

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE  
MEMOIRE DE MASTER  
SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

### **THEME**

**REDUCTION DE LA CONCENTRATION DES PESTICIDES  
EN MILIEU AQUEUX**

*Présenter par :*

**MEKLI CHE HADJILA HAFIDHA**

**BENALI KAHINA**

**Soutenu publiquement, le 2.07.2018, devant le jury composé de :**

**Mr Abdelhamid ELIAS**

**Pr UMMTO PRESIDENT**

**Mme Tassadit MAZARI**

**MCA UMMTO EXAMINATRICE**

**Mme Assira CHEIKH**

**MCB UMMTO EXAMINATRICE**

**Mr Yacine LATEB**

**MAA UMMTO Co- ENCADREUR**

**Mr Mohamed Ali BENMENSEUR**

**MCB ENCADREUR**

## *Remerciement*

Cette étude a été réalisée au laboratoire de chimie physique et la salle informatique du département de chimie de la faculté des sciences, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Nous exprimons nos sincères remerciements à notre encadreur de mémoire Monsieur M.A.BENMENSOUR et le Co-encadreur Monsieur Y.LATEB pour avoir assuré la responsabilité scientifique et les conditions favorables à la réalisation de ce travail dans les délais accordés, et pour leurs précieux conseils et gentillesse.

Nous tenons aussi à remercier les membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nos remerciements s'adressent également aux ingénieurs de laboratoire de chimie physique qui nous ont permis de travailler dans de bonnes conditions.

Enfin nous adressons nos plus grands remerciements à nos parents et nos familles pour leurs aides et patience tout au long de notre cursus universitaire.

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A la mémoire de ma mère et que son âmes repose en paix et  
que Dieu l'accorde en son vaste paradis.*

*A Mon père pour ces sacrifices, et ces encouragements,*

*A mon mari et mes chers enfants Saïd et Abdenour,*

*A mes chères sœurs,*

*A mon binôme Mekliche Hafidha,*

*Et à ma famille.*



*Kahina*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*La lumière de mes yeux mes très chers parents que Dieu me les  
garde*

*Mes très chers frères Mourad, Nadir, et mon petit frère Jugurtha et je  
leur souhaite une grande réussite dans leur vie .*

*Mon binôme Kahina Benali*

*Tous ceux qui me portent dans leur cœur*

*Tous ceux qui me connaissent de loin ou de près*



*Hafidha*

## Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Diagramme E-pH de Zinc .....	11
Figure I.2 : Diagramme E-pH du ZnO .....	12

## Chapitre II : Matériels et méthodes

Figure II.1 : dispositif expérimentale .....	16
Figure II.2 : Structure optimisée du linuron.....	17
Figure II.3 : Structure optimisée de l'oxyfluorféne.....	17

## Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Spectre d'absorption UV-visible du linuron .....	18
Figure III.2 : Spectre d'absorption UV-Visible d'oxyfluorféne.....	19
Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de linuron $\lambda_{\max}=246$ nm pH=2-3, $\epsilon=13468.24$ l.cm <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> .....	20
Figure III.4 : Courbe d'étalonnage d'oxyfluorféne, $\lambda_{\max} =275$ nm, pH=2-3, $\epsilon=19335.39$ l.cm <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> .....	20
Figure III.5 : Modélisation de la vitesse des réactions du linuron.....	23
Figure III.6 : Modélisation de la vitesse des réactions de l'oxyfluorféne .....	24
Figure III.7 : Evolution de taux de réduction de la concentration de linuron en fonction de temps, pH=2-3, C <sub>0</sub> =40 mg/l, T=19°C.....	26
Figure III.8 : Evolution de taux de réduction de la concentration de l'oxyfluorféne en fonction temps, pH <sub>i</sub> =2-3, C <sub>0</sub> =48 mg/l, T=20 °C.....	27
Figure III.9 : Evolution du taux de réduction de linuron en fonction de la concentration initiale, pH <sub>i</sub> =2-3, T=19°C .....	28
Figure III.10 : Evolution du taux de réduction d'oxyfluorféne en fonction de la concentration initiale pH <sub>i</sub> =2-3, T=20 °C .....	29
Figure III.11 : Evolution du taux de réduction du phényle urée linuron en fonction du pH initial C <sub>0</sub> =40 mg/l, T=19 °C .....	30

Figure III.12 : Evolution du taux de réduction d'oxyfluorféne en fonction du pH initiale, $C_0=48$ mg/l, $T=20^\circ\text{C}$ .....	31
Figure III.13 : superposition des spectres d'absorption UV-vis expérimentaux et théorique de l'oxyfluorféne avant et après traitement.....	32
Figure III.14 : Superposition des spectres d'absorption UV-vis expérimentaux et théorique de linuron avant et après traitement .....	32

**Chapitre I : Etude bibliographique**

Tableaux I.1 : Propriété de zinc ..... 10

Tableaux I.1 : propriété de l'oxyde de zinc ..... 12

**Chapitre III : Résultats et discussions**

Tableau III.1 : Paramètre cinétique de linuron ..... 25

Tableau III.2 : Paramètres cinétique d'oxyfluorféne ..... 26

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

## **Chapitre I : étude bibliographique**

I.1.Introduction..... 3

I.2. Généralités sur les pesticides ..... 3

I.3. Histoire de l'utilisation des pesticides ..... 3

I.4. Classification des pesticides ..... 4

I.5. Les Pesticides et l'environnement..... 5

➤ Dégradation ..... 5

➤ Adsorption par les plantes ..... 6

➤ L'écoulement dans le sol ou à la surface..... 6

➤ Les pesticides et l'atmosphère..... 6

I.6.Toxicité des pesticides ..... 7

I.7.Traitements actuels des eaux contaminées par les pesticides ..... 7

I.8.Présentation des pesticides étudiés ..... 8

I.8.1.Le Linuron ..... 8

I.8.1.1.Toxicité de linuron ..... 9

I.8.2.L'oxyfluorféne ..... 9

I.8.2.1.Toxicité d'oxyfluorféne ..... 10

I.9.Présentation des matériaux utilisés ..... 10

I.9.1. Le zinc..... 10

I.9.2.L'argile..... 11

I.9.3.L'oxyde de zinc..... 12

## Chapitre II : matériels et méthodes

II.1. Introduction .....	13
II.2. Matériaux et solutions utilisés .....	13
II.3. Matériels utilisés .....	13
II.4. Appareillage .....	13
II.5. Analyses par spectre photométrie UV-visible .....	14
➤ Préparation des solutions mères .....	14
➤ Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) .....	15
➤ Vérification de la loi Beer-Lambert .....	15
II.6. Expériences en mode statique .....	15
II.6.1. Essais préliminaires .....	15
II.6.2. Suivre de la cinétique de la réduction .....	15
II.6.3. Effet de la concentration initiale .....	16
II.6.4. Effet du pH .....	16
II.7. Etude théorique .....	17

## Chapitre III : résultats et discussions

III.1. Introduction .....	18
III.2. Courbe d'étalonnage de linuron et d'oxyfluorène .....	18
III.3. Le traitement en mode statique (Batch) .....	21
III.4. Etude de la cinétique de réaction .....	22
III.5. Etude paramétrique .....	26
III.5.1. Effet du temps .....	26
III.5.2. Effet de concentration .....	28
III.5.3. Effet du pH .....	30
III.6. Etude théorique .....	32

Conclusion générale ..... 34

Références ..... 36

Annexes

Résumé

***INTRODUCTION***  
***GÉNÉRALE***

### Introduction générale

La protection de l'environnement et la problématique de la dépollution des eaux et des sols contaminés constituent un problème d'actualité pour les recherches et les pouvoirs publics. La pollution est bien souvent d'origine industrielle (rejet des effluents industriels non traités dans le milieu naturel) ou agricole (les engrais, les pesticides), c'est-à-dire due au manque de précautions nécessaires pour éviter les fuites de déchets toxiques.

Les pesticides sont fréquemment utilisés dans le domaine agricole. Par conséquent, ils contribuent à la dégradation de la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines car ces substances sont toxiques et ne sont pas biodégradables systématiquement, ils peuvent provoquer des effets néfastes sur la faune et la flore et la santé humaine.

L'Algérie est un grand consommateur de pesticides avec plus de 432 pesticides vendus dans le commerce, dont les plus fréquemment utilisés sont les organophosphorés, les carbamates et les urées substituées. [1]

L'utilisation croissante de ces pesticides pose de réels problèmes environnementaux associés à la mobilité de ces composés dans l'environnement, particulièrement ceux liés à la qualité de l'eau potable. Seulement une fraction mineure du pesticides appliqués atteint effectivement ses objectifs, tandis que le reste est distribué dans l'environnement et soumis à différents processus qui peuvent conduire à son transport vers les écosystèmes aquatiques.

Parmi ces substances, les phénylurées, et les diphényléthers contenant des substances néfastes et toxiques, donc il est indispensable d'éliminer ces éléments toxiques ou de réduire leurs quantités.

Selon une étude réalisée en France, une réduction de 25% des quantités d'herbicides utilisées sur les cultures de céréales n'entraînerait pas de diminution des rendements. [2]

Pour cela, plusieurs 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 naturelle comme les argiles.

Dans notre étude nous avons utilisé la technique de dépollution en mode batch au moyen de différents matériaux (Argile, Zn, ZnO), leurs efficacités ont été prouvées dans les recherches précédentes.

Notre recherche a comme objet l'étude de l'influence de certains paramètres expérimentaux (la concentration initiale du polluant, le pH) sur le taux de réduction des deux pesticides.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre, destiné à la recherche bibliographique, comporte des généralités sur les pesticides, toxicités et leurs impacts sur l'environnement.

Le deuxième chapitre traite les matériels et les méthodes expérimentales et les produits utilisés, ainsi que l'étude théorique qui est un complément à l'expérimentation.

Le troisième chapitre traite de l'essentiel des résultats expérimentaux et des calculs théoriques effectués.

Enfin, une conclusion générale synthétise l'essentiel de notre travail.

***ETUDE***  
***BIBLIOGRAPHIQUE***

## I.1.Introduction

L'introduction des polluants dans les milieux naturels à diverses origines, mais celle liée aux activités humaines a pris une part importante ces dernières années. L'utilisation des pesticides est en augmentation, car elle vise à répondre aux besoins alimentaires d'une population humaine en croissance démographique.

Les eaux de surface et les eaux souterraines sont contaminées par des pesticides et une part de ces eaux présente une mauvaise qualité, et posent des risques écotoxicologiques en milieu aquatique.

La toxicité de ces polluants organiques est liée à la structure des molécules qui est stable et qui résiste à la dégradation, ou bien au fait qu'ils se dégradent en produits secondaires qui sont plus dangereux et parfois cancérigènes. [3]

Ce chapitre présente des généralités sur les pesticides, leurs toxicités, l'impact sur l'environnement et quelques techniques de traitement.

## I.2. Généralités sur les pesticides

Le terme pesticide désigne des substances ou des préparations chimiques utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables, s'il s'agit des plantes (herbicides), d'animaux (insecticides), de champignons ou de bactéries (fongicides). Les pesticides sont généralement associés à un usage agricole alors qu'il existe également des usages domestiques et urbains ; ils permettent d'augmenter le rendement de production, en réduisant la perte des fruits à cause de leur chute ou en sauvegardant leur qualité pendant le transport ou le stockage.

## I.3. Histoire de l'utilisation des pesticides

L'utilisation des pesticides, remonte à l'antiquité et à la croissance des progrès de la chimie minérale et surtout le développement de la chimie organique.

Ainsi dans les années 50, des insecticides comme le DDT (dichloro-diphényle-trichloroéthane) et son métabolite DDD (dichloro-diphényle-dichloroéthane) ont été utilisés en grande quantité pour éradiquer les moustiques responsables de la malaria et en agriculture pour l'élimination du doryphore.

Et de 1945 à 1985, la consommation mondiale de pesticides a doublé tous les dix ans. La France est la quatrième au niveau mondial derrière les Etats-Unis, le Brésil et le Japon avec 78600 tonnes de substances actives vendues en 2008 : 90% de cette quantité sont destinés à un usage agricole et 10 % à un usage non agricole.

D'autres biocides ont été aussi mis au point pour l'industrie textile et l'industrie du bois, pour les usages domestiques (aérosols tue-mouches) ou encore pour l'entretien des routes. L'atrazine a été un des herbicides les plus utilisés jusqu'à son interdiction en 2004 dans les pays de l'union européenne en raison de sa toxicité potentielle. [4]

Actuellement, la réduction de l'utilisation de pesticides devient une préoccupation mondiale comme Etats-Unis, Canada et l'Europe.

### I.4. Classification des pesticides

Les pesticides disponibles sur le marché sont caractérisés par leur structure chimique, leurs groupes fonctionnels ou leurs domaines d'activité. La classification de toutes les matières actives dépend du groupe chimique auquel le pesticide appartient ou le parasite sur lequel il agit [5], et on cite quelques types de pesticides :

**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

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

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

**Phénylurées** : ce sont des herbicides, Leur adsorption est essentiellement racinaire, ils s'accumulent dans les feuilles où ils inhibent la photosynthèse. Ils ont une bonne action sur les graminées et sur certaines dicotylédones. Leur nom se termine par le suffixe « uron ».

### I.5. Les Pesticides et l'environnement

Les pesticides ou les polluants organiques caractérisés par leurs propriétés physiques et chimiques stables sont très persistantes dans l'environnement, notamment dans l'environnement aquatique, dans l'air par dérivé sous forme de gouttelette et sur sol, ils possèdent un potentiel de propagation à longue distance. [6]

La pollution liée au pesticides influence sur l'écosystème, Son impact dépend de leur mode d'action, de leur persistance dans le temps ; de leur sous-produit de dégradation, ces métabolites sont parfois plus toxiques et se dégradent moins vite que le composé initial. [7]

En effet, le caractère polluant de ce composé organique est liée à leur devenir dans le sol ; dès leur arrivée au sol, les polluants organiques commencent à se distribuer selon les voies suivantes :

#### ➤ **Dégradation :**

Les pesticides sont dégradés par les microorganismes, par des réactions chimiques et par le rayonnement solaire. La dégradation peut prendre de quelques heures à plusieurs années selon les conditions environnementales et les caractéristiques physico-chimiques du pesticide. [8]

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

**La dégradation micro organique** : se fait par les champignons et les bactéries.

**La dégradation chimique** : se fait par réactions chimiques dans le sol, l'eau et l'air.

**La photo dégradation** : se fait par le rayonnement solaire.

La vitesse de dégradation varie selon l'intensité lumineuse et les propriétés du pesticide. Les pesticides appliqués sur les feuillages sont plus exposés au rayonnement que ceux incorporés au sol.

La dégradation d'un pesticide se produit quand ce dernier est décomposé en petites molécules tel que :  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$  à travers des réactions photochimique, chimique et biologique. [9]

En effet, quand un pesticide est dégradé, il génère plusieurs sous-produits appelés métabolites ayant des propriétés physico-chimiques (toxicité, solubilité,..) différentes de celles de la molécule mère.

### ➤ **Adsorption par les plantes :**

Le sol joue un rôle important pour immobiliser les pesticides, suite à la combinaison de phénomènes physico-chimiques de rétention (adsorption-désorption) et biologiques de dégradation (métabolisation par la microflore du sol) Ces phénomènes vont déterminer la disponibilité des pesticides dans les sols. [10]

Aussi, les plantes piègent ces pesticides et affaiblissent leur disponibilité dans l'environnement par l'adsorption, le taux d'adsorption est en fonction de plusieurs paramètres à savoir : les caractéristiques du sol et la nature du pesticide. [11]

### ➤ **L'écoulement dans le sol ou à la surface**

Le déplacement des pesticides se fait soit par le transfert qui est par la pluie (ruissellement, infiltration et transfert vers les nappes et les cours d'eaux) ou soit par la volatilisation en étant emportés par les courants d'air, les gouttelettes inférieures à 100  $\mu\text{m}$  peuvent être transportées sur de très longues distances. La disponibilité et le transfert des pesticides vers les nappes souterraines constituent un grand problème.

### ➤ **Les pesticides dans l'atmosphère**

Une partie importante des pesticide peut se retrouver dans l'atmosphère par action de divers phénomènes physique, chimique ou climatique (le vent, la volatilisation, érosion éolienne). Avant de retomber sur le sol ces pesticides peuvent être en partie décomposés dans l'air par des réactions de photolyse sous l'action des rayons ultraviolet ou par des réactions d'oxydation initiées par différents oxydants tels que les radicaux hydroxyles  $\text{HO}\cdot$  ou l'ozone  $\text{O}_3$ . Certaines molécules peuvent effectuer des centaines de kilomètres avant de se déposer sur le sol, soit par voie sèche ou par lessivage de l'atmosphère par précipitation.

### I.6.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,...) 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 et cutanée. [12]

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. [13]

Bien que les pesticides soient importants pour l'industrie agricole moderne, certains pesticides couramment utilisés ont été associés à des maladies anormales chez les enfants et que les facteurs environnementaux peuvent contribuer fortement à ce risque.

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.

### I.7.Traitements actuels des eaux contaminées par les pesticides

La dépollution des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physique, physicochimiques et biologiques.

Il s'agit des procédés qui regroupent

- les techniques membranaires.
- les techniques d'adsorption des phénylurées et des diphényléthers sur différents supports (argiles, particules du sol, matériaux de synthèse...) et la technique d'échange d'ions.
- des procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation).

- Procédés biologiques : dégradation microbiologique et décomposition par des micro-organismes ou le taux de dégradation microbiologique dépend de la population microbienne dans une situation donnée et les conditions du sol qui maximisent la dégradation microbiologique incluent : la chaleur, l'humidité et la grande teneur en matière organique. Ce procédé d'épuration est utilisé pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. [14]
- les procédés d'oxydation chimique et photochimiques comme celui d'oxydation avancée c'est une méthode catalytique et photochimique, est basée sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux  $\cdot\text{OH}$ , qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ( $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ), Ce procédé d'oxydation avancé peut être classé selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux  $\cdot\text{OH}$  (Chimique, électrochimique ou photochimique). [15]

### I.8.Présentation des pesticides étudiés

#### I.8.1.Le Linuron

Le linuron est un herbicide substituée sélectif hydrophobe de nom chimique : (dichloro 3 ,4 phényle 3 methoxy1-N methyl-1-urée), de formule chimique  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$  de densité 1.14 et de masse molaire 249.091g/mol.

Il appartient à la famille chimique des urées substituées, il se présente sous forme d'un solide cristallin incolore soluble dans l'eau à 81mg/l à 25°C très soluble dans les hydrocarbures, modérément soluble dans la plupart des solvants aromatiques soluble dans l'acétone. Le temps de demi-vie de linuron varie de 30 à 150 jours.

Le linuron est un herbicide systémique utilisé en pré et post-levée lutte contre les graminées annuelles et les mauvaises herbes à feuilles larges, comme les champs de soja, le coton, la pomme de terre, le maïs, le haricot, le blé d'hiver, l'asperge, la carotte et cultures fruitières.

En fait, dans des conditions environnementales et en fonction de la température et le pH, les phénylurées peuvent persister au niveau de  $\text{mg l}^{-1}$  dans les eaux souterraines pour un certain jour ou semaines. [16]

### I.8.1.1. Toxicité du linuron

Le linuron est considéré comme un composé toxique pour les organismes aquatiques. Ainsi qu'il agit comme une substance chimique anti androgénique en modifiant la différenciation sexuelle chez les rats mâles [17]. Donc a été classé toxique pour la reproduction, il est cancérigène dont les organes ciblés sont le foie et les globules rouges et peut aussi induire à des malformations, l'infertilité ou des tumeurs cellulaire.

Par conséquent, l'élimination du linuron des échantillons environnementaux est conseillée. Cependant, le traitement de l'eau contaminée est généralement compliqué, long, coûteux et souvent impossible.

### I.8.2.L'oxyfluorène

L'oxyfluorène est un herbicide de formule chimique  $C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$  et de nom chimique (2-chloro-1-(3-éthoxy-4-nitrophénoxy)-4-(trifluorométhyl) benzène) de densité 1.17 et de masse molaire 361.7g/mol.

Il appartient à la famille chimique des diphenyléthers, il se présente sous forme d'un liquide mielleux à température ambiante avec une légère odeur, il est de couleur rouge-brun à jaune.

Il est soluble dans la plupart des solvants organiques, et faiblement soluble dans l'eau (<0,5 g/l à 25°C), il est fortement persistant dans le sol avec des temps de demi vie qui diffèrent selon le type de sol [18], d'après l'agence de protection environnementale des Etats Unis l'oxyfluorène avait des demi-vies de 291 à 294 jours pour les sols limon argileux et 556-596 jours pour les sols sablo-limoneux, et l'Australie a signalé une demi-vie dans le sol de 119 jours pour un sol sableux dans un climat de type méditerranéen.

L'oxyfluorène est un herbicide appliqué pour supprimer les mauvaises herbes graminées et dicotylédones de pré et post-levée et de post en grandes cultures, comme les champs des raisins de cuve, les amandes et le coton ; les principales utilisations non-agricoles y compris la pépinière les plantes ornementales et forestières.

### I.8.2.1. Toxicité de l'oxyfluorféne

L'oxyfluorféne est un composé toxique, qui contamine l'environnement et affecte les organismes non ciblés. Il est très toxique pour les plantes aquatiques et les poissons, il contamine l'eau de surface par ruissellement, il provoque une toxicité chez les plantes par l'inhibition de la photosynthèse. [19]

### I.9. Présentation des matériaux utilisés :

#### I.9.1. Le zinc

Tableaux I.1 : Propriété de zinc.

Symbole	Zn
Famille des éléments	Métal
Structure électronique	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>
Couleur	Blanc bleuâtre et brillant
Masse molaire	65.36 g/mol
Densité	7.13 à 20 °C
Température de fusion	419.527 °C
Température d'ébullition	907 °C
Rayon atomique	0.138 nm
Rayon ionique	0.074 nm

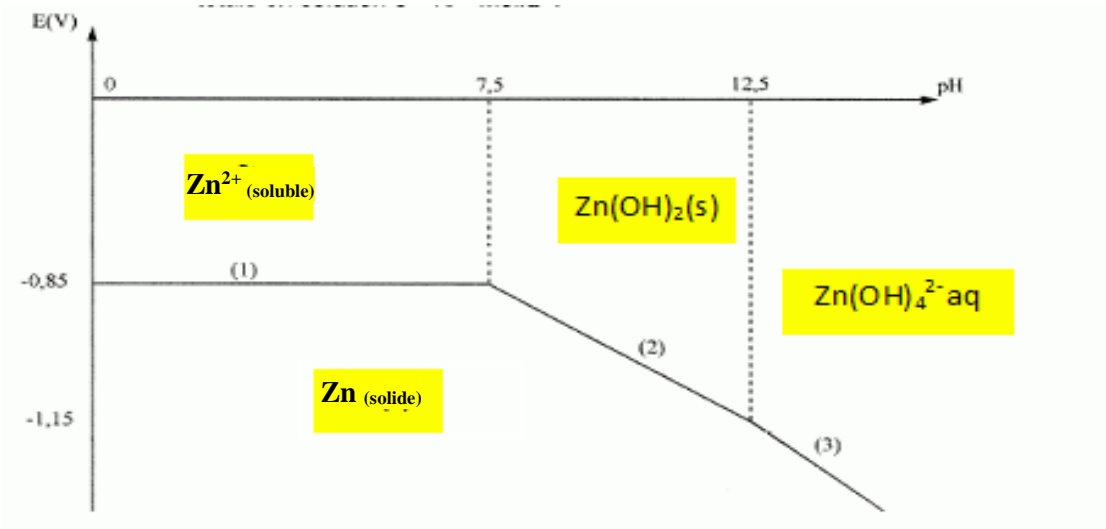
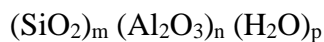


Figure I.1 : Diagramme E-pH de zinc.

### I.9.2.L'argile

C'est une roche constituée d'une variété de minéraux, L'analyse chimique de l'argile montre qu'elle est composée essentiellement de silice d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeable de fer (Fe) magnésium (Mg) et de faible quantités de sodium (Na) et de potassium (K).

C'est un aluminosilicate dont la structure est formée d'un empilement de feuillets dans la forme générale aplatie de formule chimique suivant :



L'argile utilisée dans le cadre de notre travail a subi le traitement suivant :

- 1- Lavage de 100 g de Kaolinite de formule chimique  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  dans un grand b cher, durant 60 mn et sous agitation va et vient, par un volume de 200 ml de solution d'acide sulfurique de concentration volumique 5 % V/V (densité de l'acide sulfurique  $d= 1.83$ ).
- 2- Décantation puis filtration.
- 3- Lavage à l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH qui avoisine 5.
- 4- Séchage dans l'étuve à 55 C durant 24 heures.

I.9.3.L'oxyde de zinc

Tableaux I.1 : propriété de l'oxyde de zinc

Symbole	ZnO
Couleur	Blanc à froid et jaune à chaud
Masse molaire	81.38 mg/mol
Température de fusion	1975 °C
dureté	4.5 °F
Structures électronique	Zn :[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> et O :1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>

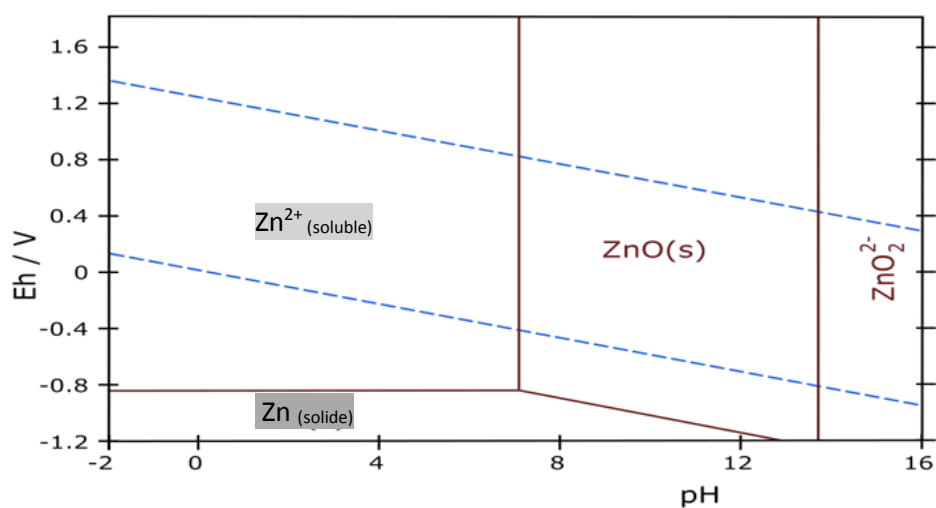


Figure I.2 : diagramme E-pH de l'oxyde de zinc

***MATÉRIELS ET  
MÉTHODES***

### II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des matériaux et des méthodes expérimentales utilisés lors de cette étude. Dans le but de réduire la concentration des deux pesticides, le linuron de la famille des phényles urées et l'oxyfluorféne de la famille des diphényléthers en solution aqueuse, nous avons opté pour certains matériaux tels que l'argile, le zinc, l'oxyde de zinc. Aussi, ces manipulations, nous permettent d'étudier l'effet de certains paramètres tel que le pH et la concentration initiale sur l'efficacité. Les rendements du traitement seront estimés par dosage spectrophotométrie.

### II.2. Matériaux et solutions utilisés

- Les deux pesticides étudiés sont le linuron commercialisé en poudre (de pureté =50% en masse,  $M=249.091\text{g/mol}$ ,  $d=1.14$ ) et du l'oxyfluorféne commercialisé en liquide ( $M=361.701\text{g/mol}$ ,  $d=1.49$ ,  $C=240\text{g/l}$ ).
- L'eau distillée de  $\text{pH}=7$ .
- Ethanol fourni par Honeywell (de pureté 96 %,  $d=0.791$ ,  $M=46\text{g/mol}$ ).
- Solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.1N).
- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, 0.1M).
- Solution de nitrates d'argent ( $\text{AgNO}_3$ , 0.1 M).
- Zinc en poudre.
- L'oxyde de zinc en poudre.
- L'argile utilisée à subi un traitement thermique à fin de la débarrasser de substances organique.

### II.3. Matériels utilisés

- Verrerie : béchers, fioles jaugés de 25 ml , de 100 ml et 500 ml, burettes, entonnoirs, éprouvettes graduées, pipettes graduées et pipettes pasteur ...etc.
- Du papier filtre.
- Une Spatule.

### II.4. Appareillage

- Un spectrophotomètre UV-Visible UV-1601 de marque SHIMADZU.
- Une balance de précision de marque MILLIOT (précision 0.01 g),

- Un agitateur va et vient de marque HEIDOLPH MR 3001 K type WNB 14.
- Une étuve de marque MEMMERT.
- pH mètre de marque HANNA instrument (type : HI.8314).

### II.5. Analyse par spectre photométrie UV-visible

L'analyse spectrale a pour objectif d'obtenir des informations qualitatives et/ou quantitatives sur l'échantillon à analyser en se basant sur les interactions entre la matière et un rayonnement lumineux.

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil mono faisceau de marque SHIMADZU UV min-1240. Il permet de quantifier les molécules présentes en solution, capables d'absorber des photons, dans la gamme des longueurs d'onde 200-800 nm. L'absorbance ( $A$ ) de la solution est calculée à partir de la loi de Beer Lambert.

$$A = \epsilon Cl = \log \frac{I_0}{I}$$

Avec :

$\epsilon$  : Coefficient d'absorbance molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.

$C$  : concentration ( $mol \cdot L^{-1}$ ).

$l$  : longueur de la cuve utilisée (cm).

$I_0$  : Intensité du faisceau incident.

$I$  : Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

#### ➤ Préparation des solutions mères

Pour réaliser les différentes expériences, nous avons préparé deux solutions mères  $S_0$  de concentrations de 40 mg/l pour le linuron et 48 mg/l pour l'oxyfluorféne. Pour cela on a fait dissoudre 40 mg de linuron commerciale de 50% de pureté avec l'eau distillé dans une fiole jaugée de 500 ml, et on a dissout 0.5 ml d'oxyfluorféne commerciale 1000 fois avec l'éthanol pour avoir une solution de concentration 240 mg/l .En suite on a prélevée 20 ml de cette solution préparée et en a réalisé une dilution dans une fiole jaugée de 100 ml. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.

### ➤ Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ )

La longueur d'onde maximale d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible pour les solutions de concentration 40 mg/l pour le linuron et 48 mg/l pour d'oxyfluorféne.

### ➤ Vérification de la loi Beer-Lambert

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale les absorbances des solutions diluées à différentes concentrations des deux pesticides préparés à partir des solutions mères. Les courbe d'étalonnage obtenues sont présentées dans le chapitre résultats et discussions.

## II.6. Expériences en mode statique

### II.6.1. Les essais préliminaires

Pour mettre en évidence la présence des halogènes  $\text{Cl}^-$  et  $\text{F}^-$  en solution filtrée de chaque molécule en a ajouté  $\text{AgNO}_3$  (0.1M).

Et pour mettre en évidence la présence des ions  $\text{Zn}^{2+}$  en a ajouté  $\text{NaOH}$  (0.1M).

### II.6.2. Suivre de la cinétique de la réduction

Pour étudier les cinétiques de la réduction des deux pesticides, on a préparé des tubes de solution contenant du linuron de concentration 40 mg/L mélangé avec 0.1 g de chaque matériau, et d'autres tubes de solution contenant d'oxyfluorféne de concentration de 48 mg/l mélangé avec 0.1g de chaque matériau. Les mélanges obtenus ont été homogénéisés à l'aide d'un agitateur va et vient à une vitesse de 250rpm à une température ambiante  $20 \pm 1$  °C.

Le pH des solutions est ajusté par l'ajout de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Des prélèvements de 2 ml des solutions ont été réalisés à des intervalles du temps allant du 5 à 60 min puis diluées dans des fioles de 25ml

A la fin, l'absorbance est mesurée par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde max déjà déterminé précédemment. Le taux d'élimination R (%) de pesticides a été calculé selon la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

Avec :

*R* : taux d'élimination (%).

*C<sub>i</sub>* : Concentration initiale de la solution (mg/L).

*C<sub>f</sub>* : Concentration finale de la solution (mg/L).



Figure II.1 : dispositif expérimentale.

### II.6.3.Effet de la concentration initiale

Pour chaque pesticides, nous avons préparé 5 séries de 5 solutions de concentration 20, 40, 60, 80,100 mg/L pour le linuron et 12, 24, 48, 72, 96 mg/l pour l'oxyfluorféne, chaque série est mise en contact avec 0.1 g de chaque matériau (le zinc, l'oxyde du zinc, l'argile, le zinc argile, l'oxyde de zinc argile). Les mélanges réactionnels sont agités à une vitesse de 250rpm pendant 60 minutes le pH des solutions compris entre 2 et 3. Au terme de l'agitation les concentrations résiduelles sont déterminées par dosage spectrophotométrique.

### II.6.4.Effet du pH

Pour évaluer l'effet du pH sur l'efficacité du traitement et déterminer le pH optimum, la réduction des deux pesticides par le zinc, l'oxyde de zinc, l'argile, et zinc argile, et oxyde de zinc argile, a été réalisée à des pH acide variant de 2 à 6 et ce dans les conditions suivantes : une concentration initiale de 40 mg/L pour le linuron et 48 mg/l pour l'oxyfluorféne.

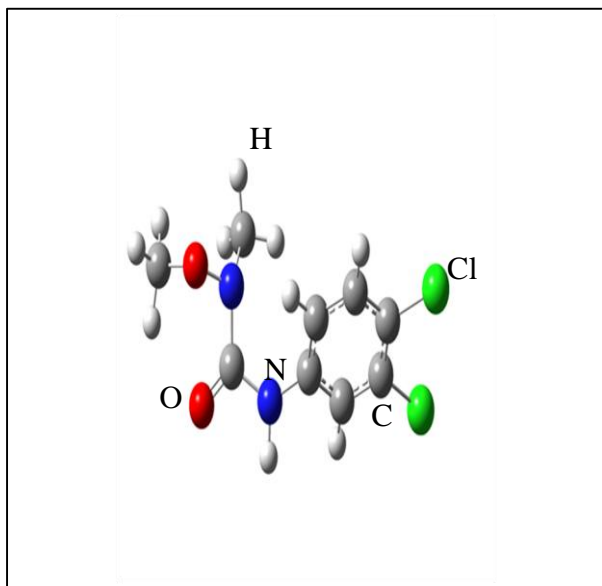
Après 60 min du contact solide-liquide, les concentrations résiduelles sont déterminées par dosage spectrophotométrie.

### II.7. Etude théorique

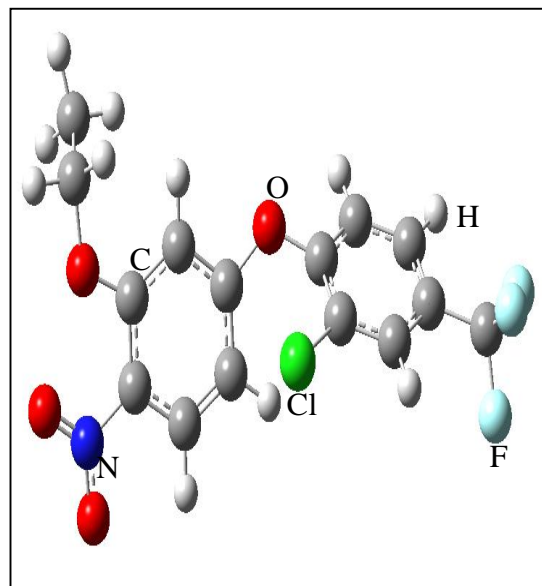
L'objectif de notre travail, est d'essayer de trouver une explication des résultats expérimentaux obtenus, au moyen d'une étude théorique du linuron dans l'eau comme solvant et de l'oxyfluorène dans l'éthanol comme solvant.

Les résultats de calculs reportés dans ce mémoire sont effectués au moyen de la méthode DFT (De l'anglais : Density Functional theory, pour la théorie de la fonctionnelle de la densité en français), en utilisant la chaîne de programme Gaussien 09. [20]

Une optimisation complète de géométrie est effectuée sur toutes les molécules considérées en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base d'orbitale atomique 6-31G\*, ces calculs d'optimisation de géométrie sont suivi de calcul de fréquence des modes normaux de vibration. Pour modéliser les effets du solvant, nous avons fait appel au modèle PCM (polarisable continuum model). [21] En outre, nous avons utilisé le logiciel Gauss View [22] pour visualiser les résultats obtenus, nous avons utilisé également le logiciel origin8 pour tracer les spectres d'absorption UV-vis des molécules étudiées.



**Figure II.2 : Structure optimisée du linuron**



**Figure II.3 : Structure optimisée de l'oxyfluorène**

***RÉSULTATS***  
***ET***  
***DISCUSSIONS***

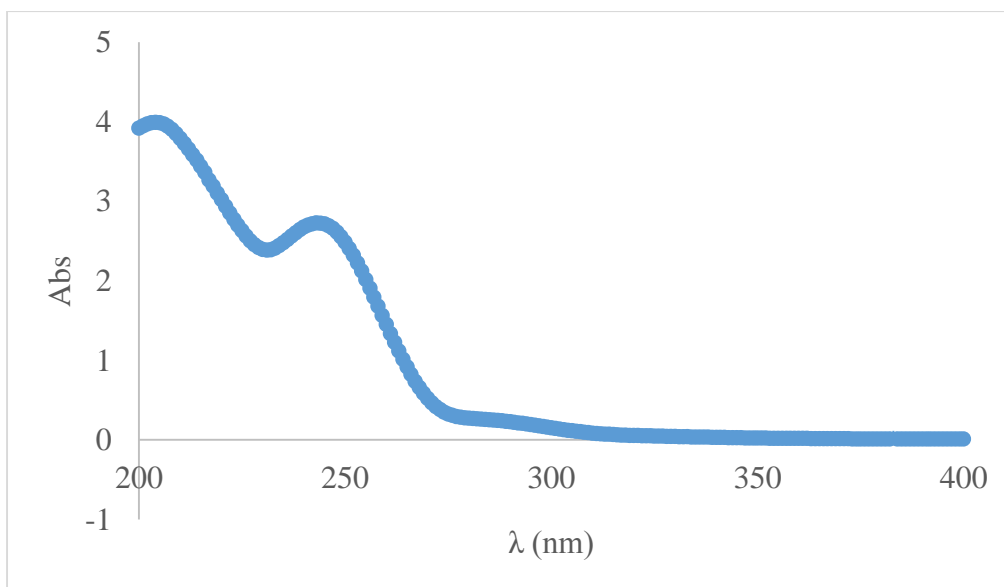
### III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la discussion de l'essentiel des résultats de l'étude expérimentale et théorique. L'étude porte sur l'évolution de la réduction (diminution) de la concentration des deux pesticides, le linuron de la famille des urées substituées et l'oxyfluorféne de la famille de diphényléther substitué, ce processus est réalisé dans un milieu aqueux pour le linuron, et dans l'alcool éthylique pour l'oxyfluorféne, ce traitement est réalisé au moyen des matériaux suivants : l'argile, le zinc, l'oxyde de zinc, mélange (zinc et argile), mélange (oxyde de zinc et argile). Les effets de quelques paramètres peuvent influencer sur l'efficacité et le rendement de la réduction de ces pesticides, nous présenterons par la suite les résultats de l'étude relative.

### III.2. Courbe d'étalonnage de linuron et d'oxyfluorféne

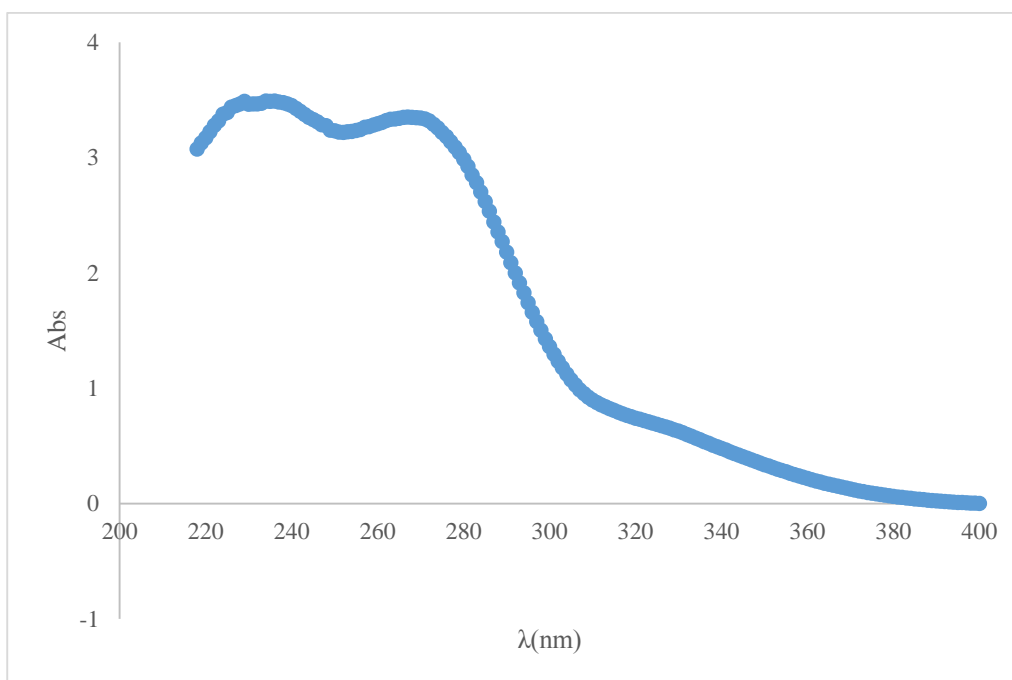
Afin de mesurer les concentrations du linuron et de l'oxyfluorféne dans des solutions aqueuses, nous avons d'abord effectué un balayage dans le domaine UV-visible pour déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale.

Les spectres d'absorption sont représentés sur les figures suivantes :



**Figure III.1 : Spectre d'absorption UV-visible de linuron.**

On remarque sur la figure (III.1) une bande maximale caractéristique correspondant à une transition de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  avec un maximum d'absorption se situé à 246 nm, et une autre bande d'absorption à 211 nm avec une transition de type  $n \rightarrow \delta^*$ .



**Figure III.2 : Spectre d'absorption UV-Visible d'oxyfluorféne.**

On remarque sur la figure (III.2) une bande d'absorption maximale caractéristique à 275nm correspondant à une transition de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ , et une autre bande s'absorbent à 223nm à une transition de type  $n \rightarrow \delta^*$ .

A ces longueurs d'ondes maximales, nous avons établi les courbes d'étalonnages de ces deux herbicides, ces courbes d'étalonnages nous permettent de déterminer les concentrations résiduelles par la relation suivante, pour laquelle la loi de Beer Lambert est respectée.

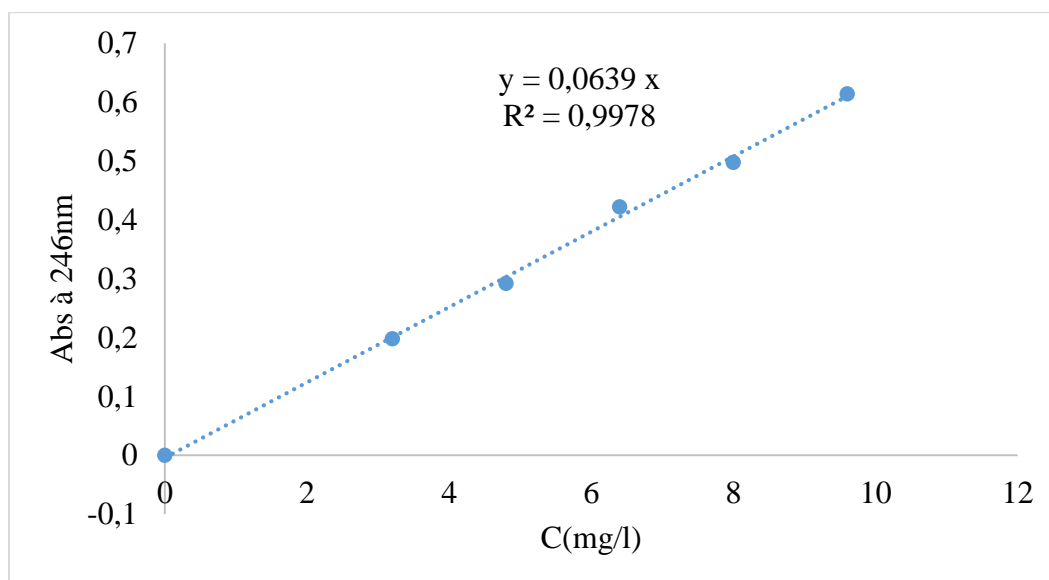
$$\mathcal{A} = \alpha * \mathcal{C} \quad \text{Ou} \quad \mathcal{C} = \frac{1}{\alpha} * \mathcal{A}$$

$\mathcal{C}$ : Concentration finale  $\left(\frac{mg}{l}\right)$

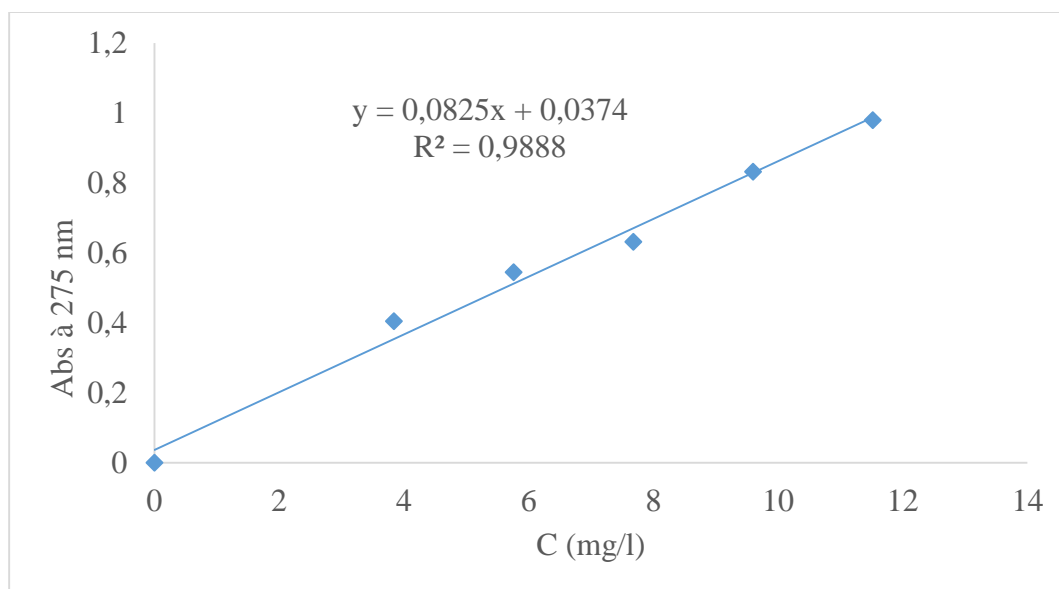
$\alpha$ : la pente de la courbe d'étalonnage

$\mathcal{A}$ : l'absorbance (sans unité)

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale les absorbances des échantillons de la solution de linuron et de l'oxyfluorféne de différentes concentrations, préparées à partir de la solution mère de concentration 40 mg/l dans le cas du linuron et de 48 mg/l dans le cas de l'oxyfluorféne.



**Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de linuron  $\lambda_{\max}=246$  nm, pH=2-3,  $\epsilon=13468.24$  l.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.**



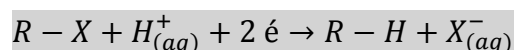
**Figure III.4 : Courbe d'étalonnage d'oxyfluorféne,  $\lambda_{\max}=275$  nm, pH=2-3,  $\epsilon=19335.39$  l.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.**

### III.3. Le traitement en mode statique (Batch)

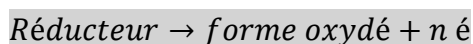
C'est une méthode qui permet de s'affranchir de la composante hydrodynamique pour se concentrer uniquement sur les réactions physico-chimiques.

Les principaux avantages de l'approche en mode statique (en batch), sont la simplicité et la rapidité de mise en œuvre des expérimentations mais l'hydrodynamique du système est très loin des conditions réelles sur site.

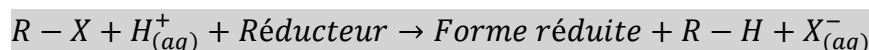
Rupture de la liaison carbone-halogène (C – X) :



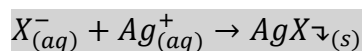
Les électrons sont apportés par un réducteur tel que le zinc selon la réaction :



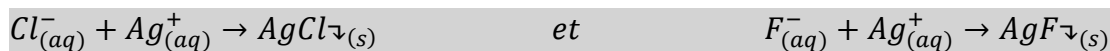
La réaction globale des halogénéation peut être schématisée par :



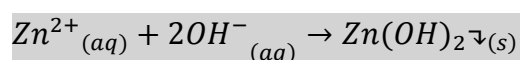
Mise en évidence de la présence des ions halogénure  $X^-$  ( $Cl^-$ ,  $F^-$ ).



- Pour la mise en évidence de la présence des ions  $Cl^-$  et  $F^-$  par l'ajout d'une solution nitrate d'argent dans les solutions filtrées des deux molécules, on a observé la formation d'un précipité blanc qui vire vers le gris lorsqu'il est exposé à la lumière, cela indique la formation des  $AgCl_{(s)}$  et  $AgF_{(s)}$ .



- Pour la mise en évidence de la présence des ions  $Zn^{2+}$  par l'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium dans les solutions filtrées des deux molécules, on a observé la formation d'un précipité blanc par la réaction suivante :



### III.4. Etude de la cinétique de réaction

La vitesse d'une réaction chimique dépend de plusieurs paramètres : la concentration des réactifs, la température, le solvant utilisé et la présence éventuelle d'un catalyseur. La vitesse volumique  $\mathcal{V}$  de la réaction exprime la variation des concentrations des réactifs en fonction du temps. Expérimentalement la vitesse dépend de la concentration des réactifs selon la loi de vitesse donnée par la relation :

$$\mathcal{V} = \frac{-d[\text{réactifs}]}{dt}$$

La variation de la concentration des réactifs en fonction du temps peut être obtenue en intégrant l'équation différentielle donnant la loi de vitesse. Les expressions de la loi de vitesse pour différents ordres sont alors :

- Ordre zéro :  $\mathcal{V} = k$  (constante indépendante de la concentration mais dépend de la température).

Avec

$$\mathcal{V} = \frac{-d[\text{réactif}]}{dt} = k \quad \text{après intégration} \quad [\text{réactif}]_t = -k * t + [\text{réactif}]_0$$

Ou :

$[\text{réactif}]_0$  est la concentration du réactif à l'instant  $t = 0$

$[\text{réactif}]_t$  est la concentration du réactif à l'instant  $t$

Une réaction d'ordre zéro est caractérisée par une dépendance linéaire de la concentration :  $[\text{réactif}]$  en fonction du temps. La constante  $k$  est mesuré en  $[M \text{ min}^{-1}]$ .

- Premier ordre :  $\mathcal{V} = k[\text{réactif}]$

Avec

$$\mathcal{V} = \frac{-d[\text{réactif}]}{dt} = k * [\text{réactif}] \quad \text{après intégration}$$

$$\ln[\text{réactif}]_t = -k * t + \ln[\text{réactif}]_0$$

Une réaction de première ordre est caractérisée par une dépendance linéaire de  $\ln[\text{réactif}]_t$  en fonction du temps. La constante  $k$  est mesuré en  $[\text{min}^{-1}]$ .

➤ Deuxième ordre :  $\mathcal{V} = k[\text{réactif}]^2$

$$\mathcal{V} = \frac{-d[\text{réactif}]}{dt} = k * [\text{réactif}]^2 \quad \text{après intégration}$$

$$\frac{1}{[\text{réactif}]_t} = k * t + \frac{1}{[\text{réactif}]_0}$$

Une réaction de deuxième ordre est caractérisée par une dépendance linéaire de  $\frac{1}{[\text{réactif}]_t}$  en fonction du temps la constante est mesurée en  $[M^{-1}min^{-1}]$ .

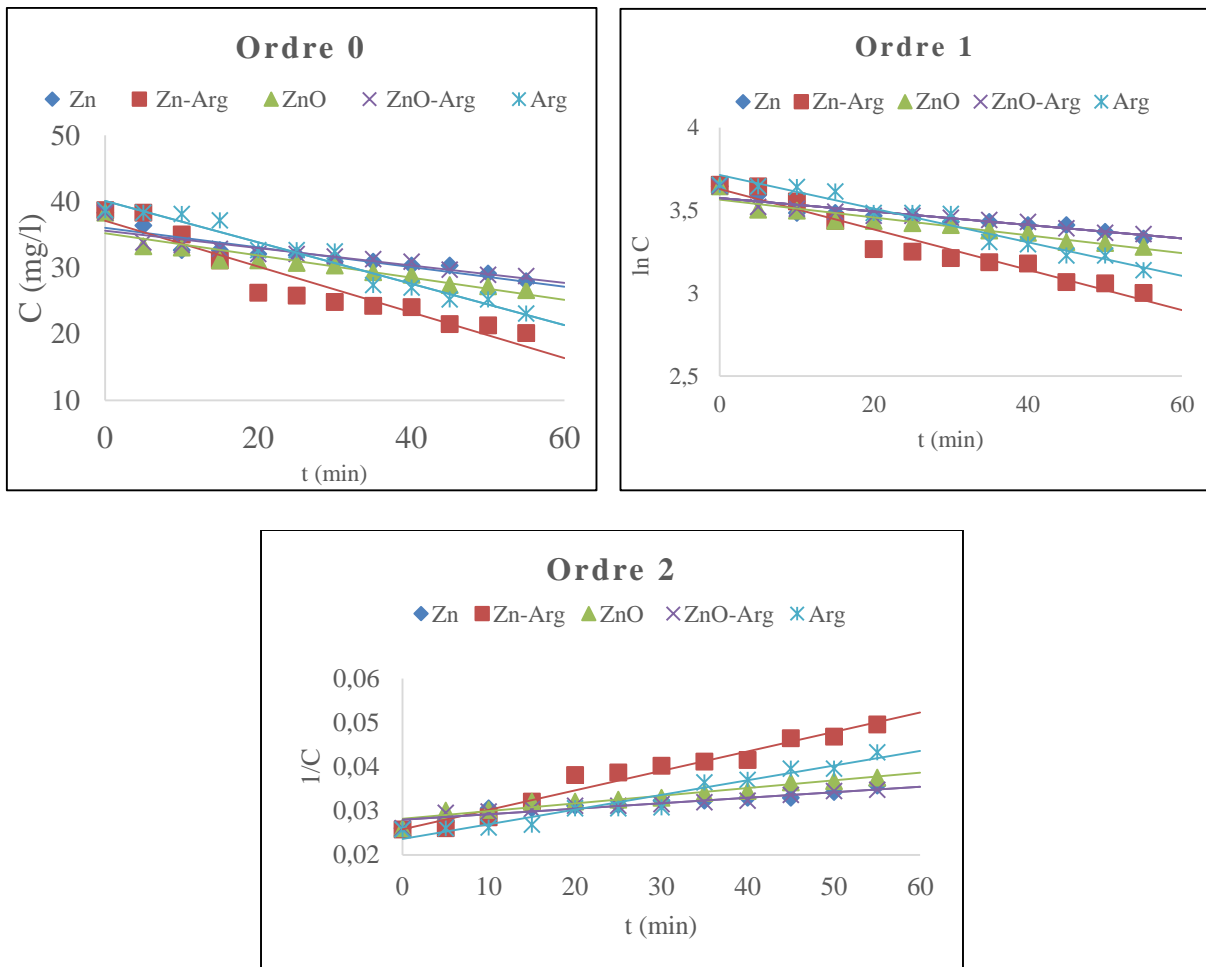
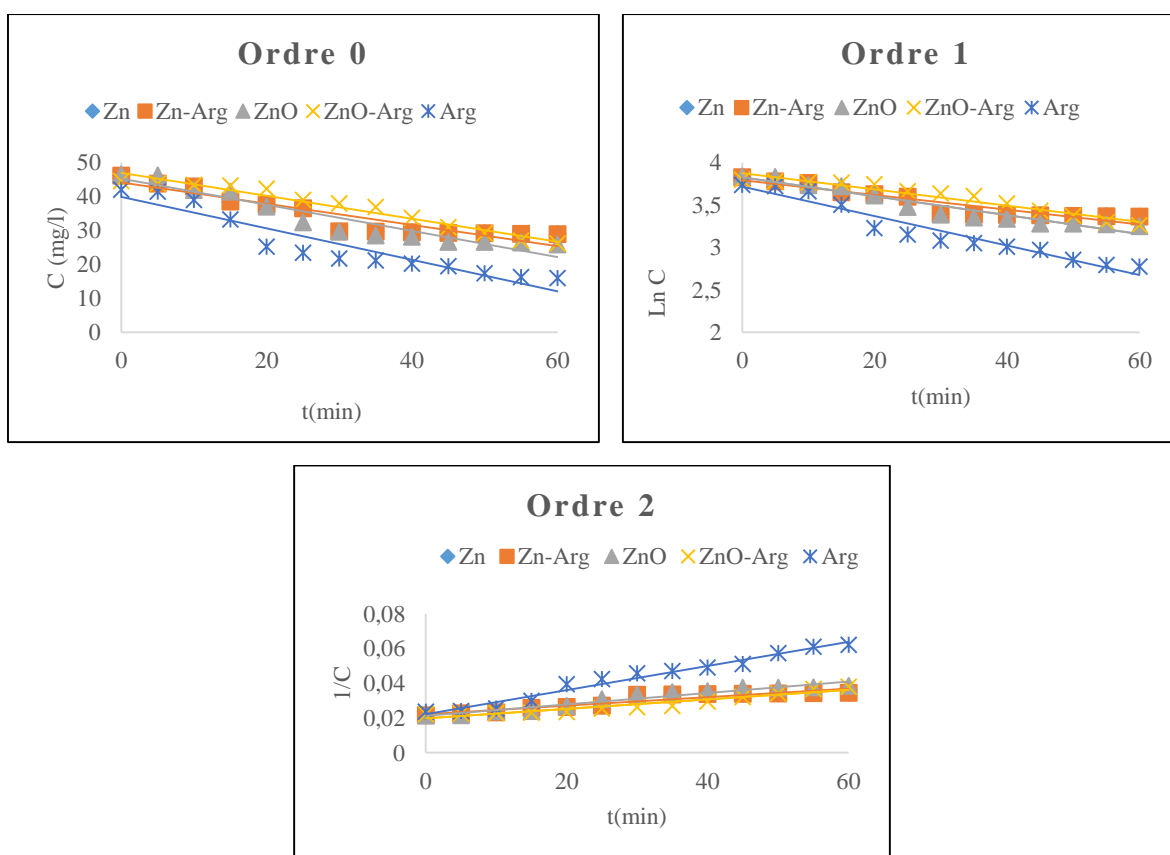


Figure III.5 : Modélisation de la vitesse des réactions du linuron.

**Tableau III.1 : paramètre cinétique de linuron.**

Matériaux	Modèle d'ordre 0		Modèle d'ordre 1		Modèle d'ordre 2	
	R <sup>2</sup>	K (M min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
Zn	0.846	-0.148	0.872	-0.005	<b>0.892</b>	0.0001
Zn- Arg	0.899	-0.346	0.935	-0.012	<b>0.959</b>	0.0004
ZnO	0.868	-0.168	0.902	-0.005	<b>0.927</b>	0.0002
ZnO-Arg	0.844	-0.132	0.873	-0.004	<b>0.897</b>	0.0001
Arg	<b>0.957</b>	-0.313	0.954	-0.010	0.944	0.0003

D'après les données de régression linéaire des différents modèles rapportés dans le tableau III.1 en se basant sur les valeurs obtenues pour le coefficient de corrélation, on conclue que les cinétiques de réduction du linuron sont mieux décrites par un modèle du second ordre pour les cinq matériaux à l'exception de l'argile ( phénomène d'adsorption) qui est mieux décrit par le modèle d'ordre zéro.



**Figure III.6 : Modélisation de la vitesse des réactions de l'oxyfluorféne.**

**Tableau III.2 : Paramètres cinétique d'oxyfluorféne.**

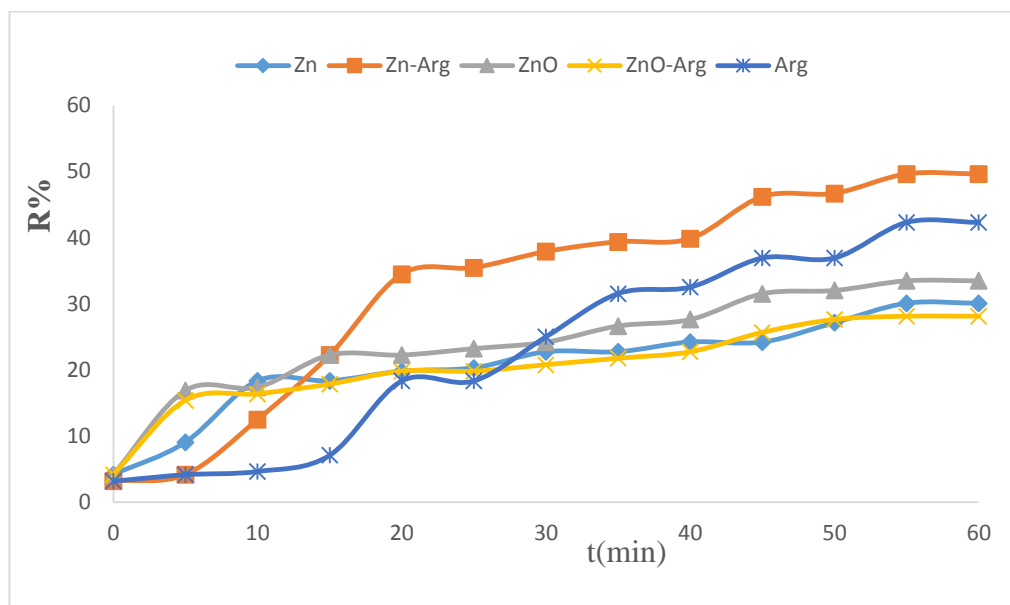
Matériaux	Modèle d'ordre 0		Modèle d'ordre 1		Modèle d'ordre2	
	R <sup>2</sup>	K (M min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K (M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
Zn	0.8636	-0.3122	0.8717	-0.0087	<b>0.8759</b>	0.0002
Zn-Arg	0.8636	-0.3122	0.8717	-0.0087	<b>0.9152</b>	0.0003
ZnO	0.8981	-0.3859	0.921	-0.0111	<b>0.9388</b>	0.0003
ZnO-Arg	<b>0.9593</b>	-0.3387	0.9409	-0.0096	0.8759	0.0002
Arg	0.8815	-0.4642	0.9377	-0.0174	<b>0.9722</b>	0.0007

D'après les données de régression linéaire des différents modèles dans le tableau (III.2) en se basant sur les valeurs obtenues pour le coefficient de corrélation, on peut conclure que les cinétiques de réduction de l'oxyfluorféne sont mieux décrites pour le modèle de deuxième ordre en présence du Zn, Zn-Arg, ZnO et l'Arg ; l'exception faite en présence du composé ZnO-Arg (combinaison de deux phénomènes adsorption et oxy/réd) qui est mieux décrit par un modèle d'ordre zéro.

### III.5. Etude paramétrique

Les effets de quelques paramètres tels que la concentration initiale et le temps de traitement même le pH du milieu peuvent influencer sur l'efficacité de la réduction de ces pesticides, l'étude de ces paramètres est présentée si dessus :

#### III.5.1.Effet du temps

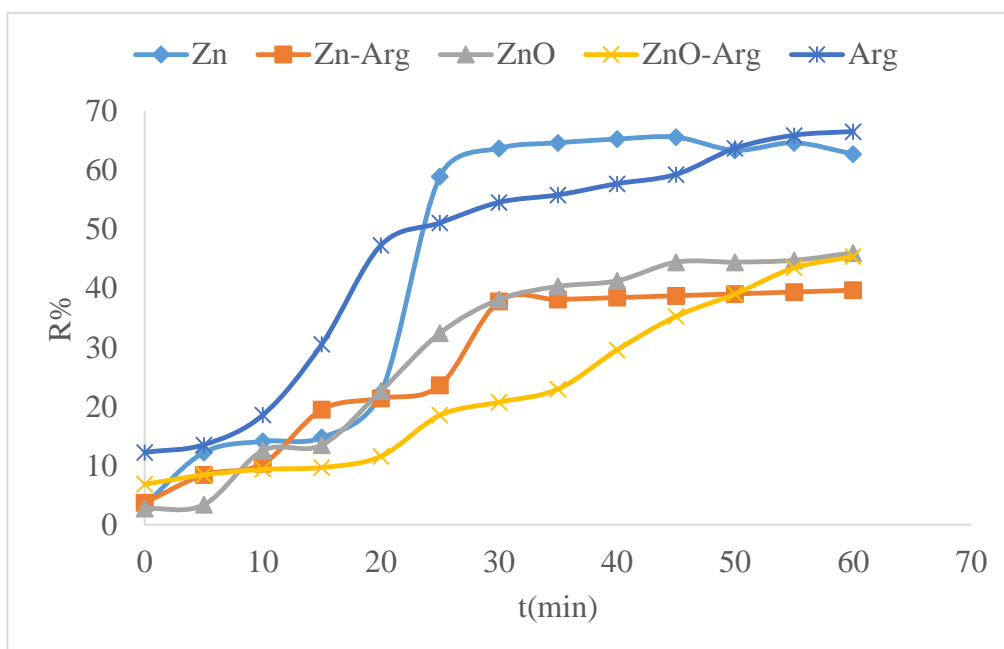


**Figure III.7 : Evolution de taux de réduction de la concentration de linuron en fonction de temps, pH=2-3, C0=40 mg/l, T=19°C.**

Le suivi de l'évolution de taux de réduction de la concentration en fonction du temps (figure III.7) montre une phase caractérisée par une progression rapide du taux de réduction, entre 0 et 60 min, cette tendance est similaire quel que soit le matériau utilisé. Le pH de la solution est ajusté par l'ajout de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ).

L'efficacité de la réduction de concentration de linuron par les cinq matériaux est classée par ordre décroissant après 60 min de traitement, Zn –Arg (49.62%), Arg (42.29%), ZnO (33.48%), Zn (30.06%), ZnO-Arg (28.11%).

Le meilleur de taux de réduction a été mieux décrit par le mélange de solution traitée par le Zn-Arg sa due à la combinaison des deux phénomènes l'adsorption par l'argile et oxydo-réduction par le zinc.



**Figure III.8 : Evolution de taux de réduction de la concentration de l'oxyfluorféne en fonction temps, pH=2-3, C<sub>0</sub>=48 mg/l, T=20 °C.**

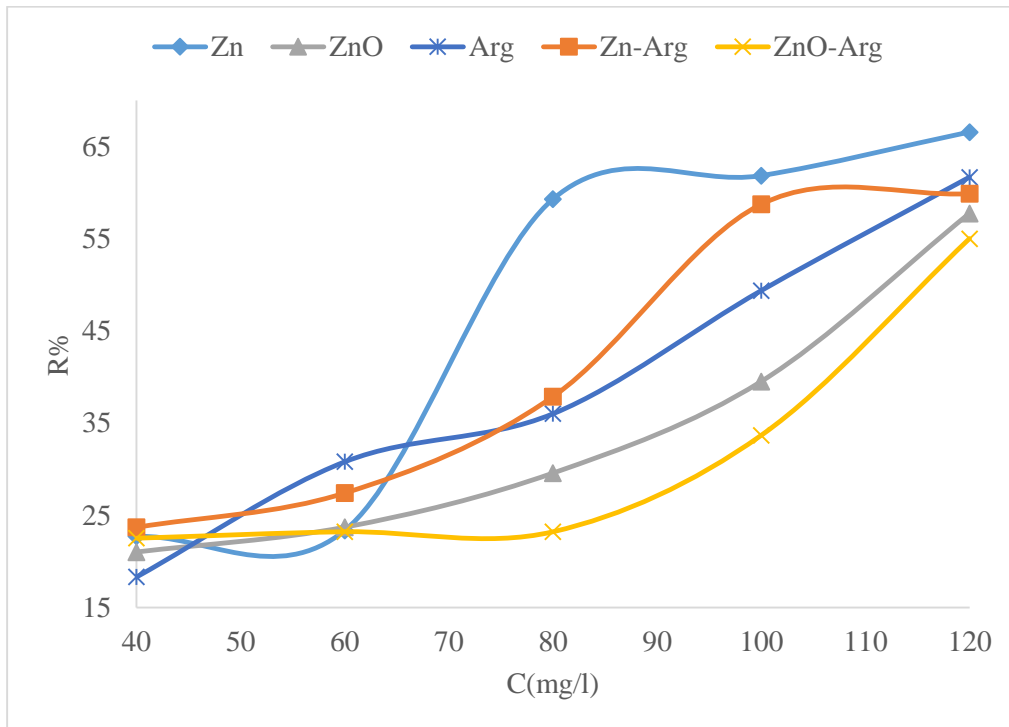
Le suivi de l'évolution de taux de réduction de la concentration en fonction du temps (figure III.8) montre une phase caractérisée par une progression rapide du taux de réduction, entre 0 et 60 min, cette tendance est similaire quel que soit le matériau utilisé. Le pH de la solution est ajusté par l'ajout de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

L'efficacité de réduction d'oxyfluorféne par les cinq matériaux est classée par ordre décroissant de taux de réduction, et ce dans les mêmes conditions, Arg (66.54%), Zn (62.75%), ZnO (45.39%), ZnO-Arg (43.49%), Zn-Arg (39.70%).

Le meilleur taux de réduction a été mieux décrit par le mélange de solution traitée par l'Arg sa due au phénomène d'adsorption.

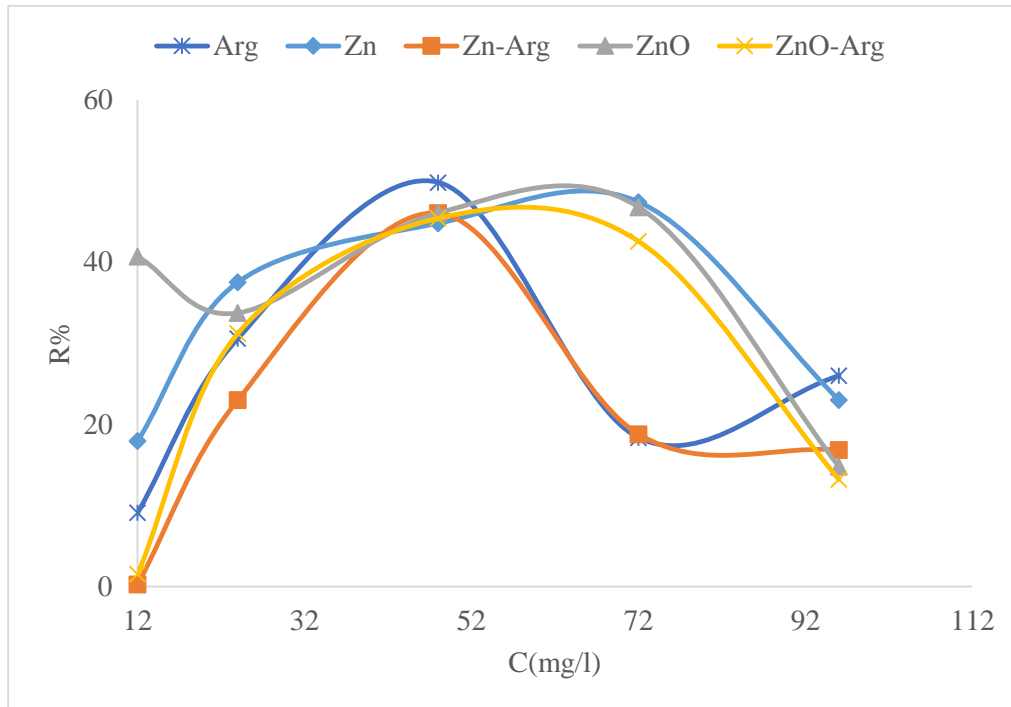
Dans notre étude, en raison de la disponibilité au laboratoire, et en fonction du nombre de réaction étudiées, on a fixé le temps de réaction à 60 min quel que soit le matériau utilisé.

### III.5.2.Effet de concentration



**Figure III.9 : Evolution du taux de réduction de linuron en fonction de la concentration initiale, pHi=2-3, T=19 °C.**

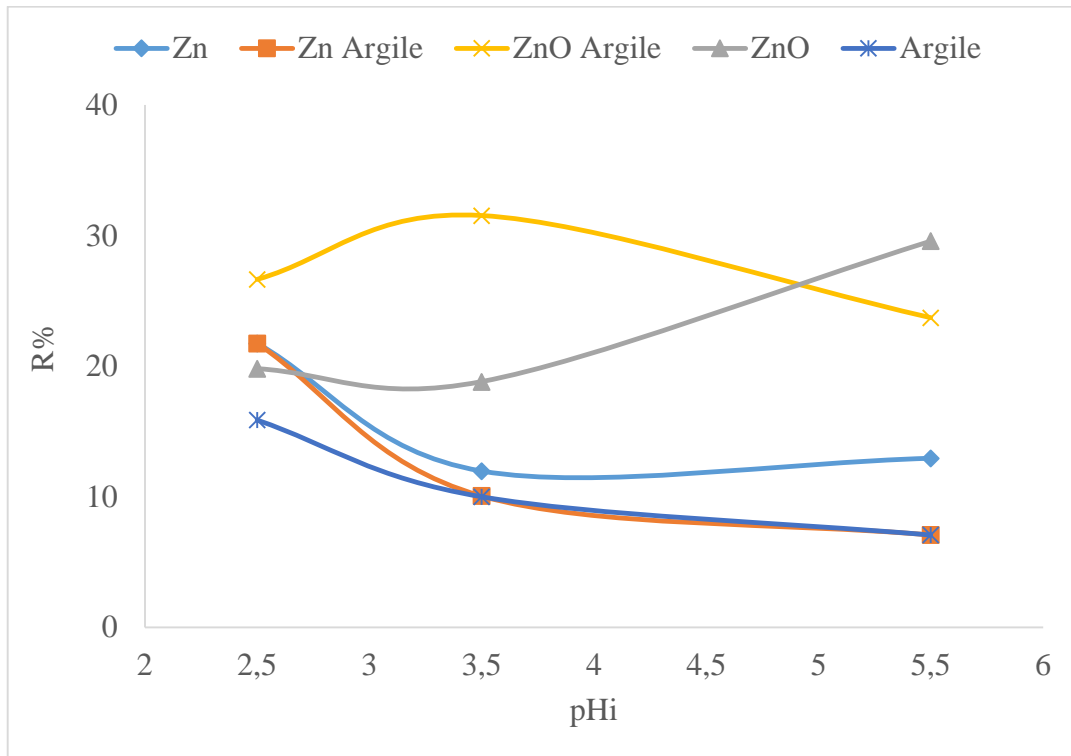
La figure nous montre que le taux de réduction du linuron augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de 40 mg/l à 120 mg/l pour les différents matériaux étudiés.



**Figure III.10 : Evolution du taux de réduction d'oxyfluorène en fonction de la concentration initiale, pHi=2-3, T=20 °C**

La figure nous montre que le taux de réduction de l'oxyfluorène des deux matériaux Arg et Zn-Arg augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à atteindre un pourcentage maximale de réduction à la concentration initiale de 48 mg/l, au-delà de cette concentration, on remarque une diminution de taux de réduction jusqu'à une concentration de 72 mg/l, et pour les trois autres matériaux, on a observé une augmentation maximale jusqu'à la concentration de 72 mg/l, au-delà de cette concentration, il y a une diminution jusqu'à 96 mg/l. La diminution de taux de réduction est en raison de l'excès de polluant en solution.

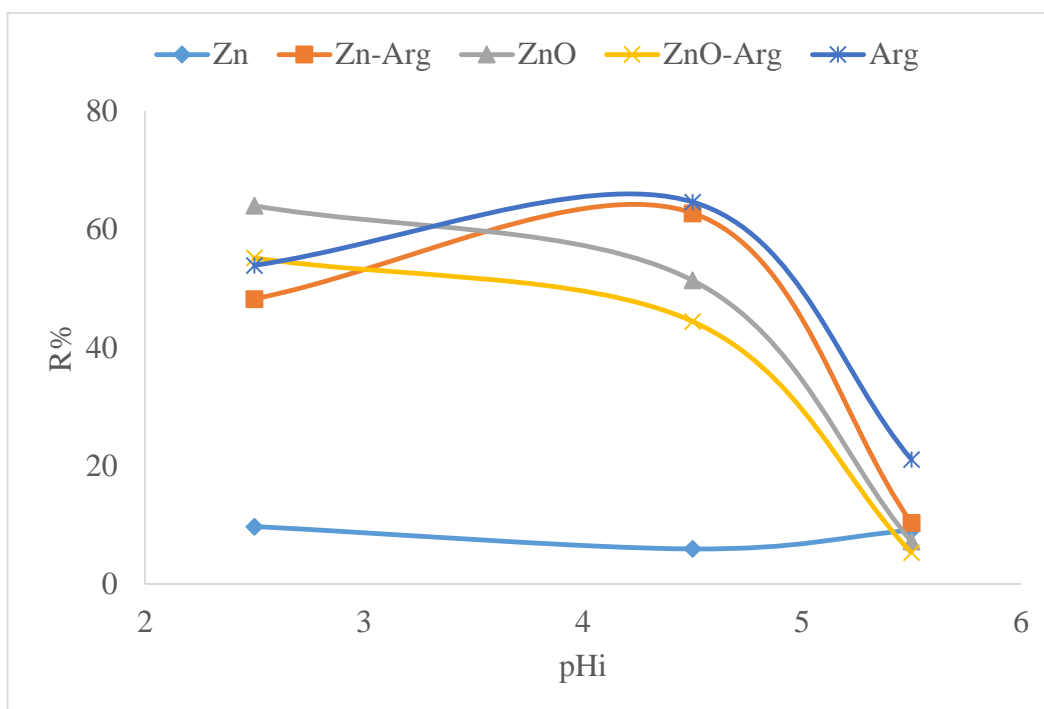
### III.5.3. Influence du pH



**Figure III.11 : Evolution du taux de réduction du phényle urée linuron en fonction du pH initial,  $C_0=40$  mg/l,  $T=19$  °C.**

La figure nous montre que le taux de réduction du linuron augmente d'autant plus que le pH diminue quel que soit le matériau utilisé, sauf avec ZnO le taux de réduction augmente en augmentant le pH.

Le meilleur taux de réduction obtenue pour le traitement avec Zn, Zn-Arg, Arg est à  $\text{pH}=2.5$  (fortement acide), pour le ZnO-Arg est à  $\text{pH}=3.5$  et pour le ZnO le  $\text{pH}=5.5$  (faiblement acide).



**Figure III.12 : Evolution du taux de réduction d'oxyfluorféne en fonction du pH initiale,  $C_0=48$  mg/l,  $T=20^\circ\text{C}$ .**

La figure nous montre que le taux de réduction augmente quand le pH diminue quel que soit le matériau utilisé sauf pour le traitement avec l'Arg et Zn-Arg, ou on obtient un taux de réduction maximal à  $\text{pH}=4,5$ , et pour le traitement avec Zn, ZnO, ZnO-Arg le meilleur taux de réduction est à  $\text{pH}=2,5$ .

On conclue que le pH optimal pour la réduction de la concentration des deux herbicides se situe dans une solution d'acidité moyenne quel que soit le matériau utilisé.

### III.6. Etude théorique

Un des objectifs de notre travail est d'apporter une meilleure compréhension à l'échelle spectrale, de la superposition des spectres théoriques avec les spectres expérimentaux des molécules avant et après réduction.

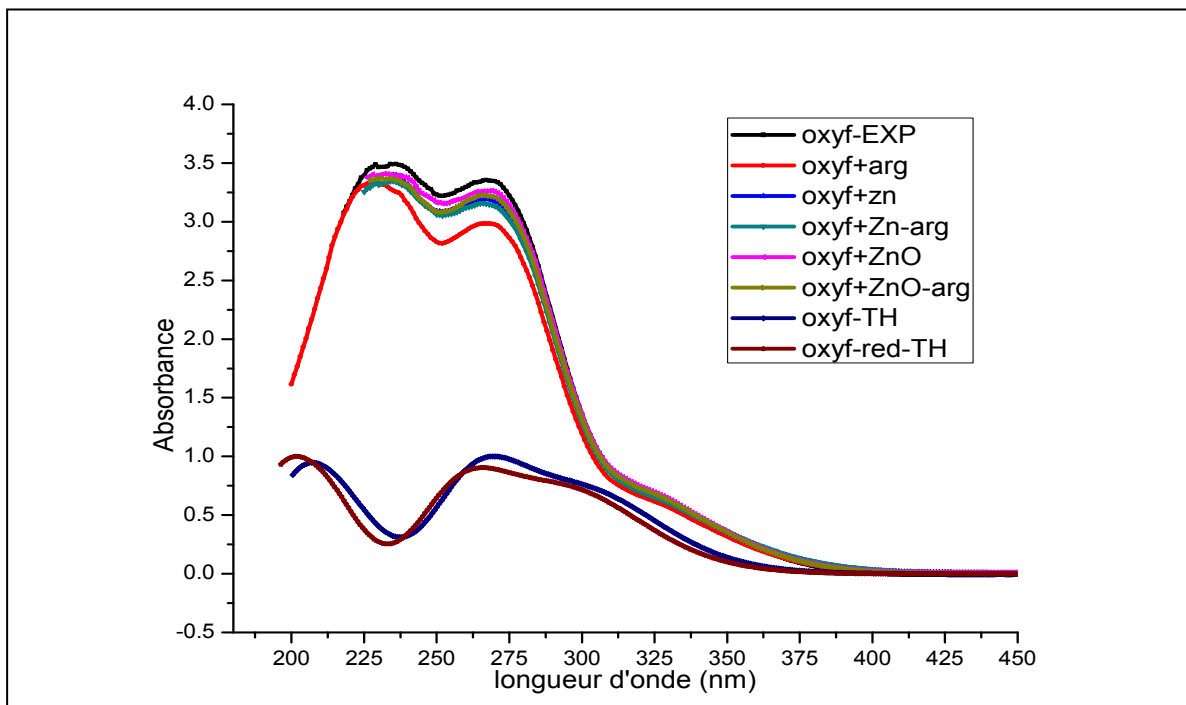


Figure III.13 : superposition des spectres d'absorption UV-vis expérimentaux et théorique de l'oxyfluorène avant et après traitement.

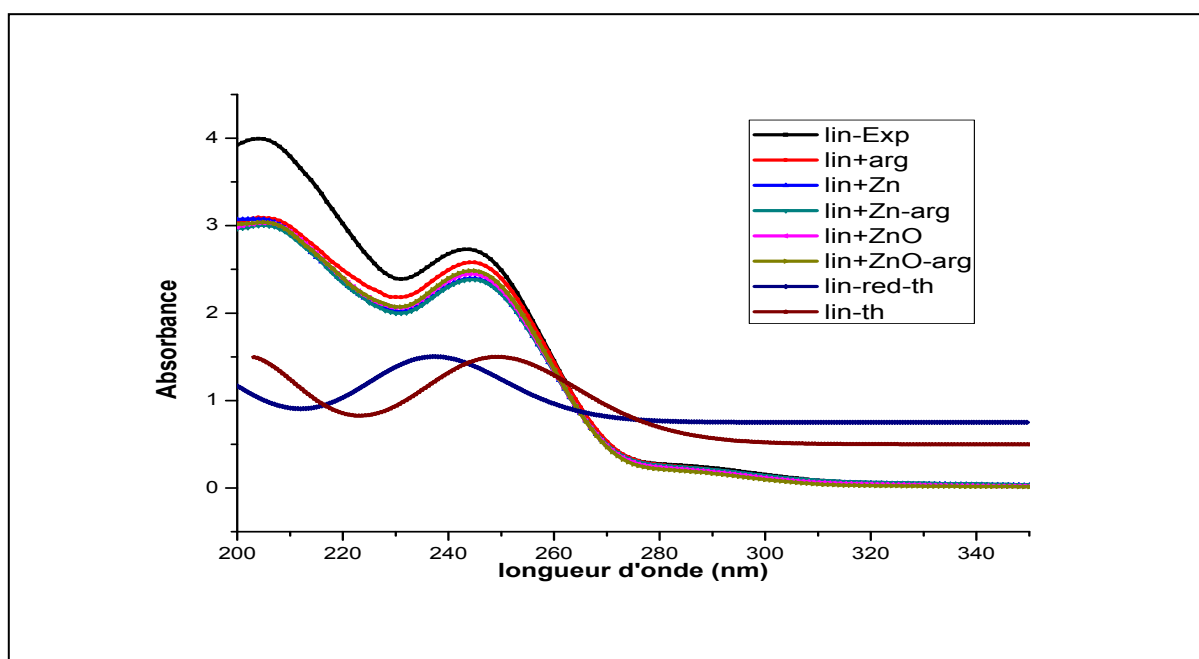


Figure III.14 : Superposition des spectres d'absorption UV-vis expérimentaux et théorique de linuron avant et après traitement.

D'après les figures (III.13 et III.14), on remarque qu'avec la théorie on a pu reproduire parfaitement les spectres expérimentaux correspondants, on note un déplacement de spectre UV-vis par effet hypsochrome des deux molécules étudiées.

- Pour le linuron l'absorbance est déplacé de  $\lambda_{\max} = 252\text{nm}$  à  $237\text{nm}$  après réduction (déshalogénéation).
- Pour l'oxyfluorène l'absorbance est déplacé de  $\lambda_{\max} = 265\text{nm}$  à  $259\text{nm}$  après réduction (déshalogénéation).

Ce déplacement des bandes est due aux groupements chloro et/ou fluoro, le groupement halogène est un groupement attracteur des électrons, alors pour faire exciter le système  $\pi$  en  $\pi^*$  ça nécessite une énergie plus grande pour un composé comportant un halogène par rapport à son homologue qui ne porte pas un halogène, et ce qui fait diminuer la longueur d'onde d'absorption. [23]

Pour la superposition des spectres UV-vis des solutions expérimentales après le traitement, nous avons remarqué une diminution de l'absorbance par rapport au composé pur lors de traitement au moyen de (Zn, ZnO, Zn-Arg, ZnO-Arg, Arg), ce qui indique la diminution de la concentration du composé initial.

***CONCLUSION***  
***GÉNÉRALE***

## Conclusion générale

Les résultats expérimentaux montrent que :

- Les spectres d'absorption UV-visible des solutions aqueuses du linuron et l'oxyfluorféne présentent une bande caractéristique principale correspondant à des transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Figure III.1 et III.2), avec un maximum d'absorption situé à 246 nm avec un coefficient d'extinction molaire  $13468.24 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pour le linuron et un maximum d'absorption situé à 275 nm avec un coefficient d'extinction molaire de  $19335.39 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .
- Afin de prouver la présence des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{F}^-$ , des tests ont été réalisés pour la solution filtrées après traitement en ajoutant du  $\text{AgNO}_3$  qui a conduit à la formation de précipité de couleur blanche.
- La cinétique de réduction de linuron est mieux décrite par le modèle du second ordre pour les cinq matériaux à l'exception de l'argile qui est mieux décrit par le modèle d'ordre zéro et la cinétique de réduction de l'oxyfluorféne est mieux décrite par le modèle du second ordre pour les cinq matériaux à l'exception de ZnO-Arg qui est mieux décrit par le modèle d'ordre zéro.
- Le suivi de l'évolution de taux de réduction de la concentration en fonction du temps montre une phase caractérisée par une progression rapide du taux de réduction, entre 0 et 60 min, cette tendance est similaire quel que soit le matériau utilisé pour les deux herbicides.
- La concentration initiale du pesticide influence sur le taux de réduction et l'efficacité du traitement.
- Le pH optimal de réduction des deux pesticides se situe dans une solution d'acidité moyenne quel que soit le matériau utilisé pour le traitement.
- A partir de l'étude théorique nous avons remarqué le déplacement du spectre d'absorption des deux molécules après traitement (effet hypsochrome), et ce après l'élimination des halogènes (chloro et/ou fluoro).
- Dans la superposition des spectres UV-vis des solutions après différents traitements, nous avons remarqué une diminution de l'absorbance par rapport au composé pur, ce qui indique la diminution de la concentration du composé initial.

Enfin, les résultats obtenus au cours de cette étude indiquent que le traitement par le système batch peut être une technique intéressante et efficace pour atteindre les meilleurs taux de réduction pour la dépollution des eaux contaminées par les pesticides. Dans notre cas les taux d'élimination obtenus ne sont pas très élevés mais demeurent appréciables. Nous pensons que les transformations chimiques qui se produisent tendent vers un équilibre thermodynamique où coexisteraient les molécules de départ ainsi que les produits finaux.

### Référence :

- [1]- Moussaoui.K, Boussahel.R, Tchoulak.Y, Haouchine.O, Benmami.M., Dalachi.N, Utilisation, évaluation et impacts des pesticides en Algérie. In : Journée Mondiale de l'Environnement. École National Polytechnique, Alger (Algérie).2002
- [2]- J.P. Butault, N. Delame, F. Jacquet, G. Zardet, « L'utilisation des pesticides en France : état des lieux et perspectives de réduction », Socio-Économiques NESE, n° 35, p. 7-26, 2011.
- [3]- A.M.Fogarty, O.H.Tuovinen, « Microbiological degradation of pesticides in yard waste composting. », p. 225-233, Microbiol. 1991.
- [4]- R.Fourche, « Contribution à l'histoire de la protection phytosanitaire dans l'agriculture française, 1880-1970 », Rural. Sci. Soc. Mondes Ruraux Contemp, n° 15, juill. 2004.
- [5]- S.Ahmed, M.G.Rasul, R.Brown, M.A.Hashib, « Influence of parameters on the Heterogeneous photo catalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in waste water: A short review », Environ. Manage; vol. 92, n° 3, p. 311-330, 2011.
- [6]- G.Moussavi, H.Hosseini, A.Alahabadi, « The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH<sub>4</sub>Cl-induced activated carbon », vol. 214, p. 172-179, 2013.
- [7]- A.Rat, E.Ledoux, P.Viennot, « Transferts de pesticides vers les eaux souterraines, modélisation à l'échelle d'un bassin versant (Cas d'étude du bassin amont de la Vesle), Rapp. Ac-t. Programme Piren-Seine, 2006.
- [8]- M.Arias-Estévez, E. López-Periago, E.Martínez-Carballo, J.Simal-Gándara, I.C.Mejuto, L.García-Río, The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. Agric. Ecosystem. Environ,p.123, 247-260, 2008.
- [9]- W.Mulbry, P.C.Kearney, « Degradation of pesticides by micro-organisms and the potential for genetic manipulation », Crop Prot., vol. 10, no 5, p. 334-346, 1991.
- [10]- M.Schiavon, C.Perrin-Ganier, J.Portal, « La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires : état et origine », Agronomie, vol. 15, n° 3-4, p. 157-170, 1995.

- [11]- A.Lazartigues, M.Thomas, D.Banas, J.Brun-Bellut, C.Cren-Olivé, C.Feidt, « Accumulation and half-lives of 13 pesticides in muscle tissue of freshwater fishes through food exposure », *Chemosphere*, vol. 91, n° 4, p. 530-535, 2013.
- [12]- A.M.Soto, K.L.Chung, C. Sonnenschein, « The pesticides endosulfan, toxaphene, and dieldrin have estrogenic effects on human estrogen-sensitive cells. », *Environ. Health Perspect*, vol. 102, no 4, p. 380-383, 1994.
- [13]- H. M. G. van der Werf, « Assessing the impact of pesticides on the environment », *Agric. Ecosystem.Enveron*, vol. 60, no 2-3, p. 81-96, 1996.
- [14]- A. M. Fogarty, O. H. Tuovinen, « Microbiological degradation of pesticides in yard waste composting. », *Microbial. Rev*, vol. 55, no 2, p. 225-233, 1991.
- [15]- Hicham Zazou. Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA).Matériaux. Université Paris-Est, p.33-40, 2015.
- [16]- D.Chaara, F.Bruna, K. Draoui, M.A.Ulibarri, C.Barriga, I. Pavlovic, Study of key parameters affecting adsorption of the herbicide linuron on organohydrotalcites.2012.
- [17]- C.Lambright, J.Ostby, K.Bobseine, V.Wilson, A.K. Hotchkiss, P.C.Mann, L.E.Gray, Cellular and molecular mechanisms of action of linuron: an ant androgenic herbicide that produces reproductive malformations in male rats. *Toxicologie. Sci*, 56, p.389-399, 2000.
- [18]- K.W.Choi, O.Han, H.J.Lee, Y.C.Yun, Y.H Moon, M. Kim, Y.I Kuk, S.U.Han, J.O. Guh, Génération de résistance à l'herbicide diphényléther, l'oxyfluorène, via l'expression du Gène de *Bacillus subtilis* protoporphyrinogen oxydase dans des plants de tabac transgéniques, *Biosci Biotechnologie*, p. 558-560, 1998.
- [19]- H.M.A.Hassanien, Effets toxicologiques de l'herbicide oxyfluorène sur acétylcholinestérase chez deux espèces de poissons : *Oreochromis nilotiques* et *Gambusia affinis*. *J Environ Sci Heath. J Environ*, p. 521-527, 2002.

- [20]- R.Dennington, T.Keith, J.Millan, K.Eppinntt, W.Hovell, R.Gililard, Gaussiview, Version 309, Semichem, Inc : Shawnee Mission, Ks, 2003.
- [21]- H.Abdul, M.Islam, M.Iqbal, M.Ismail, S.Neman, P.Fornasiero, (Sunlight induced formation of surface  $\text{Bi}_2\text{O}_4\text{-x-Bi}_2\text{O}_3$  nanocomposite during the photocatalytic mineralization of 2-chloro and 2-nitrophenol), Applied Catalysis B: Environmental, p.444-451, 2015.
- [22]- A.Hameed, M.Islam, M.Iqbal, M.Ismail, S.Chandrasekaran, M.W.Kadi, (Sunlight assisted photocatalytic mineralization of nitrophenol isomers over W6 impregnated ZnO) Gondal .Applied Catalysis B: Environmental, p.160-161, 2013.
- [23]- R.ZOUAGHI, Etude de la transformation photo catalytique de deux herbicides de la famille des phenylurees (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procédé avec les ultrasons. Université mentouri-constantine, p.65-70, 2006.

**ANNEXE**

**Tableau.1.Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de linuron à  $\lambda_{\max}=246$  nm**

Concentration (mg/l)	0	1.6	3.2	4.8	6.4	8	9.6
Absorbance	0	0.109	0.198	0.292	0.422	0.498	0.614

**Tableau.2.Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de l'oxyfluorféne à  $\lambda_{\max}=275$  nm**

Concentration (mg/l)	0		3.84	5.76	7.68	9.6	11.52
Absorbance	0		0.405	0.545	0.632	0.832	0.979

## Résumé

L'usage intensif de pesticides dans l'agriculture engendre une contamination des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'objectif de notre travail consiste à réduire la concentration des deux pesticides, le linuron et l'oxyfluorféne, dans un milieu aqueux en utilisant les matériaux de traitement tel que : l'argile ou le zinc et l'oxyde de zinc seul ou en présence de l'argile. Les rendements du traitement, en mode batch ont été estimés par le dosage spectrophotométrie.

L'analyse spectrophotométrie a montré que le linuron et l'oxyfluorféne présentent une bande caractéristique principale correspondant à des transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ , avec un maximum d'absorption situé à 246 nm pour le linuron et 275 nm pour l'oxyfluorféne, et L'étude théorique a montré un déplacement de spectre d'absorption des deux molécules après traitement par effet hypsochrome.

L'étude cinétique pour les deux herbicides a montré une progression rapide du taux de réduction, entre 0 et 40 min, cette tendance est similaire quel que soit le matériau utilisé.

La concentration initiale du pesticide influence sur le taux de réduction et l'efficacité du traitement. Le pH optimal se situe dans le domaine [2,5-4], qui est une solution d'acidité moyenne pour les deux pesticides étudiés quel que soit le matériau utilisé pour le traitement.

L'étude théorique nous a montré un déplacement de spectre d'absorption des deux molécules par effet hypsochrome.

Enfin, les résultats obtenus au cours de cette étude indiquent que le traitement par le système batch peut être une technique intéressante et efficace pour atteindre les meilleurs taux de réduction pour la dépollution des eaux contaminées par les pesticides.

**Mots clés** : pesticide, linuron, oxyfluorféne, système batch, traitement.

## Abstract

Heavy pesticide use in agriculture leads to contamination of surface water and ground water. The objective of our work is to reduce the concentration of two pesticides the linuron and oxyfluorfen, in an aqueous medium by the batch system using the following materials: the clay, the zinc and the zinc oxide alone or in the presence of the clay. Treatment yields have been estimated by spectrophotometric assay.

The results obtained showed that the linuron and the oxyfluorfen present a main characteristic band corresponding to transitions of type  $\pi \rightarrow \pi^*$ , with an absorption maximum located at 246 nm for linuron and 275 nm for oxyfluorfen.

The kinetic study for both herbicides showed a rapid increase in the rate of reduction, between 0 min to 40 min, this trend is similar for all material used.

The initial concentration of the pesticide influences on the rate of reduction and the efficiency of the treatment. The optimal pH is in the range  $\text{pH} = [2.5-4]$ , a medium acid solution for both pesticides studied regardless of the material used for the treatment.

Finally, the results obtained during this study indicate that the treatment by the batch system can be an interesting and effective technique to achieve the best reduction rates for the depollution of water contaminated by pesticides.

**Key words**: pesticide, linuron, oxyfluorfen, batch system, treatment.