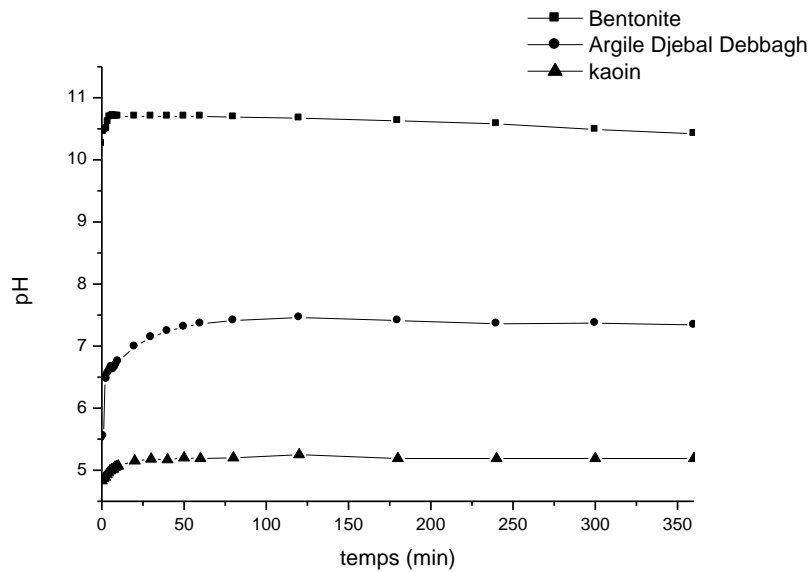


Figure III. 12. Evolution du pH d'une eau distillée exempte des métaux en présence des argiles utilisées

Selon l'étude du pH exempte des métaux et pour des masses de 1g d'argile, Dans le cas du kaolin, il est caractérisé par un pH acide, ce qui montre que la surface du kaolin est constituée de groupements acides. Pour l'argile de Djebel Debbagh, le pH est neutre. Alors qu'un fort caractère basique caractérise la surface de la bentonite utilisée avec un pH de 10,42.

II. 4. Validation des modèles cinétiques

Pour déterminer les constantes de vitesse d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant des modèles cinétiques, le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2 .

❖ Pour le modèle du pseudo premier ordre proposé par Lagergren: la constante de vitesse d'adsorption k_v et R^2 ont été déterminés après représentation de $\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e}$ en

fonction du temps (min), selon la relation [23-24] :

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{k_v t}{2,3} \quad (\text{III.3})$$

❖ Le modèle du pseudo second ordre de Ho et Mc Kay, la représentation de t/q_t en fonction du temps t a permis de déterminer R^2 selon la relation suivante [25-26]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{III.4}$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)

q_t : Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant au temps t (mg/g)

t : Temps de contact (min)

k_v : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g.min/mg).

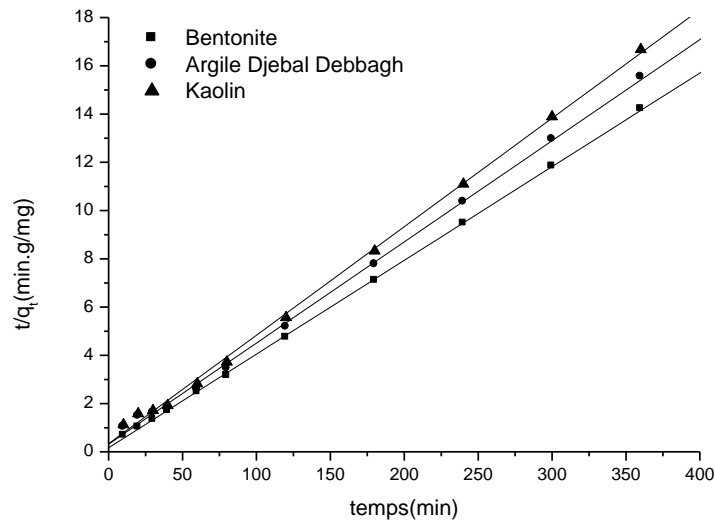


Figure III. 13. Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption du plomb (II) sur les argiles.

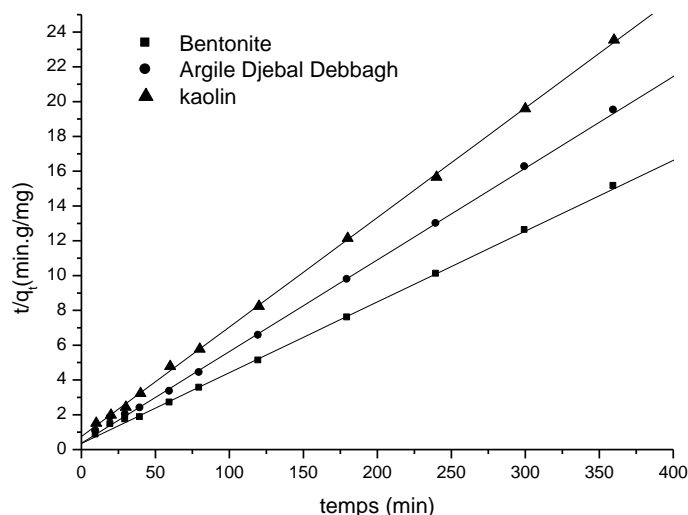


Figure III. 14. Détermination des constantes de vitesse du pseudo Second ordre de l'adsorption du Cadmium (II) sur les argiles.

Les figure (III.13, III.14) montrent que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre, et les valeurs pour la constante k' , R^2 pour les deux polluants en présence des argiles sont montrées dans le tableaux III.14.

Tableau III. 14. Constantes des vitesses du pseudo second ordre.

Adsorbats	Adsorbants	q_e (mg/g)	K ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g/mg}$)	R^2
<i>Plomb (II)</i>	Bentonite	26,31	0,0085	0,999
	A.D.D	24,39	0,0053	0,998
	Kaolin	22,22	0,0060	0,998
<i>Cadmium (II)</i>	Bentonite	25,00	0,0046	0,999
	A.D.D	19,23	0,0074	0,999
	Kaolin	16,13	0,0051	0,999

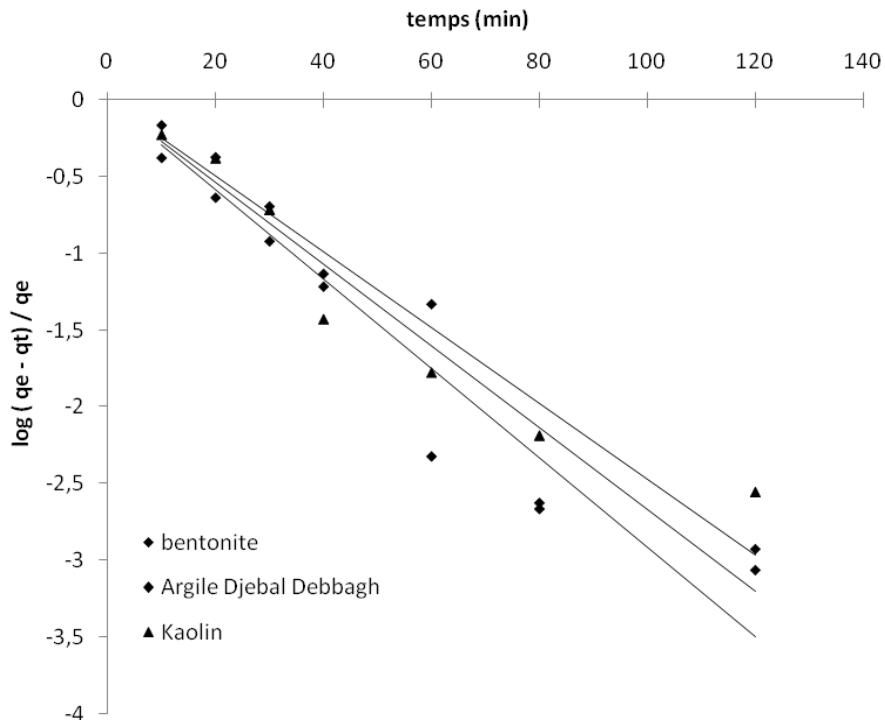


Figure III. 15. Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre d'adsorption du plomb (II) sur les argiles.

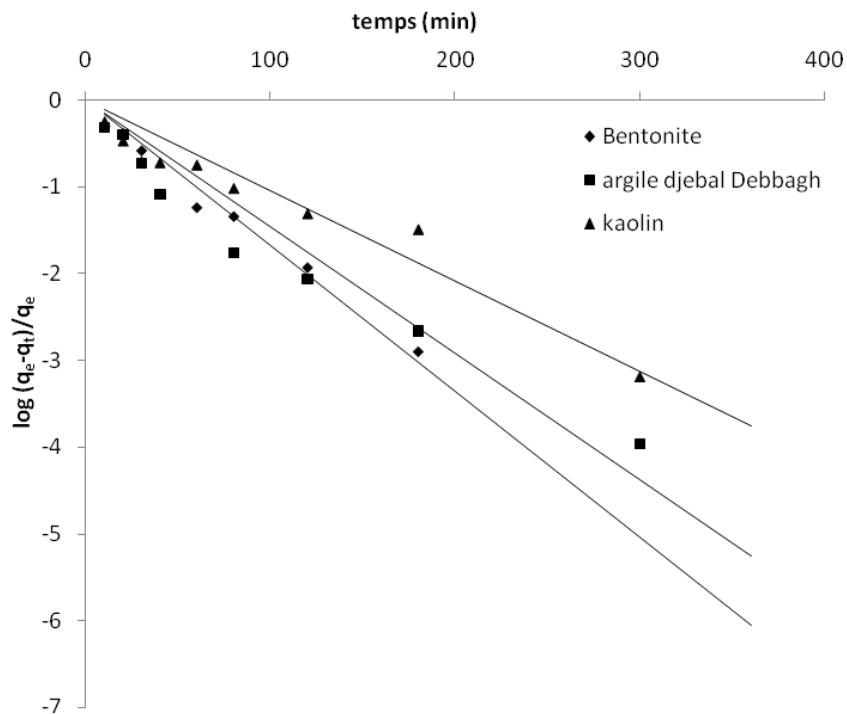


Figure III. 16. Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre d'adsorption du Cadmium (II) sur les argiles.

Tableau III. 15. Constantes de vitesse du pseudo premier ordre.

Adsorbats	Adsorbants	Kv(mn ⁻¹)	R ²
<i>Plomb (II)</i>	Bentonite	0,0598	0,924
	A.D.D	0,0667	0,912
	Kaolin	0,0552	0,896
<i>Cadmium (II)</i>	Bentonite	0,0552	0,949
	A.D.D	0,0322	0,910
	Kaolin	0,0230	0,913

A partir de la régression linéaire des tests précédents, on remarque que les résultats se rapprochent des données du modèle cinétique du pseudo second ordre mieux que celles du modèle cinétique du pseudo premier ordre (figure III.15, III.16). Et ceci est valable pour les deux polluants considérés. Cela apparait sur les valeurs de différents facteurs de corrélation.

D'après les tableaux précédents, les valeurs de facteurs de corrélation du pseudo second ordre sont plus élevés que celle du modèle pseudo premier ordre.

III. Etude paramétrique de l'adsorption des métaux sur les argiles

L'objet de cette étude est d'évaluer l'effet de certains paramètres expérimentaux sur l'adsorption des ions métalliques par les matrices argileuses, parmi les paramètres qui peuvent avoir une influence sur le phénomène de l'adsorption, on peut citer : Le pH de la solution, la température et la vitesse d'agitation.

III. 1. Effet du pH

L'étude de l'effet de la variation du pH sur la capacité d'adsorption du métal sur les matrices argileuse a été réalisée sur des solutions de métal de concentration 100 mg/l. Des essais à différents pH compris entre (2-12) avec un pas de 1; ont été réalisés selon le protocole suivant : On introduit 1 g de solide dans une solution de 300 ml de la solution métallique. Chaque solution a été amenée au pH désiré au moyen de solutions de HCl 0,1N et de NaOH 0,1N. Le mélange est agité. Au temps d'équilibre, des prélèvements sont effectués puis analysés par spectroscopie d'absorption atomique.

Tableau III. 16. Résultats du pH final des solutions métalliques en présence des argiles étudiées

pH fixé	pH final de la solution du Plomb (II) avec			pH final de la solution du Cadmium (II) avec		
	bentonite	A.D.D	Kaolin	bentonite	A.D.D	Kaolin
2	1,95	1,99	1,94	2,02	2,09	2,04
3	4,55	3,15	2,93	3,99	3,21	3,17
4	5,66	4,94	4,3	5,78	5,17	4,35
5	6,91	6,23	5,81	6,85	5,9	5,11
6	8,32	5,96	5,98	7,15	6,54	6,32
7	9,06	6,67	6,36	7,4	7,08	6,88
8	9,18	6,6	6,78	7,97	7,2	7,22
9	9,53	7,4	7,6	8,76	7,59	7,8
10	9,56	8,9	9,93	10,34	9,08	9,7
11	10,74	10,57	11,04	11,08	10,56	10,45
12	11,96	11,91	11,87	11,95	11,94	11,56

D'après les figures (III.17, III.18), Les résultats montrent que le comportement d'adsorption des argiles dépend du pH. La quantité de métal à éliminée augmente avec l'augmentation du pH. La quantité éliminée augmente jusqu'à atteindre un pH au alentour de 5- 6 dans le cas des ions Pb^{2+} (pH 6) puis diminue à partir du pH = 6.

Cependant, pour les ions de cadmium, l'adsorption atteint un maximum à pH = 6-7, puis elle diminue à partir de ce pH, cette diminution peut être due à la réduction de la quantité de charges négatives à la surface de l'argile.

Tableau III. 17. Résultats de la quantité adsorbée à l'équilibre des métaux sur les argiles utilisées en fonction du pH

pH fixé	Plomb (II)			Cadmium (II)		
	Qe bentonite	Qe A.D.D	Qe Kaolin	Qe bentonite	Qe A.D.D	Qe Kaolin
2	14,18	11,42	11,04	9,33	7,98	4,45
3	19,63	13,3	12,05	14,13	12,36	7,56
4	22,88	18,46	16,05	16,64	14,56	10,03
5	24,72	20,12	18,57	20,6	17,05	12,84
6	26,18	22,06	20,2	24,36	20,18	16,72
7	20,89	16,39	15,11	21,68	17,57	19,02
8	17,67	13,8	10,63	17,46	14,16	15,37
9	13,99	11,7	8,45	13,51	11,84	10,25
10	10,06	7,21	6,84	10,92	8,18	6,41
11	8,01	5,1	4,71	8,64	6,74	4,19
12	6,24	3,46	3,4	5,78	3,25	3,06

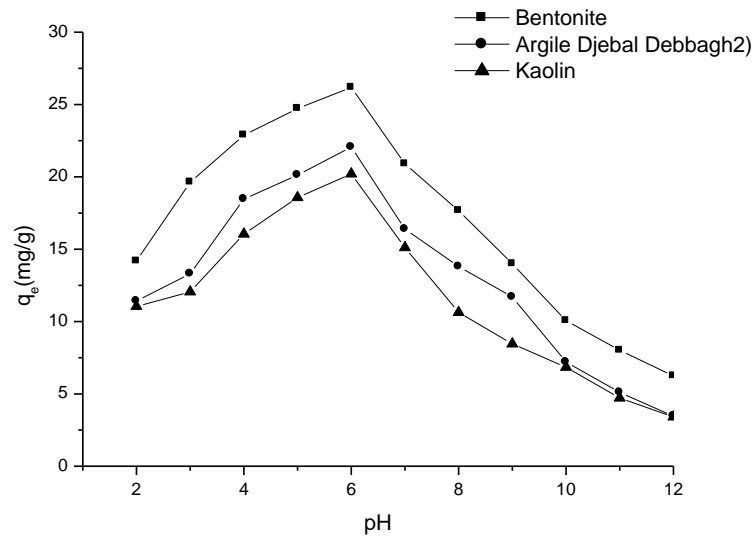


Figure III. 17. Influence du pH sur la capacité d'adsorption du plomb (II) avec les argiles utilisées

Nous constatons qu'aux acidités basses, le mécanisme qui gouverne le comportement d'adsorption des argiles étudiées est la compétition (concurrence) des ions métalliques avec les protons H^+ . Il y aurait également compétition entre les ions Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} relargués par les sites octaédriques de l'argile en solution acide [27].

À mesure que le pH augmente et l'équilibre s'établit entre H_3O^+ et OH^- , entre le pH 4 et 7, le mécanisme de base est un processus d'échange d'ions. Les ions métalliques chargés positivement sont adsorbés à la surface de l'argile et donc le pourcentage d'ions éliminés augmente. Les cations situés dans les sites échangeables des matrices argileuses sont remplacés par les ions métalliques présents dans la solution aqueuse.

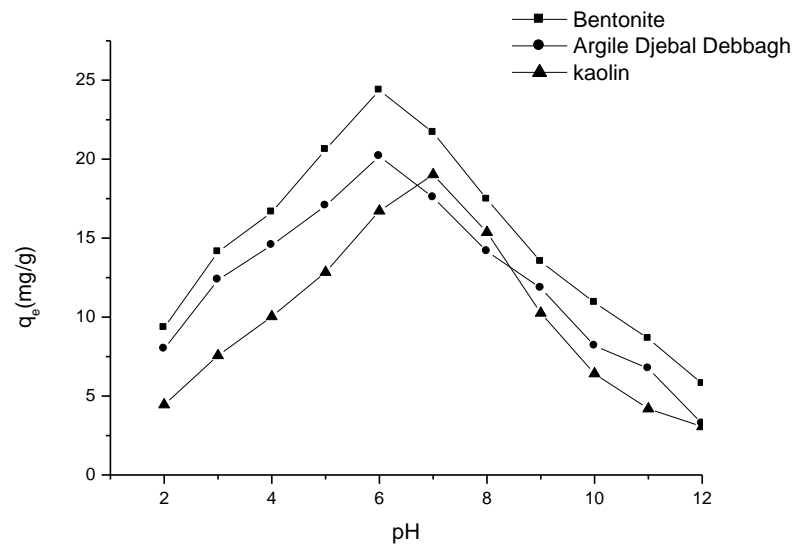


Figure III. 18. Influence du pH sur la capacité d'adsorption Du cadmium (II) avec les argiles utilisées

Aux pH plus élevés (supérieur à 7), il y'aurait accroissement du nombre de sites tels que les hydroxydes des minéraux argileux [28]. D'après Cousin [27], les groupements hydroxyles de l'eau pourraient également s'attacher aux atomes de silicium des tétraèdres incomplets. Ces groupements pourront d'autant plus s'ioniser que le pH augmente. Ceci aura pour conséquence d'accroître le nombre de charges négatives.

Globalement, l'occupation des sites de surface est à l'origine d'un phénomène de compétition entre les cations métalliques et les protons de la solution. Le pH influe donc fortement sur l'adsorption: Lorsque le pH augmente, la quantité de protons en solution

diminue, la compétition entre protons et cations métalliques pour l'occupation des sites de surface devient moins forte. L'équilibre est déplacé en faveur de l'adsorption des cations métalliques. Dans le même temps, le caractère négatif de la charge de surface s'accroît et attire plus fortement les cations métalliques. Il en résulte une baisse de la concentration en cations métalliques dans la solution du sol. Inversement, lorsque le pH diminue, la présence de protons dans la solution perturbe l'adsorption des cations métalliques par le solide. Les polluants métalliques qui étaient adsorbés sont solubilisés [29].

III. 2. Effet de la température

Des essais d'adsorption à différentes températures allant de 15°C jusqu'à 50°C avec un pas de 5°C ; ont été réalisées selon le protocole déjà décrit à fin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des ions métalliques par les argiles étudiées. On met 1 g de l'adsorbant en contact avec 300 ml de solution métallique à une concentration de 100mg/l. Le mélange est agité. Une fois l'adsorption en solution terminée, les solutions sont séparées du solide par centrifugation. La spectroscopie d'absorption atomique nous permettra de quantifier le métal présent dans les solutions obtenues après filtration.

Tableau III. 18. Résultats de la quantité adsorbée à l'équilibre des métaux sur les argiles utilisées en fonction de la température

Température fixée (°C)	Plomb (II)			Cadmium (II)		
	Qe bentonite	Qe A.D.D	Qe Kaolin	Qe bentonite	Qe A.D.D	Qe Kaolin
15	18,98	17,29	12,16	17,88	11,81	13,67
20	22,66	19,5	17,94	21,42	14,52	15,21
25	24,05	20,94	19,06	22,99	17,37	16,89
30	25,44	22,3	20,1	19,21	15,53	14,8
35	21,16	18,51	16,6	15,57	14,45	11,78
40	19,11	15,89	11,26	11,4	10,14	9,39
45	14,89	11,18	9,54	8,97	6,26	4,47
50	10,88	7,818	6,27	6,72	5,14	3,05

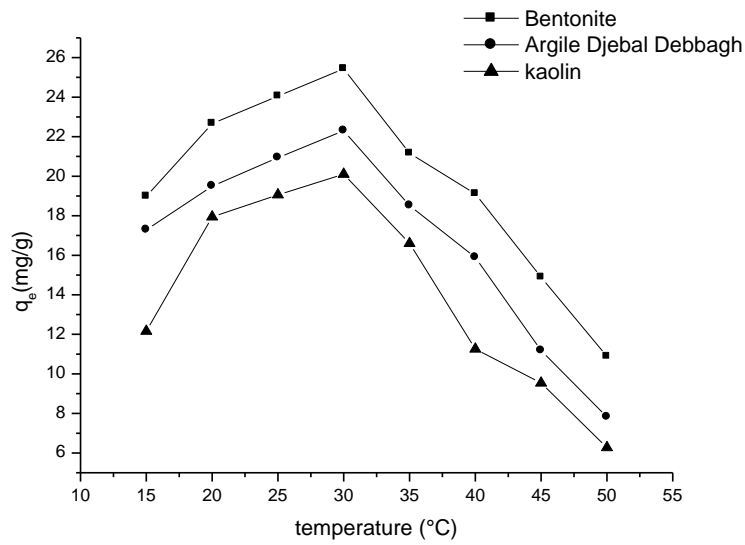


Figure III. 19. Influence de la température sur la capacité d'adsorption du plomb (II) avec les argiles utilisées

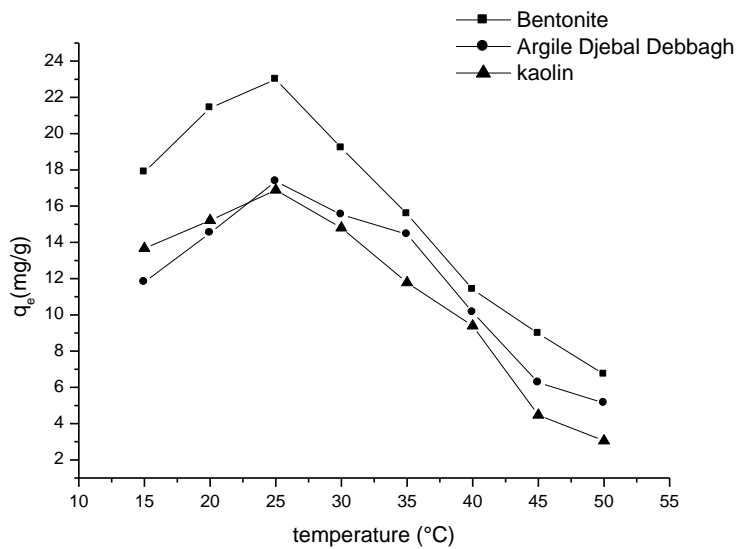


Figure III. 20. Influence de la température sur la capacité l'adsorption du cadmium (II) avec les argiles utilisées

D'après les figures (III.19, III.20), les résultats obtenus montrent que la quantité des ions métalliques adsorbée diminue avec l'augmentation de la température, cette diminution est importante à partir de 25°C.

III. 2. 1. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption des ions métalliques par les différentes argiles

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 [30] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{III.5})$$

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.

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention.

A partir de la constante d'équilibre K_c , qui peut être calculé par la relation suivante [30-32] :

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{v}{m} = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{III.6})$$

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_c \quad (\text{III.7})$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{III.8})$$

Avec:

K_c : Constante d'équilibre

ΔG° : L'enthalpie libre (joule/mole)

ΔH° : L'enthalpie (joule/mole)

ΔS° : L'entropie (joule/mole.K)

T : Température absolue (K)

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

R : Constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole K)

Les chaleurs d'adsorption ΔH° et les entropies ΔS° des ions métalliques sur les matrices argileuses sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin.

Les valeurs négatives des ΔH° trouvées confirment que l'adsorption des ions métalliques de plomb et de cadmium sur les différentes argiles est un processus exothermique.

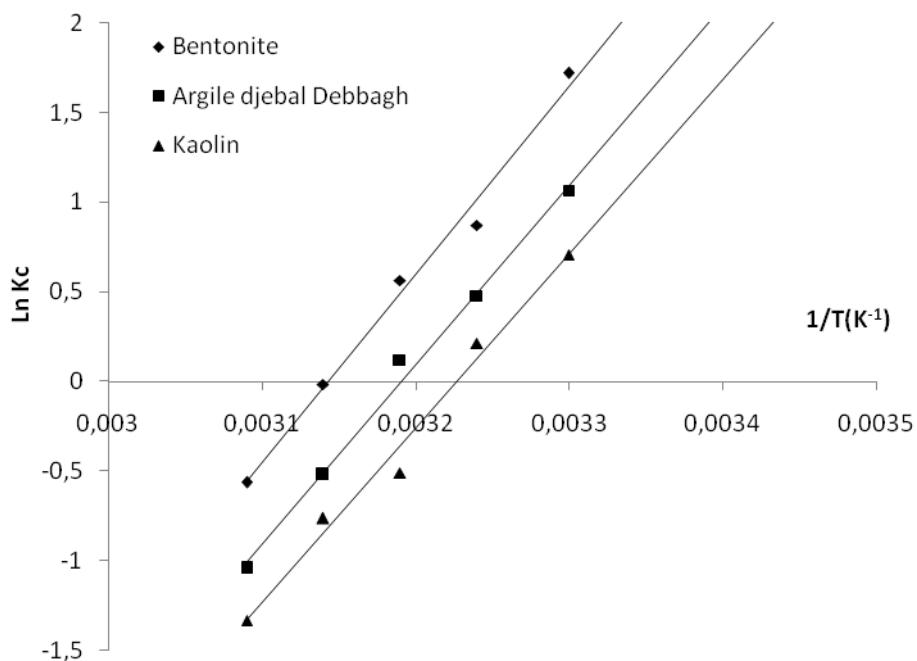


Figure III. 21. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du plomb (II) par les argiles étudiées

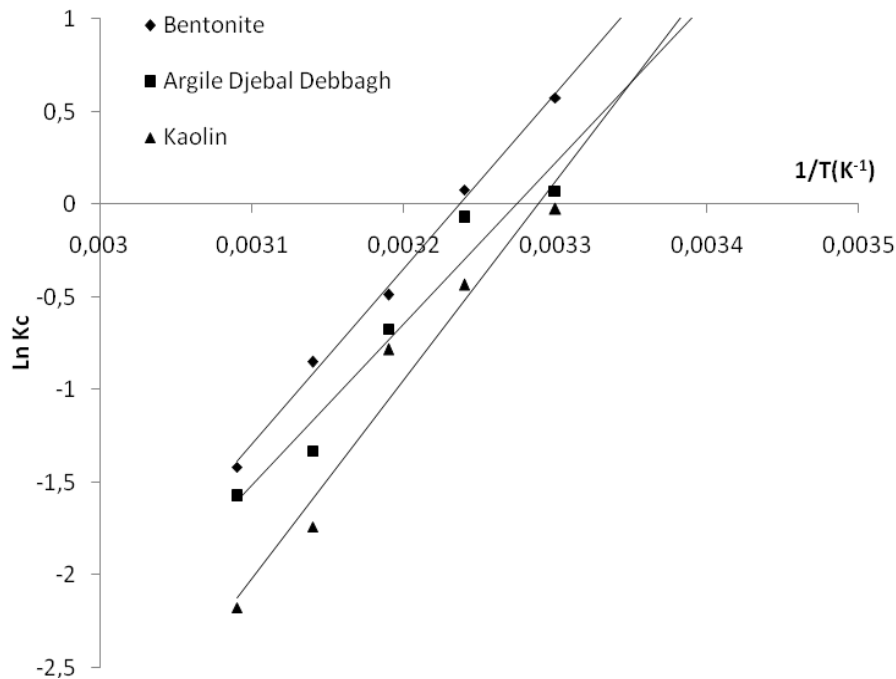


Figure III. 22. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption du cadmium (II) par les argiles étudiées

Les résultats trouvés sont confirmés par les travaux de P.Yadava et S. Tyagi [33]. Les ions métalliques quittent la phase solide lorsque la température augmente [34].

Avec l'augmentation de la température, la solubilité des ions métalliques dans la phase aqueuse va probablement augmenter avec la diminution de la concentration d'ion métallique résultante dans la phase solide et les tendances ont démontré une capacité de s'échapper de la phase solide (l'argile adsorbant) à la solution [35]. Excès d'énergie encourageant la désorption plutôt qu'adsorption.

Les valeurs de ΔH° trouvées montrent qu'il s'agit d'une chimisorption ($>$ de 40 KJoule/mole), l'adsorption des ions métalliques par les argiles est accompagnée par des entropies négatives, ce qui suggère qu'il y a un ordre du milieu, ce résultat montre que les molécules des métaux adsorbées sur la surface de des argiles étudiées sont organisées par rapport à la situation dans la phase aqueuse.

Tableau III. 19. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions métalliques par les différentes argiles.

Ions métalliques	Argiles	ΔH° (KJ/mole)	ΔS° (J/mole.K)	R^2
Plomb (II)	Bentonite	-87,39	-274,69	0,990
	A.D.D	-83,11	-265,13	0,993
	Kaolin	-80,75	-260,56	0,985
Cadmium (II)	Bentonite	-78,58	-254,32	0,996
	A.D.D	-72,29	-236,69	0,951
	Kaolin	-89,19	-293,23	0,960

Tableau III. 20. Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption des ions métalliques par les différentes argiles

Ions métalliques	Argiles	ΔG° (KJ/mole)		
		à 303°K	à 308°K	à 313°K
Pb(II)	Bentonite	-4,158	-2,8	-1,43
	A.D.D	-2,775	-1,45	-0,124
	Kaolin	-1,8	-0,497	0,805
Cd (II)	Bentonite	-1,521	-0,249	1,022
	A.D.D	-0,572	0,61	1,793
	Kaolin	-0,341	1,124	2,59

Cependant, l'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption des ions métalliques sur les trois adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$).

En outre, les valeurs positives de l'enthalpie libre ($\Delta G^\circ > 0$) à forte températures, peuvent être du aux déplacements des ions métalliques vers la phase aqueuse. Dans ce cas là, excès d'énergie encourageant la désorption plutôt qu'adsorption [36].

III. 3. Effet de la vitesse d'agitation

Puisque l'agitation consomme de l'énergie et influe sur l'efficacité de rétention, il est important de déterminer la vitesse optimale. On introduit 1 g de l'un des trois adsorbants, puis on ajoute 300 ml de la solution métallique à 100 mg/l. La température de mélange est ambiante. On varie la vitesse d'agitation entre 0 et 1000 tr/min avec un pas de 100 tr/min. Au temps d'équilibre, des prélèvements sont effectués et dosés.

Tableau III. 21. Résultats de la quantité adsorbée à l'équilibre des métaux sur les argiles utilisées en fonction de la vitesse d'agitation

Vitesse d'agitation fixée (tr/min)	Plomb (II)			Cadmium (II)		
	Qe bentonite	Qe A.D.D	Qe Kaolin	Qe bentonite	Qe A.D.D	Qe Kaolin
0	3,84	2,85	2,7	4,15	2,56	2,7
100	9,0	8,31	7,2	6,96	5,19	7,14
200	13,5	13,68	11,1	16,53	12,06	12,27
300	19,23	16,23	15,85	21,84	18,0	17,94
400	24,49	23,22	21,05	24,81	22,13	21,6
500	25,97	22,55	20,35	24,0	21,05	19,38
600	20,65	18,12	17,63	18,6	18,69	15,48
700	16,17	14,49	11,91	12,3	13,75	11,4
800	11,58	8,04	7,41	10,5	9,51	10,56
900	7,86	5,25	4,74	10,2	6,27	7,63
1000	4,44	4,29	3,21	9,3	2,15	5,43

L'agitation généralement diminue l'épaisseur de la couche limite autour des particules d'adsorbant qui résulte de l'augmentation du degré de mélange. Quand le mélange est agité, les particules solides se déplacent rapidement avec la solution, augmentant ainsi la concentration du métal au voisinage de leur surface, probablement vers une valeur proche de la concentration au sein de la solution.

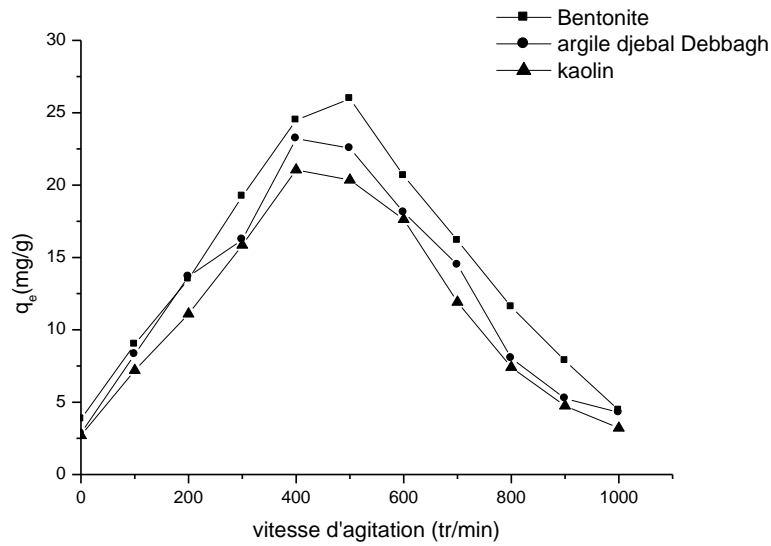


Figure III.23. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du plomb (II) avec les argiles utilisées

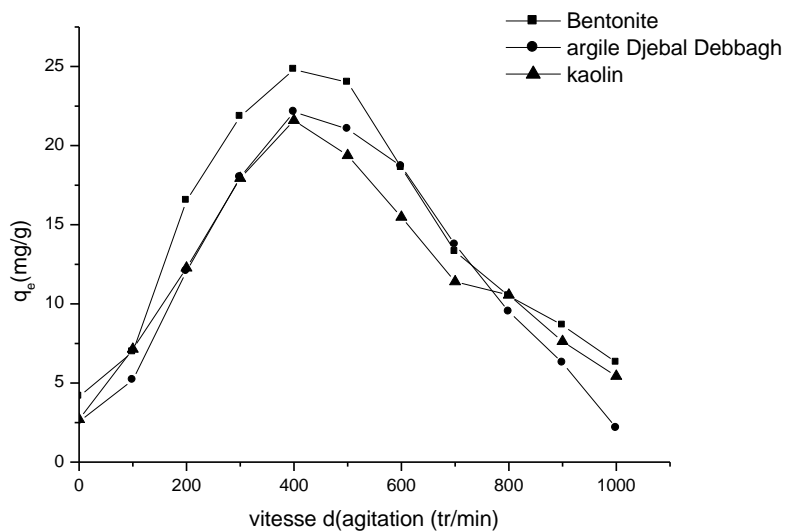


Figure III. 24. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du cadmium (II) avec les argiles utilisées

Puisque la diffusion de métaux lourds vers la couche limite entre les particules d'adsorbant et la solution environnante augmente avec l'augmentation de la vitesse, le taux de transfert de masse externe des métaux augmenterait et l'équilibre serait atteint plus rapidement [36].

Cependant, une vitesse d'agitation très élevée fournit une énergie supplémentaire suffisante pour briser les liaisons éventuellement formées entre les ions métalliques et la surface adsorbante [37]. D'après la figure ci-dessus, on remarque que la capacité de rétention est influencée par la vitesse d'agitation. Cependant la vitesse correspondant à 400 tr/min avec l'argile djebel debbagh et le kaolin et 500 tr/min avec la bentonite donne de meilleurs résultats, et il est constaté qu'à faible vitesse d'agitation la rétention est moins favorisée.

L'adsorption du plomb (II) et de cadmium (II) sur les argiles a été étudiée en mettant en œuvre son analyse par spectroscopie d'adsorption atomique. Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres a été réalisée afin de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment. Cette étude a permis de montrer que le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination est situé dans le domaine de 5- 6 dans le cas des ions Pb^{2+} (pH 6). Cependant, pour les ions de cadmium, l'adsorption atteint un maximum à pH = 6-7.

L'étude de l'effet de la température montre que les ions métalliques adsorbés diminuent avec l'augmentation de la température, ce qui suggère qu'on est en présence d'un phénomène exothermique. Cependant, la capacité de rétention des ions métalliques est influencée par la vitesse d'agitation. L'étude de la cinétique d'adsorption des ions métalliques étudiés sur les argiles a permis de préciser l'ordre de la réaction.

En effet, nous avons appliqué des modèles cinétiques, par comparaison des coefficients de régression des courbes correspondantes aux modèles cinétiques, on constate que ceux du 2^{ème} ordre sont les plus proches de l'unité. L'étude thermodynamique a permis de déduire de la valeur négative de ΔS° qu'il y a une diminution du désordre dans le système de solution d'interface solide / soluté pendant le processus d'adsorption. La valeur négative de ΔH° indique que l'adsorption est exothermique. Les valeurs d'énergie libre de Gibbs ΔG° ont été révélées négatives, ce qui indique la faisabilité et la spontanéité de l'adsorption.

Il est important de comprendre pourquoi et comment certains cations métalliques s'adsorbent plus facilement que d'autres sur les surfaces. Pour cela, nous comparons le pouvoir d'adsorption de ces deux cations par ces argiles testées.

Les cations présents en solution peuvent se fixer sur la surface de la matrice chargée négativement. On parle d'adsorption pour définir une telle accumulation de matière à l'interface solide-liquide. Différents types d'adsorption sont distingués selon la nature de la force attractive qui prédomine dans une situation donnée. Cependant, on ne distingue souvent que deux types d'adsorption [38] :

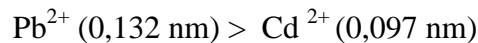
- l'adsorption de sphère externe dite non spécifique
- l'adsorption de sphère interne dite spécifique

Dans le premier cas, le cation adsorbé conserve sa sphère d'hydratation et n'est pas en contact avec la matrice. Dans l'adsorption de sphère interne en revanche le cation perd son cortège de molécules d'eau et forme une liaison chimique avec la surface de la matrice. La fixation est plus forte.

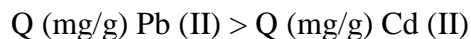
Une différence de comportement entre les divers cations étudiés a ainsi pu être mise en évidence par les expériences précédentes.

D'après la loi de Coulomb, l'affinité d'échange augmente avec la valence de l'ion et, à charge égale, le cation ayant le plus grand rayon non hydraté (RI) est préférentiellement adsorbé à la surface.

La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs: la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée et plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. Plus le rayon non-hydraté d'un cation est faible et plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eau plus puissamment. A valence égale ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe. On peut donc s'attendre à l'ordre de sélectivité suivant [38] :



On observe ainsi que l'ordre d'affinité est comme suit : $\text{RI}_{\text{Pb}} > \text{RI}_{\text{Cd}}$. Selon nos résultats, nous confirmons que cet ordre coïncide avec l'ordre de pouvoir d'adsorption:

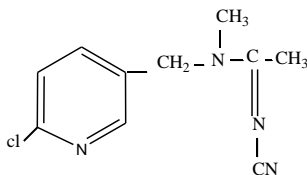
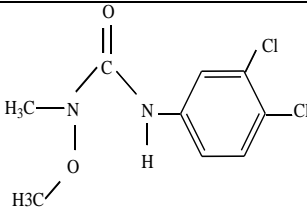
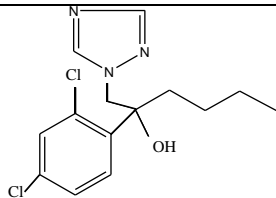


A la lumière de ces résultats, on peut affirmer que la bentonite constitue une solution efficace pour réduire les teneurs en plomb(II) et en cadmium (II) présentes dans les eaux usées chargées de ces métaux.

IV. Etude de l'adsorption des pesticides sur les argiles

Dans cette étude, nous nous sommes intéressées à l'élimination de trois types de pesticides commercialisés par les argiles. Il s'agit d'un insecticide acétamipride de type néonicotinoïdes, un fongicide hexaconazole de type triazole et un herbicide linuron de type des urées substituées (tableau III.22).

Tableau III. 22. Propriétés des pesticides choisis

Nom commercial	Classe chimique	Matière active	Mode d'action	Structure
Aceplan	<u>Néonicotinoïdes</u>	Acétamipride	Insecticide	
AFALOX	Urées substitués	Linuron	Herbicide	
HEXONATE	Triazole	Hexaconazole	Fongicide	

Avant de procéder à la cinétique d'adsorption, il est essentiel de réaliser des expériences afin de déterminer les propriétés spectrophotométriques des pesticides étudiés par UV-Visible : détermination de la longueur d'onde maximale (figures III.25-III.27) et la vérification de la loi de Beer-Lambert.

IV. 1. 1. Insecticide

Acétamipride est un insecticide, de nom commercial « Aceplan », c'est un composé organochloré, inodore de la famille des néonicotinoïdes.

Dénomination IUPA : (E)-N1-[(6-chloro-3-pyridyl-méthyle]-N2-cyano-N1méthylacétamidine

Il s'agit d'un insecticide systématique avec activité translaminaire. Il agit également par contact ou par ingestion. L'acétamipride est utilisé pour éliminer les hémiptères, en particulier les pucerons, les thysanoptères et lépidoptères par simple application sur le sol ou le feuillage de nombreuses productions agricoles [39-40].

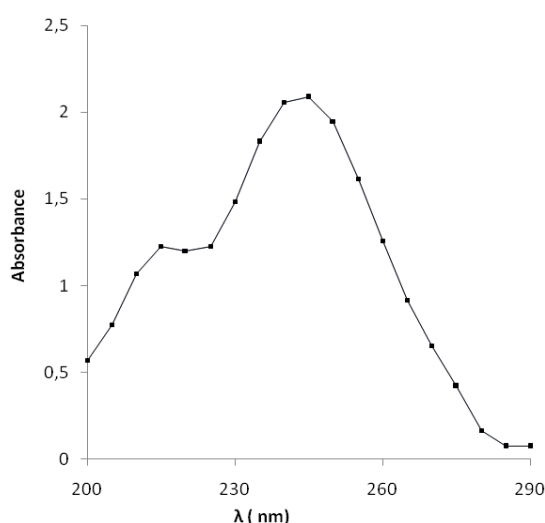


Figure III. 25. Détermination de λ_{max} d'insecticide acétamipride

IV. 1. 2. Fongicide

Hexaconazole est un fongicide, de nom commercial « Hexonate », du groupe des triazoles

Désignation IUPAC: (RS)-2-(2, 4-dichlorophenyl)-1-(1H-1, 2, 4-triazol-1-yl)hexan-2-ol.

Il s'agit d'un fongicide systématique avec action protectrice, l'hexaconazole est utilisé pour l'élimination de nombreux champignons, notamment les ascomycètes et les basidiomycètes, tels que les *Podospaera leucotricha* et les *Venturia inaequalis* qui parasitent les pommes, les *Guignardia bidwellii* et *Uncinula necator* qui parasitent les vignes, les *Hemileia vastatrix* pour le café, et les *Cercospora* spp, sur les cacahouètes [39-40].

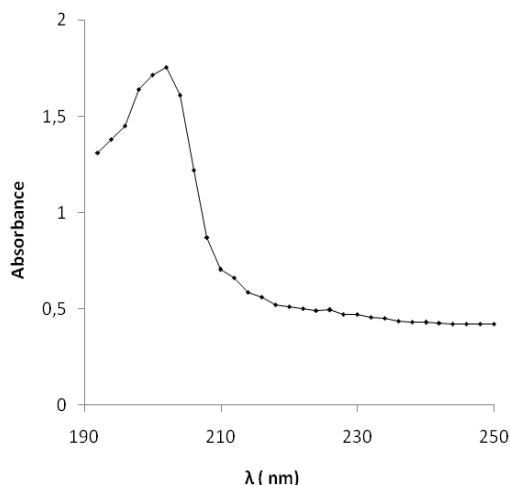


Figure III. 26. Détermination de λ_{\max} de fongicide hexaconazole

IV. 1. 3. Herbicide

Linuron est un herbicide, de nom commercial « Afalox », Il fait partie de la famille des urées substituées.

Désignation IUPAC: 3-(3,4-dichlorophényl),1-methoxy 1-méthyl-uréméthyl).

Il s'agit d'un herbicide sélective, et systématique avec une action résiduelle, lutte contre les adventices graminées, les mauvaises herbes sélective dans l'asperge, les carottes, le céleri (post transplant), le coton (aire de stationnement), le maïs de champ, les panais, les pommes de terre, le sorgho, le soja, le maïs, le blé [39-40].

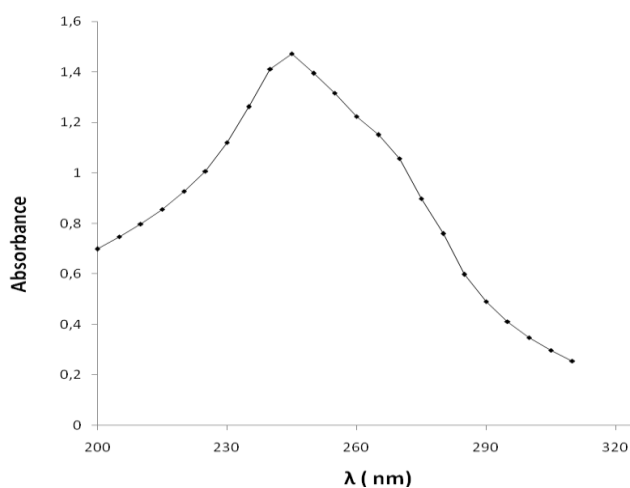


Figure III. 27. Détermination de λ_{\max} d'herbicide linuron

Les spectres d'absorption UV-visible montrent la présence d'une bande structurée avec un maximum d'absorption pour les trois pesticides étudiés (tableau III.23).

Tableau III. 23. Détermination des λ_{\max} des pesticides

Pesticide	λ_{\max} (nm)
Insecticide Acétamépride	245 nm
Fongicide Hexaconazole	202 nm
Herbicide Linuron	245 nm

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour les trois pesticides choisis (figures III.28-III.30), afin de déterminer les domaines de concentrations (les tableaux III.24 –III.26).

Tableau III. 24. Les valeurs de la courbe d'étalonnage d'insecticide acétamipride

C (mg/l)	5	25	50	75	100
Absorbance	0,114	0,372	0,741	1,058	1,42

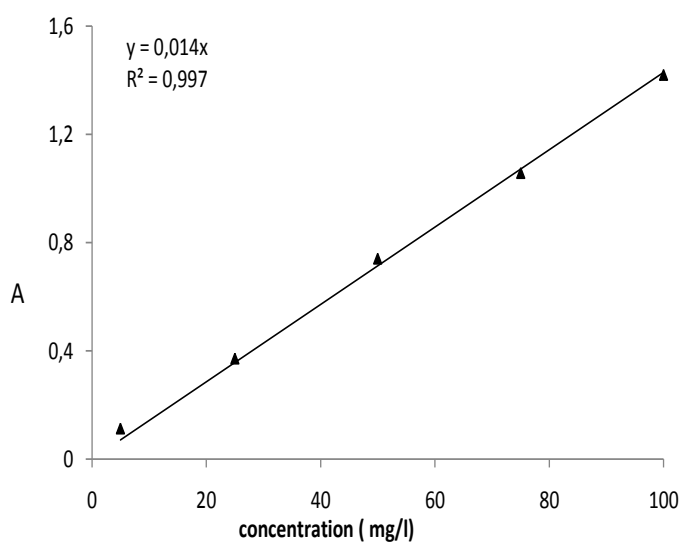
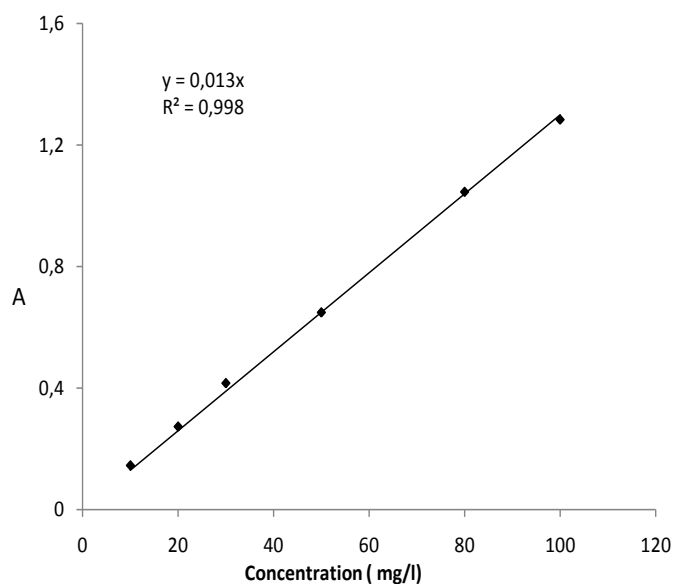


Figure III. 28. Courbe d'étalonnage d'insecticide acétamipride

Tableau III. 25. Les valeurs de la courbe d'étalonnage de fongicide hexaconazole

C(mg/l)	10	20	30	50	80	100
Absorbance	0,145	0,273	0,416	0,649	1,046	1,284

**Figure III. 29.** Courbe d'étalonnage de fongicide hexaconazole**Tableau III. 26.** Les valeurs de la courbe d'étalonnage d'herbicide linuron

C (mg/l)	10	20	40	50	100
Absorbance	0,205	0,301	0,582	0,743	1,386

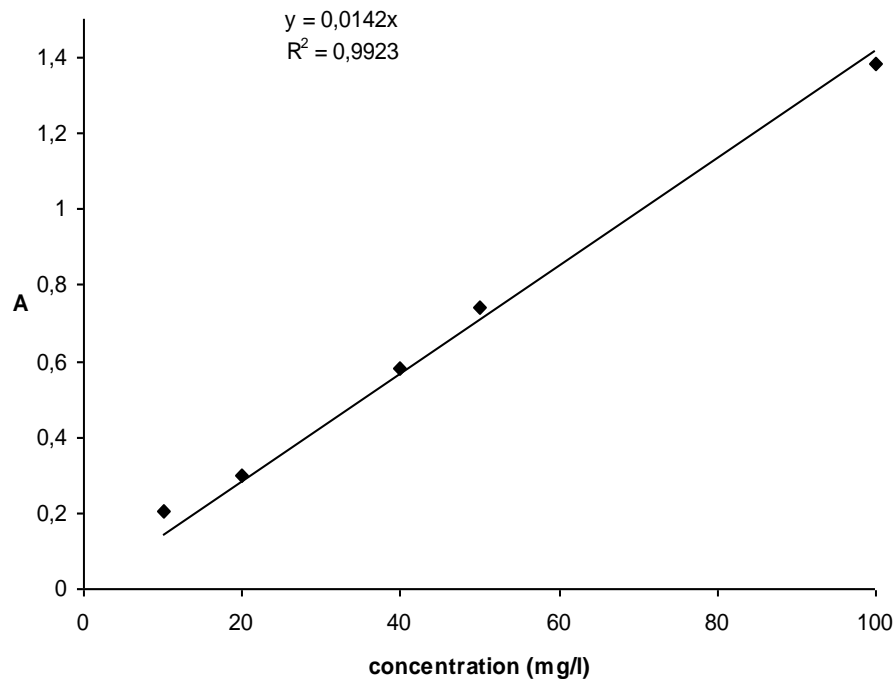


Figure III. 30. Courbe d'étalonnage d'herbicide linuron

IV. 2. Cinétique d'adsorption des pesticides par les argiles

L'étude cinétique de l'adsorption des pesticides sur les argiles a été réalisée selon le même protocole expérimental que celui effectué dans le cas de l'élimination des ions métalliques.

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption des pesticides étudiés, et puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

Des expériences sont effectuées à température ambiante et au pH naturel de la solution. L'équilibre de sorption est atteint lorsque le maximum de sorption possible est obtenu. Les résultats de cette étude sont représentés sur les figures suivantes:

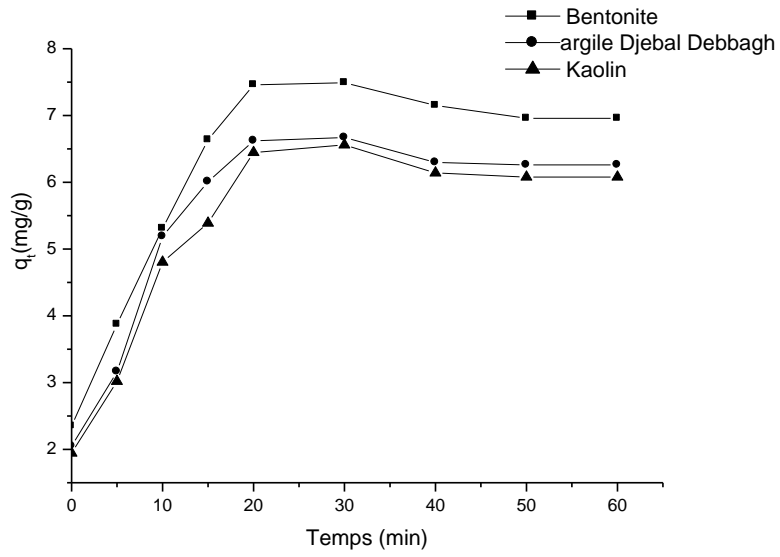


Figure III. 31. Cinétique d'adsorption d'insecticide acétamipride sur les argiles étudiées

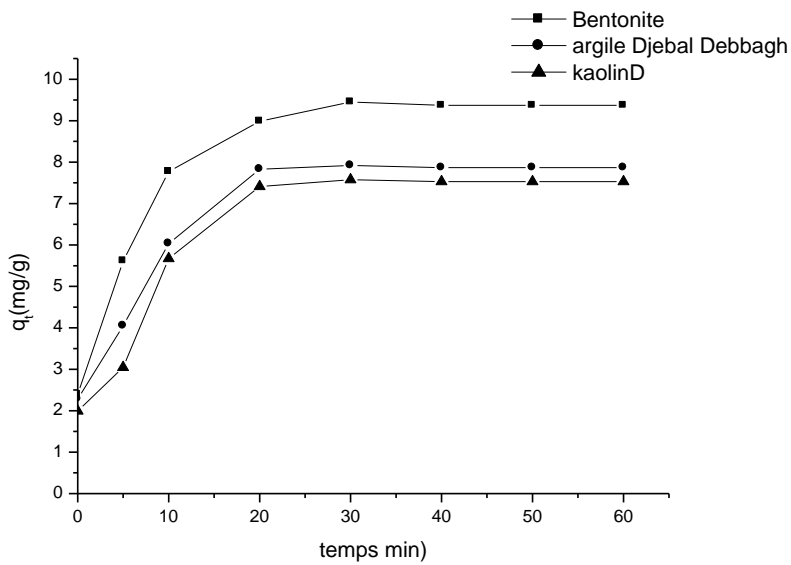


Figure III. 32. Cinétique d'adsorption d'herbicide linuron sur les argiles étudiées

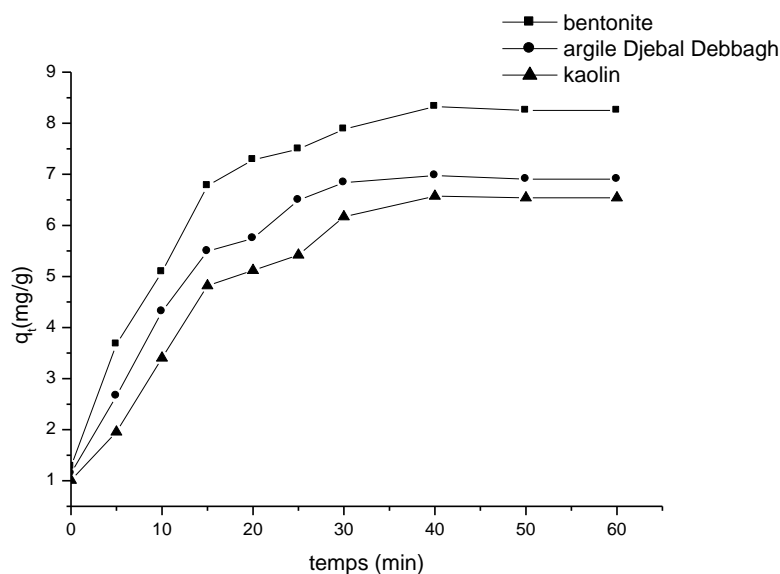


Figure III. 33. Cinétique d'adsorption de fongicide hexaconazole sur les argiles étudiées

D'après ces résultats, on remarque que les cinétiques d'adsorption des pesticides sur les argiles étudiées présentent les mêmes allures dès les premières minutes de contact, suivie d'une augmentation jusqu'à atteindre un état d'équilibre (Figures III.31 - III.33). Le temps d'équilibre varie entre 30 et 40 min pour le cas d'insecticide, herbicide et le fongicide respectivement.

Les pesticides s'adsorbent sur les différentes matrices avec presque la même cinétique avec une différence dans leur capacité d'adsorption, ceci est expliqué par la différence entre les argiles testées du point de vue leur surface spécifique qu'elles développent, ainsi que la différence entre les propriétés des pesticides étudiés.

A partir de cette représentation, la capacité de rétention de l'insecticide et de fongicide est inférieure à celle obtenue avec l'herbicide. D'autre part, les valeurs de q_t en utilisant la bentonite comme adsorbant est élevée par rapport aux deux autres argiles.

IV. 3. Evolution du pH en présence des argiles étudiées

Parallèlement à l'étude cinétique d'adsorption des pesticides sur les argiles, nous avons suivi l'évolution du pH des solutions, présentés sur les figures (III.34-III.36)

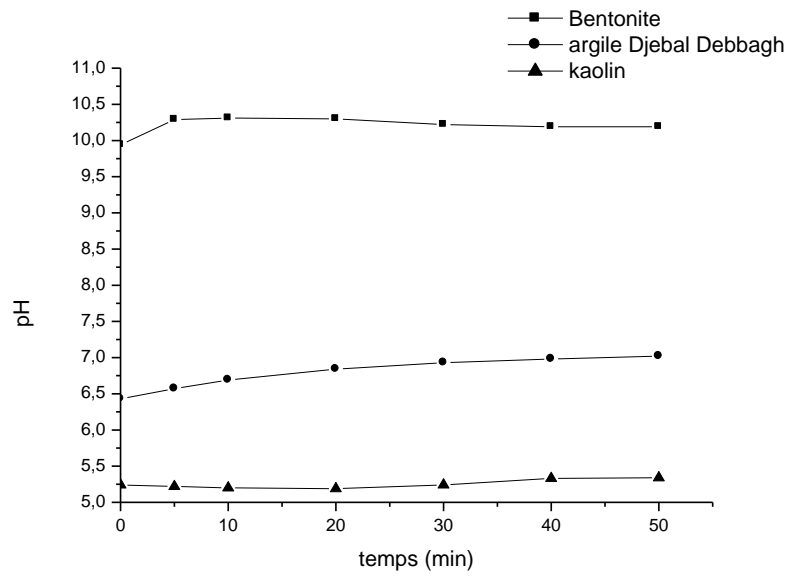


Figure III. 34. Evolution du pH de solution d'insecticide acétamipride en présence des argiles étudiées

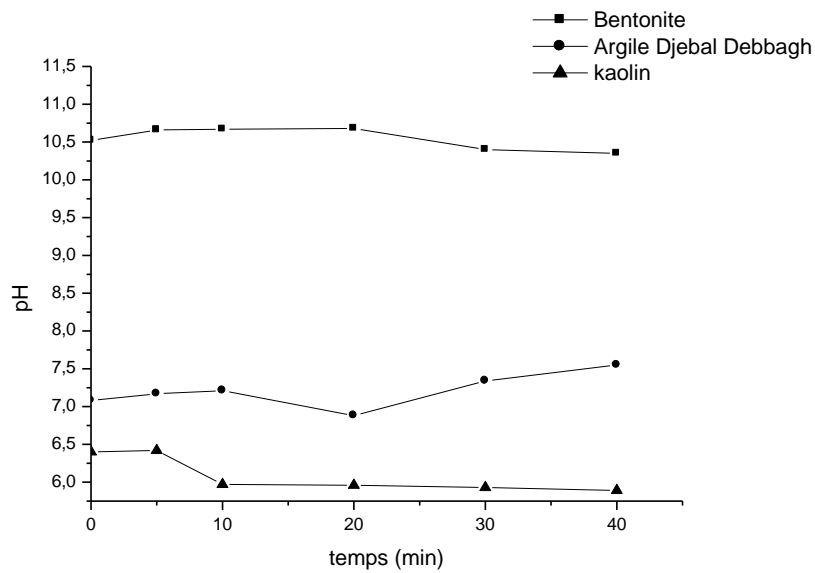


Figure III. 35. Evolution du pH de solution de fongicide hexaconazole en présence des argiles étudiées

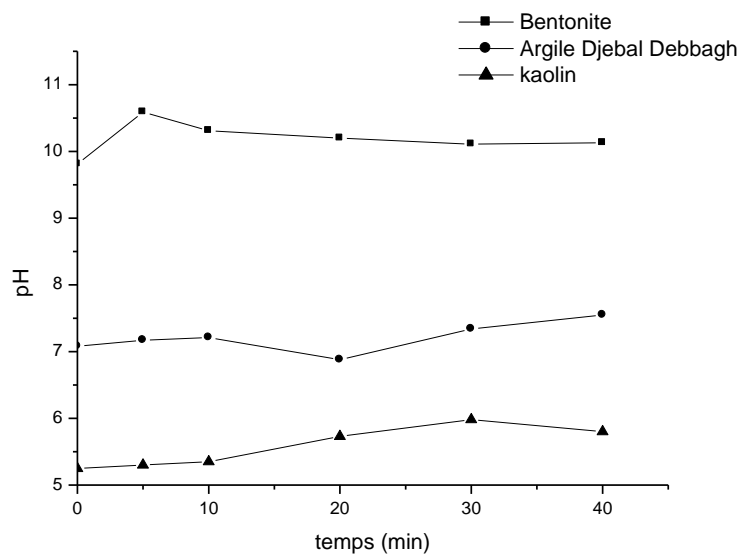


Figure III. 36. Evolution du pH de solution d'herbicide linuron en présence des argiles étudiée.

Les figures montrent que la valeur initial du pH de la solution augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Cette variation est liée soit à la nature du support ou à la composition chimique des adsorbats.

Pour mieux caractériser et comparer l'efficacité des trois adsorbants étudiés, la modélisation de la cinétique d'adsorption de chaque pesticide sur les trois supports est réalisée.

Les données cinétiques sont analysées en utilisant deux modèles cinétiques exposés dans la partie des ions métalliques, à savoir le modèle du pseudo premier ordre proposé par Lagergren (équation III. 3) [23-24] et celui du pseudo second ordre de Ho et Mc Kay (équation III.4). [25-26]

Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2 . Comme il est montré dans les figures.

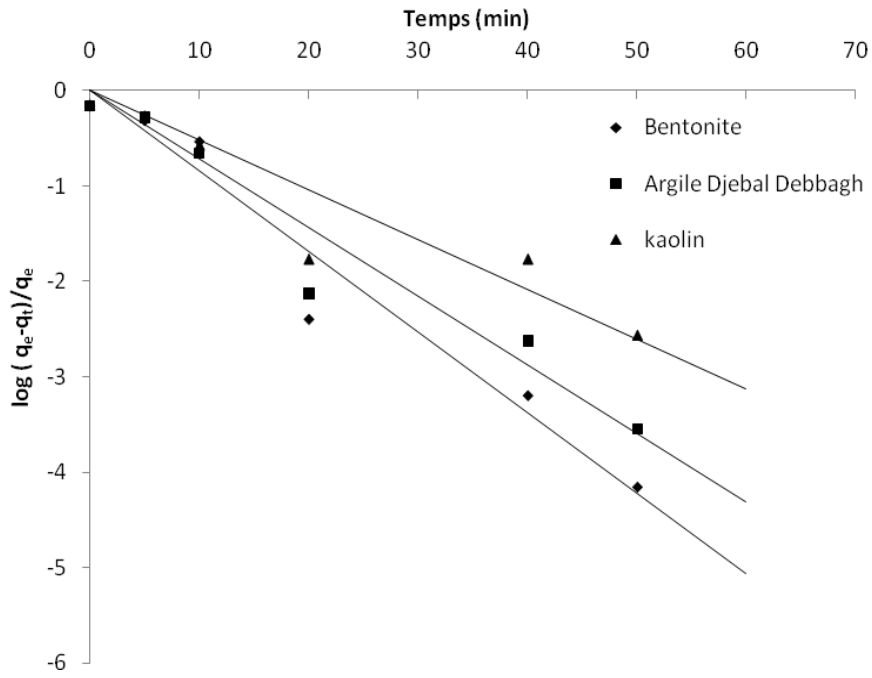


Figure III. 37. Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption d'insecticide acétamipride sur les argiles.

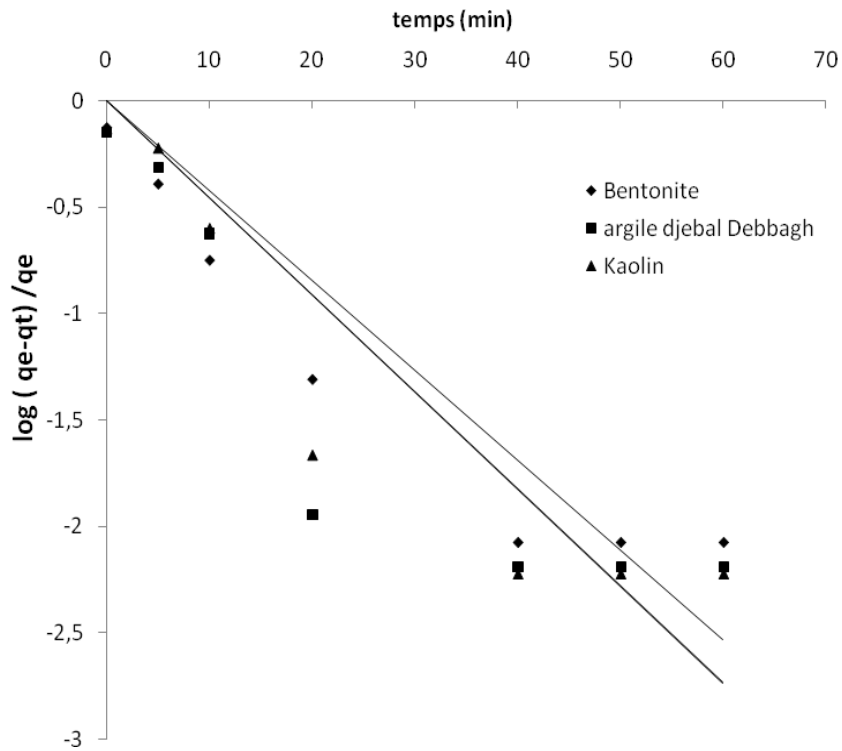


Figure III. 38. Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption d'herbicide linuron sur les argiles.

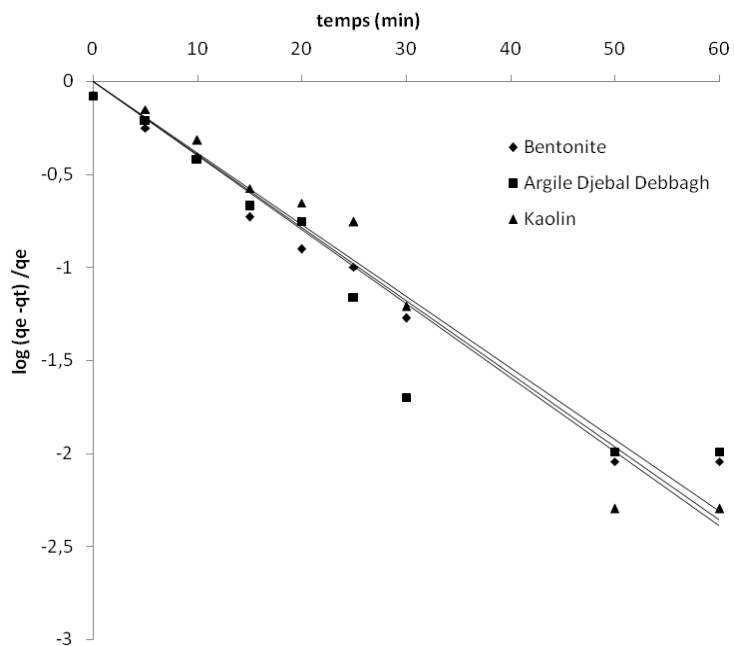


Figure III. 39. Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d’adsorption de fongicide hexaconazole sur les argiles.

Tableau III. 27. Constantes de vitesse du premier ordre.

Adsorbats	Adsorbants	$K_v(mn^{-1})$	R^2
<i>Insecticide</i> acétamipride	Bentonite	0,193	0,953
	A.D.D	0,165	0,944
	Kaolin	0,131	0,918
<i>Herbicide</i> linuron	Bentonite	0,096	0,829
	A.D.D	0,103	0,819
	Kaolin	0,103	0,717
<i>Fongicide</i> hexaconazole	Bentonite	0,087	0,963
	A.D.D	0,089	0,898
	Kaolin	0,089	0,966

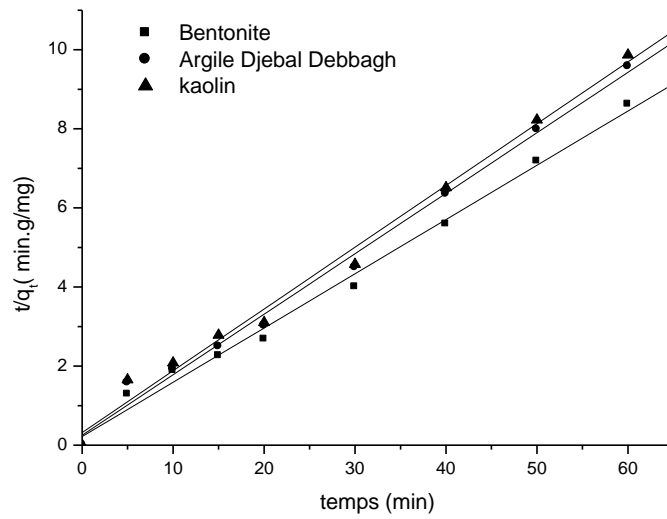


Figure III. 40. Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption d'insecticide acétamipride sur les argiles.

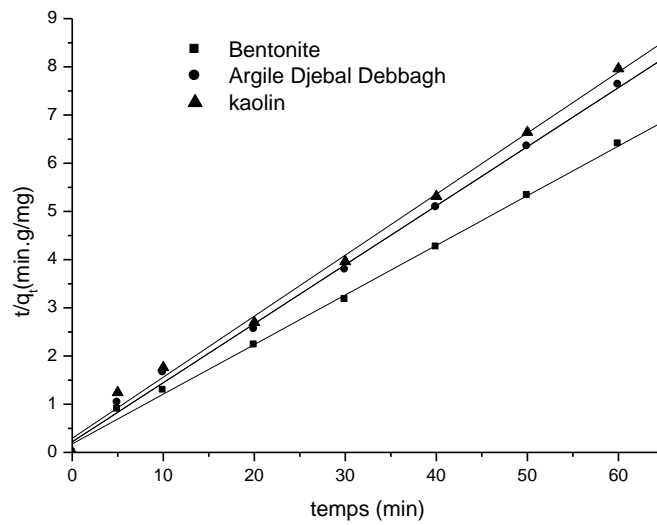


Figure III. 41. Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption d'herbicide linuron sur les argiles.

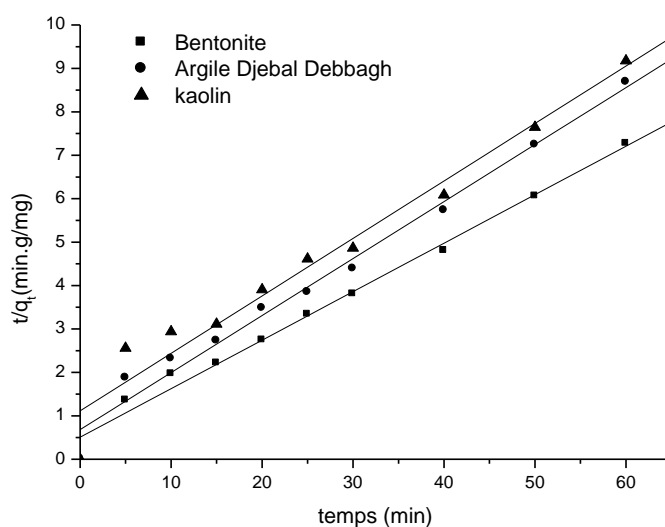


Figure III. 42. Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de fongicide hexaconazole sur les argiles.

Tableau III. 28. Constantes des vitesses du pseudo second ordre.

Adsorbats	Adsorbants	q_e (mg/g)	K ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$)	R^2
<i>Insecticide</i> acétamipride	Bentonite	7,37	0,034	0,994
	A.D.D	6,60	0,039	0,987
	Kaolin	6,53	0,032	0,985
<i>Herbicide</i> linuron	Bentonite	9,43	0,087	0,996
	A.D.D	7,93	0,058	0,995
	Kaolin	7,51	0,061	0,990
<i>Fongicide</i> hexaconazole	Bentonite	9,00	0,024	0,988
	A.D.D	7,63	0,025	0,983
	Kaolin	7,57	0,015	0,963

On remarque que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des trois pesticides par les argiles étudiées. De même et

d'après les valeurs de q_e citées dans le tableau (III. 29), nous remarquons que les valeurs calculées par le modèle de pseudo second ordre sont proche de celle déterminées expérimentalement.

Tableau III. 29. Comparaison de la quantité adsorbée des adsorbats à l'équilibre sur les argiles entre l'expérience et le modèles utilisé

Adsorbant	Adsorbats	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g) pseudo second ordre
<i>Insecticide</i> acétamipride	Bentonite	7,49	7,37
	A.D.D	6,67	6,60
	Kaolin	6,56	6,53
<i>Herbicide</i> linuron	Bentonite	9,45	9,43
	A.D.D	7,91	7,93
	Kaolin	7,57	7,51
<i>fongicide</i> hexaconazole	Bentonite	8,32	9,00
	A.D.D	6,97	7,63
	Kaolin	6,57	7,57

IV. 4. Influence des facteurs opératoires sur les cinétiques d'adsorption

L'étude de l'influence des facteurs opératoires sur les cinétiques d'adsorption des pesticides sur les argiles a été réalisée selon le même protocole expérimental que celui effectué dans le cas de l'élimination des ions métalliques. Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants le pH, la température et la vitesse d'agitation.

IV. 4. 1. Influence du pH

Des essais à différents pH compris entre 2 et 12 avec un pas de 1 ont été réalisés selon le même protocole décrit précédemment, les prélèvements sont centrifugés puis analysés par spectrophotomètre UV-visible. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures (III.43-III.45).

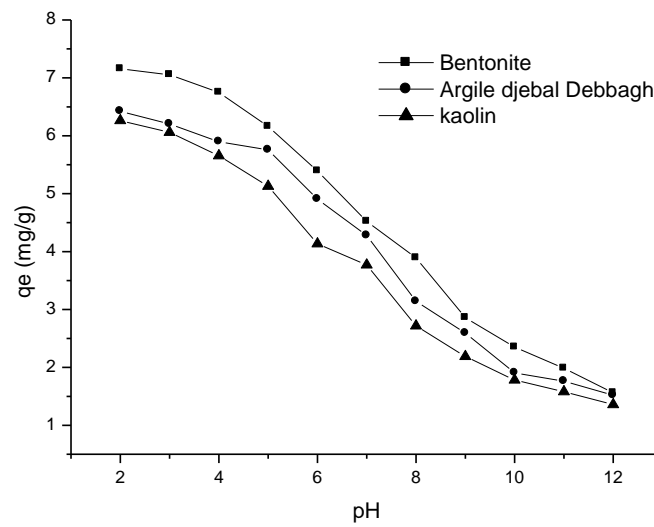


Figure III. 43. Influence du pH sur l'adsorption d'insecticide acétamipride avec les argiles étudiées

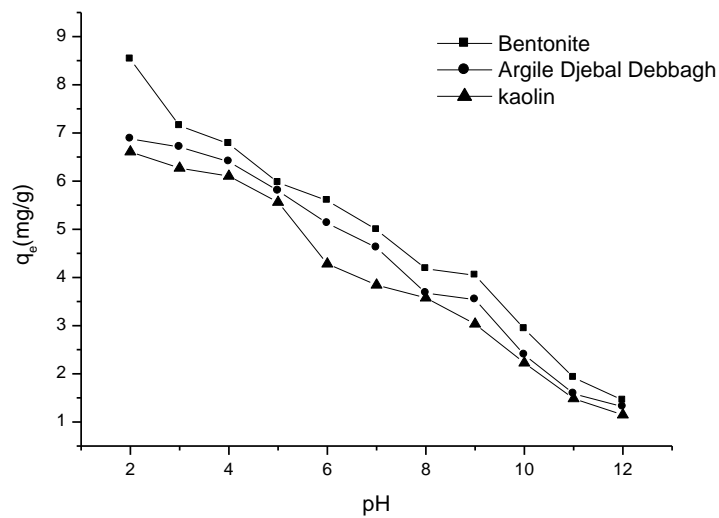


Figure III. 44. Influence du pH sur l'adsorption de fongicide hexaconazole avec les argiles étudiées

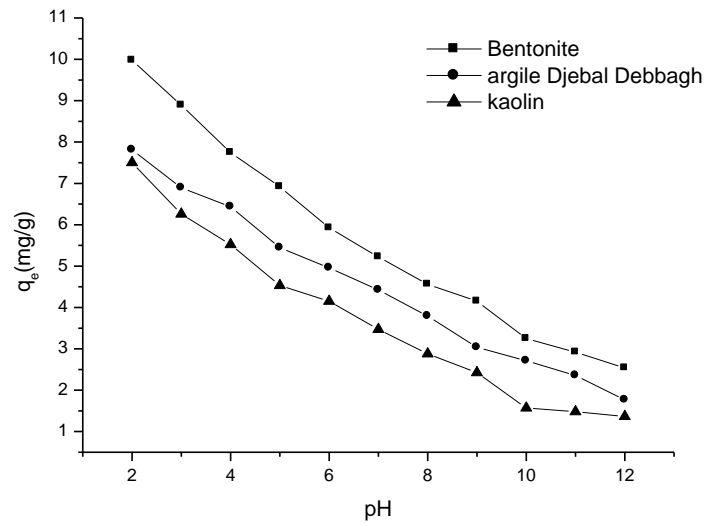


Figure III. 45. Influence du pH sur l'adsorption d'herbicide linuron avec les argiles étudiées

Le pH de la solution est un facteur qui permet le contrôle de processus d'adsorption [41-43]. La représentation graphique du taux d'adsorption en fonction du pH montre que l'adsorption décroît avec l'augmentation du pH, peut être expliqué par le caractère intrinsèque des pesticides, ce qui confirme leur sensibilité aux variations du pH.

IV. 4. 2. Influence de la vitesse d'agitation

La capacité d'adsorption des adsorbats à l'équilibre est obtenue avec une vitesse d'agitation de 400 trs/min (figures III.46-III.48), qui assure une bonne diffusion des adsorbats vers les argiles.

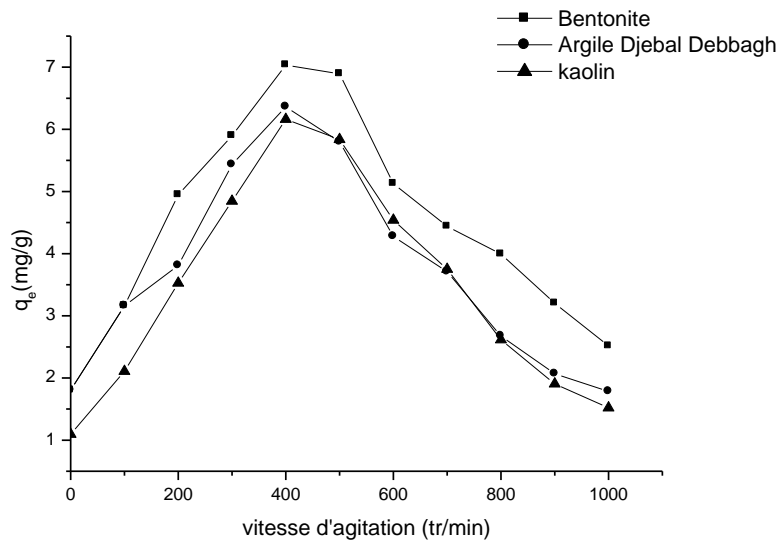


Figure III. 46. Influence de la vitesse d’agitation sur l’adsorption d’insecticide acétamipride avec les argiles étudiées

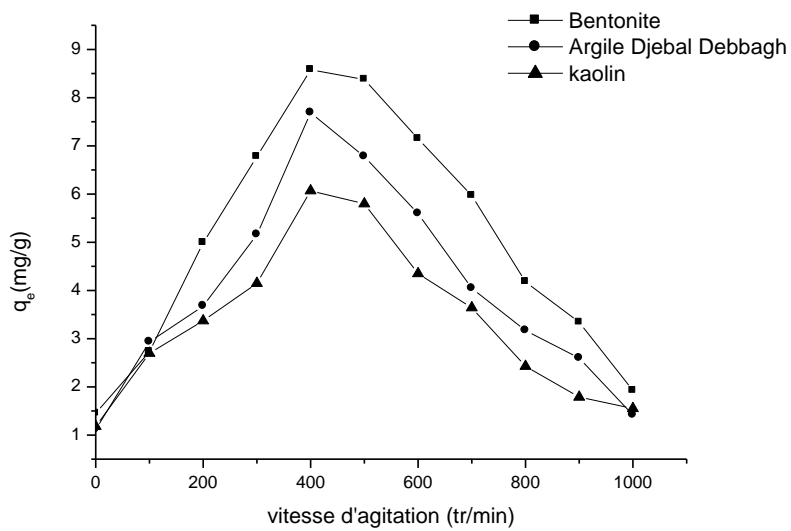


Figure III. 47. Influence de la vitesse d’agitation sur l’adsorption de fongicide hexaconazole avec les argiles étudiées

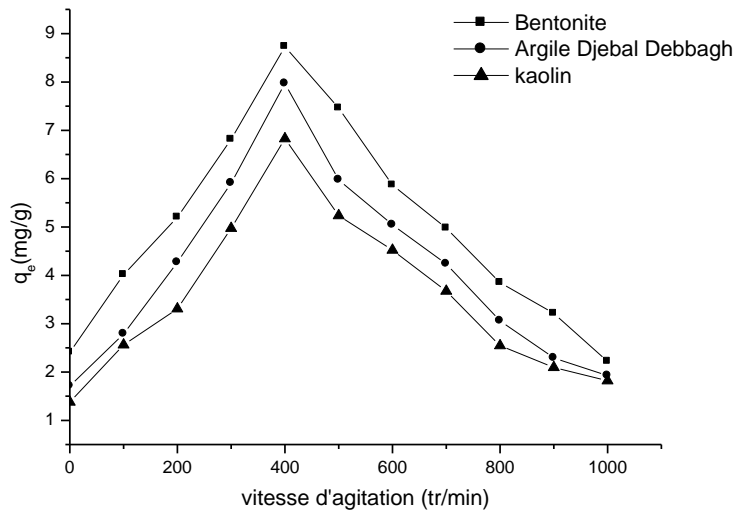


Figure III. 48. Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption d'herbicide linuron avec les argiles étudiées

Au-delà de cette vitesse, nous remarquons une diminution de la capacité d'adsorption des adsorbats. Alors que, pour l'absence de vitesse d'agitation, nous constatons une diminution très significative de la capacité d'adsorption des adsorbats [44-45].

Pour expliquer l'influence de ce paramètre, on peut constater que dans le cas des vitesses d'agitation élevées, les grains de l'adsorbant sont entraînés et l'adsorbat n'a pas le temps de se fixer sur la surface des adsorbants [44, 46].

IV. 4. 3. Influence de la température

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques, alors que la désorption est endothermique [41,47]. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique.

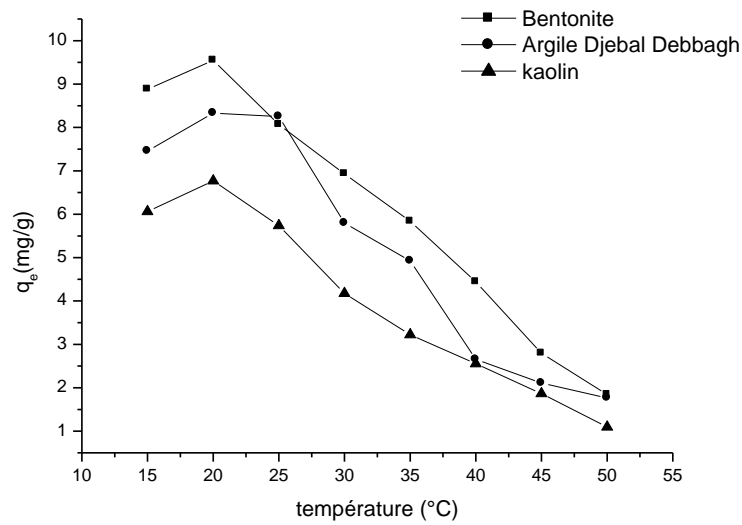


Figure III.49. Influence de la température sur l’adsorption d’insecticide acétamipride avec les argiles étudiées

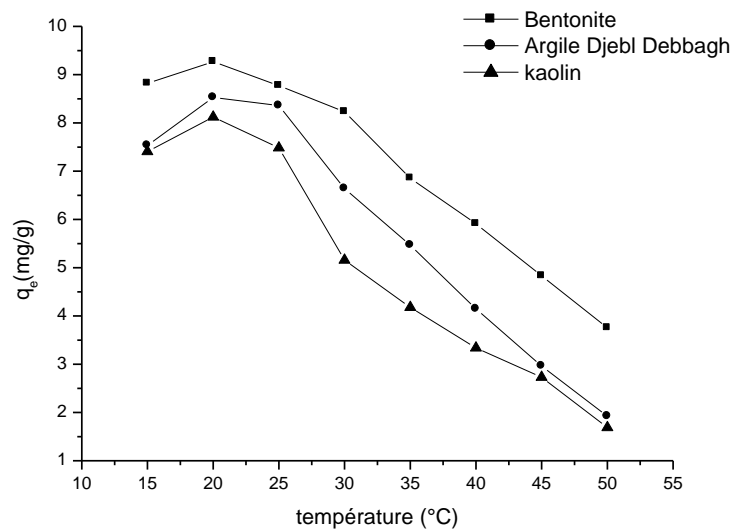


Figure III. 50. Influence de la température sur l’adsorption de fongicide hexaconazole avec les argiles étudiées

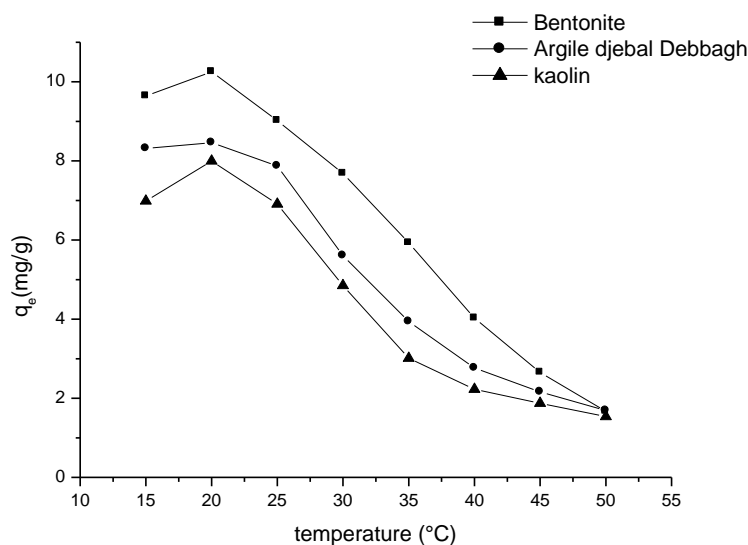


Figure III. 51. Influence de la température sur l'adsorption d'herbicide linuron avec les argiles étudiées

De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des pesticides ont été réalisées, ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption n'est pas toujours vérifiée [1] et dépend essentiellement du couple adsorbant/ adsorbat.

La représentation graphique (figures III.49- III.51) des résultats montre que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures, ceci peut être expliqué par la prédominance de la physisorption.

IV. 4. 4. Approche thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie, la variation de l'entropie et la variation d'énergie libre de Gibbs de l'adsorption des pesticides par les argiles sont déterminées par les équations (III.5 – III.8). Les droites réalisées de la fonction $\ln kc = f(1/T)$ sont représentées dans les figures III.52, 53 et 54 et les paramètres thermodynamiques sont illustrés dans les tableaux III. 30 et III. 31.

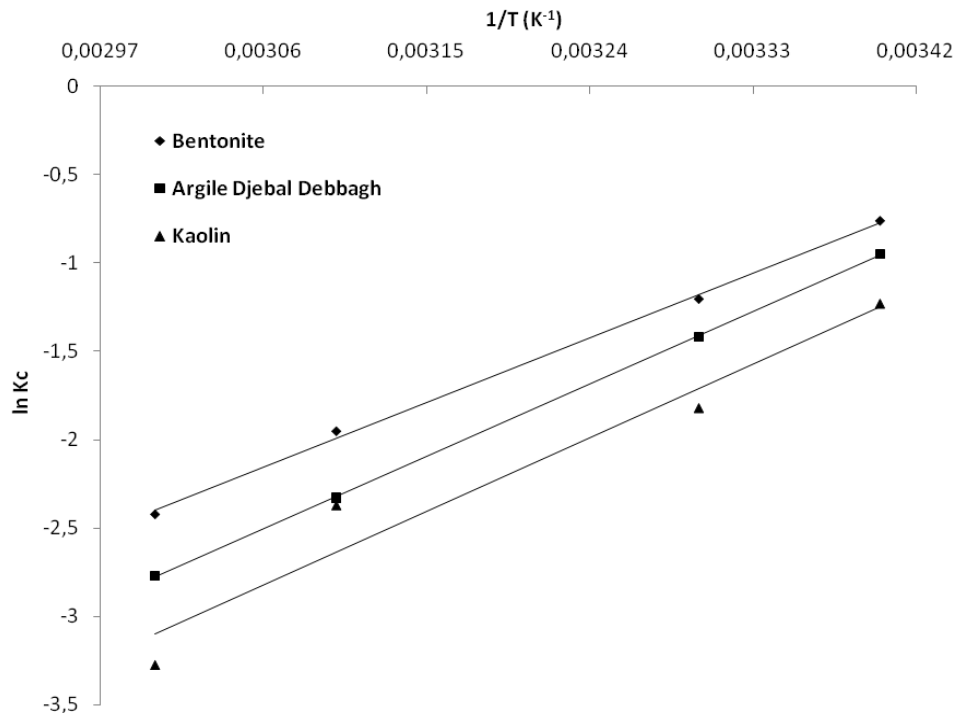


Figure III. 52. Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption d'insecticide acétamipride par les différentes argiles.

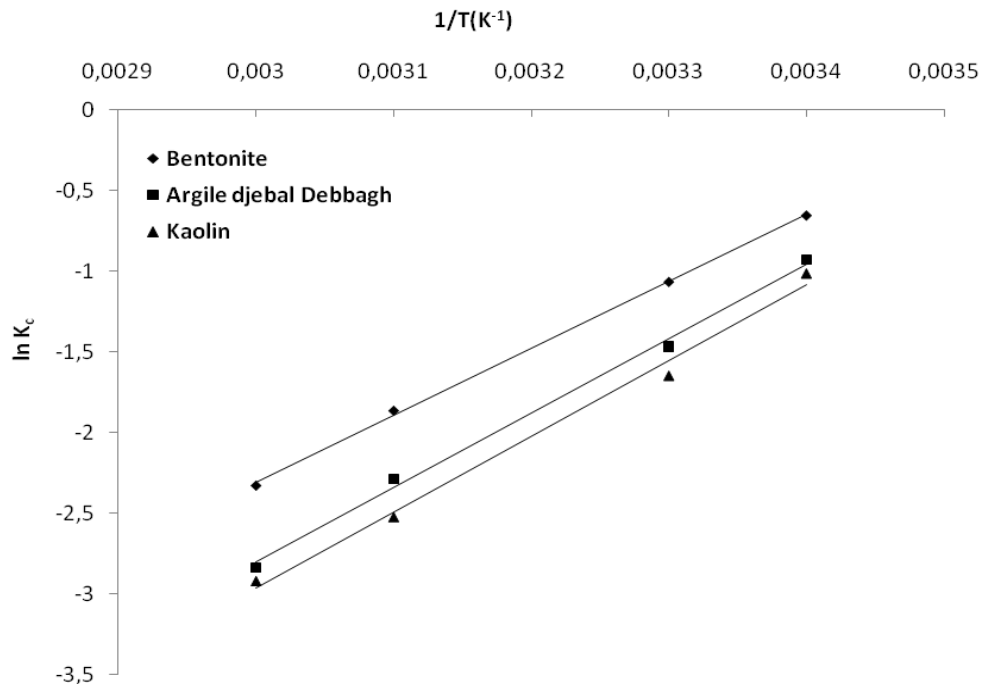


Figure III. 53. Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption d'herbicide linuron par les différentes argiles.

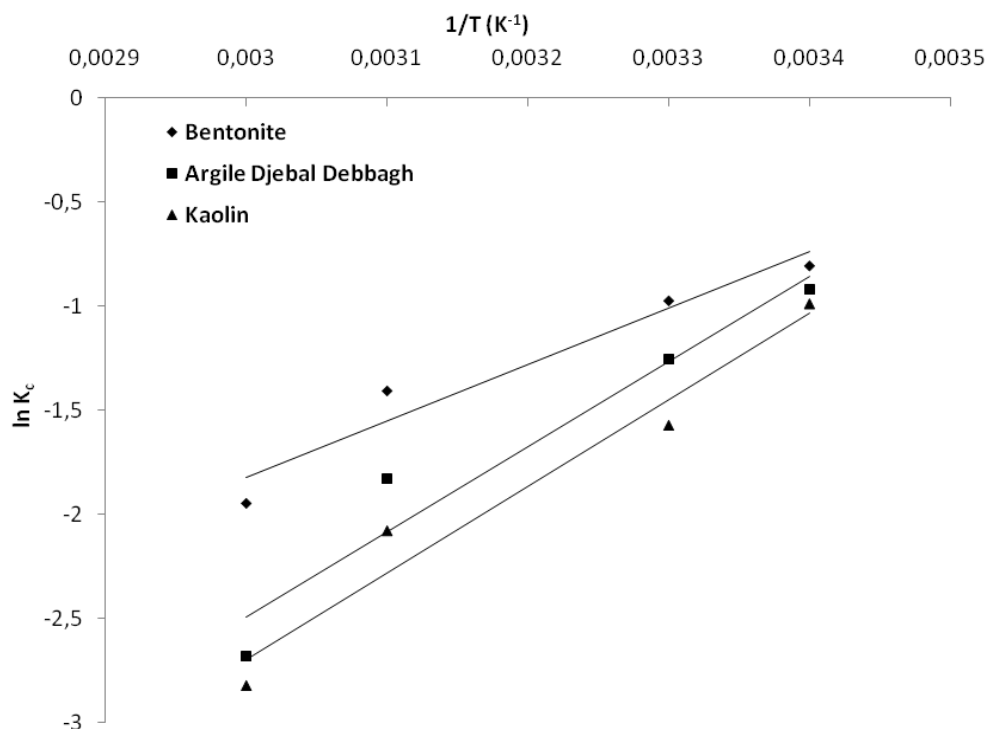


Figure III. 54. Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de fongicide hexaconazole par les différentes argiles.

Les valeurs négatives de ΔH° (tableau III. 30) confirment que l'adsorption des pesticides sur les argiles étudiées est un processus exothermique. Les valeurs de ΔH° trouvées (< de 40 KJoule/mole) montrent qu'il s'agit d'une physisorption.

Néanmoins, l'entropie est une mesure du désordre, de ce point de vue, l'augmentation d'entropie correspond en fait à une augmentation de l'état de dispersion de l'énergie. Les valeurs négatives de l'entropie (tableau III. 30) impliquent que le degré d'ordre augmente, ce résultat montre que les molécules des pesticides adsorbées sur la surface des argiles sont organisées par rapport à la situation dans la phase aqueuse.

La valeur négative de l'entropie, reflète qu'aucun changement crucial ne s'est produit dans la structure interne des argiles durant l'adsorption des pesticides [32,48].

Tableau III. 30. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des pesticides par les différentes argiles

Pesticides	Argiles	ΔH° (KJ/mole)	ΔS° (J/mole.K)	R^2
Insecticide acétamipride	Bentonite	-33,82	-121,38	0,998
	A.D.D	-37,82	-136,51	0,999
	Kaolin	-38,54	-141,33	0,949
Herbicide linuron	Bentonite	-34,43	-122,46	0,999
	A.D.D	-38,37	-138,42	0,996
	Kaolin	-39,00	-141,58	0,992
Fongicide hexaconazole	Bentonite	-22,54	-82,82	0,945
	A .D.D	-33,97	-122,63	0,941
	Kaolin	-34,62	-126,28	0,959

L'enthalpie libre se comporte en effet comme une fonction potentielle et intègre le comportement du milieu extérieur. De plus elle est la fonction d'état la plus appropriée pour étudier les équilibres chimiques réalisés à température et à pression constantes, ce qui est le lot de nombreuses réactions effectuées à l'air libre, à la pression atmosphérique.

Les variations d'enthalpie libre permettent de prévoir l'évolution spontanée des réactions. La majorité des réactions exothermiques sont également des réactions spontanées, et l'on associe communément la production de chaleur avec le déroulement spontané d'un processus. Toutefois, un grand nombre de transformations spontanées sont des processus endothermiques; par exemple, des processus simples comme la dissolution de certains sels dans l'eau: chlorure de sodium, chlorure de potassium s'accompagnent d'un refroidissement de la solution.

Toute réaction spontanée sera caractérisée par $\Delta G^\circ < 0$ (ou $\Delta H - T\Delta S < 0$); alors qu'une réaction exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) n'est pas obligatoirement une réaction spontanée. Une réaction à l'équilibre sera caractérisée par $\Delta G = 0$ (ou $\Delta H - T\Delta S = 0$). Les réactions pour

lesquelles $\Delta G > 0$ seront des réactions non spontanées, elle est endergonique dont la réalisation nécessitera un couplage énergétique avec une deuxième réaction pourvu que la somme des deux variations d'enthalpie libre soit négative.

Cependant, l'analyse des paramètres thermodynamiques de l'enthalpie libre ΔG données sur le tableau III. 31 montre que le processus d'adsorption des pesticides sur les trois adsorbants est un processus non spontané ($\Delta G > 0$).

Tableau III. 31. Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption des pesticides par les différentes argiles

Pesticides	Argiles	ΔG° (KJ/mole)			
		288k	293K	303K	323K
Insecticide acétamipride	Bentonite	1,137	1,74	2,95	5,38
	A.D.D	1,49	2,177	3,54	6,272
	Kaolin	2,16	2,86	4,28	7,109
Herbicide linuron	Bentonite	0,838	1,450	2,675	5,124
	A.D.D	1,494	2,187	3,571	6,339
	Kaolin	1,775	2,482	3,898	6,73
Fongicide hexaconazole	Bentonite	1,312	1,726	2,554	4,210
	A.D.D	1,347	1,960	3,186	5,639
	Kaolin	1,748	2,380	3,642	6,168

Dans le but d'étudier la capacité et l'affinité des supports étudiés envers les pesticides en solutions aqueuses, les résultats indiquent que les trois argiles ont une affinité vis-à-vis des trois pesticides selon l'ordre suivant : herbicide > fongicide > insecticide.

Cette étude a également montré l'influence de la nature du support en termes de structure, de ses propriétés physiques, l'influence de la nature chimique du composé étudié...). Par ailleurs, cette étude nous a permis de mettre en évidence le comportement des paramètres

qui gouvernent l'efficacité de l'adsorption, l'augmentation du pH et de la température ont une influence négative sur le processus de fixation des pesticides par les argiles testées.

Suite à ces essais analytiques, la quantité la plus importante de pesticide adsorbée par les argiles testées est obtenue avec le micropolluant herbicide sur la bentonite. Dans le but d'optimiser les paramètres expérimentaux, un plan d'expérience va être appliqué sur le couple herbicide-bentonite.

Références bibliographique

- [1] N. Jozja, P. Baillif, J. S. Touray, C. H. Pons, F. Muller, C. Burgevin, (2003) Impacts multi-échelle d'un échange (Mg, Ca) –Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Géoscience*, 335, 729-736.
- [2] N. Güngör and S. Karaoglan, (2001) Interaction of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems. *Materials Letters*, 48, 168-175.
- [3] C. A. Jouenne, (1990) *Traité de céramiques et des matériaux minéraux*, Edition Septima, p.p. 219 et 507, Paris.
- [4] A. Boulmouk, Y. Berredjem, K. Guerfi et A.E.K. Gheid, (2004) Etude de l'Adsorption du Bleu de Méthylène sur un Kaolin Modifié Appartenant à la Famille Hallysite', *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, Vol. 14, N°1, pp. 155 – 165.
- [5] T. Chouchane, S. Chouchane and A. Boukari (2013) Elimination du manganèse en solution par le kaolin, Etude cinétique et thermodynamique, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 16 N°2 313 – 335.
- [6] B. S. Krishna, D. S. R. Murty, B. S. Jai Prakash, (2001) Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied clay Science*, 20, 65-71.
- [7] Nedjima Bouzidi, (2012) Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson. Thèse du doctorat en cotutelle l'université de Bejaia, Algérie 'Ecole Supérieure des Mines de Saint de Saint-Etienne, France.
- [8] B. Benguella, (2009) Valorisation des argiles algériennes: Application à l'adsorption des colorants textiles en solutions. Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen.
- [9] M. Manceau, M. Schlegel, D. Chaateigner, B. Lanson, C. Bartoli and W. P. Gates, (1999) Synchrotron X- ray methods in clay science, *Clay Minerals*, 9, 69-76.
- [10] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautereau, (1982) *Minéralogies des argiles: structures et propriétés physico-chimiques*, Tome 1, 2^{ème} édition, Masson, Paris.
- [11] S. Caillère, S. Hénin et M. Rautereau, (1982) *Minéralogies des argiles: Classification et Nomenclature*. Tome 2. 2^{ème} édition Masson, Paris.
- [12] H. Ben Rhaiem, D. Tessier and C. H. Pons, (1986) Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation; I, Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals*, 21, 9-29.

- [13] M. Auboiron, (1998) Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique : Expérimentation et applications. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France.
- [14] S. Kacha, (2003) Traitement des eaux résiduaires colorées par la bentonite et le polyhydroxyde d'aluminium. Réaction et séparation liquide-solide. Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Sidi Bel-Abbès, Algérie.
- [15] N. Jozja, (2003) Etude de matériaux argileux albanais caractérisation « Multi-échelle » d'une bentonite magnésienne : Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France.
- [16] F. Ayari, E. Srasra and M. Trabelsi-Ayadi, (2007) Retention of organic molecule "quinalizarin" by bentonitic clay saturated with different cations. *Desalination*, 206, 499–506.
- [17] H. Gaboriau, (1991) Interstratifiés Smectite-Kaolinite de l'Eure. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie. Thèse Université d'Orléans. France, 273 p.
- [18] U. Herwig, E. Klumpp, H. D. Narres, M. J. Schwuger, (2001) Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science*, 18, 211–222.
- [19] M. L. Stul, W. J. Mortier, (1974) The heterogeneity on the charge density in montmorillonite. *Clay and Clay Miner*, 22, 391-396.
- [20] J. M. Cases, F. Villieras, L. Michot, (2000) Les phénomènes d'adsorption d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse, connaissance des propriétés structurales, textures et superficielles des solides. *Geochemistry*, 331, 763-773.
- [21] D. Merabet, H. Belkacemi, (2003) Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de tamzert (Algérie), *Ann. Chim. Sci. Mat.* 28, 61-83.
- [22] Camille Truche, (2010) Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, Thèse de doctorat, université Toulouse (UT3 Paul Sabatier).
- [23] S. Lagergren, (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Vetenskapsakad. Handbook*, 24, 1-39.
- [24] Y. S. Ho, G. McKay, (1999) The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Res.* 33, 578-584.
- [25] Y. S. Ho, G. McKay, (1999) Batch lead (II) removal from aqueous solution by peat: Equilibrium and kinetics, *Trans. IChem E, part B*, 77 165.
- [26] Y. S. Ho, J. C. Y. Ng, G. McKay, (2001) Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second order kinetics, *Sep. Sci. Technol.* 36 241–261.

- [27] S. Cousin, (1980) Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation – décantation. Thèse de Doctorat 3ème Cycle, Université Paris V, France.
- [28] B. Serpaud, R. Al-shukry, M. Casteigneau, (1994) Adsorption des métaux lourds par les sédiments superficiels d'un cours d'eau. Rev. Sci. Eau, 7, 4, 343 – 365.
- [29] A. Joubert, M. Jauzein., L. Lucas, C. Joulian et F. Garrido, (2006) Etude des processus biogéochimiques prépondérants responsables de la mobilité du Pb, Cd, Zn, As et Hg du sol vers l'hydrosphère. Rapport de fin de première année de thèse. BRGM/RP-54483-FR, 151 p.
- [30] M. M. Abou-Mesalam, (2003) Sorption kinetics of copper, zinc, cadmium and nickel ions on synthesized silico-antimonate ion exchanger. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 225, 85–94.
- [31] A. Agrawal and K. K. Sahu, (2006) Kinetic and Isotherm Studies of Cadmium Adsorption on Manganese Nodule Residue. Journal of Hazardous Materials. Vol. 137, N°2, pp. 915- 924.
- [32] M. Alkan, Ö. Demirbaş, M. Doğan, (2007) Adsorption Kinetics and Thermodynamics of an Anionic Dye Onto Sepiolite. Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 101, N°3, pp.388 – 396.
- [33] K. P. Yadava, B. S. Tyagi, V. N. Singh, (1991) Effect of temperature on the removal of lead (II) by adsorption on China clay and wollastonite. J. Chem. Tech. Biotechnol. 5, 47.
- [34] J. Echeverria, J. Indurain, E. Churio, J. arrido, (2003) Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength and initial concentration on the retention of Ni on illite. Colloids and Surfaces A: Physico chemical and Engineering Aspects 218,175–187.
- [35] D. B. Singh, D. C. Rupainwar, G. Prasad, K. C. Jayaprakas, (1998) Studies on the Cd(II) removal from water by adsorption. Journal of Hazardous Materials 60, 29–40.
- [36] Naima Gherbi, (2008) Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de Doctorat en génie des procédés, Université de Constantine.
- [37] Mehmet Emin Argun, Sukru Dursun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas, (2007) Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. Journal of Hazardous Materials, 141, 77–85.
- [38] Laurent Marcos, (2001) Etude expérimentale et modélisation du transfert du Zinc et du Plomb dans des milieux sableux modelés. Thèse de doctorat, école polytechnique de l'université de Nantes.

- [39] Index des produits phytosanitaires, (2007).
- [40] A. Thomas, P. Unger, (1996) Pesticide Synthesis Handbook.
- [41] H. El Bakouri, (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), Université Abdelmalek Essaadi. Thèse de doctorat en science et technique.
- [42] J. P. Gao, J. Maguhn, J. spitzauer, A. Kettrap, (1998) Sorption of pesticides in the sediment of the tenfelsweiber pond (southern Germany) Equilibrium assessments, effets of organic carbon content and pH. Water. Res, 32, 1662-1672.
- [43] W. R. ROY, I. G. Krapac, (1994) Adsorption and desorption of atrazine and deetbylatrazine by low organic carbon géologic materials. J. Environ. Qual. 23. 549-556.
- [44] A. Gürses, C. Dogar, M. Yalcin, M. Acikyildiz, R. Bayrak and S. Karaca, (2006) The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. Journal of Hazardous Materials B13, 217–228.
- [45] M. Bagane et S. Guiza, (2000) Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. Ann. Chim. Sci. Mat., 25, 615-626.
- [46] A. Bouzoubaa, (2002) Etude de la persistance chimique, la mobilité et l'adsorption du méthyle isothiocyanate dans le sol. Thèse de doctorat, université Mohammed V, Rabat.
- [47] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, O. Zahraa, (1996) Cinétique et catalyse. 1^{ère} édition, Tec et Doc, Paris.
- [48] K. Ada, A. E. Sema Tan, E. Yalcin, (2009) Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO Fine Powder: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Modeling Studies. Journal of Hazardous Materials, Vol. 165, N°1-3, pp. 637 – 644.

CHAPITRE IV

«La vérité de demain se nourrit de l'erreur d'hier » - Antoine de Saint-Exupéry

IV

Modélisation et optimisation par plans d'expériences

I. Introduction

Un plan d'expériences (Design of Experiment) est une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais en utilisant un modèle postulé.

Les plans d'expériences sont apparus en 1925 avec les travaux de Fisher [1], les premières applications ont été pour l'agriculture dont l'importance était de réduire le nombre d'expériences (simulation) pour connaître l'influence de différents paramètres.

Le Docteur G. Taguchi, dans les années 70, a su rendre les plans d'expériences plus lisibles et exploitables pour l'industrie où l'on peut les retrouver aujourd'hui à tous les niveaux. Les plans d'expériences sont applicables à de nombreuses disciplines et à toute les industries à partir du moment où l'on cherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt y et des variables x_i (eq 1) [3] :

$$y = f(x_i) \quad (\text{IV.1})$$

La méthode des plans d'expériences cherche à déterminer une relation entre 2 types de grandeurs :

- La réponse: qui correspond à la grandeur physique étudiée ;
- Les facteurs: qui correspondent aux grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur et sensées influencer sur les variations de la réponse.

La construction d'un plan d'expériences consiste à extraire du domaine expérimental, un nombre suffisant N de combinaisons particulières afin d'estimer, avec une incertitude à la fois

minimale mais aussi homogène, les p inconnues du modèle (additif ou polynomial) tout en respectant au mieux les contraintes techniques et économiques de l'étude. La méthode des plans d'expériences peut être utilisée dans deux types d'investigations :

- Les études de criblage ou screening,
- Les études de surface de réponse (MSR).

La technique du screening permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. On procède ainsi implicitement à une simplification du problème. On recherche pourquoi la réponse varie (en fonction de quels facteurs). En plus des facteurs influents il est également possible d'identifier les interactions de facteurs qui auront une influence significative sur la réponse.

Dans une application de la méthodologie de surface de réponse (MSR), les variations de la réponse sont calculées en fonction des facteurs et interactions précédemment jugés influents. Cette étude est davantage quantitative, le but étant de déterminer comment la réponse varie.

II. Méthodologie des plans d'expériences

Pour l'élaboration d'un plan d'expériences, on passe généralement par les trois étapes suivantes [4] :

➤ *La recherche des facteurs influents*

Cette étape consiste à répondre à un ensemble de questions concernant l'influence des facteurs considérés sur le phénomène étudié : Parmi tous les facteurs susceptibles d'influer sur la réponse, lesquels ont une influence significative ? Que vaut cette influence ? Y'a t il des interactions entre ces facteurs ?

Une fois les facteurs influents sont bien déterminés et leurs influences est quantifiées, on passe au second stade :

➤ *La modélisation*

Dans cette phase, on cherche quelle est la forme de l'influence définie dans la première étape : linéaire, courbe... et quelle est l'équation mathématique régissant, avec une précision donnée, la variation du phénomène en fonction des facteurs influents.

La modélisation d'une réponse se fait en choisissant des points expérimentaux dont le nombre est au moins égal à la somme des effets, des interactions et des effets quadratiques. Ainsi on définit une matrice de n lignes et k colonnes, où n est le nombre d'expériences et k est le nombre des effets.

➤ *L'optimisation*

Après la détermination de la forme graphique et analytique de notre réponse, il est primordial d'aller chercher les conditions expérimentales donnant le meilleur résultat. Cette étape nécessite préalablement une connaissance assez profonde du phénomène étudié.

III. Différents types de plans d'expériences

Trois grandes familles de plans d'expériences sont présentes [4]:

III. 1. Plans factoriels complets à deux niveaux

Ces plans permettent l'étude de k facteurs à raison de deux niveaux (-1, +1) par facteur. Ils renferment toutes les combinaisons possibles des k facteurs à leurs deux niveaux. Pour étudier k facteurs, sur la base des plans factoriels à deux niveaux, il faut réaliser 2^k essais, d'où le nom de plans 2^k donné à cette famille de plans.

La matrice des essais comporte k colonnes et 2^k lignes. Elle se construit de la façon suivante :

- Colonne du 1^{er} facteur : alternance de -1 et +1.
- Colonne du 2^{ème} facteur : alternance de -1 et +1 de 2 en 2
- Colonne du 3^{ème} facteur : alternance de -1 et +1 de 4 en 4

Le domaine expérimental est présenté dans l'espace des facteurs à k dimensions. Les points expérimentaux sont situés aux sommets du polyèdre.

III. 2. Plans fractionnaires à deux niveaux

Les plans fractionnaires à deux niveaux sont des plans optimaux, permettant de réduire la charge expérimentale, proposée par un plan factoriel complet, en focalisant sur les effets les plus intéressants.

Un plan factoriel complet comporte 2^k essais et permet d'estimer, non seulement les effets des facteurs, mais aussi toutes leurs interactions possibles. De ce fait, on est toujours amené à

faire plus d'essais pour collecter moins d'informations car les interactions d'ordre supérieur ou égal à 2 sont négligeables et ne peuvent rien nous apporter.

La solution proposée par les plans fractionnaires consiste à utiliser pour l'étude de k facteurs les matrices des effets des plans complets 2^{k-p} . L'avantage de ces plans est évident : la charge expérimentale est divisée par 2^p par rapport aux premiers plans, p est le nombre de facteurs aliasés « confondus » délibérément, c'est-à-dire qui ont des niveaux de même alternance dans la matrice des expériences.

III. 3. Plans de mélange

La démarche générale des plans de mélange consiste à traduire la variation d'une réponse en fonction des constituants du mélange par la relation $Y = f(X_i)$ avec $X_i = 1$ et i varie entre 1 et k (le nombre total de facteurs).

IV. Définitions

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiés [5].

IV. 1. Notion d'espace expérimental

L'expérimentateur s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai, elle s'appelle la *réponse*, la valeur de cette grandeur dépend de plusieurs paramètres que l'on désigne facteurs. La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée **niveau**.

L'étude de l'influence des facteurs est limitée par deux bornes : la borne inférieure (niveau bas, noté -1) et la borne supérieure (niveau haut, noté +1).

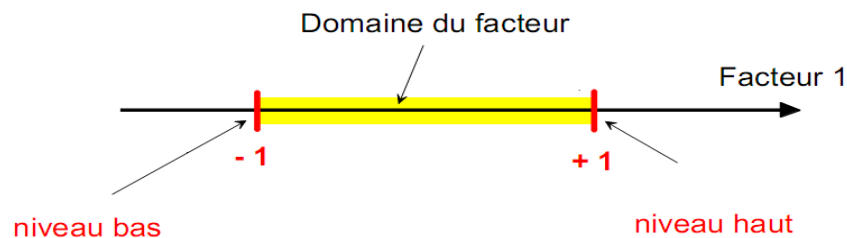


Figure IV.1. Le domaine de variation du facteur compris entre le niveau bas et le niveau haut.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut s'appelle le domaine de variation ou du facteur, on obtient un espace appelé l'espace expérimental (Figure IV.2).

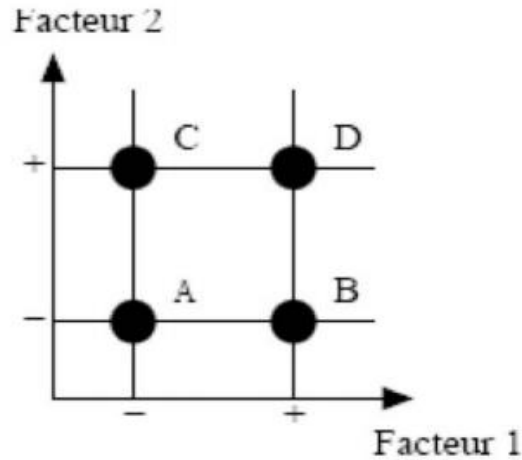


Figure IV.2. Espace expérimental défini entre deux facteurs

La valeur x_1 du facteur 1 et la valeur x_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental. Un plan d'expérience est représenté par un ensemble des points expérimentaux (Figure IV.3).

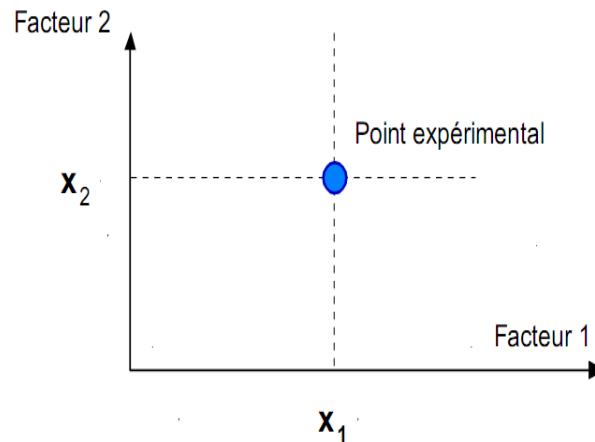


Figure IV.3. Les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux.

Le domaine d'étude est une zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure IV.4).

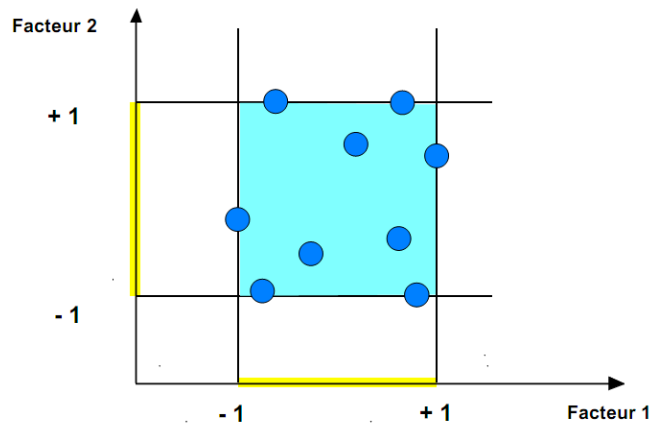


Figure IV.4. Les points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude

IV. 2. Notion des surfaces de réponse

Un des grands avantages de la méthode des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme du graphique « la méthodologie des surfaces de réponse (MSR) ». On notera l'utilisation courante du sigle d'origine anglo-saxonne RSM, mis pour Response Surface Methodology. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative. Les graphiques permettent également de manière plus communicative lors d'une réunion de tirer plus rapidement des conclusions.

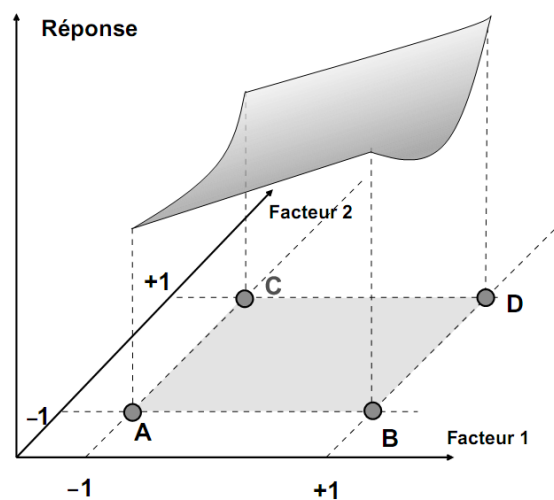


Figure IV.5. Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse.

V. Matrice d'expériences

La matrice d'expériences est le tableau qui indique le nombre d'expériences à réaliser avec la façon de faire varier les facteurs et l'ordre dans le quel il faut réaliser les expériences [3, 6-7]. Ce tableau est composé de +1 et -1, autrement dit, il ne prend en considération que les valeurs maximales et minimales d'une série de réponses, donc, en présence de deux facteurs, et chaque facteur prend deux niveaux, soit par exemple la matrice suivante :

.Tableau IV.1. Représentation d'une matrice d'expérience

Nombre d'expériences	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂	Y
1	-1	-1	+1	Y ₁
2	+1	-1	-1	Y ₂
3	-1	+1	-1	Y ₃
4	+1	+1	+1	Y ₄

Dans cet exemple, on réalisera 4 expériences, la colonne de gauche de la matrice d'expériences indique le numéro de l'expérience. La deuxième, troisième et quatrième colonnes montrent les niveaux des facteurs X₁, X₂ et X₁X₂. La dernière colonne de la matrice d'expériences, représente les réponses Y.

V. 1. Codage de matrice d'expérience

En présence de grandeurs exprimées dans des unités différentes ou bien présentant des étendues différentes, les résultats d'une analyse de données sont parfois influencés par l'ordre de grandeur des variables. La formule utilisée pour le codage est la suivante (Eq 2) [8] :

$$x_i = \frac{u_i - \left(\frac{u_{i \min} + u_{i \max}}{2}\right)}{\left(\frac{u_{i \max} - u_{i \min}}{2}\right)} \quad (\text{IV.2})$$

Tel que :

X_i : Représente la valeur codée adimensionnelle

U_i : Représente la valeur sur laquelle on effectue le codage ;

$U_{\min i}$: Représente la borne inférieure des niveaux

$U_{\max i}$: Représente la borne supérieure des niveaux

V. 2. Notion sur l'effet d'un facteur

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse. Cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. A la fin du plan d'expériences, on a un système de n équations (s'il y a n essais) à p inconnues (s'il y a p coefficients dans le modèle choisi a priori). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle (Eq 3) [5] :

$$y = X a + e \quad (IV.3)$$

y : est le vecteur des réponses.

X : est la matrice de calcul, ou matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan et du modèle postulé.

A : est le vecteur des coefficients.

e : est le vecteur des écarts.

Ce système possède un nombre d'équations inférieur au nombre d'inconnues. Il y a n équations et $p + n$ inconnues. Pour le résoudre, on utilise une méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés. A titre d'exemple, nous traitons un plan à deux facteurs, le modèle mathématique postulé est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 \quad (IV. 4)$$

Avec:

Y : est la réponse

X_i : Représente le niveau attribué au facteur i

a_0 : Est la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude.

a_1 : Est l'effet (ou l'effet principal) du facteur 1

a_2 : Est l'effet (ou l'effet principal) du facteur 2

a_{12} : Est l'interaction entre les facteurs 1 et 2.

Les quatre points d'expériences apportent quatre équations :

$$y_1 = a_0 + a_1 x_{1,-1} + a_2 x_{2,-1} + a_{12} x_{1,-1} x_{2,-1} \quad (\text{IV.5})$$

$$y_2 = a_0 + a_1 x_{1,+1} + a_2 x_{2,-1} + a_{12} x_{1,+1} x_{2,-1} \quad (\text{IV.6})$$

$$y_3 = a_0 + a_1 x_{1,-1} + a_2 x_{2,+1} + a_{12} x_{1,-1} x_{2,+1} \quad (\text{IV.7})$$

$$y_4 = a_0 + a_1 x_{1,+1} + a_2 x_{2,+1} + a_{12} x_{1,+1} x_{2,+1} \quad (\text{IV.8})$$

La résolution de ce type donne :

$$a_0 = \frac{1}{4}(+y_1 + y_2 + y_3 + y_4) \quad (\text{IV.9})$$

$$a_1 = \frac{1}{4}(-y_1 + y_2 - y_3 + y_4) \quad (\text{IV.10})$$

$$a_2 = \frac{1}{4}(-y_1 - y_2 + y_3 + y_4) \quad (\text{IV.11})$$

$$a_{12} = \frac{1}{4}(+y_1 - y_2 - y_3 + y_4) \quad (\text{IV.12})$$

V. 2. 1. Signification des coefficients

V. 2. 1. 1. Signification de a_0

Si nous donnons à x_1 et à x_2 la valeur zéro, nous définissons le centre du domaine d'étude. La relation (4) devient alors [5] :

$$y_0 = a_0 \quad (\text{IV.13})$$

Le coefficient a_0 est la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude, la formule (4) montre également que a_0 peut être considéré comme la moyenne des quatre réponses.

V. 2. 1. 2. Signification de a_1

Donnons la valeur zéro à x_2 . La relation (4) devient [5] :

$$y = +a_0 + a_1 x_1 \quad (\text{IV.14})$$

Puis donnons maintenant successivement à x_1 les valeurs -1 et +1, on obtient les deux réponses y_- et y_+ :

$$y_- = +a_0 - a_1 \quad (\text{IV. 15})$$

$$y_+ = +a_0 + a_1 \quad (\text{IV.16})$$

D'où :

$$a_1 = \frac{1}{2} (+y_+ - y_-) \quad (\text{IV. 17})$$

y_- : Est la valeur de la réponse pour le point de coordonnées $x_1 = -1$ et $x_2 = 0$. Aucune expérience n'a été réalisée en ce point mais, si l'on utilise les relations précédentes, on vérifie qu' y_- : Est la moyenne des réponses au niveau bas du facteur 1, en effet :

$$y_- = +a_0 - a_1 \quad (\text{IV.18})$$

C'est ce qui donne :

$$y_- = \frac{1}{2} (+y_1 + y_3) \quad (\text{IV.19})$$

On montrerait de même que y_+ est la moyenne des réponses au niveau haut du facteur 1 :

$$y_+ = \frac{1}{2} (+y_2 + y_4) \quad (\text{IV.20})$$

Le coefficient a_1 est donc la demi-différence entre ces deux moyennes. On peut dire aussi que a_1 représente la moitié de la variation de la réponse quand on passe du niveau bas au niveau haut du facteur 1. Ce résultat est important car il donne la signification du coefficient a_1 . C'est la variation de la réponse due au facteur 1 seul, quand on passe du centre du domaine d'étude au niveau haut de ce facteur ; a_1 s'appelle l'effet du facteur 1. On démontrerait de même que le coefficient a_2 est l'effet du facteur 2.

V. 2. 2. Notion d'interaction

L'interaction traduit une variation de l'effet d'un facteur en fonction du niveau d'un autre facteur. On dit qu'il y a une interaction entre deux facteurs si l'effet moyen de l'un n'est pas le même suivant que l'on se place au niveau bas ou au niveau haut de l'autre L'interaction entre deux facteurs x_1 et x_2 sera, considérée comme un nouveau facteur que l'on notera x_1x_2 . Une

interaction entre deux facteurs sera qualifiée d'interaction d'ordre 2, Une interaction entre trois facteurs sera qualifiée d'interaction d'ordre 3 [3],

V. 2. 2. 1. Calcul de l'effet d'un facteur

Reprenons la formule (IV.10) qui donne l'effet du facteur 1 :

$$a_1 = \frac{1}{4}(-y_1 + y_2 - y_3 + y_4)$$

On constate que :

- Toutes les réponses participent au calcul de l'effet ;
- Chaque réponse est précédée d'un signe et que la suite de ces signes est la même que celle de la colonne du facteur 1 dans la matrice d'expériences, soit -,+, -,+ ;
- Il y a un coefficient ($\frac{1}{4}$), dont le dénominateur est égale au nombre d'expériences effectuées.
- On remarque qu'il en est de même pour le facteur 2, la suite des signes étant cette fois -, -,+,+, c'est-à-dire celle de la colonne de facteur 2 dans la matrice d'expériences.

Le calcul pratique d'un effet est le suivant : on multiplie chaque réponse par le signe correspondant de la colonne du facteur, on additionne les produits et l'on divise la somme par le nombre d'expériences. Il est simple de présenter l'effet d'un facteur comme l'indique la figure IV.6 où l'on fait appel au plan de coupe yox_1 passant par $x_2 = 0$ pour le facteur 1.

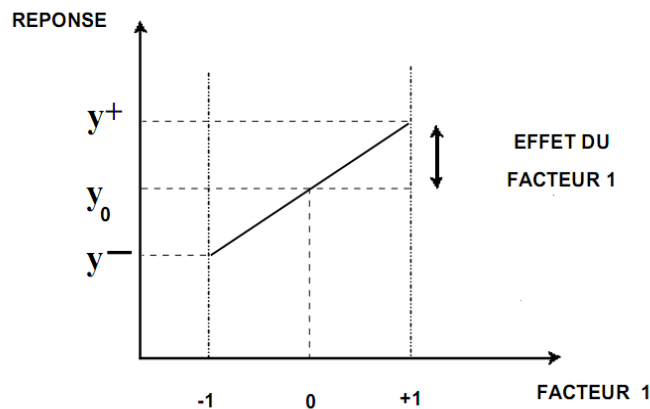


Figure IV. 6. La variation de la réponse entre le centre du domaine d'étude et le niveau haut du facteur 1 dans le plan moyen du facteur 2

V. 2. 2. 2. Interaction entre deux facteurs

On peut définir l'effet d'un facteur pour un autre niveau de l'autre facteur, en particulier, on peut introduire l'effet d'un facteur soit au niveau -1, soit au niveau +1 de l'autre facteur.

L'effet du facteur 1 au niveau -1 du facteur 2 est la demi-différence entre y_2 et y_1 . L'effet du facteur 1 au niveau +1 du facteur 2 est la demi-différence entre y_4 et y_3 . Si ces deux effets sont égaux, on dit qu'il n'y a pas d'interaction entre les facteurs. Si ces deux effets sont différents, on dit qu'il y a interaction entre les deux facteurs. Il y a donc interactions lorsque l'effet d'un facteur dépend du niveau de l'autre facteur.

Par définition, la valeur de l'interaction notée E_{12} est la demi-différence entre l'effet du facteur 1, e_+ , au niveau haut du facteur 2 et l'effet du facteur 1, e_- , au niveau bas du facteur 2. On a [9] :

$$E_{12} = \frac{1}{2}(e_+ - e_-) \quad (\text{IV.21})$$

En développant :

$$E_{12} = \frac{1}{4}(+y_1 - y_2 - y_3 + y_4) \quad (\text{IV.22})$$

Si l'on compare la valeur de E_{12} à celle de a_{12} , « relation (14) », on constate qu'elle lui est égale. Si l'on faisait le même calcul pour le facteur 2, en prenant les niveaux haut et bas du facteur 1, on trouverait que l'interaction est la même et qu'elle est égale, elle aussi à a_{12}

VI. Notion de modélisation mathématique

La méthode des plans d'expériences repose essentiellement sur la création et l'exploitation de modèles de la fonction objective (réponse). Il est donc naturel d'analyser dans les détails cette composante primordiale [3].

VI. 1. Modèle polynomial (modèle postulé)

On choisit à priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots + \sum a_{ij \dots z} x_i x_j \dots x_z \quad (\text{IV.23})$$

Où :

y : Est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

X_i : Représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai.

Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} : Sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

Le coefficient a_0 représente toujours la moyenne des réponses mesurées y des N expériences du plan.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle à priori".

VI. 2. Le modèle de l'expérimentateur

Deux compléments doivent être apportés au modèle précédemment décrit. Le premier complément est le "*manque d'ajustement*". Cette expression traduit le fait que le modèle a priori est fort probablement différent du modèle réel qui régit le phénomène étudié. Il y a un écart entre ces deux modèles. Cet écart est le manque d'ajustement (lack of fit en anglais). Le second complément est la prise en compte de la nature aléatoire de la réponse.

En effet, si l'on mesure plusieurs fois une réponse en un même point expérimental, on n'obtient pas exactement le même résultat. Les résultats sont dispersés. Les dispersions ainsi constatées sont appelées erreurs expérimentales. Ces deux écarts, manque d'ajustement et erreur expérimentale, sont souvent réunis dans un seul écart, notée e . Le modèle utilisé par l'expérimentateur s'écrit alors :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots + \sum a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z + e \quad (\text{IV.24})$$

VII. Analyse unidimensionnelle des données

Analyse unidimensionnelle des données est l'ensemble des statistiques décrivant les caractéristiques d'une seule variable, l'analyse unidimensionnelle qui nous est apparue la plus pertinente est la boîte à moustache.

VII. 1. La boîte à moustache

La boîte à moustaches une traduction de Box & Whiskers Plot, est une invention de TUKEY (1977) pour représenter schématiquement une distribution. Cette représentation graphique peut être un moyen pour approcher les concepts abstraits de la statistique [9-10].

La boîte à moustaches utilise cinq valeurs qui résument des données : le minimum, les 3 quartiles Q_1 , Q_2 (médiane), Q_3 , et le maximum. Les quartiles Q_1 , Q_2 , Q_3 sont les éléments essentiels de ce graphique (Figure IV.7).

Les paramètres nécessaires à la construction d'une boîte à moustache sont :

VII. 1. 1. Les valeurs des quartiles

- Q_1 (25%) qui représente le trait inférieur de la boîte, au moins 25% des observations sont inférieures ou égale à Q_1 et au moins 75% supérieures ou égale à Q_1 .
- Q_3 (75%) qui représente le trait supérieur de la boîte, au moins 75% des observations sont inférieures ou égale à Q_3 et au moins 25% supérieures ou égale à Q_3 .
- La valeur de la médiane Q_2 (50%) : représentée par un trait horizontal à l'intérieur de la boîte, au moins 50% des observations sont inférieures ou égale à Q_2 et au moins 50% supérieures ou égale à Q_2 .
- Les frontières basses et hautes, et qui sont déterminées à partir de ces deux équations :

Pour la frontière basse : $Q_1 - 1,5 (Q_3 - Q_1)$

Pour la frontière haute : $Q_3 + 1,5 (Q_3 - Q_1)$

Ce type de boîte permet de :

- Comparer les distributions des différentes variables,
- Détecter les expériences aberrantes ou les erreurs,
- Illustrer l'étendue (plus la boîte est longue, plus meilleur la variabilité)

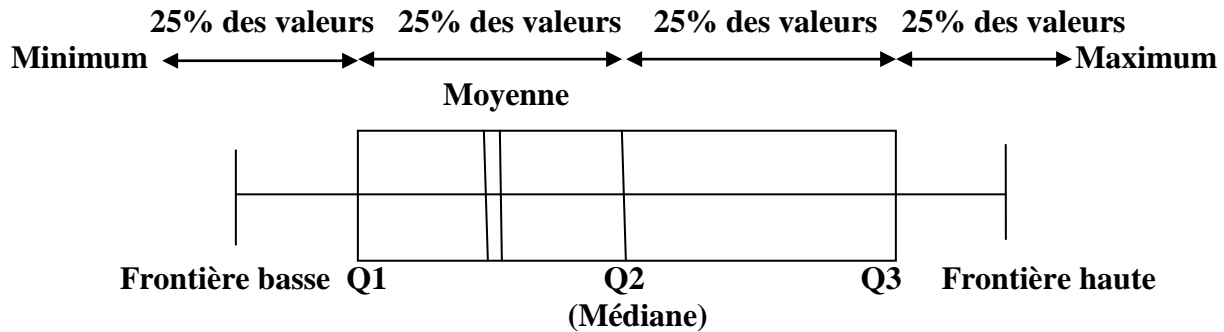


Figure IV.7. Principe de la boîte à moustache

VII. 2. Paramètre de dispersion

VII. 2. 1. Caractéristique de dispersion

Les paramètres de dispersion sont des paramètres qui mesurent la dispersion ou la répartition, il arrive que l'on traduise la dispersion des données à partir de *l'étendue* [11-12]:

$$L' \text{étendue} (E) = \text{Max} (x_i) - \text{Min} (x_i) \quad (\text{IV. 25})$$

VII. 2. 2. Caractéristique de tendance centrale

On définit la *moyenne arithmétique* des valeurs observées ou mesurées à partir de la formule (26) [11-12] :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{IV. 26})$$

VII. 2. 3. Variance et écart type

La variance est un indicateur de dispersion reflétant l'importance des fluctuations des valeurs prise par une variable X_i de la série autour de la moyenne arithmétique [11-12]. Elle s'écrit :

$$\text{Var}(x) = \frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{IV.27})$$

L'intérêt de l'analyse de variance est de pouvoir tester de manière absolue l'influence des facteurs sur les variations d'une réponse donnée.

Ecart type : Le calcul de l'étendue ne prend en compte que deux valeurs observées, il s'agit des valeurs extrêmes, on préférera caractériser la dispersion à partir de l'écart type expérimental $\sigma(X)$ [11-12]:

$$\sigma(x) = \sqrt{\text{Var}(x)} \quad (\text{IV.28})$$

VII. 2. 4. Intervalle et écarts interquartiles

L'écart interquartile (InterQuartile Range) est utilisé comme indicateur de dispersion ; correspond à 50% des résultats situés dans la partie centrale de la distribution. On appelle écart interquartile le nombre $(Q_3 - Q_1)$ [11-12].

VIII. Analyse bidimensionnelle

VIII. 1. La régression

La régression est la mise en équation de la relation entre deux variables X et Y. on cherche à déterminer. S'il existe une relation linéaire vérifiée même approximativement par les deux variables, c'est-à-dire s'il existe deux réels a et b tel que [11] :

$$Y_{ij} = aX_{ij} + b + e_{ij} \quad (\text{IV.29})$$

Avec $i = 1, \dots, n$

e_{ij} : Un terme résiduel, c'est l'écart entre la droite et la valeur observée Y_{ij}

Algébriquement on détermine a et b selon le critère des moindres carrés,

VIII. 2. Coefficient de corrélation

Le coefficient de corrélation traduit la liaison entre deux variables X et Y, il est possible de faire une première analyse des corrélations grâce à deux méthodes, de façon analytique avec la valeur numérique du coefficient de détermination (que l'on appelle force de liaison), ou de façon graphique avec l'observation de l'allure du nuage de points en fonction des valeurs du coefficients de corrélation. (matrice XY) [13].

VIII. 3. Covariance

L'objectif de la covariance est de quantifier la liaison entre deux variables X et Y, de manière à mettre en évidence le sens de la liaison et son intensité.

La covariance est égale à l'espérance du produit des variables centrées.

$$\text{COV}(X, Y) = E\{[X - E(X)][Y - E(Y)]\} \quad (\text{IV.30})$$

On peut aussi l'écrire comme l'espérance du produit des variables, moins le produit des espérances.

$$\text{COV}(X, Y) = E[XY] - E[X]E[Y] \quad (\text{IV.31})$$

Signification : La covariance mesure la tendance des deux variables à être simultanément au dessus ou en dessous de leurs espérances respectives. Elle modélise une liaison monotone. La covariance d'une variable avec elle-même est la variance, la relation est toujours positive.

▪ La force de liaison

La valeur absolue du coefficient de corrélation permet de mesurer le risque d'erreur, en affirmant qu'il existe une liaison statistiquement significative entre les deux variables concernées, mais, il ne permet pas d'évaluer directement la force de cette liaison. Pour connaître l'importance de variable x sur y, il faut calculer le coefficient de détermination R^2 , cet indice exprime directement la part en pourcentage de la variance de y expliquée par celle de x

IX. Optimalité

IX. 1. Critères d'optimalité

La précision des coefficients, et donc la précision des valeurs de la modélisation, dépendent uniquement [14] :

- De la valeur de la variance de régression
- Du placement des points d'expériences (matrice d'expériences X) ;
- Du type de modèle utilisé (matrice d'expériences X).
- Des valeurs mesurées de la réponse n'intervenant pas (le terme

Pour un type de modèle donné, on recherchera donc le placement « *optimal* » des points d'expériences pour lequel l'erreur sur les réponses prédites est la plus faible possible. On gardera à l'esprit que, dans tous les cas, un critère d'optimalité ne s'applique que pour une situation bien définie, c'est-à-dire pour laquelle on a fixé :

- Le nombre d'expériences du plan ;

- Le modèle d'interpolation choisi.

X. Etude paramétrique de l'adsorption d'un herbicide par la bentonite

La préparation de l'expérimentation consiste d'abord à rechercher tous les facteurs pouvant influencer sur le processus étudié, puis les domaines d'étude de chacun des facteurs.

Les résultats issus des expériences précédentes ont montré que l'adsorption des pesticides par les argiles utilisées est influencée par les paramètres étudiés : Le pH, la température et la vitesse d'agitation.

Le choix de ces paramètres est basé sur les résultats réalisés sur l'adsorption d'un herbicide par la bentonite dans les conditions classiques. Dans le but d'optimiser ces paramètres et d'étudier leur influence et leurs interactions sur le taux d'adsorption, nous avons utilisé un plan d'expérience de type factoriel 3^3 où 3 représente le nombre de niveaux de variation de chaque facteur et $n=3$ en exposant signifie le nombre de ces facteurs.

X. 1. Domaine expérimental

Un choix adéquat des domaines de variation des paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle précis qui décrit parfaitement le processus étudié. Avant d'organiser les essais d'adsorption qui nous permettront de répondre aux questions qui restent pendantes, il est impératif de définir le domaine d'étude de chacun des facteurs. Compte tenu des résultats des expériences préliminaires précédentes, nous avons été conduits à choisir la région d'étude expérimentale qui s'étend sur un intervalle de pH allant de 2 à 3, un domaine de température de 20 à 30 °C et une vitesse d'agitation de 200 à 400Tr/min (tableau IV.2). D'après notre étude, le domaine expérimental choisi est le suivant :

$$2 \leq \text{pH} \leq 3, \quad 20 \leq T \leq 30, \quad 200 \leq \text{Vitesse d'agitation} \leq 400$$

L'analyse présentée dans cette partie a été menée à l'aide du logiciel Modde 6.0. La matrice d'expérience retenue pour cette étude est une matrice factorielle de trois facteurs, le pH (X_1), la température (X_2) et la vitesse d'agitation (X_3) à trois niveaux de variation pour chaque facteur ; soit une série de 27 expériences (tableau IV.3).

Tableau IV.2. Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle

Facteurs	Symboles des variables codés	Niveau bas (-1)	Niveau moyen (0)	Niveau élevé (+1)
pH	X1	2	2,5	3
Température (°C)	X2	20	25	30
Vitesse d'agitation (tr/min)	X3	200	300	400

La matrice d'expériences est construite comme suit : chaque facteur du plan dans une colonne (d'où k colonnes), et chaque expérience sur une ligne (d'où n lignes).

Les expériences sont réalisées dans des conditions expérimentales décrites dans les parties précédentes, les pH sont fixés initialement avant le contact de la phase aqueuse d'une concentration de 100 mg /l avec la masse d'argile de 1g, les pH des solutions sont ajustés par l'ajout de la solution HCl (0,1N). Le temps de contact fixé est de 60 min

Le taux d'adsorption d'herbicide par la bentonite de chaque expérience est mentionné dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Résultats des expériences réalisées

Num d'exp	pH (X ₁)	Température °C (X ₂)	Vitesse d'Agitation (trs/min) (X ₃)	Fonction de Réponse (qe) (mg/g) (Y)
N1	2	20	200	11,25
N2	2	20	300	11,98
N3	2	20	400	13,48
N4	2	25	200	10,82
N5	2	25	300	9,3
N6	2	25	400	14,46
N7	2	30	200	10,07
N8	2	30	300	9,932
N9	2	30	400	10,63
N10	2,5	20	200	11,02
N11	2,5	20	300	9,81
N12	2,5	20	400	12,79
N13	2,5	25	200	8,63
N14	2,5	25	300	9,59
N15	2,5	25	400	11,8
N16	2,5	30	200	9,07
N17	2,5	30	300	6,46
N18	2,5	30	400	4,32
N19	3	20	200	7,81
N20	3	20	300	6,85
N21	3	20	400	8,23
N22	3	25	200	6,67
N23	3	25	300	5,53
N24	3	25	400	9,78
N25	3	30	200	3,82
N26	3	30	300	5,46
N27	3	30	400	3,46

X. 2. Modélisation – évaluation des effets des paramètres

Un modèle mathématique a été adopté, pour établir la relation entre le taux d'adsorption (qe) et les paramètres étudiés le pH, la température et la vitesse d'agitation.

L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad (\text{IV.32})$$

Où :

$a_0, a_1, a_2, a_3, \dots$ etc : Sont les coefficients à déterminer

Les coefficients a_{12} , a_{13} , a_{23} et a_{123} sont des termes d'interactions qui montrent l'influence combinée de deux ou de plusieurs facteurs.

Les variables réduites X_1 , X_2 , X_3 correspondent respectivement aux facteurs pH, température et vitesse d'agitation.

Les interactions entre paramètres d'ordre 3 (interaction entre 3 facteurs) ou d'un paramètre d'ordre plus élevé à deux sont considérées comme négligeables. La contribution des monômes du degré supérieur est faible dans la variation de la réponse. Donc, les termes au carré suffisent généralement pour décrire la relation entre la réponse (le taux d'adsorption q_e) et les paramètres étudiés.

X. 3. Discussions des Résultats

L'analyse mathématique consiste à estimer grâce à la méthode des moindres carrés, les p coefficients du modèle mathématique et les N résidus, d'où pour le $i^{\text{ème}}$ traitement du plan d'expériences. Le modèle est sous forme polynomial qui dérive en vérité du développement de la fonction en série de Taylor.

Le polynôme est du second degré car on évite d'aller plus loin pour diminuer le nombre des coefficients du modèle, d'autant plus que la contribution des monômes du degré supérieur est faible dans la variation de la réponse.

Les termes au carré suffisent généralement à traduire la courbure des surfaces [15]. La forme générale du modèle polynomial s'écrit sous la forme :

$$y_i = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=j+1}^k a_{ij} x_i x_j \quad (\text{IV.33})$$

X. 3. 1. Codage des facteurs

Le plan d'expériences se compose de trois facteurs : Le pH, la Température ($^{\circ}\text{C}$) et la Vitesse d'agitation (**trs/min**) qui agissent sur la réponse «la capacité d'adsorption q_e (mg/g) ; et puisque ces facteurs possèdent des dimensions (unités) différentes, on ne peut pas les comparer, cela nous contraint à faire un codage afin de pouvoir comparer et de calculer toutes les valeurs des facteurs trouvées entre les deux bornes -1 et +1 , cela permet de traiter ces données

adimensionnelles et les modéliser à partir des données brutes. La formule (IV.2) est utilisée pour le codage (élimination des unités) [8].

Comme la méthode des plans d'expériences nécessite un codage sur les niveaux des facteurs, la valeur codée (+1) est affectée à la valeur réelle maximale de chaque paramètre, la valeur codée (-1) est affectée à la valeur réelle minimale de chaque paramètre. La valeur codée (0) est affectée à la valeur réelle intermédiaire (moyenne) de chaque paramètre.

Une fois le codage des différents facteurs obtenus, nous formons la matrice d'expérience associée tout en maintenant la réponse (q_e) sous sa forme réelle (tableau IV.4)

Tableau IV. 4. Codage des valeurs des facteurs (Matrice d'expériences)

Exp N°	pH (X ₁)	Température °C (X ₂)	Vitesse d'Agitation (trs/min) (X ₃)
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	0
3	-1	-1	1
4	-1	0	-1
5	-1	0	0
6	-1	0	1
7	-1	1	-1
8	-1	1	0
9	-1	1	1
10	0	-1	-1
11	0	-1	0
12	0	-1	1
13	0	0	-1
14	0	0	0
15	0	0	1
16	0	1	-1
17	0	1	0
18	0	1	1
19	1	-1	-1
20	1	-1	0
21	1	-1	1
22	1	0	-1
23	1	0	0
24	1	0	1
25	1	1	-1
26	1	1	0
27	1	1	1

X. 3. 2. Réalisation du modèle mathématique :

Les coefficients des différents facteurs représentés par (a_i) ainsi que ceux des interactions représentées par (a_{ij}) figurent dans le polynôme comme suit :

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 \quad (\text{IV.34})$$

Les valeurs des coefficients sont reportées dans le tableau ci après:

Tableau IV. 5. Valeurs des coefficients

Fonction de Réponse (qe) (mg/g)	Coeff	Coefficient
Constant	a_0	9,21859
pH	a_1	-2,46178
T	a_2	-1,66656
Vagit	a_3	0,543889
pH*pH	a_{11}	-0,413779
T*T	a_{22}	-0,928778
Vagit*Vagit	a_{33}	1,01589
pH*T	a_{12}	-0,339333
pH*Vagit	a_{13}	-0,271667
T*Vagit	a_{23}	-0,7475

Notre modèle mathématique s'écrit alors :

$$Y = 9,21859 - 2,46178x_1 - 1,66656x_2 + 0,543889x_3 - 0,413779x_1^2 - 0,928778x_2^2 + 1,01589x_3^2 - 0,339333x_1x_2 - 0,271667x_1x_3 - 0,7475x_2x_3 \quad (\text{IV. 35})$$

D'après les coefficients de polynôme, c'est l'effet du produit du paramètre de la vitesse d'agitation (X_3) par le coefficient (a_3) qui agit et augmente le taux d'adsorption d'herbicide par la bentonite par rapport aux effets des produits des coefficients (a_1) et (a_2) de chaque monôme par les paramètres du pH (x_1) et de la température (x_2).

Les signes négatifs précédant les coefficients signifient que le taux d'adsorption (qe) diminue avec l'accroissement de la variable ou des produits des variables concernés. Cela veut dire que les taux d'adsorption augmentent avec X_3 (vitesse d'agitation) et diminuent quand X_1 (pH) et X_2 (température) augmentent.

L'effet des interactions de deux paramètres pH et température X_1X_2 , X_1X_3 et X_2X_3 agissent dans le même sens que le paramètre du pH et de la température pris séparément. Car ils font diminuer le taux d'adsorption

Les calculs statistiques qui permettent de savoir si les effets sont significatifs, de calculer les intervalles de confiance font intervenir le calcul des résidus e_i .

L'estimation du modèle mathématique, nous ramène à calculer les résidus par la formule suivante :

$$e_i = (y_{i \text{ exp}} - y_{i \text{ pred}}) \quad (\text{IV.36})$$

Avec :

$$y_{i \text{ exp}} = y_{i \text{ Obs}}$$

On remplace les valeurs mesurées (expérimentales) et les valeurs calculées (prédites) pour chaque essai ; on a alors les valeurs des résidus données par le tableau IV.6.

En général, un modèle correspond bien aux données si les différences entre les valeurs observées et les valeurs prédites par le modèle sont de petite taille et impartiale.

Dans notre cas, les différences sont bien remarquables entre les valeurs prédites et les valeurs mesurées pour quelques points. La somme des résidus est nulle (propriété de la régression linéaire).

Une valeur relative permet de mesurer l'importance d'une partie ayant une caractéristique particulière par rapport à un ensemble auquel elle appartient.

La valeur relative est donnée par la formule suivante :

$$\mathcal{E}_{relative} = \frac{y_{i \text{ exp}} - y_{i \text{ pred}}}{y_{i \text{ exp}}} \cdot 100\% \quad (\text{IV.37})$$

D'après les résultats trouvés, on remarque que certains points présentent des erreurs relatives supérieures, par rapport aux autres valeurs, ceci est dû à l'expérimentation, à la précision et aussi à la qualité du modèle qui est le résultat de plusieurs tentatives de calculs.

Tableau IV. 6. Estimation des résidus

La Réponse (qe) (mg/g)	Valeur observée	Valeurs prédite	$e_i = y_{i\text{Obs}} - y_{i\text{Pred}} $	e_i^2	$\varepsilon_{\text{relative}} \%$
1	11,25	11,1179	0,1321	0,0174504	1,174
2	11,98	11,665	0,315	0,099225	2,629
3	13,48	14,244	-0,764	0,583696	5,363
4	10,82	11,4669	-0,6469	0,418479	5,64
5	9,3	11,2666	-1,9666	3,86747	17,45
6	14,46	13,098	1,362	1,85493	9,419
7	10,07	9,95843	0,11157	0,01244	1,107
8	9,932	9,01059	0,92141	0,84899	9,277
9	10,63	10,0945	0,5355	0,28672	5,03
10	11,02	9,68087	1,33913	1,79326	12,15
11	9,81	9,95637	-0,14637	0,02142	1,47
12	12,79	12,2636	0,5264	0,27705	4,115
13	8,63	9,69059	-1,06059	1,12485	10,94
14	9,59	9,21859	0,37141	0,13794	3,872
15	11,8	10,7784	1,0216	1,04372	8,657
16	9,07	7,84276	1,22724	1,50611	13,53
17	6,46	6,62326	-0,16326	0,02665	2,464
18	4,32	7,43554	-3,11554	9,70658	41,9
19	7,81	7,41632	0,39368	0,15498	5,04
20	6,85	7,42014	-0,57014	0,32506	7,683
21	8,23	9,45576	-1,22576	1,50248	12,963
22	6,67	7,0867	-0,4167	0,17364	5,88
23	5,53	6,34304	-0,81304	0,66102	12,817
24	9,78	7,63115	2,14885	4,61755	21,97
25	3,82	4,89954	-1,07954	1,16540	22,03
26	5,46	3,40837	2,05163	4,20918	37,575
27	3,46	3,94898	-0,48898	0,23910	12,38

X. 3. 3. La régression linéaire

La droite de régression de Y par rapport à X introduit l'hypothèse que les valeurs de Y dépendent de celles de X, c'est-à-dire postulent que la connaissance des valeurs de X permet de prévoir les valeurs de Y. Il s'agit donc d'un modèle de prévision et l'objectif est de minimiser l'erreur de prévision c'est-à-dire la distance entre les valeurs Y_i observées et les valeurs Y_i^* estimés ou prédites par la relation $Y^* = aX + b$. Les résidus seront donc la distance à la droite par rapport à l'axe Oy. L'erreur d'estimation est donc égal au résidu e_i défini par : $e_i = (Y_i - Y_i^*)$

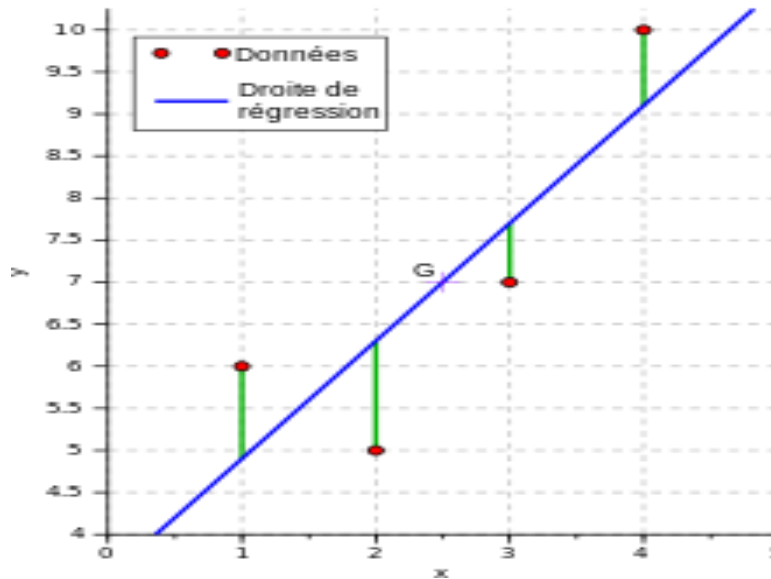


Figure IV. 8. Droite exprimant la régression de Y par rapport à x

Comme on souhaite obtenir un ajustement global qui soit optimal, il faut définir un critère général définissant la qualité d'ajustement de l'ensemble des valeurs à la droite proposée.

Mais ce critère est à l'évidence discutable car des résidus positifs et négatifs peuvent se compenser (réponse y sous-estimées ou surestimées par le modèle) et l'on pourrait obtenir un ajustement optimal, alors même que la droite ne passerait pas par tous les points du nuage.

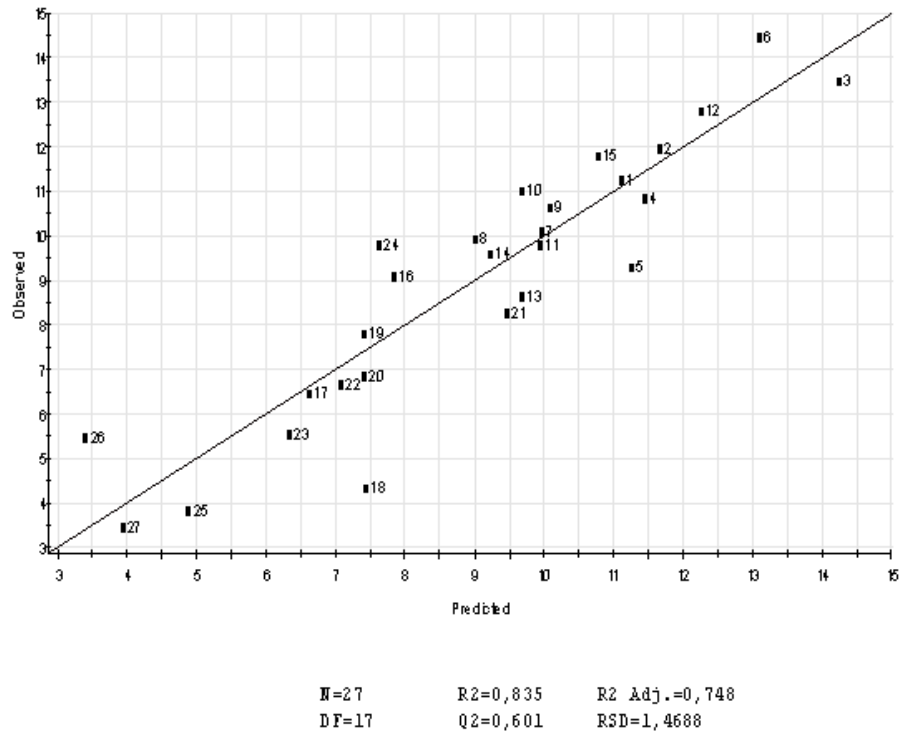


Figure IV. 9. Représentation des valeurs observées par expériences et prédites par le modèle

Dans le graphique IV.9, la majorité des points sont agglomérés près de la droite, tandis que quelques points sont un peu dispersés autour de la droite.

Ce graphe est très représentatif puisqu'il présente deux types de valeurs, l'une étant les valeurs expérimentales mesurées et représentées par le nuage des points, et l'autre des valeurs théorique prédites tirées du modèle mathématique, et représentées par la droite linéaire.

La déviation de ces points par rapport à la droite représente l'écart calculé ou le résidu. L'estimateur descriptif de qualité du modèle « R^2 » est de 0,835, alors que la valeur de l'estimateur descriptif ajusté de qualité du modèle « R^2 adj » est de l'ordre de 0,748

Notre premier indicateur de généralisation est l'estimateur descriptif du modèle R^2 ajusté, qui est ajusté pour le nombre de variables incluses dans l'équation de régression. Ce terme est utilisé pour estimer le retrait attendu en R^2 :

$$R^2 - R^2 \text{ adj} = 0,087$$

D'autre part, la déviation résiduelle standard (RSD) ou l'erreur standard de l'estimation est exigé pour évaluer l'écart-type de la pente et l'intercepte. En outre, La déviation résiduelle

standard (RSD) est essentiel pour évaluer l'intervalle de prédiction (l'écart de y) et l'incertitude du résultat (la déviation de x). Pour notre étude, The residual standard deviation (RSD) est égale à 1,4688.

X. 3. 4 . Estimations sur la variance et réalisation du test de signification des effets

Les coefficients des facteurs et ceux des interactions nécessitent un test de signification. Ce test fait intervenir d'une part les résidus e_i et d'autre part un estimateur de la variance commune des résidus. La variance est donnée par la relation suivante [3] :

$$S^2 = \frac{1}{n - p} \sum e_i^2 \quad (\text{IV.38})$$

Avec :

n : Nombre d'expériences effectuées

p : Nombre des coefficients du modèle mathématique

En appliquant la relation de S^2 :

$$\begin{aligned} \sum e_i^2 &= 36,67550869 \\ S^2 &= \frac{1}{27-10} \sum 36,67550869 \\ S^2 &= 2,157382864 \end{aligned}$$

$$S = 1,4688 = \text{la déviation résiduelle standard (RSD)}$$

Dans ces conditions, on peut montrer que tous les effets ont la même variance donnée par :

$$S_i^2 = \frac{S^2}{n} \quad (\text{IV. 39})$$

Dans la pratique, il est d'usage de négliger les interactions d'ordre élevé (3 ou plus). Parce que si on réalise un plan complet et que l'on calcule tous les effets, le calcul de S^2 est impossible puisque alors $n=p$, c'est souvent le contexte et la connaissance de lois régissant le phénomène étudié qui permet de négliger certains interactions et donc de pouvoir conduire des calculs statistiques.

D'après les calculs,

$$S_i^2 = \frac{S^2}{n} = \frac{2,157382864}{27} = 0,079903069$$

$$S_i = 0,282671309$$

Le calcul de S^2 permet de déduire la variance commune des effets. On choisit alors un risque α et on détermine avec *le table de Student* (voir l'annexe) le nombre $t(\alpha, v)$. L'intervalle de confiance d'un effet α_i est alors donné par $[a_i - t(\alpha, v) s_i ; a_i + t(\alpha, v) s_i]$, [16-17] avec $v = n - p$ degré de liberté « Degree of Freedom DF » ; n : Nombre d'expériences effectuées, p : Nombre des coefficients du modèle mathématique : $v = n - p = 27 - 10 = 17$

L'intervalle de confiance permet d'évaluer la précision de l'estimation d'un paramètre statistique sur un échantillon. Ainsi, un intervalle de confiance à **95 %** donnera un encadrement correct *95 fois sur 100* en moyenne, c'est-à-dire que si l'on pouvait répéter des estimations de même nature un grand nombre de fois, en affirmant à chaque fois que le paramètre à estimer se trouve dans cet intervalle, on se tromperait en moyenne *5 fois sur cent*. L'augmentation du degré de confiance entraîne un étalement de l'intervalle de confiance et donc une diminution de la précision.

Pour un risque de 5% et $v = 17$. On lit la valeur dans la table de Student, La valeur de $t_{\text{critique}}(0,05, 17) = \mathbf{2,11}$

On dit qu'un effet est significatif au risque α de 5% avec une confiance de 95%, si le test statistique « t_i » correspondant est supérieur à la valeur tirée du tableau de Student, c'est-à-dire à 2,11.

Avec :

$$t_i = \frac{|a_i|}{S_i} \quad (\text{IV. 40})$$

Tableau IV.7. Analyse de signification des effets

Fonction de Réponse (qe) (mg/g)	Coefficients	t_i	Résultats
Constante	$a_0=9,21859$	$t_0=32,612$	Significatif
pH	$a_1=-2,46178$	$t_1=8,709$	Significatif
T	$a_2=-1,66656$	$t_2=5,895$	Significatif
Vagit	$a_3=0,543889$	$t_3=1,924$	Non Significatif
pH*pH	$a_{11}=-0,413779$	$t_{11}=1,463$	Non Significatif
T*T	$a_{22}=-0,928778$	$t_{22}=3,285$	Significatif
Vagit*Vagit	$a_{33}=1,01589$	$t_{33}=3,593$	Significatif
pH*T	$a_{12}=-0,339333$	$t_{12}=1,200$	Non Significatif
pH*Vagit	$a_{13}=-0,271667$	$t_{13}=0,961$	Non Significatif
T*Vagit	$a_{23}=-0,7475$	$t_{23}=2,644$	Significatif

A travers les résultats obtenus (tableau IV.7), on constate que les effets de la moyenne générale ainsi que les autres effets sont significatifs. Cependant, les effets non significatifs sont montrés par les coefficients a_3 , a_{11} , a_{12} et a_{13} . Il est clair que l'action du pH et la température est la prépondérante par rapport à la vitesse d'agitation qui n'est pas significative.

X. 3. 5. Calcul de l'intervalle de confiance des effets

L'intervalle de confiance est calculé par la formule suivante : $[a_i - t(\alpha, v) s_i, a_i + t(\alpha, v) s_i]$. En faisant les calculs pour tous les coefficients, on obtient le tableau IV.8 suivant :

Tableau IV. 8. Estimations de l'intervalle de confiance

$a_i - t(\alpha, v) s_i$	Coefficients	$a_i + t(\alpha, v) s_i$
8,62215	$a_0=9,21859$	9,815026
-3,05821	$a_1=-2,46178$	-1,86534
-2,26299	$a_2=-1,66656$	-1,07012
-0,052547	$a_3=0,543889$	1,140325
-1,010215	$a_{11}=-0,413779$	0,182657
-1,525214	$a_{22}=-0,928778$	-0,33234
0,41945	$a_{33}=1,01589$	1,61232
-0,935769	$a_{12}=-0,339333$	0,257103
-0,868103	$a_{13}=-0,271667$	0,324769
-1,34393	$a_{23}=-0,7475$	-0,15106

Le tableau ci-dessus illustre les écarts de confiance de tous les facteurs et leurs interactions, c à d les valeurs minimales et maximales de chaque effet, pour que notre modèle soit acceptable.

X. 3. 6. Validation du modèle

L'analyse de la variance obtenue consiste à comparer à l'aide d'un test de Fisher la somme des carrés des écarts due uniquement à la régression (au modèle), avec la somme des carrés des résidus. [8,18-20]

Avant d'entamer l'analyse sur la validation du modèle, on définit trois types de variation :

- La variation due à la liaison linéaire :

$$SCEL = \sum (y_i^{est} - y_{moy})^2 \quad (IV. 41)$$

SCEL : Somme des carrés des écarts dues à la liaison.

- La variation résiduelle :

$$SCER = \sum (y_i - y_i^{est})^2 \quad (IV. 42)$$

SCER : Somme des carrés des écarts des résidus.

- La variation totale :

$$STCE = SCEL + SCER \quad (IV. 43)$$

STCE: Somme Totale des Carrés des Ecarts

On note :

y_i : Les réponses observées lors de la réalisation des expériences.

y_i^{est} : La réponse estimée à l'aide du modèle linéaire

y_{moy} : La moyenne des réponses

Le test de Fisher F permet de tester si les variances de deux populations sont égales, il permet donc de comparer pour un risque fixé à l'avance ; le $F_{\alpha, b, s}$ que l'on a calculé dans le tableau IV.9 avec un F (critique) lu dans *la table de Fisher-Snedecor (voir l'annexe)* avec (p-1) et (n-p) degré de liberté [18]

Le test est de la manière suivante :

- L'hypothèse nulle H_0 : Les deux carrés moyens sont de même grandeur, et donc la régression n'est pas significative.
- L'hypothèse H_1 : Le carré moyen du à la régression est significativement plus grand que le carré moyen du aux résidus, donc la régression est globalement significative.

Tableau IV.9. Analyse de régression

Variation due à	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F
Liaison	SC _{EL} = 185,7714369	p-1=9	$\frac{SC_{EL}}{p-1} = CML = 20,64127077$	$F_{abs} = \frac{CML}{S^2} = 9,5677365$
Résidus	SC _{ER} = 36,67550869	n-p=17	$\frac{SC_{EE}}{n-p} = S^2 = 2,157382864$	
Totale	SC _{ET} = 222,4469456	n-1=26		

La règle du test est alors pour un risque α choisi :

- Si F_{abs} est inférieur au F (critique), on accepte l'hypothèse H_0
- Si F_{abs} est supérieur au F (critique), on accepte l'hypothèse H_1 avec la confiance $1 - \alpha$

Dans notre cas, nous avons F_{abs} est égale à 9,5677365 et F_{crit} avec (p-1) et (N-p) est égale à **2,49**. Puisque F_{abs} est supérieur au F_{crit} , donc, notre modèle est acceptable avec un risque de 5%.

X. 3. 7. Qualité du modèle

Il est primordial de connaître la qualité de modélisation obtenue. Comme pour l'analyse de la variance il y a une comparaison entre les réponses mesurées avec celui des réponses prédites (estimées), dans tous les cas, la somme des carrés des écarts sert de support.

X. 3. 7. 1. Qualité descriptive du modèle

En présence de plusieurs variables explicatives, ce qui est le cas dans l'analyse des résultats d'essais provenant d'un plan d'expériences, il faut impérativement éviter l'utilisation du coefficient de détermination R^2 pour pouvoir comparer la qualité descriptive de différents modèles, car la valeur théorique se situe dans un intervalle très large. L'analyse de la qualité descriptive nécessite l'utilisation d'un coefficient de détermination ajusté $R^2_{ajusté}$, il permet de nous montrer comment le modèle mathématique décrit le phénomène d'adsorption et quel est le degré de rapprochement par rapport aux valeurs réelles mesurées. Le coefficient de détermination se calcule à partir de la relation :

$$R^2_{ajusté} = 1 - \frac{\frac{SCER}{N - P}}{\frac{STCE}{N - 1}} \quad (IV.44)$$

$$0 \leq R^2_{ajusté} \leq 1$$

➤ Tel que :

$$SCER = \sum (y_i - y_i^{est})^2 \quad (IV.45)$$

$$STCE = SCEL + SCER$$

$$SCEL = \sum (y_i^{est} - y_{moy})^2 \quad (IV.46)$$

Avec :

SCER: Somme des Carrés des Ecartés des Résidus

STCE: Somme Totale des Carrés des Ecartés

D'après la formule (IV.37), on estime que le rapport $R^2_{ajusté}$ varie entre 0 et 1. S'il vaut zéro c'est que le modèle n'explique rien. S'il vaut 1 c'est que le modèle explique toutes les réponses mesurées. En appliquant ces équations, on trouve $R^2_{ajusté} = 0,748$

Plus la valeur de $R^2_{ajusté}$ est proche de 1, plus la qualité du modèle est satisfaisante ; On peut dire que le modèle obtenu décrit convenablement le phénomène

X. 3. 7 .2. Qualité prédictive du modèle

Le modèle obtenu peut servir à prédire la valeur de la réponse non encore réalisée, donc il est possible de définir maintenant la qualité prédictive du modèle à partir du coefficient noté Q^2 (estimateur prédictif de qualité du modèle), il est calculé suivant la formule :

$$Q^2 = 1 - \frac{press}{SCM} \quad (IV. 47)$$

$$-\infty < Q^2 \leq 1$$

Avec:

$$PRESS = \sum_{i=1}^n \frac{(e_i)^2}{(1-h_i)} \quad (IV.48)$$

PRESS: Prediction Error Sum of Square

SCM : La Somme des Carrés des réponses Mesurées (expérimentales) corrigée de la moyenne.

$$SCM = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} \quad (IV.49)$$

En appliquant ces équations, on trouve : $Q^2 = 0,601$.

Plus la valeur du coefficient de la qualité prédictive Q^2 est proche de 1, plus la qualité prédictive du modèle est satisfaisante, on peut conclure que notre modèle est acceptable et qu'on peut prédire des valeurs des réponses sans avoir à effectuer les essais tout en étant sûr qu'on ne s'éloigne pas de la réalité.

Les deux valeurs trouvées descriptive et prédictive du modèle tendent vers la valeur 1, cela démontre que le modèle mathématique est acceptable.

X. 3. 8. Boite à moustache

La boîte à moustache est une représentation graphique qui permet de représenter schématiquement la distribution d'une variable [21].

Elle est basée sur 6 coefficients statistiques qui permettent de résumer les données : le minimum, le maximum, la moyenne et les quartiles. Elle est composée d'une boîte regroupant

50% des valeurs et de moustaches délimitées par des frontières basses et hautes. La représentation de la boîte à moustaches peut présenter différentes formes, verticale ou horizontale, avec ou sans empattement aux frontières.

Les 3 quartiles sont les valeurs qui permettent de diviser l'ensemble des valeurs en 4 groupes d'effectifs égaux :

- **Q2** qui correspond à la valeur répartissant les données en deux groupes de populations identiques, est confondu avec la médiane de la distribution.
- Les quartiles **Q1** et **Q3** permettent de définir la partie centrale de la boîte à moustache. Plus la forme de la boîte à moustaches est symétrique, plus les valeurs sont « bien réparties », moins la forme est symétrique, plus les valeurs sont « mal réparties ».

La Figure IV.10 qui résume les résultats du traitement statistique des données par diagramme de Tukey ou schéma de la boîte à moustache montre que les propriétés présentent une distribution relativement symétrique (médiane $9,59 \approx$ moyenne $9,00081$).

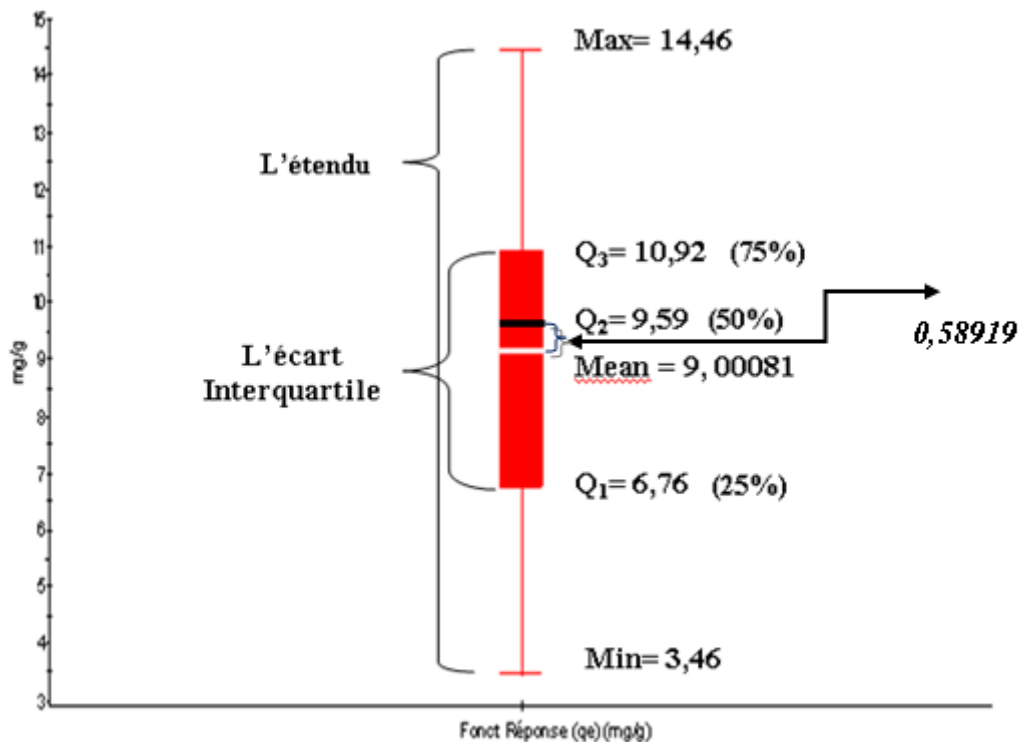


Figure IV.10. Schéma de la boîte à moustaches

- La taille de l'interquartile **Q2/Q3** (0,87) est proche à celle de l'interquartile **Q1/Q3** (0,62). La fonction de réponse (qe) est correctement distribuée: aucune valeur n'est atypique;
- La médiane est la valeur la plus proche de toutes les autres c'est celle qui minimise les distances en valeur absolue.

La médiane est la valeur centrale qui partage l'échantillon en 2 groupes de même effectif : 50 % au-dessus et 50 % en dessous.

La médiane peut avoir une valeur différente de la moyenne. La distribution est presque symétrique par rapport à la médiane car celle-ci est voisine de la moyenne,

- La longueur des moustaches (délimitée par les frontières basses et hautes) est égale à 1,5 fois la longueur de la boîte soit $1,5 \times (Q_3 - Q_1)$.

$$1,5 \times (Q_3 - Q_1) = 1,5 (10,92 - 6,76) = 6,24$$

Selon TUKEY, La valeur 1,5 est une valeur pragmatique (rule of thumb), qui a une raison probabiliste.

La valeur 1,5 est donc un compromis pour retenir comme atypiques assez d'observations mais pas trop d'observations. [9]

Si une ou plusieurs valeurs de la distribution sortent des frontières hautes ou basses, elles sont dites atypiques ou exceptionnelles et peuvent poser des problèmes pour les traitements statistiques ultérieurs.

Pour éviter le problème évoqué ci- avant, un calcul permet de limiter la taille des moustaches à une fois et demie l'écart interquartile.

- La moustache de gauche est égale à la plus grande des valeurs entre $\text{Min}(x_i)$ et $Q_1 - 1,5 \times (Q_3 - Q_1)$.
- La moustache de droite est composée de la plus petite des valeurs entre $\text{Max}(x_i)$ et $Q_1 + 1,5 \times (Q_3 - Q_1)$.

$$Q_1 + 1,5 \times (Q_3 - Q_1) = 6,76 + 1,5 \times (10,92 - 6,76) = 13$$

$$Q_1 - 1,5 \times (Q_3 - Q_1) = 6,76 - 1,5 \times (10,92 - 6,76) = 0,52$$

D'après ces résultats, la moustache inférieure commence à 0,52, alors que la moustache supérieure finit à 13.

Tableau IV. 10. Statistiques des réponses

	La Réponse (qe) (mg/g)
Min	3,46
Max	14,46
Mean (moyenne)	9,00081
Q ₁ (25%)	6,76
Q ₃ (75%)	10,92
Q ₂ (Mediane)	9,59
Std. Dev.	2,92501
Min/Max	0,239281
N	27

- L'écart interquartile est égal à la différence $Q_3 - Q_1$

$$Q_3 - Q_1 = 10,92 - 6,76 = 4,16$$

Plus le corps de la boîte (intervalle inter-quartiles) est petit, plus les valeurs « du milieu » sont homogènes ; plus c'est grand, plus c'est hétérogène ou dispersé.

- L'étendue d'une série statistique est égale à la différence entre la plus grande et la plus petite des données de la série.

$$\text{L'étendue } E = 14,46 - 3,46 = 11$$

L'étendue permet une approche aisée de la dispersion d'une variable, mais sa signification reste très limitée, car elle ne prend en compte que les deux valeurs extrêmes, par ailleurs, on dit d'un phénomène qu'il présente une « forte dynamique » lorsque l'étendue (ou la dispersion) est grande.

➤ **L'écart type (Standard deviation: Std Dev)**

L'écart type sert à mesurer la dispersion d'un ensemble de données. Plus il est faible, plus les valeurs sont regroupées autour de la moyenne.

L'écart type est aussi utilisé pour construire un intervalle de confiance attribuable à un échantillon. Enfin, l'écart type élevé au carré est égal à la variance.

L'écart type (Std Dev) = 2,92501

X. 3. 9. Régression et corrélation

La corrélation est une notion couramment utilisée dans toutes les applications statistiques. Elle permet d'étudier la liaison que l'on rencontre fréquemment entre deux variables dans toutes les sciences humaines ou appliquées.

Toutefois, la définition statistique de la corrélation est plus précise que le sens courant du terme : elle ne concerne que des variables statistiques quantitatives, c'est-à-dire dont on peut calculer les moyennes.

➤ **Tableau de corrélation**

Une autre possibilité dans le cas de données nombreuses est de définir des intervalles sur chaque variable et de répartir les observations suivant ces intervalles.

On obtient alors ce que l'on appelle le tableau de corrélation, dont le terme générique $n_{k,l}$ est le nombre d'unités statistiques de la forme (x, y) telles que x appartienne à l'intervalle k défini sur la série (x_i) et y à l'intervalle l défini sur la série (y_i) . (Annexe).

Tableau IV.11. Matrice de corrélation

	pH	T	Vagit	pH*pH	T*T	Vagit*Vagit	pH*T	pH*Vagit	T*Vagit	Fr /strong>
pH	1	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,700279
T	0	1	0	0	0	0	0	0	0	-0,47407
Vagit	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0,154715
pH*pH	0	0	0	1	0	0	0	0	0	-0,0679562
T*T	0	0	0	0	1	0	0	0	0	-0,152536
Vagit*Vagit	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0,166843
pH*T	0	0	0	0	0	0	1	0	0	-0,078814
pH*Vagit	0	0	0	0	0	0	0	1	0	-0,0630977
T*Vagit	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-0,173615
Fr /strong>	-0,700279	-0,47407	0,154715	-0,0679562	-0,152536	0,166843	-0,078814	-0,0630977	-0,173615	1

Le coefficient de corrélation sert avant tout à caractériser une relation linéaire positive ou négative. Il s'agit d'une mesure symétrique. Plus il est proche de 1 (en valeur absolue), plus la relation est forte.

Le coefficient de corrélation est toujours compris entre -1 et 1. On dit que deux variables sont corrélées positivement si leur coefficient de corrélation est positif, négativement sinon. Si deux variables sont indépendantes, leur coefficient de corrélation vaut 0 ($r = 0$) indique l'absence de corrélation, il équivaut à un test d'indépendance si et seulement si le couple (X,Y) suit une loi normale bivariée. D'après le tableau, On constate une indépendance linéaire totale entre les trois variables étudiées. La valeur 1 signifie que les deux variables sont exactement corrélées, c'est le cas d'une relation exactement linéaire entre deux variables.

$$R(\text{pH}, T) = -0,078814,$$

$$R(\text{pH}, \text{Vagit}) = -0,0630977$$

$$R(T, \text{Vagit}) = -0,173615$$

si on élève cette valeur au carré, on obtient :

$$R^2(\text{pH}, T) = 0,0062$$

$$R^2(\text{pH}, \text{Vagit}) = 0,0039$$

$$R^2(T, \text{Vagit}) = 0,030$$

Ces valeurs sont proches de 0, ce qui signifie que les variations des variables étudiées sont des variables indépendantes.

X. 3. 10. Effet de l'un des paramètres sur la fonction de réponse

La capacité d'adsorption d'herbicide par l'argile dépend de trois paramètres étudiés le pH, la température et la vitesse d'agitation, l'action de l'un des paramètres sur la fonction de réponse peut être étudiée en fixant deux facteurs alors que le troisième paramètre varie.

Afin de connaître l'influence de ces deux paramètres restés constants à des valeurs initialement choisies, traçons les réponses (capacité d'adsorption q_e) en donnant trois nouvelles valeurs constantes, l'une minimale, moyenne et l'une maximale. Cela nous permet de constater

comment agissent ces facteurs en passant du minimum au maximum en combinaison avec le troisième, la réponse dépend directement de ce dernier facteur.

Il est bon de signaler que le modèle obtenu ne peut être utilisé qu'à l'intérieur du domaine d'étude (entre -1 et 1).

$$Y = 9,21859 - 2,46178x_1 - 1,66656x_2 + 0,543889x_3 - 0,413779x_1^2 - 0,928778x_2^2 + 1,01589x_3^2 - 0,339333x_1x_2 - 0,271667x_1x_3 - 0,7475x_2x_3$$

Remplacer les variables naturelles par les variables codées va permettre d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation (entre -1 et +1) et de pouvoir ainsi comparer entre eux l'effet des facteurs.

X. 3. 10. 1. Action d'un des paramètres sur la fonction de réponse lorsque les deux autres possèdent la valeur minimale

On fixe les deux paramètres à son niveau minimale, ce qui équivaut à la valeur ($X_i = -1$) par les valeurs codées, puis on fait varier le troisième paramètre. Les courbes suivantes représentent :

- Effet du pH lorsque la température et la vitesse d'agitation possèdent la valeur minimale ($T = 20^\circ\text{C}$; $x_2 = -1$), (Vit agit = 200tr/min ; $x_3 = -1$)

L'application suivante illustre l'effet du pH (valeur codée x_1), on remplace les valeurs codées x_2 et x_3 par leurs valeurs minimales ($T = 20^\circ\text{C}$; $x_2 = -1$), (Vit agit = 200tr/min ; $x_3 = -1$) dans l'équation du modèle suivante :

$$Y = 9,21859 - 2,46178x_1 - 1,66656x_2 + 0,543889x_3 - 0,413779x_1^2 - 0,928778x_2^2 + 1,01589x_3^2 - 0,339333x_1x_2 - 0,271667x_1x_3 - 0,7475x_2x_3$$

Le calcul permet d'obtenir l'équation suivante :

$$y = 9,680873 - 1,85078x_1 - 0,413779 x_1^2 \quad (\text{IV.50})$$

On remarque que les valeurs des coefficients $a_0(9,680873)$ et $a_1(-1,85078)$ changent par rapport aux valeurs du modèle $a_0(9,21859)$ et $a_1(-2,46178)$. pour la valeur du coefficient a_0 ;le changement de la valeur est traduit par la fusion des valeurs de x_2 , x_3 , x_2^2 , x_3^2 et x_2x_3 . Cependant, la valeur de coefficient de a_1 est expliquée par la fusion des valeurs de x_1 , x_1x_2 et x_1x_3 . Cette interprétation est appliquée pour toutes les équations trouvées pour chaque effet étudié.

- Effet de la température lorsque le pH et la vitesse d'agitation possèdent la valeur minimale (pH=2 ; $x_1=-1$), (Vit agit=200tr/min ; $x_3= -1$)

$$y= 11,466925 - 0,579727x_2 - 0,928778 x_2^2 \quad (\text{IV.51})$$

- Effet de la vitesse d'agitation lorsque le pH et la température possèdent la valeur minimale (pH=2; $x_1=-1$), (T=20°C ; $x_2= -1$)

$$y=11,66504 + 1,563056 x_3 + 1,01589 x_3^2 \quad (\text{IV.52})$$

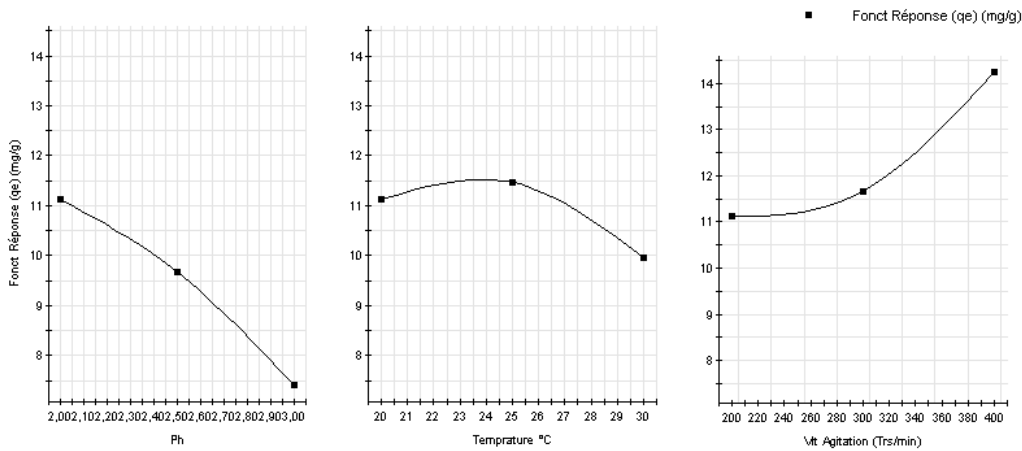


Figure IV.11. Action d'un des paramètres sur la fonction de réponse lorsque les deux autres possèdent la valeur minimale

A travers ces trois figures, on constate qu'il y a une diminution de la capacité d'adsorption (q_e) lorsque le pH augmente, ce phénomène peut être expliqué par le caractère intrinsèque d'herbicide qui est très sensible aux variations du pH, alors que la capacité d'adsorption (q_e) accroît puis décroît lorsque la température augmente. La diminution d'adsorption dans l'intervalle de température 23-30°C, signifie que le processus d'adsorption d'adsorbat sur l'argile est exothermique.

Cependant, quand le pH et la température se situent dans leur niveau bas, on remarque que la capacité d'adsorption (q_e) est influencée par la vitesse d'agitation, une augmentation de la valeur de ce facteur entraîne une augmentation de la réponse (q_e), ce phénomène est expliqué par la bonne diffusion de polluant dans les particules d'argile. Cependant, il est constaté qu'à des vitesses d'agitation inférieure à 250tr/min, la rétention est moins favorisée.

X. 3. 10. 2. Action d'un des paramètres sur la fonction réponse lorsque les 2 autres possèdent la valeur médiane

On fixe les deux paramètres à son niveau intermédiaire, ce qui équivaut à la valeur ($X_i=0$) par les valeurs codée, puis on fait varier le troisième paramètre. Les courbes suivantes représentent :

- Effet du pH lorsque la température et la vitesse d'agitation possèdent la valeur moyenne ($T=25^\circ\text{C}$; $\mathbf{x}_2=0$), (Vit agit=300tr/min ; $\mathbf{x}_3=0$)

$$y = 9,21859 - 2,46178 x_1 - 0,413779 x_1^2 \quad (\text{IV.53})$$

- Effet de la température lorsque le pH et la vitesse d'agitation possèdent la valeur moyenne (pH=2,5 ; $\mathbf{x}_1=0$), (Vit agit=300tr/min ; $\mathbf{x}_3=0$)

$$y = 9,21859 - 1,66656 x_2 - 0,928778 x_2^2 \quad (\text{IV.54})$$

- Effet de la vitesse d'agitation lorsque le pH et la température possèdent la valeur moyenne (pH=2,5 ; $\mathbf{x}_1=0$), ($T=25^\circ\text{C}$; $\mathbf{x}_2=0$)

$$y = 9,21859 + 0,543889 x_3 + 1,01589 x_3^2 \quad (\text{IV.55})$$

En ce qui concerne l'évolution de la capacité d'adsorption dans le cas du niveau moyen, on constate que le comportement est similaire avec une différence dans les capacités d'adsorption q_e , Donc, quelque soit le niveau du pH ou de la température, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, et elle diminue avec l'accroissement du pH et de la température, ceci peut être expliqué par l'établissement des liaisons de faibles énergies, donc, prédominance de la physisorption.

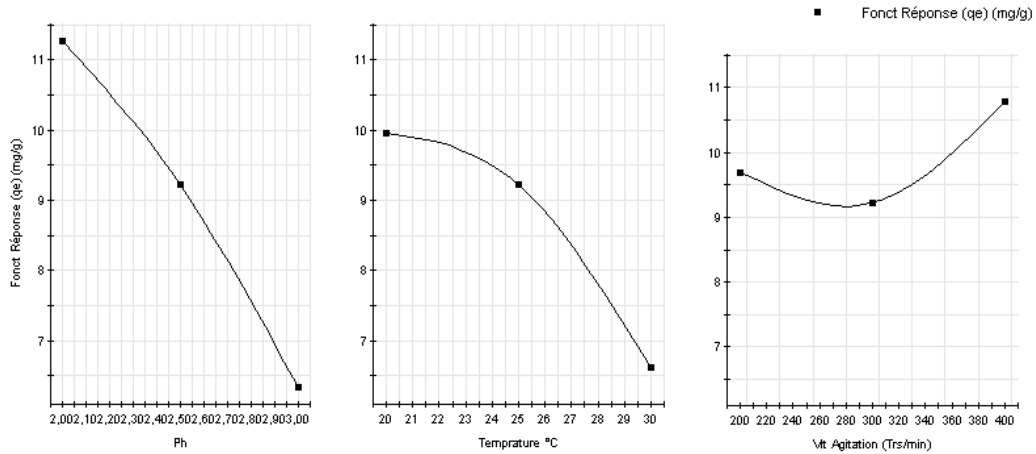


Figure IV.12. Action d'un des paramètres sur la fonction de réponse lorsque les deux autres possèdent la valeur médiane

D'autre part, le graphe représentant l'effet de la vitesse d'agitation lorsque le pH et la température possèdent la valeur moyenne montre une diminution de q_e suivie d'une augmentation à partir d'une vitesse d'agitation de 260tr/min. ce qui signifie que l'augmentation du pH, de la température et de la vitesse d'agitation ont un effet important sur la capacité d'adsorption.

X. 3. 10. 3. Action d'un des paramètres sur la fonction réponse lorsque les 2 autres possèdent la valeur maximale

On fixe les deux paramètres à son niveau maximale, ce qui équivaut à la valeur ($X_i=+1$) par les valeurs codée, puis on fait varier le troisième paramètre. Les courbes suivantes représentent :

- Effet du pH lorsque la température et la vitesse d'agitation possèdent la valeur maximale ($T=30^\circ\text{C}$; $x_2=+1$), ($\text{Vit agit}=400\text{tr/min}$; $x_3= +1$)

$$y = 7,435531 - 3,07278 x_1 - 0,413779 x_1^2 \quad (\text{IV.56})$$

- Effet de la température lorsque le pH et la vitesse d'agitation possèdent la valeur maximale ($\text{pH}=3$; $x_1=+1$), ($\text{Vit agit}=400\text{tr/min}$; $x_3= +1$)

$$y = 7,631143 - 2,753393 x_2 - 0,928778 x_2^2 \quad (\text{IV.57})$$

- Effet de la vitesse d'agitation lorsque le pH et la température possèdent la valeur maximale (pH=3; $x_1=+1$), ($T=30^{\circ}\text{C}$; $x_2=+1$)

$$y = 3,40836 - 0,475278 x_3 + 1,01589 x_3^2 \quad (\text{IV.58})$$

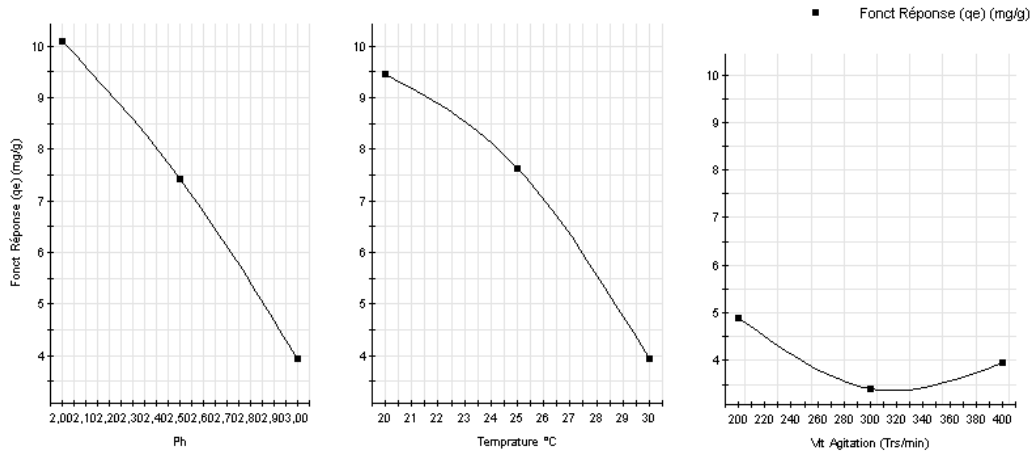


Figure IV.13. Action d'un des paramètres sur la fonction de réponse lorsque les deux autres possèdent la valeur maximale

D'après les représentations illustrées, on remarque une diminution de la capacité d'adsorption au fur et à mesure que le pH et la température augmentent.

Dans le cas de l'effet de la vitesse d'agitation en combinaison avec le pH et la température lorsque ces derniers possèdent la valeur maximale, on enregistre une diminution progressive de la capacité d'adsorption (q_e) suivie d'une augmentation moins importante.

En conclusion, l'augmentation ou la diminution de la capacité d'adsorption est influencé par l'action de ces trois paramètres à leurs différents niveaux.

X. 3. 11. Surface de réponses

Les surfaces de réponses sont des graphiques à trois dimensions, le plan horizontal de la figure matérialise le domaine de variation de deux facteurs ; l'axe vertical matérialise de la réponse à partir du modèle.

Au-delà de 2 facteurs, il est nécessaire de maintenir à un niveau constant les facteurs dont les variations ne sont pas décrites dans le plan horizontal.

Le domaine expérimental étant défini à partir de la variation de trois facteurs, l'analyse graphique du modèle consiste à restituer l'équation de ce dernier sous forme des surfaces de réponses dans un repère à trois axes, et de suivre l'effet de la variation de deux paramètres simultanément sur la réponse (q_e), tout en gardant le troisième dans sa valeur minimale, moyenne et maximale.

Il est possible de projeter la surface dans le plan horizontal afin d'obtenir des courbes iso-réponses, cela nous donne une autre vision d'analyse sous un autre angle qui permet de compléter les surfaces de réponse. Elles s'interprètent comme les courbes de niveaux, dessinées sur une carte topographique. Tout comme pour les surfaces de réponse, cette représentation ne fait intervenir que 2 facteurs à la fois, les autres devant être fixés à un niveau constant.

X. 3. 11. 1. Surface de réponse en fonction de la température et de la vitesse d'agitation avec pH constant

Les surfaces de réponses ainsi les courbes iso-réponses montrées sur les figures (IV.14-IV.16), illustrent la variation de la réponse (capacité d'adsorption q_e) en fonction de la température et la vitesse d'agitation simultanément tout en fixant le pH. Ces représentations sont obtenues à partir du modèle :

$$Y = 9,21859 - 2,46178x_1 - 1,66656x_2 + 0,543889x_3 - 0,413779x_1^2 - 0,928778x_2^2 + 1,01589x_3^2 - 0,339333x_1x_2 - 0,271667x_1x_3 - 0,7475x_2x_3$$

Rappelons que x_1 représente le pH, tout en fixant le pH dans sa valeur intermédiaire ($pH=2,5$) ou dans leurs valeurs extrêmes ($pH=2$ et $pH=3$)

La variable x_2 représente la température ($^{\circ}C$) tandis que la variable x_3 représente la vitesse d'agitation (tr/min).

➤ Surface de réponse en fonction de la température et de la vitesse d'agitation avec pH=2

Ce graphe représente l'effet des deux paramètres la température et la vitesse d'agitation avec un $pH=2$,

D'après la figure, On constate que la surface de réponse est courbée, avec un sommet, on remarque que plus la vitesse d'agitation augmente plus la capacité d'adsorption augmente, il

passer de la valeur de 11,61 mg/g pour une vitesse de 298 tr/min à une valeur de 14,21 mg/g pour une vitesse égale à 400 tr/min avec une température basse. Alors que l'augmentation de la température plus de 27°C diminue considérablement la capacité d'adsorption (q_e) jusqu'à 9,63 mg/g, ce qui nous conduit à déduire que la température a une influence négative sur la capacité d'adsorption, ce qui suggère qu'on est en présence d'un phénomène d'adsorption exothermique.

D'autre part, l'analyse des iso courbes verticalement et horizontalement, permet d'obtenir des valeurs non mesurées pendant les expériences.

On remarque que l'augmentation de la vitesse d'agitation augmente la capacité d'adsorption (q_e), alors que l'augmentation de la température diminue les valeurs de q_e ,

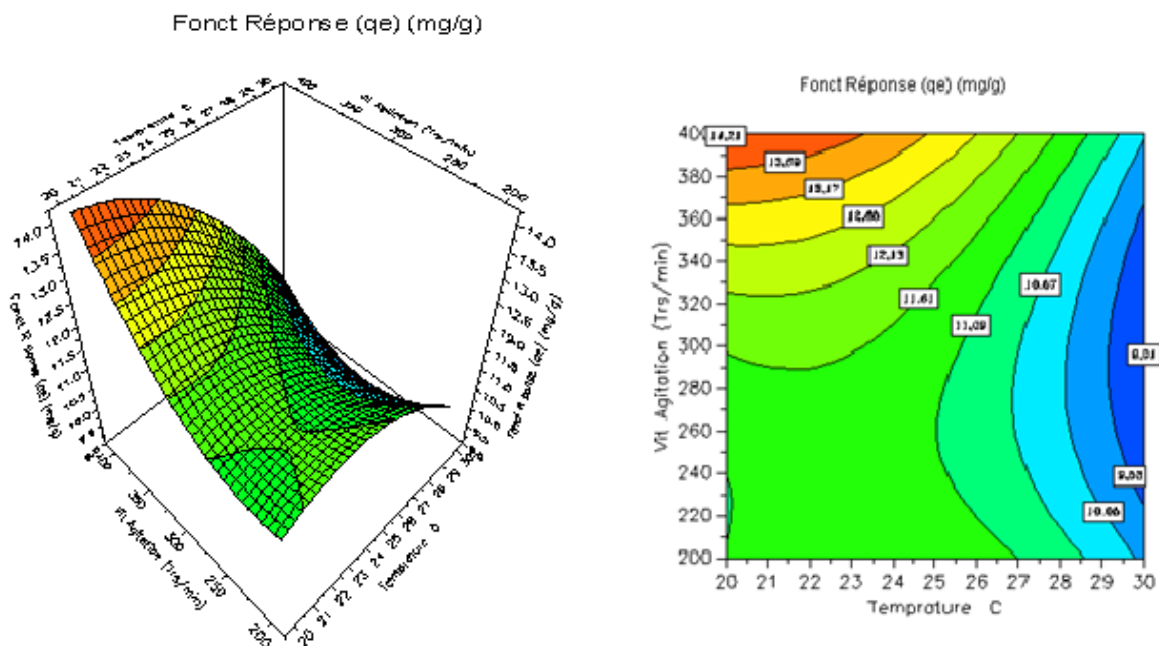


Figure IV. 14. Surface et contours de réponse en fonction de la T° et de Vitesse d'agitation avec $\text{pH}=2$

➤ **Surface de réponse en fonction de la température et de la vitesse d'agitation avec $\text{pH}=2,5$**

L'analyse horizontale et verticale des graphes de la surface de réponse et iso réponse présentés avec une valeur de pH médiane ($\text{pH}=2,5$), le résultat montre que la capacité d'adsorption (q_e) évolue de façon non linéaire avec les deux paramètres considérés.

On peut constater une évolution strictement croissante de la réponse (q_e) en fonction de la vitesse d'agitation, en plus, on peut noter que la capacité d'adsorption maximale diminue lorsque la température augmente.

La représentation tridimensionnelle montre que pour une valeur de vitesse d'agitation de 380 tr/min et une valeur de température inférieure à 21°C, la réponse prend sa valeur maximale qui est égale à 11,74 mg/g. Pour des valeurs de vitesse d'agitation comprise entre 200 et 360 tr/min avec une augmentation de température plus de 23°C, la réponse diminue jusqu'à 7,18 mg/g.

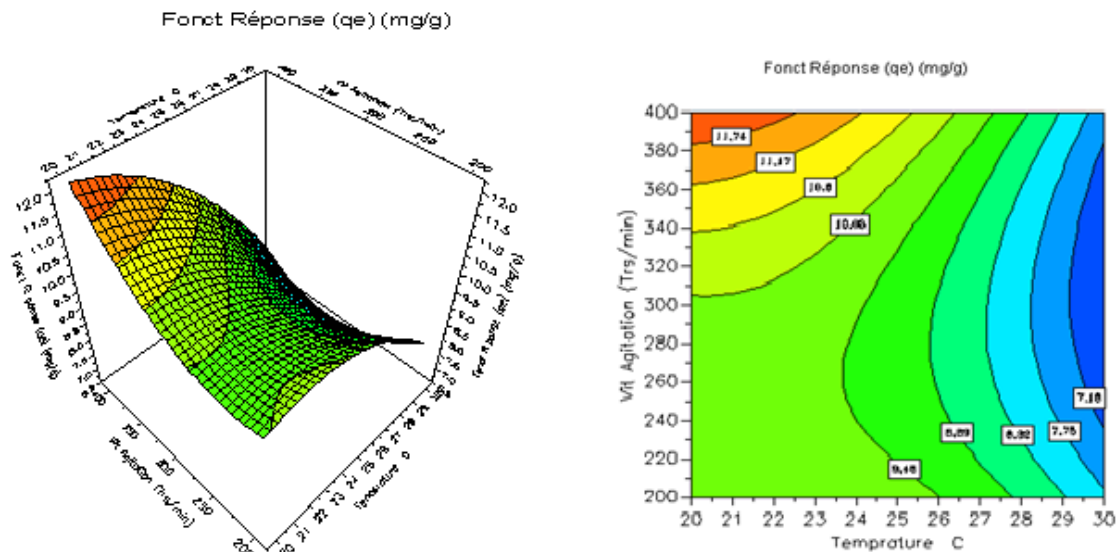


Figure IV. 15. Surface et contours de réponse en fonction de la T° et de Vitesse d'agitation avec pH=2,5

➤ **Surface de réponse en fonction de la température et de la vitesse d'agitation avec pH=3**

Les graphes de la surface de réponse et iso réponses montrent la variation de la capacité d'adsorption (q_e) en fonction de la température et la vitesse d'agitation avec une valeur maximale

du troisième facteur, d'après l'allure de la surface de la réponse, on note que la capacité d'adsorption (q_e) est de l'ordre de 4 mg/g avec une température de 20°C et une vitesse d'agitation de 380 tr/min.

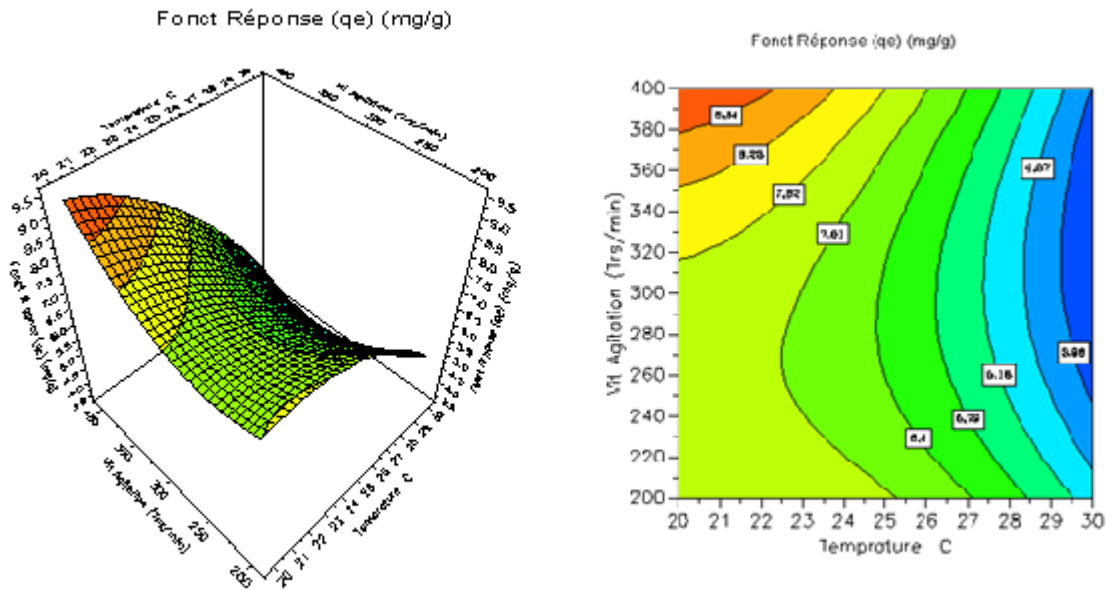


Figure IV. 16. Surface et contours de réponse en fonction de la T° et de Vitesse d'agitation avec pH=3

La valeur de la réponse (q_e) décroît avec l'augmentation de la température et la diminution de la vitesse d'agitation jusqu'à 3,96 mg/g, ceci peut être expliqué par la prédominance de la physisorption. Ces figures permettent de juger la sensibilité de la capacité d'adsorption aux variations des paramètres étudiés ; on peut observer que l'augmentation de la température et du pH influent grandement la réponse.

D'une manière générale, la réponse atteint la valeur maximale lorsque la température est à son niveau bas et la vitesse d'agitation est à son niveau haut

X. 3. 12. Quelques valeurs prédites par le modèle sans expérimentation

On remarque une diminution dans la valeur prédite aux pH étudiés lorsque la température augmente plus que 23°C. En parallèle, on note une augmentation dans cette valeur au fur et à mesure que la vitesse d'agitation augmente.

On peut conclure qu'à pH=2, la meilleure valeur prédite est donnée à une température de 23°C et 220 trs/min

Tableau IV.12. Quelques valeurs prédites par le modèle sans expérimentation avec pH=2

	21 °C	23 °C	25 °C	27 °C	29 °C
220 trs/min	11,3	11,4	11,3	10,8	10,1
260 trs/min	11,3	11,4	11,1	10,5	9,7
300 trs/min	11,7	11,6	11,3	10,6	9,6
340 trs/min	12,5	12,3	11,8	11,0	9,8
380 Trs/min	13,5	13,2	12,6	11,7	10,4

Tableau IV.13. Quelques valeurs prédites par le modèle sans expérimentation avec pH=2,5

	21 °C	23 °C	25 °C	27 °C	29 °C
220 trs/min	9,69	9,71	9,44	8,86	7,99
260 trs/min	9,66	9,56	9,17	8,47	7,48
300 trs/min	9,96	9,74	9,22	8,41	7,29
340 trs/min	10,60	10,20	9,61	8,67	7,43
380 Trs/min	11,00	10,60	10,30	9,25	7,90

Tableau IV.14. Quelques valeurs prédites par le modèle sans expérimentation avec pH=3

	21 °C	23 °C	25 °C	27 °C	29 °C
220	7,31	7,19	6,78	6,07	5,06
260	7,17	6,93	6,40	5,57	4,44
300	7,35	6,99	6,35	5,40	4,15
340	7,86	7,38	6,62	5,55	4,18
380	8,70	8,10	7,23	6,03	4,54

XI. Optimisation des paramètres d'adsorption d'herbicide Linuron sur la bentonite

Ce chapitre a porté sur un aspect fondamental de la méthode des plans d'expériences qui nous permet d'aboutir à une modélisation ; cela comprend les principales techniques

mathématiques utilisées pour exprimer les variations des réponses en fonction des valeurs des facteurs qui agissent dessus. La partie suivante aborde l'optimisation des paramètres étudiés. L'optimisation par surfaces de réponse est appliquée pour déterminer les paramètres optimaux de procédé qui permettent d'obtenir le résultat de processus souhaité. Le but de l'optimisation consiste à déterminer les valeurs d'entrée de processus nécessaire pour obtenir une sortie désirée.

La matrice utilisée se compose de 27 expériences, les analyses mathématiques et statistiques des 27 valeurs mesurées pour chacune des réponses ont permis de calculer dans un premier temps les coefficients du modèle et dans un deuxième temps d'affiner ce modèle en maximisant leur qualité descriptive et prédictive. Au final, le meilleur modèle qui permet de décrire la réponse moyenne prédite s'écrit sous la forme :

$$Y = 9,21859 - 2,46178x_1 - 1,66656x_2 + 0,543889x_3 - 0,413779x_1^2 - 0,928778x_2^2 + 1,01589x_3^2 - 0,339333x_1x_2 - 0,271667x_1x_3 - 0,7475x_2x_3 \quad (\text{IV.59})$$

Ce modèle traduit la capacité d'adsorption (q_e) définie par le domaine expérimental. Les prédictions données par le modèle ont alors été comparées aux résultats réels, obtenus par expérimentation en ces mêmes points. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau IV.15

Tableau IV.15. Valeurs optimales des paramètres

Paramètres	Variable codée	Valeurs optimales
pH	X_1	2
Température (°C)	X_2	20 °C
vitesse d'agitation (tr/min)	X_3	400 tr/min

On remarque bien que les calculs d'optimisation ont donné des valeurs dans les domaines choisis (pH = 2, la température = 20 °C et la vitesse d'agitation = 400 tr/min), ce qui confirme encore une fois le choix judicieux des gammes des paramètres et l'exactitude du modèle

développé pour décrire la corrélation entre les facteurs étudiés et son application dans l'adsorption des pesticides.

La capacité d'adsorption optimale d'herbicide sur la bentonite est de 14,28 mg/g à un pH = 2, une température de 20°C, et une vitesse d'agitation de 400 Tr/min.

Références bibliographiques

- [1] Ronald Aylmer Fisher, (1925) Statistical Method for research workers, Oliver and Boyd, Ed. Edinburgh.
- [2] Ronald Aylmer Fisher, (1946) Les méthodes statistiques adaptées à la recherche scientifique.
- [3] Goupy, (2001) Introduction aux plans d'expériences. Dunod, Paris.
- [4] Azddine Karoutte, (2003) Utilisation des cendres volantes pour la prévention des désordres dus à l'alcali-réaction, Ecole Hassania des travaux publics.
- [5] Jacques Goupy, (2006) Les plans d'expériences. Revue MODULAD.
- [6] L. Dascalescu, A. Tilmatine, F. Aman, M. Mihailescu, (2004) Optimisation of electrostatic separation processes using response surface modeling. IEEE. Trans. Ind. Appl, vol 40, pp. 53-59.
- [7] L. Dascalescu, A. Samuila, A. Mihailescu, S. Bente, and A Tilmatine, (2003) robust control of electrostatic separation processes. ESA-IEEE, joint Meeting on electrostat, Little Rock, pp, 131-40.
- [8] Sous la coordination de François Louvet, Lue Delplanque, (2005) Les plans d'expériences. Témoignage de l'association Expérimentique.
- [9] Monique Le Guen, (2002) La boîte à moustache pour sensibiliser à la statistique. Bulletin de méthodologie sociologique, 73, 43-64.
- [10] C. Spearman, (1904) general intelligence objectively determined and measured. American journal of psychology, vol 28, 129-149.
- [11] p. Casin, (1999) Analyse des données et des panels de données. Ed, Deboeck, université perspective Marketing.
- [12] G. Chauvat, J-Preau, (2002) statistique descriptive. Ed Armand Colin éditeur.
- [13] J. M. bouroche, G. Saporta, (2002) L'analyse des données. Ed, que sais-je ? 3-4.
- [14] VIVIER Stéphane, (2002) Stratégie d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechnique modélisés par éléments finis. Université Lille1 - Sciences et Technologies.
- [15] A. Djeflal, (2008) Détermination des caractéristiques mécaniques du matériau BN-NiCrAl projeté sur une éprouvette, mémoire de magister en génie mécanique, option : Matériaux, Universit Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes

- [16] K. Senouci, A. Bendaoud, K. Medles, S. Das, A. Tilmatine, L. Dascalescu, (2005) Maitrise statistique des procédés pour la détection dysfonctionnement d'un processus de séparation électronique. Conf. ICEE, SBA.
- [17] J. Goupy, (1989) Erreur de dérive et choix de l'ordre des essais d'un plan d'expérience factoriel. Revue de statistique appliquée, vol.37 (1), 5-22.
- [18] D. C. Montgomery, (2004) Design and analysis of Experiments, 6th Ed, New York, Wiley.
- [19] L. Dascalescu, K. Medles, S. Das, M. Younes, A. Mihalcioiu, (2006) Using Design of Experiments and Virtual Instrumentation to Evaluate the Tribocharging of Pulverulent Materials in Compressed – air Devices, Conf, Rec, IEEE/IAS Ann. Meet., Berkeley.
- [20] K. Medles, A. Bendaoud, K. Senouci, A. Mihalcioiu, M. Younes, A. Tilmatine, L. Dascalescu, (2005) Détermination du point optimal de fonctionnement d'un procédé de séparation électronique des matériaux granulaires. Conf. ICEL, Oran.
- [21] M. Le Guen, (2001) La boîte à moustaches de TUKEY, un outil pour initier à la Statistique; www.sfds.asso.fr/groupes/statvotre/Boite-a-moustaches.pdf.

CONCLUSION GENERALE

« L'homme n'est pas entièrement coupable : il n'a pas commencé l'histoire ;

Ni tout à fait innocent, puisqu'il la continue »

Albert Camus

« L'homme n'est pas entièrement coupable : il n'a pas commencé l'histoire ;
Ni tout à fait innocent, puisqu'il la continue » **Albert Camus**

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans la thématique « Environnement » et plus précisément dans l'axe de recherche « dépollution et rétention des polluants ». Le présent travail ayant pour objectif l'étude de la performance de trois argiles Algérienne à l'état brut ; la bentonite de Maghnia, le kaolin de Mila et argile Djebel Debbagh de Guelma dans l'élimination des polluants organiques (un insecticide, un herbicide et un fongicide) et inorganiques du plomb (II), du cadmium (II) en solutions aqueuses synthétiques.

D'après une étude bibliographique, et au cours de notre travail, nous avons procédé dans un premier temps à la caractérisation physico-chimique des argiles étudiées. Pour ce faire, différentes techniques ont été employées. Ces mesures montrent la différence structurale des trois matériaux, les argiles analysées sont des argiles silicatées, riche en alumine,

Les résultats physico-chimiques obtenus sur l'argile Djebel Debbagh montrent que cette argile est proche de la structure kaolinite. D'autre part, la bentonite possède la plus grande capacité d'échange cationique par rapport aux deux autres argiles

Les spectres infrarouges confirment la présence des composés siliceux. En effet, les échantillons incluent des impuretés (quartz, calcite, etc...).

De l'ensemble des résultats, on retiendra que les argiles sont des matériaux qui par leurs caractéristiques physico-chimiques possèdent une capacité de rétention des polluants. Les mesures de pH ont permis de montrer que les suspensions d'argiles de type kaolinitique développent un pH acide tandis que celles de montmorillonite conduit à un pH basique. Du fait du caractère basique ou acide de leurs différentes surfaces, toutes les argiles piègent les polluants organiques ou inorganiques en solution et leur cinétique d'adsorption permet une fixation rapide.

La modélisation de la cinétique de polluants a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour les trois types d'argiles étudiées.

Dans cette étude, différents paramètres ont été étudiés, soient le pH, la température et la vitesse d'agitation. Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

Dans le cas des métaux ; l'étude de l'adsorption du plomb (II) et du cadmium (II) sur les trois argiles étudiées a montré l'efficacité de ces argiles à éliminer ces polluants.

L'examen de l'effet du pH des métaux étudiés le plomb (II) et le cadmium (II) montrent que le comportement d'adsorption des argiles dépend du pH de la solution, la quantité de métal à éliminée augmente avec l'augmentation du pH. Inversement, lorsque le pH diminue, la présence de protons dans la solution perturbe l'adsorption des cations métalliques par le solide. Les polluants métalliques qui étaient adsorbés sont solubilisés.

L'étude de l'effet de la température montre que les ions métalliques adsorbés diminuent avec l'augmentation de la température, ce qui suggère qu'on est en présence d'un phénomène exothermique. L'étude thermodynamique du Cd (II) et du pb (II) a montré que le processus de rétention est spontané (l'énergie libre négative). Cependant, la capacité de rétention des ions métalliques est influencée par la vitesse d'agitation

L'étude de l'adsorption des cations métalliques par les trois argiles étudiées a montré que le plomb (II) a plus d'affinité pour les supports étudiés que le cadmium (II).

Dans le cas des pesticides, les résultats montrent que l'augmentation de la température et du pH influent négativement sur l'adsorption, ce qui témoigne le phénomène de la physisorption des pesticides sur les matrices argileuses testées.

L'étude cinétique de l'adsorption des pesticides sur les argiles a montré que la capacité de rétention de l'insecticide et de fongicide par les argiles est inférieure à celle obtenue avec l'herbicide. Cette différence dans leur rétention est liée soit à la nature du support ou à la composition chimique des adsorbats.

L'étude thermodynamique montre que ce procédé n'est pas spontané ($\Delta G > 0$), exothermique ($\Delta H < 0$) et qu'aucun changement crucial n'est effectué sur la structure des argiles ($\Delta S < 0$).

Un plan expérimental a été appliqué pour optimiser les effets de trois facteurs : Le pH, la température et la vitesse d'agitation sur la rétention d'un herbicide par la bentonite de Maghnia, ce plan d'expérimentation factorielle permet de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et leurs dépendances. Ainsi, de trouver rapidement les conditions expérimentales qui conduisent à la réalisation d'une application donnée. Les résultats obtenus montrent que le meilleur taux d'adsorption nécessite un pH faible (pH=2), une température de 20°C, et une moyenne vitesse d'agitation de 400 tr/min.

Comme perspectives, nous incitons à mettre en pratique ces résultats pour traiter des effluents réels par les mêmes matériaux utilisés. D'autre part, la caractérisation des matériaux par d'autres méthodes notamment l'analyse de la surface par la spectroscopie de

photoélectron (XPS) et la mesure du potentiel électrocinétique. Il reste à modifier les matériaux à fin d'améliorer la capacité de rétention de chaque matériau.

ANNEXES

« La main a tourné la dernière page du livre.

Les yeux interrompent leur course de gauche à droite et leurs paupières un court instant.

Les yeux digèrent puis se rouvrent.

Peu à peu, les mots redeviennent une suite de petits dessins.

Au fond du crane, l'écran géant panoramique du cerveau s'éteint. C'est la fin.

Pourtant, ce n'est peut-être juste qu'un

DEBUT. »

B. WERBER, La Révolution des fourmis

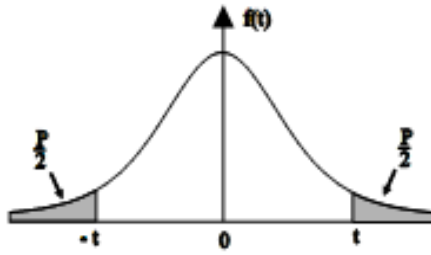
Terminologie

Un certain nombre de termes spécifiques est utilisé dans le traitement des plans d'expériences:

- **Carré moyen** : Rapport entre la somme des carrés des écarts d'une population et le nombre de degrés de liberté de cette population,
- **Degré de liberté** : Nombre de variables qu'il faut connaître pour que l'état d'un système soit connu ; différence entre le nombre d'expériences réalisées et le nombre d'inconnues du système,
- **Facteur** : Paramètre expérimental que l'on veut étudier ; il peut être numérique ou discret (exemple : Eau, thé, café), continu ou discontinu (booléen), Utilisation d'outils statistiques
- **Matrice d'expériences** : Définition de l'ensemble des essais à réaliser regroupant dans un tableau les facteurs et leurs niveaux respectifs,
- **Modalité (ou niveau)** : Valeur prise par les facteurs,
- **Ordre de la régression** : Ordre de la fonction définissant le modèle (premier ordre : Fonction affine ; n ème ordre : Fonction polynomiale d'ordre n),
- **Plan d'expériences** : « Les plans d'expériences constituent essentiellement une planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique. » [Norme ISO 3534-3],
- **Réponse (ou sortie)** : Grandeur mesurée à chaque expérience ; elle est obligatoirement numérique et représentative du phénomène observé,
- **Résidu (ou écart)** : Différence entre la valeur expérimentale et la valeur calculée par le modèle,
- **Variance** : Dispersion d'une distribution autour de la moyenne. Elle est égale à la moyenne du carré des écarts de chaque valeur individuelle par rapport à la moyenne. Les valeurs avec chapeau (par exemple \hat{a} , \hat{Y}) sont celles calculées par le modèle tandis que celles sans chapeau sont des valeurs expérimentales (Y).

La Table du test Student

Valeurs de T ayant la probabilité P d'être dépassées en valeur absolue



ν	$P=0,90$	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
1	0,158	0,325	0,510	0,727	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657
2	0,142	0,289	0,445	0,617	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925
3	0,137	0,277	0,424	0,584	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841
4	0,134	0,271	0,414	0,569	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604
5	0,132	0,267	0,408	0,559	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032
6	0,131	0,265	0,404	0,553	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707
7	0,130	0,263	0,402	0,549	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499
8	0,130	0,262	0,399	0,546	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355
9	0,129	0,261	0,398	0,543	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250
10	0,129	0,260	0,397	0,542	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169
11	0,129	0,260	0,396	0,540	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106
12	0,128	0,260	0,395	0,539	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055
13	0,128	0,259	0,394	0,538	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012
14	0,128	0,258	0,393	0,537	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977
15	0,128	0,258	0,393	0,536	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947
16	0,128	0,258	0,392	0,535	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921
17	0,128	0,257	0,392	0,534	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898
18	0,127	0,257	0,392	0,534	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878
19	0,127	0,257	0,391	0,533	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861
20	0,127	0,257	0,391	0,533	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845
21	0,127	0,257	0,391	0,532	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831
22	0,127	0,256	0,390	0,532	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819
23	0,127	0,256	0,390	0,532	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807
24	0,127	0,256	0,390	0,531	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797
25	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787
26	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779
27	0,127	0,256	0,389	0,531	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771
28	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763
29	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756
30	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750
∞	0,126	0,253	0,385	0,524	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,96	2,326	2,576

Nota. ν est le nombre de degrés de liberté.

Le quantile d'ordre $1 - \frac{\alpha}{2}$ se lit dans la colonne $P = \alpha$.

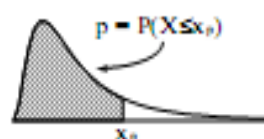
Le quantile d'ordre $1 - \alpha$ se lit dans la colonne $P = 2\alpha$.

La Table de Fisher-Snedecor

Fournit les quantiles x_p tels que

$$P(X \leq x_p) = p$$

pour $X \sim F_{n1;n2}$



$p=0.95$

n1 n2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	50	100	inf
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	246	248	250	252	253	254
2	18,5	19,0	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,43	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,9	8,8	8,8	8,8	8,70	8,7	8,6	8,6	8,5	8,5
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,86	5,80	5,75	5,70	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,62	4,56	4,50	4,44	4,41	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	3,94	3,87	3,81	3,75	3,71	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,51	3,45	3,38	3,32	3,28	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,22	3,15	3,08	3,02	2,98	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,01	2,94	2,86	2,80	2,76	2,71
10	4,97	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,85	2,77	2,70	2,64	2,59	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,10	3,01	2,95	2,90	2,85	2,72	2,65	2,57	2,51	2,46	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,62	2,54	2,47	2,40	2,35	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,53	2,46	2,38	2,31	2,26	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,46	2,39	2,31	2,24	2,19	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,40	2,33	2,25	2,18	2,12	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,35	2,28	2,19	2,12	2,07	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,97	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,31	2,23	2,15	2,08	2,02	1,96
18	4,41	3,56	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,27	2,19	2,11	2,04	1,98	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,23	2,16	2,07	2,00	1,94	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,20	2,12	2,04	1,97	1,91	1,84
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,41	2,34	2,28	2,24	2,09	2,01	1,92	1,84	1,78	1,71
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,17	2,02	1,93	1,84	1,76	1,70	1,62
35	4,12	3,27	2,87	2,64	2,49	2,37	2,29	2,22	2,16	2,11	1,96	1,88	1,79	1,70	1,64	1,56
40	4,09	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	1,92	1,84	1,74	1,66	1,59	1,51
45	4,06	3,20	2,81	2,58	2,42	2,31	2,22	2,15	2,10	2,05	1,89	1,81	1,71	1,63	1,55	1,47
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03	1,87	1,78	1,69	1,60	1,53	1,44
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,84	1,75	1,65	1,56	1,48	1,39
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,14	2,07	2,02	1,97	1,81	1,72	1,62	1,53	1,45	1,35
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,13	2,06	2,00	1,95	1,79	1,70	1,60	1,51	1,43	1,32
90	3,95	3,10	2,71	2,47	2,32	2,20	2,11	2,04	1,99	1,94	1,78	1,69	1,59	1,49	1,41	1,30
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,98	1,93	1,77	1,68	1,57	1,48	1,39	1,28