

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERRI TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



# Memoire de fin d'études

*En vue de l'obtention du titre de Master 2<sup>ème</sup> cycle en chimie  
Option : Chimie de l'environnement*

Présenté par

MANKOUR Katia et NADJI Rosa

**Intitulé :**

Utilisation d'adsorbants naturels pour la réduction de la pollution générée dans  
les milieux aqueux

Proposé et dirigé par : **Mr LATEB Yacine**

Soutenu le : 14/ 07 / 2015 devant le jury suivant :

Mr. S.KADOUCHE

MC(A)

UMMTO

**Président**

Melle .A.CHIKH

MC(A)

UMMTO

**Examinatrice**

## **Remerciements**

*Avant tout, on tient à remercier le bon Dieu tout puissant qui nous a donné la force et beaucoup de patience pour accomplir ce travail malgré les vastes difficultés qu'on a connu ici à l'université.*

*Tous nos infinis remerciements à notre promoteur **Mr Y.LATEB**, maître assistant B à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou notre profonde gratitude d'avoir dirigé ce travail.*

*Un grand merci à Mr A.SAAL, maître de conférences à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour son aide et ses orientations.*

*Nos vifs remerciements vont à Mr S. KADOUCHE maître de conférences pour l'honneur qu'il nous fait de présider ce jury.*

*Nous remercions également chaleureusement Mademoiselle A. CHIKH maître de conférences d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Un grand merci à nos parents.*

*Enfin nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail, trouvant ici l'expression de notre profonde gratitude et profonds respects.*

# ***Dédicaces***

## ***A mes très chers parents***

*Qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour*

## ***A mes frères et mes sœurs***

*Mouhammed, Djamel, Karim, Zahia, Fazia, Samia, Lila et Souaad.*

## ***A mes nièces et mes neveux***

*Dalila, Katia, Alilouche, Sami, Lydia, Zazouha, Chaima et Islam.*

## ***A ma binôme***

*Ton aide, ta générosité, ton soutien ont été pour moi une source de courage et de confiance.*

## ***A tous mes amis et amies chacun en son nom***

*Ainsi qu'à toute la promotion de chimie de l'environnement 2014/2015.*

***Rosa***

## *Dédicaces*

*A mes deux adorables et agréables parents, mon  
guide dans ma vie, le symbole de tendresse  
ma chère mère et le généreux père*

*Aux deux prunelles de mes yeux  
mon frère et ma grand-mère*

*A mon fiancé qui m'a soutenu durant ces années d'études*

*A ma binôme*

*A tous ceux qui me sont chers....*

*... Katia*

$b$  : constante d'équilibre de Langmuir caractéristique de l'adsorbant

$C_0$  : Concentration initiale en glyphosate (à  $t=0$ ) (mg/l)

$C$  : Concentration en glyphosate à l'instant  $t$  (mg/l)

$C_e$  : concentration en glyphosate à l'équilibre (mg/l)

IRTF : Infrarouge à transformée de fourrier

$k$  : constante expérimentale de Langmuir

$K_{ads}$  : constante de vitesse de sorption de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$K_f, n$  : constantes expérimentales de Freundlich

MEB : Microscopie électronique à balayage

$m$  : masse d'adsorbant (g)

$q$  : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant au temps  $t$  (mg/g)

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$R^2$  : coefficient de régression

$t$  : Temps (mn)

$T$  : température °C

$V$  : volume de la solution d'adsorbat (ml)

$\Delta G^\circ$  : Enthalpie libre d'adsorption (Joule/mole)

$\Delta H^\circ$  : Enthalpie (Joule/mole)

$\Delta S^\circ$  : Entropie (Joule/mole K)

<b>Figure I.1 :</b> Classification des herbicides selon le mode de pénétration dans la plante	P 06
<b>Figure I.2 :</b> formules topologiques des formes acido-basiques de la glyphosate	P 08
<b>Figure I.3 :</b> Les pertes en direction des différents compartiments de l'environnement lors de l'épandage d'un herbicide.	P 11
<b>Figure II.1:</b> Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	P 14
<b>Figure II.2 :</b> structure de l'apatite	P 21
<b>Figure II.3 :</b> Exemples de substitutions dans la structure apatitique	P 22
<b>Figure III.1 :</b> Os de bœuf avant et après calcination et broyage.	P 24
<b>Figure III.2 :</b> Argile avant et après activation.	P 25
<b>Figure III.3 :</b> Etapes suivies lors des essais de sorption en batch.	P 27
<b>Figure IV.1 :</b> Evolution de $pH_f$ en fonction de $pH_i$	P 31
<b>Figure IV. 2 :</b> Evolution de la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du temps	P 32
<b>Figure IV. 3 :</b> Quantité adsorbée en glyphosate en fonction de la concentration initiale	P 33
<b>Figure IV.4 :</b> Evolution du rendement de sorption en fonction du rapport solide liquide	P 34
<b>Figure IV.5 :</b> Influence de la granulométrie sur l'adsorption du glyphosate sur les deux adsorbants	P 35
<b>Figure IV.6 :</b> Effet de la température sur l'adsorption du glyphosate (25mg/l ; rapport solide/liquide	P 35
<b>Figure IV.7 :</b> Evolution du pH en fonction du temps pour l'adsorption du glyphosate sur l'argile blanche et l'apatite	P 36
<b>Figure IV.8 :</b> Présentation du modèle de Langmuir 2 <sup>ème</sup> version pour l'adsorption du glyphosate	P 37
<b>Figure IV.9 :</b> Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du glyphosate	P 38
<b>Figure IV.10 :</b> Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre	P 40
<b>Figure IV.11 :</b> Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre	P 40
<b>Figure IV.12:</b> Morphologie de la surface de l'apatite avant adsorption	P 42
<b>Figure IV.13 :</b> Morphologie de la surface de l'apatite après adsorption	P 42
<b>Figure IV.14:</b> Morphologie de la surface de l'argile avant adsorption	P 42

---

<b>Figure IV.15 :</b> Morphologie de la surface de l'argile après adsorption	P 43
<b>Figure IV.16:</b> Spectre IRTF de l'apatite avant sorption	P 43
<b>Figure IV.17 :</b> Spectre IRTF de l'apatite après adsorption du glyphosate	P 44
<b>Figure IV.18:</b> Spectre IRTF de l'argile avant sorption	P 45
<b>Figure IV.19:</b> Spectre IRTF de l'argile après adsorption du glyphosate	P 45
<b>Figure IV.20 :</b> structure du glyphosate notée $AH_2^-$ à pH=5	P 47
<b>Figure IV.21:</b> structure du complexe $Ca(H_2O)_2AH_2^-$ optimisé au niveau B3LYP/LanL2DZ	P48
<b>Figure IV.22 :</b> structure du complexe $Ca(AH_2^-)_2$ optimisé au niveau B3LYP/LanL2DZ	P48

---

<b>Tableau I.1 :</b> Herbicides dérivés des acides aminés (glycines)	P 09
<b>Tableau II.1 :</b> Résumé des constituants de l'argile exprimés en %	P 18
<b>Tableau IV. 1:</b> Paramètres du modèle Langmuir 2ème version pour l'adsorption du glyphosate	P 37
<b>Tableau IV. 2:</b> Paramètres du modèle Freundlich pour l'adsorption du glyphosate	P 38
<b>Tableau IV.3:</b> Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren	P 39
<b>Tableau IV.4:</b> Paramètres cinétiques du pseudo second ordre	P 41
<b>Tableau IV.5 :</b> attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de l'apatite	P 44
<b>Tableau IV.6 :</b> attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de l'argile	P 46
<b>Tableau IV.7 :</b> enthalpie H, entropie S, enthalpie libre G et les énergies, données en kcal/mol du premier complexe	P 49
<b>Tableau IV.8:</b> enthalpie H, entropie S, enthalpie libre G et les énergies données en kcal/mol du deuxième complexe	P 49

---

Introduction générale	01
<b>Première partie : Synthèse bibliographique</b>	
<b>Chapitre I : La pollution des eaux par les pesticides</b>	03
I.1. Généralité sur la pollution de l'eau	03
I.2. Les origines de la pollution	03
I.2.1. La pollution domestique	03
I.2.2. La pollution industrielle	03
I.2.3. Pollution naturelle	04
I.2.4. La pollution agricole	04
I.3. La pollution des eaux par les pesticides	04
I.3.1. Les pesticides	04
I.3.2. Classification des Pesticides	05
I.4. Les herbicides	06
I.4.1. Définition des herbicides	06
I.4.2. Composition et formulation	06
I.4.3. Action des herbicides	06
I.5. Le Glyphosate	07
I.5.2. Propriétés chimiques du glyphosate	08
I.5.3. Le glyphosate dans l'environnement	10
I.6. Procédés d'élimination des pesticides	12
<b>Chapitre II : Adsorption et Adsorbants</b>	
Partie A : ADSORPTION	
II.1. Notion d'adsorption	13
II.1.1. Définitions	13
II.1.2. Adsorption non spécifique (physisorption)	13
II.1.3. Adsorption spécifique (chimisorption)	13
II.1.4. Description du mécanisme d'adsorption	14
II.1.5. Calcul des quantités adsorbées	14
II.1.6. Cinétique d'adsorption	15
II.1.7. Modélisation de l'adsorption	16
II.1.8. Les paramètres influençant l'adsorption	17
Partie B : ADSORBANTS	
II.2. Les argiles	18

---

II.2.1. Origines et composition des argiles	18
II.2.2. Classification des argiles	19
II.2.3. Propriétés et intérêt des argiles	19
II.2.4. Rétention des pesticides par les argiles	20
II.3. Les apatites naturelles	20
II.3.1. Définition des apatites	20
II.3.2. Composition et structure des apatites	20
II.3.3. Substitutions dans le réseau de l'apatite	21
II.3.4. Utilisation des apatites	22
II.4. La chimie théorique	23
<b>Première partie : Etude expérimentale</b>	
<b>Chapitre III : Matériels et méthodes</b>	
Introduction	24
III.1. Solutions et réactifs utilisés	24
III.2. Petit matériel	24
III.3. Appareillage	24
III.4. préparation des poudres apatitiques utilisées	25
III.5. Activation de l'argile	25
III.6. Caractérisations des adsorbants :	26
III.6.1. Techniques spectrophotométriques	26
III.6.2. Microscopie Electronique à Balayage	27
III.7. Procédures et technique expérimentales	27
III.7.1. Préparation des solutions de pesticide	27
III.7.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{max}$ )	27
III.7.4. Vérification de la loi de Beer-Lambert	28
III.7.5. Paramètres opératoires influant le rendement d'adsorption	28
a) Effet du temps de contact	28
b) Effet de la concentration initiale de la solution	29
c) Effet du rapport solide/liquide(S/L)	29
d) Effet de la granulométrie d'adsorbant	29
e) Effet de température	29
III.7.6. Modélisation des cinétiques de sorption	30

**Chapitre IV : Résultats et discussions**

Introduction	31
IV.1. Essais de sorption du glyphosate par les deux adsorbants	31
IV.1.1. Evolution du pH	31
IV.2. Résultats des expériences d'adsorption du glyphosate	32
a) Influence du temps de contact	32
b) Influence de la concentration initiale	33
c) Influence du rapport solide/liquide	33
d) Influence de la granulométrie	34
e) Influence de la température	35
IV.3. Modélisation du phénomène d'adsorption	36
a) Modèle de Langmuir	37
b) Modèle de Freundlich	38
IV.4. Thermodynamique et cinétique chimique	38
IV.5. Cinétique de sorption: Détermination de l'ordre de la réaction	39
1. Pseudo premier ordre	39
2. Pseudo second ordre	40
IV.6. Caractérisation des adsorbants utilisés	41
IV.6.1. Analyse par microscopie électronique	41
IV.6.2. Analyse par spectroscopie infrarouge	43
IV.7. Etude théorique de la complexation du calcium par le glyphosate	46
<b>Conclusion générale</b>	<b>50</b>
<b>Annexes</b>	
Annexe : courbe d'étalonnage du glyphosate	
<b>Références bibliographique</b>	
<b>Résumé</b>	

# **Introduction générale**

## Introduction générale

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, colorants, phénols,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

L'apport de fertilisants, de pesticides et de matières organiques vers les cours d'eau est une problématique environnementale liée aux pratiques agricoles, et la préservation des écosystèmes aquatiques est un défi auquel font face tous les pays pratiquant une agriculture à grande échelle. Les conséquences engendrées par cette pollution diffuse sont nombreuses, tant au niveau environnemental qu'économique. Parmi celles-ci, notons l'eutrophisation des cours d'eau, l'augmentation des coûts de filtration de l'eau potable, la perte du sol organique, ainsi que les effets nocifs de ces polluants sur la santé des écosystèmes et sur la santé humaine.

Ces dernières années sont marquées par l'utilisation du glyphosate ou N (phosphonométhyl) glycine, un herbicide systémique et non sélectif synthétisé en 1950 par le chimiste suisse Henri Maltin. Sa propriété désherbante fut découverte en 1970 et le premier herbicide à base de glyphosate, aussi connu sous son nom de commercialisation, le Roundup®, a été mis sur le marché dès 1974 par la compagnie américaine Monsanto.

Il a été choisi d'étudier l'herbicide glyphosate parmi les herbicides commercialisés parce que c'est le plus utilisé et très vendu dans le monde.

Le glyphosate agit par inhibition de la synthèse des acides aminés aromatiques (5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase). C'est le groupe d'herbicides qui se diffusent le plus dans la plante. Le feuillage commence par jaunir, puis vire au brun et meurt dans les 10-14 jours qui suivent le traitement. Le glyphosate est rapidement et fermement adsorbé sur les particules de sol. Il n'a donc pas d'action dans le sol à cause de la rapidité de l'adsorption.

Ce manuscrit est composé de deux parties:

-La première partie consiste en une synthèse bibliographique. Elle est subdivisée en deux chapitres dont le premier chapitre consiste en une synthèse des connaissances sur les herbicides et surtout le glyphosate. Le deuxième chapitre présente une description théorique de l'adsorption et des matériaux adsorbants utilisés (l'argile et l'apatite).

-La deuxième partie qui est une étude expérimentale divisée en deux chapitres dont le troisième chapitre est consacré à la présentation des matériels et des techniques utilisées, de la caractérisation d'analyse et de calcul, la description des modes opératoires pour la préparation des adsorbants aussi que la procédure suivie lors des essais d'adsorption. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans le quatrième chapitre.

Le mémoire est enfin complété par une conclusion générale récapitulant les résultats obtenus et les perspectives.

**Partie I**

**Synthèse bibliographique**

# **Chapitre I**

## **La pollution des eaux par les pesticides**

## **I.1. Généralité sur la pollution de l'eau :**

La pollution est définie comme « l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans le milieu aquatique, de substance ou d'énergie, provoquant des effets nuisible et des dommages aux ressources biologiques » [1].

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe l'écosystème aquatique, et cela lorsque son équilibre est modifié de façon durable. Elle est souvent le résultat de rejets volontaires (pesticides) ou accidentels (substances rejetées dans les effluents des usines) des composés chimiques très variés dans le milieu naturel [1].

## **I.2. Les origines de la pollution**

Selon l'origine des substances polluantes, quatre catégories de pollutions sont à distinguer :

### **I.2.1. La pollution domestique**

Elle provient des habitations et elle est, en général, véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration. La pollution domestique se caractérise par la présence des germes fécaux, de fortes teneurs en matières organique, des sels minéraux, des détergents,... etc. Elle est responsable de l'altération des conditions de transparence et d'oxygénation de l'eau ainsi que du développement de l'eutrophisation dans les rivières [2].

### **I.2.2. La pollution industrielle**

Elle résulte des activités liées à l'industrie. Elle est caractérisée par la présence d'une grande diversité des polluants, selon l'utilisation de l'eau tels que [2]:

- ✓ Les métaux (traitement de la surface) ;
- ✓ Les acides, les bases, les produits chimiques divers (industries chimique) ;
- ✓ L'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques) ;
- ✓ Les matières radioactive (centres nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Il peut y avoir un effet toxique sur les organismes vivants, par l'accumulation de certains éléments dans les denrées alimentaires tels que les métaux et les pesticides [2].

### **I.2.3. Pollution naturelle**

Certains auteurs considèrent que divers phénomènes naturels sont aussi à l'origine de la pollution (comme les éruptions volcaniques) [2]

### **I.2.4. La pollution agricole**

La pollution provient des fermes ou des cultures et elle se caractérise par les fortes teneurs en sels minéraux à base d'azote et de phosphore, et la présence de produits chimiques utilisés dans le traitement des cultures (pesticides, engrais...) [2].

## **I.3. La pollution des eaux par les pesticides**

La pollution des eaux par les pesticides est liée à leur entraînement par le ruissellement (contamination des eaux de surface) ou par leur infiltration (contamination des eaux souterraines) qui peut être favorisée par l'usage concomitant de produit "mouillants". [3]

Les facteurs qui influent sur le transfert des pesticides jusqu'au milieu hydrique naturel sont leur solubilité dans l'eau, leur résistance à la dégradation physique et biochimique, la nature du sol, le volume et l'intensité des pluies.

### **I.3.1. Les pesticides**

Les pesticides sont des substances toxiques destinées à lutter contre les parasites d'origine animale ou végétale. Etant donné leurs diverses propriétés leurs domaines d'utilisation sont très variés : insecticide, nématicide, acaricide, herbicide, C'est ainsi qu'ils permettent d'éliminer les parasites des cultures (champignons, bactéries, nématodes, mauvaises herbes...) ou tout au moins les réduire à un seuil économiquement tolérable. Les pesticides sont également utilisés lors du stockage des denrées alimentaires des semences pour les protéger des attaques de parasites divers.

L'agriculteur n'est pas le seul utilisateur de pesticides, de nombreux autres industriels les utilisent (les services des parcs et jardins des grandes villes). Les rejets d'industrie de fabrication de pesticides dans les cours d'eau, via des égouts, sont également des sources de pollution de l'environnement et des eaux par les pesticides.

### I.3.2. Classification des Pesticides

- **Classement par cible : on distingue quatre grandes familles :**

- ✓ Les insecticides : destinés à lutter contre les insectes. Ils interviennent en tuant ou en empêchant la reproduction des insectes, ce sont souvent les plus toxiques. Parmi les insecticides les plus connus, on peut citer le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane), Le LINDANE (hexachlorocyclohexane HCH) ou encore le carbaryl (Méthylcarbamate de 1-naphyle).

- ✓ Les fongicides : destinés à éliminer les moisissures et parasites (champignons...) des plantes. Les fongicides les plus anciens sont le soufre, le cuivre et ses dérivés organiques. On distingue les fongicides de contact qui empêchent les champignons de pénétrer dans la plante (ex: le zinèbe, le captane..) des fongicides systémiques qui ont un rôle curatif (ex: triadiméfon, morpholine).

- ✓ Les herbicides : destinés à lutter contre certains végétaux (les « mauvaises herbes »), qui entrent en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. Ils sont de nature assez différente de celle des trois autres familles. D'une part, leur action n'est pas d'intervenir contre un intrus, de nature différente (insecte/parasite), mais de lutter contre un autre végétal. D'autre part, leur mode d'épandage est différent puisqu'ils sont déposés directement au sol, par opposition aux autres produits, plutôt pulvérisés sur la plante en croissance. Les herbicides les plus connus sont l'acide sulfurique, utilisé pour désherber les céréales dès 1911, et les phytohormones (le 2-4 D) ainsi que des dérivés de l'acide 2-phénoxyéthanoïque (comme le MCPP) et les sulfonilurées. Les herbicides constituent aujourd'hui le groupe le plus important, le plus utilisé. On y trouve d'ailleurs quelques uns des produits « sous surveillance », notamment l'ATRAZINE, (utilisé dans la culture du maïs) et le DIURON, désherbant total, utilisé surtout en voierie.

- ✓ Le dernier groupe est celui des pesticides spéciaux, tels que les répulsifs de rongeurs, fumigènes, etc.

- **Classement par groupe chimique**

Il s'agit d'un classement technique à partir de la molécule principale utilisée. On distingue :

- Les organochlorés, parmi les plus anciens et les plus persistants, dont le fameux DDT déjà évoqué. Ils sont surtout utilisés comme insecticides en agriculture et dans les métiers du bois. (Exemples : aldrine, dieldrine, etc.)

- Les organophosphorés, eux aussi utilisés comme insecticides.
- Les carbamates, fongicides et insecticides.
- Les phénoxy, herbicides
- Les organo-azotés, repérables par le suffixe « zine », principalement utilisés comme herbicides (atrazine, simazine, etc.).
- Les urées, repérables par le suffixe « uron », utilisés comme herbicides et fongicides. (DIURON, ISOPROTURON, etc.).

## **I.4. Les herbicides**

### **I.4.1. Définition des herbicides**

Les herbicides aussi appelés désherbants, notamment en horticulture. Ils sont utilisés pour lutter contre les espèces végétales jugées indésirables comme les adventices des cultures et les mauvaises herbes. [4]

### **I.4.2. Composition et formulation**

Un herbicide correspond au nom commercial du produit commercialisé par un distributeur ou un fabricant. Ce produit se compose de deux types de constituants :

**Les matières actives** qui lui confèrent son activité herbicide et **les excipients** qui complètent la formulation. Le pesticide est mis sur le marché, selon les formulations suivantes :

Formulations solides : les granulés solubles, les poudres mouillables.

Formulations liquides : les concentrés solubles, les concentrés émulsionnables, les suspensions concentrées.

Les excipients sont des additifs qui améliorent la stabilité (émulsifiant), la présentation (colorant, répulsif) ou encore l'utilisation : mouillant, adhésif, etc....

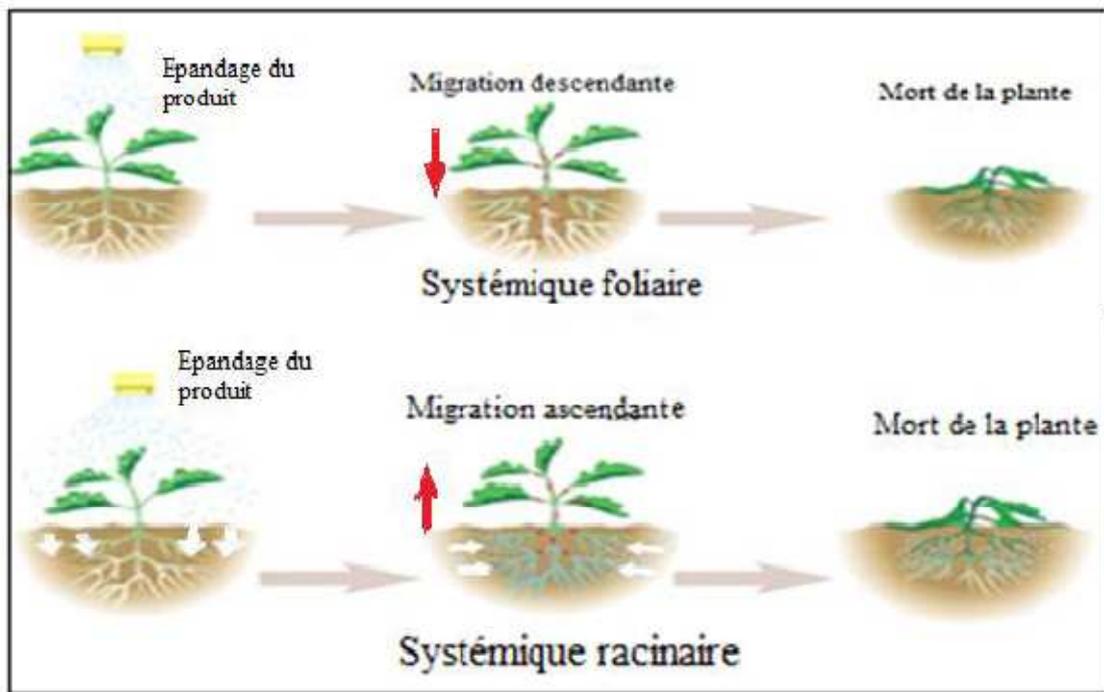
La teneur en matière active s'exprime en (g/l) pour les formulations liquides et en pourcentage (%) pour les formulations solides. [4]

### **I.4.3. Action des herbicides**

Les herbicides se distinguent selon leur type de pénétration et leur degré de systémie en :

- Herbicide de contact à pénétration racinaire : ex : le métolachlor ;

- Herbicide systémique à pénétration racinaire : ex : l'atrazine ; (figure 1)
  - Herbicide de contact à pénétration foliaire : ex : le paraquat ;
  - Herbicide systémique à pénétration foliaire : ex : le glyphosate (figure 1);
- S'y rajoutent : les herbicides à la fois foliaires et racinaires qu'ils soient de contact ou systémiques. [4]



**Figure I.1** : Classification des herbicides selon le mode de pénétration dans la plante (Gama *et al*, 2006).

### I.5. Le Glyphosate

C'est un organophosphoré de formule chimique  $C_3H_8NO_5P$ . [5] Il est utilisé pour détruire les vivaces à enracinement profond et les herbes annuelles ou bisannuelles dans certaines zones cultivées, mais également pour le désherbage des allées de parcs, jardins publics et trottoir. [6]

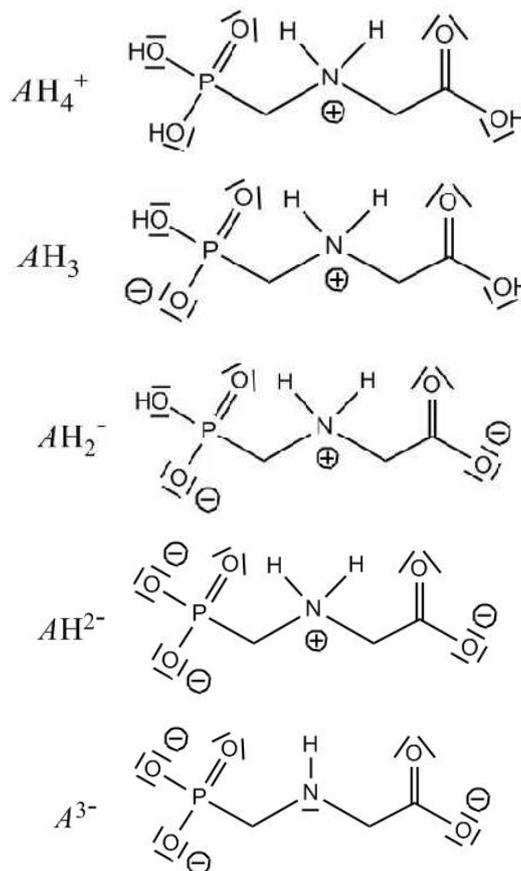
Son principal effet est de bloquer une enzyme dont la plante a besoin pour fabriquer des acides aminés et des protéines. Lorsque l'enzyme est bloqué, la plante meurt en quelques jours. Le glyphosate n'est jamais utilisé seul comme herbicide. Il est toujours mélangé avec d'autres ingrédients chimiques. On ajoute par exemple une classe de produits chimiques, appelés « agents tensioactifs », pour accroître la pénétration du glyphosate dans les cellules de la plante. [7]

### I.5.2. Propriétés chimiques du glyphosate

Le glyphosate est un composé très polaire, il est très soluble dans l'eau mais insoluble dans la plupart des solvants organiques. Dans les sols, il est rapidement adsorbé. [4]

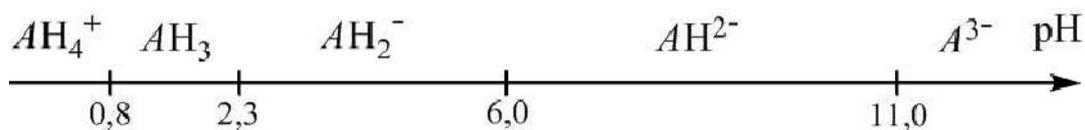
Le glyphosate est amphotère, possède plusieurs constantes d'ionisation. Ainsi, il peut être porteur d'une charge positive, être globalement neutre ou être porteur d'une ou plusieurs charges négatives.

Les formules topologiques de chaque espèce sont représentées dans la figure suivante:[8]



**Figure I.2 :** formules topologiques des formes acido-basiques de la glyphosate

- Le diagramme de prédominance simple des espèces acido-basiques en fonction du pH est représenté ci-dessous



Les pKa de ce tétra acide sont répertoriés dans la littérature de la manière suivante :

$pK_{a1}$ - (acide phosphonique 1) = 0.8

$pK_{a2}$ - (acide carboxylique) = 2.3

$pK_{a3}$ - (acide phosphonique 2) = 6.0

$pK_{a4}$ - (ion ammonium) = 11.0

Le tétraacide noté  $AH_4^+$  est majoritaire pour les faibles  $pH < 0.8$ . Si le pH augmente et dépasse la valeur de  $pK_{a1}$ , une fonction acide phosphonique libère un proton, générant l'espèce  $AH_3$ . Si le pH augmente encore et dépasse la valeur de  $pK_{a2}$ , la fonction acide carboxylique libère un proton, générant l'espèce  $AH_2^-$ . Si le pH augmente encore et dépasse la valeur de  $pK_{a3}$ , la fonction hydrogénophosphonate libère un proton, générant l'espèce  $AH^{2-}$ . Enfin, si le pH dépasse la valeur de  $pK_{a4}$ , la fonction ammonium libère un proton, générant l'espèce  $A^{3-}$ . Ainsi, il n'existe pas de forme non polarisée du glyphosate.

**Tableau I.1** : Herbicides dérivés des acides aminés (glycines) [9]

Nom commercial	Nom commun
CREDIT	glyphosate IPA <sup>1</sup>
GLYFOS	glyphosate IPA
ROUNDUP*	glyphosate IPA
VANTAGE*	glyphosate IPA
VISION*	glyphosate IPA
TOUCHDOWN*	glyphosate TMS <sup>2</sup>

\* Il existe divers produits et formulations.

1 IPA : glyphosate sous forme de sel d'isopropylamine.

2 TMS : glyphosate sous forme de sel de triméthylsulfonium, également appelé sulfosate.

### **I.5.3. Le glyphosate dans l'environnement**

Les herbicides à base de glyphosate sont classés dans le groupement chimique des acides phosphoniques, caractérisé par la liaison de l'atome de phosphore avec au moins un atome de carbone ou d'hydrogène [10]. Le glyphosate est utilisé comme ingrédient actif sous plusieurs formes chimiques, généralement sous forme de sel : sel d'isopropylamine (IPA), de diammonium, de monoammonium, de potassium, de triméthylsulfonium ou de diméthylamine [11]

#### **- Évaluation du risque toxicologique**

Les organismes vivants, terrestres et aquatiques, peuvent être exposés au glyphosate via différentes voies, que ce soit par contact direct lors de l'application au champ, dans l'eau, dans le sol ou par le régime alimentaire. Plusieurs études ont ciblés de nombreux organismes étant potentiellement à risque d'exposition au glyphosate: les microorganismes aquatiques et terrestres, les invertébrés aquatiques et terrestres, les macrophytes et plantes terrestres non ciblées, les amphibiens, les poissons, les arthropodes, les oiseaux et les mammifères. [12]

Plusieurs études toxicologiques font état des effets des herbicides à base de glyphosate sur les organismes vivants en milieu aquatique, qui sont particulièrement sensibles. Chez les végétaux, on observe un effet sur le métabolisme des acides aminés aromatiques [13], une diminution de la croissance [14] et du rendement photosynthétique [15], une diminution de l'absorption des macros et micronutriments et du contenu en chlorophylle [15].

Même si le glyphosate agit sur une voie métabolique spécifique aux végétaux, il peut aussi affecter les animaux, tel que démontré par plusieurs études écotoxicologiques. Par exemple, il inhibe la croissance des crustacés [16].

Plusieurs études animales classiques ont été réalisées dans le but d'évaluer les risques relatifs à l'exposition au glyphosate. Tous animaux confondus, ces études ont démontrées que le glyphosate avait plusieurs effets nocifs sur les mammifères.

Par exemple, on observe un épaississement de la peau, des lésions cutanées et une augmentation du poids des testicules chez le lapin. [17]

Certaines études indiquent aussi des effets des herbicides à base de glyphosate sur les cellules humaines, notamment par l'induction du dysfonctionnement du cycle de régulation cellulaire [18] ou par la perturbation endocrinienne [19].

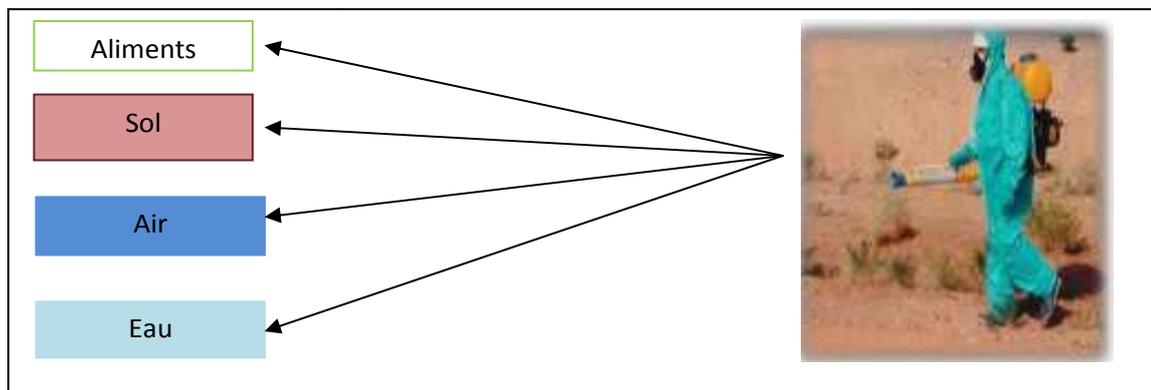
Une étude récente a montré que le glyphosate est modérément persistant dans l'eau de mer dans des conditions de faible éclairage et est très persistant dans l'obscurité. [20]

Le glyphosate est relativement peu soluble dans les graisses, ce qui minimise les risques de bioaccumulation dans la chaîne alimentaire. De plus, son mode d'action touche une voie métabolique propre aux végétaux. Globalement, sa toxicité pour les animaux et les humains est donc relativement modérée. Pourtant, de plusieurs enquêtes menées auprès d'utilisateurs et de services médicaux, il ressort que les herbicides à base de glyphosate sont à l'origine d'un grand nombre de plaintes pour atteinte à la santé. La plupart de ces plaintes concernent :

- l'inhalation par les voies respiratoires (nez, larynx, trachée, bronches, poumons et plèvre)
- l'absorption cutanée, à travers la peau
- l'ingestion par le tube digestif (estomac, intestins)

En mars 2015 l'organisation mondiale de la santé OMS vient de tirer la sonnette d'alarme à propos de cinq produits classés cancérigènes «probables» ou «possibles» pour l'homme. Il s'agit de l'herbicide «glyphosate», l'un des plus utilisés dans le monde, et des insecticides «malathion» et «diazinon» [21].

Quel que soit le lieu d'application d'un pesticide, seule une partie de la quantité épanchée atteint réellement la cible visée (herbe indésirable, insecte ravageur, champignon ...). Le reste du produit est diffusé dans les différents compartiments de l'environnement, à savoir l'air, le sol, l'eau. [22]



**Figure I.3 :** Les pertes en direction des différents compartiments de l'environnement lors de l'épandage d'un herbicide.

### **I.6. Procédés d'élimination des pesticides**

L'utilisation des pesticides a fait l'objet d'une prise de conscience, et ceci du fait de, l'accroissement de son taux dans les eaux souterraines et superficielles. Dès que la ressource en eau utilisée présente une certaine teneur en pesticides supérieure à la valeur admise, on doit procéder à un traitement de ces eaux afin de limiter la teneur en pesticides. Plusieurs procédés existent dans la littérature, notamment :

- La dilution : mélanger des eaux exemptes de pollution à l'eau polluée pour en rétablir sa qualité. On peut également s'approvisionner sur un autre réseau de distribution dont l'eau n'est pas polluée.
- Le traitement physico-chimique avec l'utilisation du charbon actif : 2 méthodes se présentent pour ce traitement : en utilisant soit du charbon actif en poudre en début de traitement ou soit un filtre fixe avec du charbon actif en grain.
- La filtration sur membranes ultrafines : méthode pas trop répandue car très coûteuse. Il s'agit notamment de la nanofiltration, et de l'ultrafiltration. [22]

# **Chapitre II**

## **Adsorption et adsorbants**

## Partie A : ADSORPTION

### II.1. Notion de sorption

#### II.1.1. Définitions

L'adsorption est un phénomène de surface permettant à des molécules ou des atomes (adsorbats) présents dans un liquide ou dans un gaz de se fixer à la surface d'un solide (adsorbant). C'est un processus qui correspond à des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques : acido-basiques, d'oxydoréduction ou de complexation ou à leur combinaison [23]. Les réactions acido-basiques correspondent à des transferts de protons et les réactions d'oxydoréductions à des transferts d'électrons. La complexation désigne le transfert de groupements autres que le proton ou l'électron.

Selon la nature des forces ou des liaisons chimiques mises en jeu, deux types d'adsorption sont distinguées : L'adsorption non spécifique également appelée physisorption ou abusivement (échange ionique) et l'adsorption spécifique ou chimisorption [23].

#### II.1.2. Adsorption non spécifique (physisorption)

Il s'agit de fixation par des phénomènes d'interactions physiques fondés sur un système de forces électrostatiques d'attraction-répulsion dites de Van der Waals. Il en existe trois : les forces de Keesom (dipôle permanent – dipôle permanent), de Debye (dipôle permanent-dipôle induit) et celles de London (dipôle induit - dipôle induit). Comme son nom l'indique, c'est un processus purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En général, la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 50kJ/mol. Lors du processus d'adsorption physique, les espèces adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes peuvent se déposer à la surface du matériau. Ce type d'adsorption n'est pas sélectif et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. [23]

#### II.1.3. Adsorption spécifique (chimisorption)

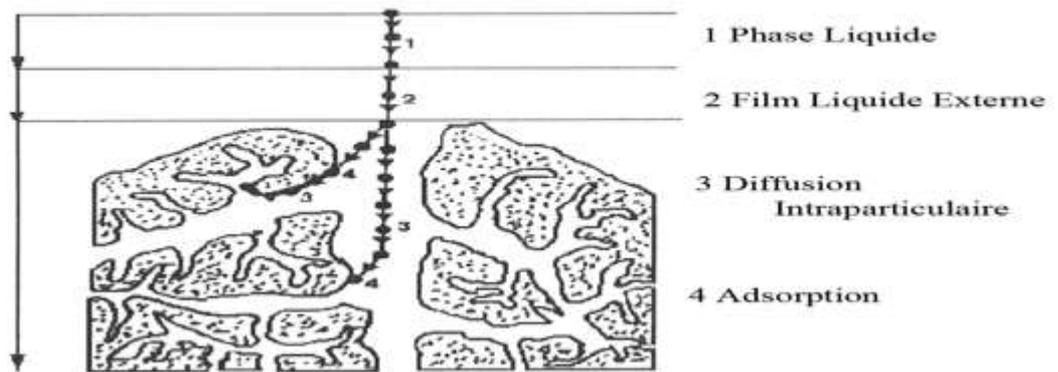
Dans le cas d'une adsorption chimique, les liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant sont de type, covalent, ionique ou intermédiaire. Ces liaisons sont fortement énergétiques (supérieures à 50 kJ/mol), il s'agit d'un processus sélectif généralement irréversible produisant une modification des molécules adsorbées. L'adsorption chimique nécessite parfois une énergie d'activation et en général une seule couche d'atomes est adsorbée.

De plus, après avoir été adsorbés spécifiquement à la surface du minéral, les éléments adsorbés peuvent diffuser et s'incorporer dans la structure du solide. [23]

#### II.1.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (1) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. [24]



**Figure II.1:** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

#### II.1.5. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en ( $\mu$ moles,  $\mu$ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad (1)$$

Avec :

$q$  : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_0$  : concentration initiale ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_e$  : concentrations à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$V$  : volume de l'adsorbat (L)

$m$  : masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de ( $q_e$ ) en fonction de ( $C_e$ ). [25]

### II.1. 6. Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la quantité fixée ( $q$ ) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. [26]

#### 1. Pseudo premier ordre

La relation de Lagergren basée sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique de sorption dans un système liquide–solide. [26]

Ce modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation suivante:

$$\frac{dq}{dt} = K_{\text{ads}}(q_e - q) \quad (2)$$

L'intégration de l'équation (2) pour les conditions aux limites:

$q = 0$  à  $t = 0$  et  $q = q_e$  à  $t = t_{\text{équilibre}}$

$$\ln \frac{q_e - q}{q_e} = -K_{\text{ads}} t \quad (3)$$

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg/g}$ ) ;  $q$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg/g}$ ) ;

$t$  : Temps du processus d'adsorption, pour notre cas, il est de 0 à 10 minutes ;

$K_{\text{ads}}$  : constante de vitesse de sorption de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$$\ln(q_e - q) = -K_{\text{ads}} * t + \ln q_e \quad (4)$$

## 2. Pseudo second ordre

L'application du modèle de Blanchard nous permet de définir le pseudo second ordre de la réaction dans un procédé de sorption. [26]

$$\frac{dq}{dt} = K_{ads}(q_e - q)^2 \quad (5)$$

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;  $q$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g) ;

$t$  : Temps du processus d'adsorption, pour notre cas, il est de 0 à 16 minutes ;

$K_{ads}$  : Constante de vitesse de sorption de pseudo second ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

### II.1.7. Modélisation de l'adsorption

#### a) Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (8)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_f$ .

L'extrapolation de cette équation pour  $C = C_0$ , à condition que  $C_0 = \text{Constante}$ , (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption ( $q_m$ ) dans le domaine de concentration étudiée. [27]

#### b) Modèle de Langmuir

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

- ✓ l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- ✓ chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- ✓ l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption mono moléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$q_e = q_m \left[ \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \right] \quad (9)$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $(K \cdot C_e)$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e \quad (10)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbé, le terme  $(K \cdot C_e)$  devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $q_e$  tend vers  $q_m$ . Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (11)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/q_m \cdot K$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $q_m$  et  $K$ . [27]

### II.1.8. Les paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbant (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles

du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...). [27]

## Partie B : ADSORBANTS

### II.2. Les argiles

#### II.2.1. Origines et composition des argiles

L'argile est une terre naturelle. C'est plus précisément une roche terreuse à texture très fine, imperméable lorsqu'elle est sèche, plastique lorsqu'elle est humide. Elle provient de la décomposition de roches préexistantes (appelées roches mères), telles que le granit, les micas et surtout les feldspaths. De sa composition physique et chimique dépend sa couleur : elle peut être brune, verte, rouge, blanche, jaune ou grise. Véritable cadeau de la nature, l'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés, dans lesquels sont imbriqués des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration. Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium [28].

**Tableau II.1** : Résumé des constituants de l'argile exprimés en %

	<b>Kaolinite</b>	<b>Illinite</b>	<b>Smectite</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>44,81 à 46,90</b>	<b>49,26 à 54,09</b>	<b>45,12 à 57,55</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>37,02 à 37,82</b>	<b>24,90 à 28,97</b>	<b>15,96 à 28,24</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,27 à 0,92</b>	<b>0,78 à 6,20</b>	<b>0,06 à 6,35</b>
<b>FeO</b>	<b>0,06 à 0,11</b>	<b>0,57 à 1,70</b>	<b>0,30 à 0,95</b>
<b>MgO</b>	<b>0,24 à 0,47</b>	<b>2,00 à 4,48</b>	<b>2,32 à 6,53</b>
<b>CaO</b>	<b>0,13 à 0,52</b>	<b>0,00 à 0,69</b>	<b>0,50 à 3,28</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0,49 à 1,49</b>	<b>6,08 à 7,98</b>	<b>0,11 à 0,60</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>0,05 à 0,44</b>	<b>0,13 à 0,33</b>	<b>0,04 à 2,75</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>0,18 à 1,26</b>	<b>0,05 à 1,02</b>	<b>0,10 à 0,32</b>

### II.2.2. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [29] :

✓ **Minéraux à 7 Å**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

✓ **Minéraux à 10 Å**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

✓ **Minéraux à 14 Å**

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques inter foliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

✓ **Minéraux Inter stratifiés**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

### II.2.3. Propriétés et intérêt des argiles

Traditionnellement, les argiles ont toujours été utilisées comme matière première par les potiers. elles présentent un intérêt technique considérable et sont utilisées dans différents domaines à savoir : matières premières dans la céramique, les boues de forage, comme adsorbant d'origine minérale dans l'épuration des eaux polluées par les déchets nocifs qui peuvent être métalliques ou organiques, agents gélifiants dans les peintures et dans le domaine pharmaceutique. Récemment sont utilisées comme barrière étanche dans l'élaboration des centres d'enfouissements techniques (CET) et aussi dans retentions des radios éléments [27].

Ces multitudes applications dépendent des propriétés des argiles telles que la plasticité, sa capacité d'adsorption, sa capacité d'échange d'ions et la thixotropie [30].

Ces applications sont dues à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules).

Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques). Les smectites (ensemble des argiles gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés. Utilisées comme source de

silice et d'alumine les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires et des isolants.

Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses. [31]

## II .2.4. Rétention des pesticides par les argiles

L'adsorption du glyphosate sur les minéraux argileux dépend de la nature de l'argile et de la nature de cation compensateur.

De plus l'adsorption du glyphosate sur les argiles est en fonction de cation échangeable. Ainsi l'adsorption augmente dans le sens  $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+}$  avec une diminution drastique de l'adsorption lorsque la charge du cation diminue (entre  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Na}^+$ ). Enfin, l'adsorption du glyphosate ne dépendrait pas de la surface spécifique des argiles.

Les mécanismes d'adsorption les plus probables font intervenir des interactions ioniques et la formation de complexe de surface par l'intermédiaire des cations échangeable à la surface des argiles. Néanmoins, le glyphosate est capable d'extraire les cations de l'espèce interfoliaire et de les maintenir en solution par la formation de complexe très stable. [8]

## II.3. Les apatites naturelles

### II.3.1. Définition des apatites

Les apatites sont des phosphates de calcium très abondant dans la nature et dont la formule générale est  $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ . Ils ont une forte capacité d'immobiliser des ions métalliques quand ils sont mis en contact d'une solution [32].

### II.3.2. Composition et structure des apatites

Les apatites sont des composés de formule générale :  $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$  avec :

- $\text{Me}^{2+}$  est un cation divalent généralement  $\text{Ca}^{2+}$  ou encore  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ...
- $\text{XO}_4^{3-}$  est un groupement anionique trivalent comme  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{MnO}_4^{3-}$  ...
- Y est un anion monovalent, le plus souvent  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  ... [33]

L'apatite cristallise dans le système hexagonal du groupe spatial  $P/m\bar{3}$  (P correspond à une maille primitive,  $\bar{3}$  correspond à une rotation de  $2\pi/3$  autour de l'axe c suivi d'une translation  $1/2$  parallèlement à c, m pour miroir perpendiculaire à c à  $z = 1/2$  [13]). Caractérisé par un empilement quasi compact des groupements phosphates, qui forme deux types de tunnels parallèles à l'axe c. Le premier coïncide avec l'axe ternaire de la structure.

Ces tunnels sont occupés par des ions calcium notés Ca(I). Le second type de tunnel, dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, est bordé par les atomes des autres ions calcium, notés Ca(II), et occupé par les ions OH<sup>-</sup>. La taille de ce dernier tunnel (3 Å pour l'hydroxyapatite phosphocalcique, notée HAp) confère aux apatites des propriétés d'échangeurs d'ions. [34]

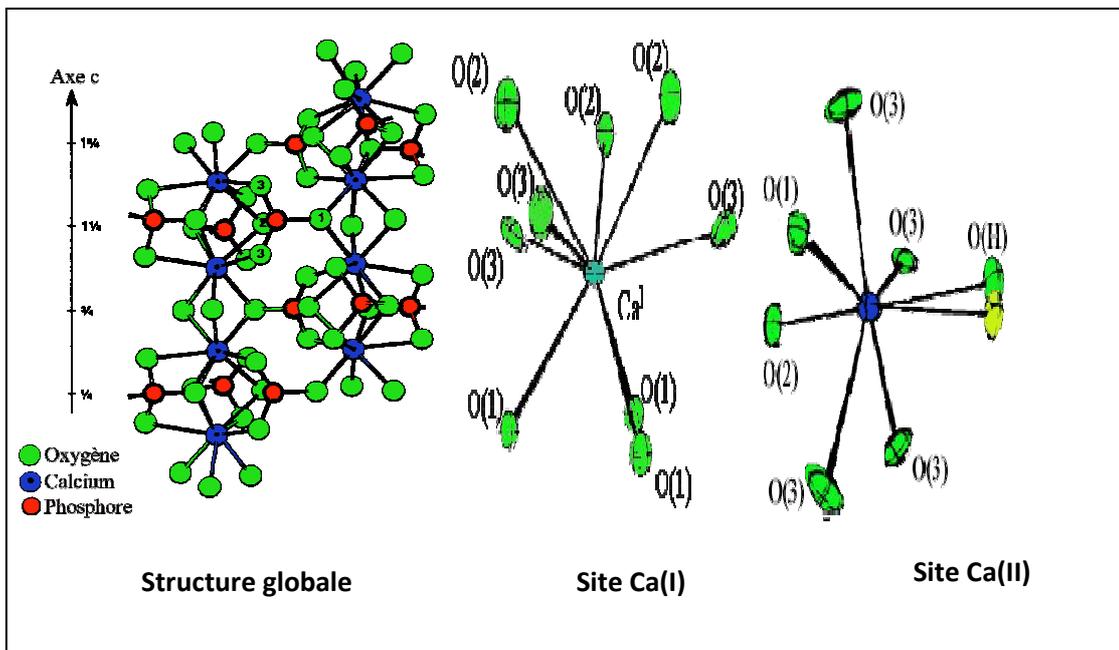
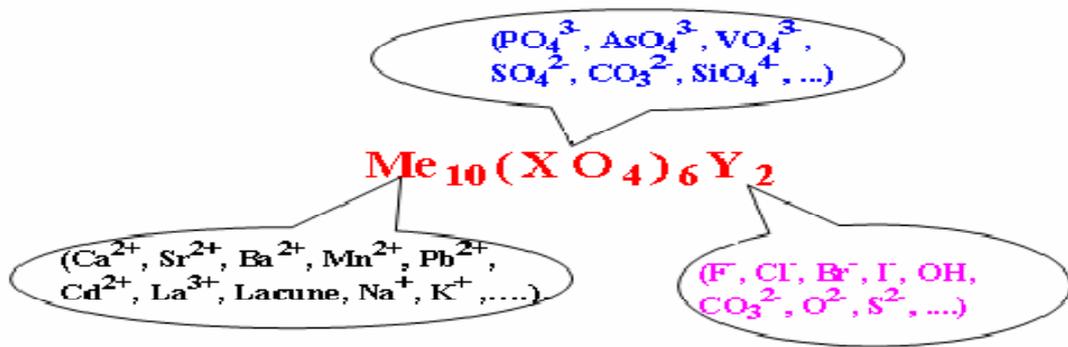


Figure II.2 : structure de l'apatite

### II.3.3. Substitutions dans le réseau de l'apatite

La présence des tunnels joue un rôle très important dans les propriétés physicochimiques des apatites. Par conséquent, les apatites peuvent se comporter soit comme des échangeurs d'ions, soit comme des composés dans lesquels différents ions peuvent se substituer. Une capacité de substitution pour de nombreuses espèces anioniques ou cationiques a été décrite dans la littérature. [35]



**Figure II.3 :** Exemples de substitutions dans la structure apatitique

### II.3.4. Utilisation des apatites

Les composés apatitiques jouent un rôle important dans divers domaines. Dans l'industrie, les minerais apatitiques sont la source principale des engrais phosphatés et servent à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés [23]. Les phosphates de calcium, grâce à une composition chimique proche de la phase minérale des tissus osseux, sont utilisés en chirurgie comme substituts osseux synthétiques. Outre leur importance biologique, les composés apatitiques sont étudiés pour leurs propriétés électroniques, utilisées dans les lampes à phosphore fluorescent ou les matériaux pour laser. A moindre échelle ils sont également utilisés en pharmacie.

Les apatites sont aussi utilisées de façon marginale dans la chromatographie comme une phase stationnaire dans les colonnes pour séparation de diverses molécules telle que la vitamine D.

Depuis quelques années, de nouvelles applications dans le domaine de l'environnement sont utilisées:

- ✓ pour le traitement des sols chargés en métaux lourds tels que les sols pollués des sites industriels.
- ✓ Les apatites sont utilisées pour stabiliser les déchets radioactifs. [1]

### II.4. La chimie théorique

La chimie théorique est une discipline neuve, apparue vers 1930. Se développant lentement jusqu'à la Seconde Guerre mondiale, puis plus rapidement dans les années cinquante, elle a connu un essor important depuis 1960 grâce au progrès

des ordinateurs. Ainsi, cette discipline a acquis droit de cité au même titre que celles beaucoup plus anciennes et traditionnelles de la chimie : chimie physique, chimie minérale, chimie organique.

Son objectif est l'application de la mécanique quantique aux problèmes de la chimie. Il s'agit aussi bien de calculer une propriété chimique, à partir des équations de base de cette mécanique, que de fournir les concepts nécessaires à la compréhension des phénomènes. Dans la grande majorité des cas, les principes et les équations de base interviennent pour permettre au théoricien de déterminer le comportement des électrons dans les molécules. Ce comportement détermine à son tour la géométrie et la structure des molécules ainsi que leur aptitude à entrer en réaction et les changements et déformations qu'elles subissent lorsqu'elles réagissent. Il faut cependant, pour décrire les interactions et avoir une vue d'ensemble des phénomènes, faire également appel à certains concepts traditionnels de mécanique classique.

Les outils de travail du chimiste théoricien sont donc la plume et le papier, et surtout les machines à calculer de toutes dimensions, depuis les micro-ordinateurs personnels jusqu'aux plus puissants calculateurs. En effet, l'équation fondamentale de la mécanique quantique, qui contrôle le comportement des électrons et des noyaux dans une molécule, ne peut être résolue que par des méthodes numériques approchées. Ces dernières font appel au calcul de millions d'intégrales compliquées pour une seule molécule. Il faut alors utiliser des programmes spécialisés qui font partie de l'arsenal de tous les laboratoires théoriques. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour Density Functional Theory) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que seule la densité électronique de l'état fondamental (état quantique de basse énergie) du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme l'énergie.

**Partie II**  
**Partie expérimentales**

# **Chapitre III**

## **Matériels et méthodes**

## Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les matériaux envisagés pour étudier leur efficacité à adsorber les pesticides. Le premier matériau est obtenu à partir d'os de bœuf calcinés. Le deuxième matériau est une argile blanche. Les expériences d'adsorption des pesticides par les deux matériaux seront aussi décrites.

### III.1. Solutions et réactifs utilisés

- Solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0.1N
- Solution de soude ( $\text{NaOH}$ ) 0.1N
- Acide nitrique  $\text{HNO}_3$  0.1N.
- Eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 10 V/V
- Solution glyphosate (acide 2-[(phosphonométhyl) amino]acétique) achetée dans le commerce de concentration massique  $1250 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### III.2. Petit matériel

- Verrerie de laboratoire : burette, béchers, entonnoirs, tubes à essai, fioles jaugées, creusets...etc.
  - Mortier en verre.
  - Papier filtre.
  - Des tamis de différents diamètres : 0.04mm, 0.063mm, 0.08mm, 0.10mm,...etc.
- Les tailles des particules des adsorbants ont été isolées mécaniquement, la fraction utilisée pour les essais de sorption est celle comprise entre 0.1 et 2mm.

### III.3. Appareillage

- Spectrophotomètre Infrarouge de marque FTIR-8400- SHIMADZU;
- Spectrophotomètre UV-Visible de marque UV-1601PC- SHIMADZU ;
- Microscope électronique à balayage de marque PHILIPS ESEM XL 30 ;
- Balance de précision, de marque SCOTPRO, de précision 0.01g ;
- Agitateur magnétique de marque Heidolph MR 3001 K type WNB 14 ;
- Un four à moufle.
- pH mètre, de marque HANNA instrument (type : HI.8314).

### III.4. préparation des poudres apatitiques utilisées

Le premier adsorbant utilisé dans le cadre de notre travail est une poudre obtenue par calcination d'os de bœuf. Pour cela une quantité suffisante a été utilisée. La poudre obtenue était de couleur gris-clair.

Les os de bœufs utilisés ont subi au préalable un prétraitement adéquat avant de subir une calcination à une température de 850 °C durant 2 heures. Les os ont été immergés dans une solution d'eau oxygénée 10V durant une journée. Ensuite un deuxième traitement a consisté en un traitement avec une solution d'acide nitrique 0.1 N. Les os ont été calcinés comme suit : la température du four a augmenté de 30°C à 850°C en un intervalle de temps d'une heure (13.5°/min) puis maintenue à cette température durant deux heures. Le but de ces prétraitements était d'éliminer la partie organique qui constitue la structure osseuse. Les os calcinés ont ensuite été broyés et lavés à l'eau distillée pour éliminer tout composé soluble dans l'eau tel que les carbonates. Enfin, la poudre obtenue est séchée dans une étuve à 105°C jusqu'au lendemain. Avant de commencer les essais de sorption une fraction homogène a été obtenue par tamisage. La figure suivante montre quelques étapes de traitement des os utilisés pour préparer notre adsorbant.



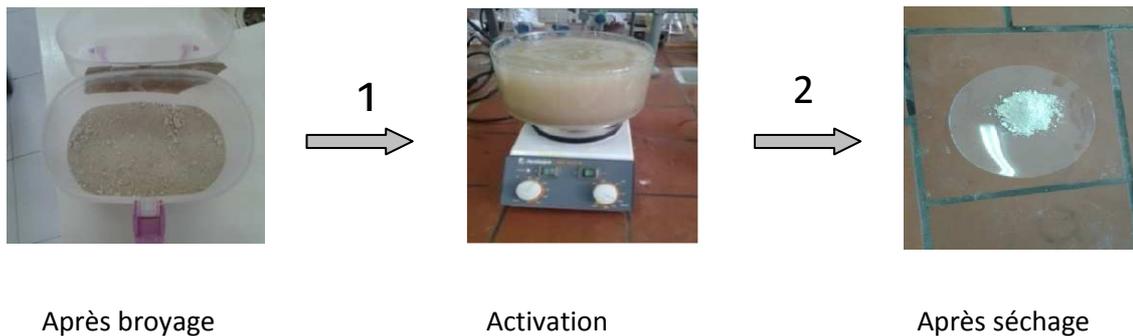
**Figure III.1** : Os de bœuf avant et après calcination et broyage.

### III.5. Activation de l'argile:

Nous avons utilisé une argile blanche locale (région de Iarbaa Nath Irathen) l'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires préliminaires suivantes :

- ✓ Nous avons pris une quantité suffisante d'argile et l'avoir broyée, la masse d'argile obtenue est de 40 g.

- ✓ Après broyage, l'argile est mise en contact sous agitation continue avec 2L de solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  0.1N.
- ✓ La suspension obtenue est agitée pendant 30 mn. Cette opération a permis l'élimination du fer qui forme des agrégats avec les particules d'argile (les sulfure de fer), les hydroxydes et les oxydes d'aluminium déposés.
- ✓ Après filtration sous vide, le produit obtenu a été lavé avec l'eau distillé pour enlever l'excès d'acide sulfurique, puis séché à une température modéré  $50^{\circ}C$  jusqu'à un poids constant.



**Figure III.2** : Argile avant et après activation.

### III.6. Caractérisations des adsorbants

#### III.6.1. Techniques spectrophotométriques

Les techniques spectrophotométriques ont pour objectif d'obtenir des informations qualitatives ou /et quantitatives sur l'échantillon à analyser en se basant sur les interactions entre la matière et un rayonnement lumineux.

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible consiste à mesurer l'atténuation de la lumière traversant un milieu pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes.

Le domaine spectral de l'UV- Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer- Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre. Cette loi est valable pour des solutions diluées.

Cette technique est utilisée dans notre étude pour la quantification de la concentration de glyphosate présent en solution avant et après adsorption.

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus efficaces et les plus répandues pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de

leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite les atomes, lesquels subissent des vibrations selon divers modes qui sont : déformation, élongation symétriques ou non symétriques. La comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis à travers l'échantillon suffit pour déterminer les principales fonctions chimiques du composé caractérisé.

### **III.6.2. Microscopie Electronique à Balayage**

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x 10) à celle du microscope électronique en transmission (x 500.000 ou plus). Le principe du fonctionnement du MEB est les interactions entre la matière et un faisceau d'électrons.

### **III.7. Procédures et technique expérimentales**

#### **III.7.1. Préparation des solutions de pesticide**

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption du Glyphosate sur les deux adsorbants nous avons préparé une solution mère  $S_0$  de concentration de 50 mg/L à partir d'une solution achetée dans le commerce de concentration égale à 1250 mg/L.

Pour préparer des solutions de concentrations désirées, la solution mère est diluée dans des volumes connus d'eau distillée.

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption. en effet il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations. L'étude de l'adsorption du Glyphosate sur l'argile et l'apatite est effectuée, pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 11. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Le pH des solutions est ajusté si besoin, en début d'expérience avec de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) ou de la soude (NaOH), et son évolution est contrôlée après 24h du temps.

#### **III.7.3. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{max}$ )**

La détermination de la longueur d'onde maximale d'absorption ( $\lambda_{max}$ ), a été faite par l'établissement du spectre UV-V d'un échantillon d'une solution de concentration de 25 mg/L en pesticide. Le spectre obtenu dans le domaine UV-V est représenté en annexe.

### III.7.4. Vérification de la loi de Beer-Lambert

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré, à la longueur d'onde maximale, les absorbances des solutions diluées de pesticide de différentes concentrations préparés à partir de la solution mère. (Voir annexe)

### III.7.5. Paramètres opératoires influant le rendement d'adsorption

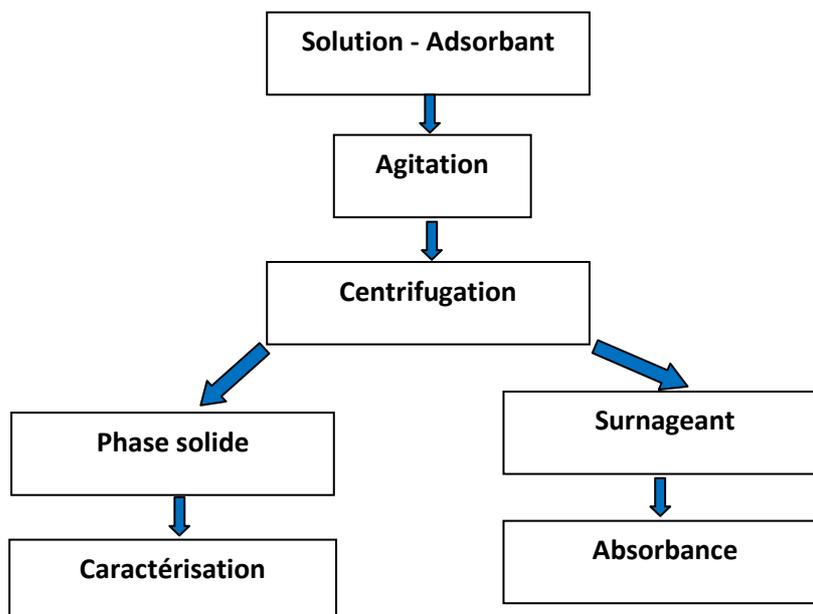
#### a) Effet du temps de contact

Pour estimer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'interaction entre le pesticide et les différents adsorbants (l'apatite et l'argile), nous avons procédé comme suit :

3g d'adsorbant sont mis en contact avec 80 ml d'une solution du pesticide à 50 mg/l.

Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant 90 minutes. Une vitesse d'agitation de 200 rpm a été choisie pour toutes les expériences.

Pour suivi la quantité résiduelle de polluant en solution en fonction du temps, on doit doser par spectrophotométrie visible la solution après l'interaction avec les différents adsorbants. Pour ce faire, le surnageant est récupéré et son absorbance est mesurée, à la longueur d'onde d'absorption maximale, à intervalle de temps réguliers. Des prélèvements de 10 ml ont ainsi été effectués à différents temps : 0, 15, 30, 45, 60, 75 et 90 mn.



**Figure III.3** : Etapes suivies lors des essais de sorption en batch.

**b) Effet de la concentration initiale de la solution**

L'effet de la concentration initiale en pesticide a été étudié en agitant à une vitesse de 200tr/min, 10 ml de solutions du pesticide, au pH d'environ 5 pour l'argile et d'environ 4 pour l'apatite, contenant 0.3g d'adsorbants et à température ambiante (25°C). Les concentrations choisies sont : 10, 20, 25, 30 et 35 mg/l.

**c) Effet du rapport solide/liquide(S/L)**

Les conditions fixées pour l'étude de l'influence du rapport(S/L) sur l'adsorption du pesticide sur l'argile et sur l'apatite sont : volume de la solution égale à 10ml à une concentration de 25 mg/L, le temps de contact est de 60min, vitesse d'agitation 200 rpm, pH de la solution est d'environ 5 et une température ambiante de 25°C.

Les masses d'adsorbants, en grammes, utilisées sont : 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; et 0.5.

**d) Effet de la granulométrie d'adsorbant**

L'effet de la granulométrie sur l'efficacité de l'adsorbant à fixer le polluant a été étudié comme suit : nous avons préparé des quantités d'adsorbants de granulométries différentes: [0.04-0.056] mm; [0.056-0.065] mm; [0.065-0.08] mm; [0.08-0.09] mm et [0.09-0.1] mm, tout en fixant les paramètres opératoires suivants :

- Volume de la solution (V) est de 10ml
- Masse d'adsorbant (m) égale à 0.3 g
- Concentration initiale  $C_0$  égale 25 mg/l
- Température ambiante
- Vitesse d'agitation 200 rpm
- Temps de contact(t) : 60mn
- Le pH de la solution est ajusté à 5

Ainsi la quantité adsorbée de pesticide adsorbée par unité de masse d'adsorbant a été évaluée.

**e) Effet de température**

Pour le rapport optimal déduit précédemment, nous avons évalué l'effet de la température sur l'efficacité de sorption des poudres apatite et argile et ce pour les températures de 20,40 et 60°C.

### III.7.6. Modélisation des cinétiques de sorption

Afin d'évaluer les constantes de vitesse de sorption, les données cinétiques sont exploitées en utilisant les deux modèles cinétiques cités au Chapitre II, à savoir les modèle du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

Le modèle le plus représentatif des données est déduit sur la base de la valeur du coefficient de régression  $R^2$ .

Pour le modèle du pseudo-premier ordre, les valeurs du  $R^2$  ont été déterminées par le tracé de  $\log_{10}(q_e - q)$  en fonction du temps.

Pour le modèle du second ordre, le tracé de  $t/qt$  en fonction du temps a permis de déterminer les valeurs de  $R^2$ .

Les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption sont déduites pour chaque cas à partir des valeurs de l'ordonnée à l'origine.

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussions**

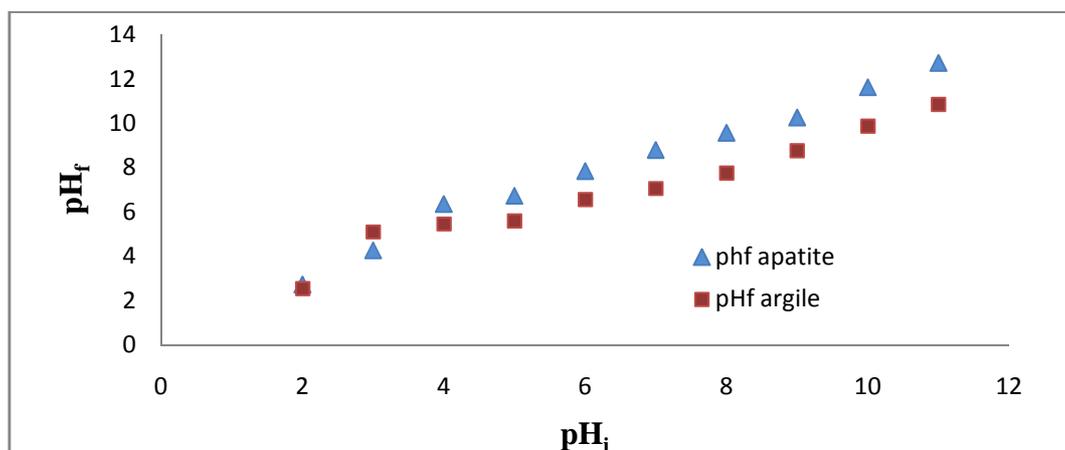
## Introduction

Dans cette partie, nous présenterons les résultats de l'étude d'évaluation de la capacité des deux matériaux naturels choisis à fixer la molécule du glyphosate, qui est de plus en plus suspectée d'avoir des effets indésirables sur l'environnement et la santé de l'être humain. Les effets quantifiés des différents paramètres cités dans la partie précédente seront présentés et commentés.

### IV.1. Essais de sorption du glyphosate par les deux adsorbants

#### IV.1.1. Evolution du pH

Le pH est un paramètre très important dans l'évolution des processus chimiques. Afin de déterminer notre pH de travail, nous avons mis en contact, sous agitation continue, 0.1 g d'adsorbant et 10 mL de solution de glyphosate durant 24 heures. Nous avons ainsi suivi l'évolution du pH de la solution finale en fonction de celui de la solution initiale. Le domaine de pH étudié s'étale de 2 à 11. Le pH de la solution initiale a été ajusté par ajout de solution d'acide nitrique ou de soude. Les résultats expérimentaux sont visualisés sur la figure IV.3. on constate que pour l'apatite, le pH du surnageant varie fortement dans l'intervalle allant de 2 - 4 et 6 - 11 alors qu'il est pratiquement constant en faisant varier le pH de 4 à 6. Pour le cas d'argile, il y a très peu de différence de pH entre 3 et 5. A défaut de travailler avec des solutions tampons, nous avons choisi un  $pH_i$  pas très faible et proche d'un pH de sol. Pour la suite de nos essais de sorption nous avons opté pour un  $pH_i \approx 5$ , car nous avons enregistré une faible variation du pH au cours du temps.

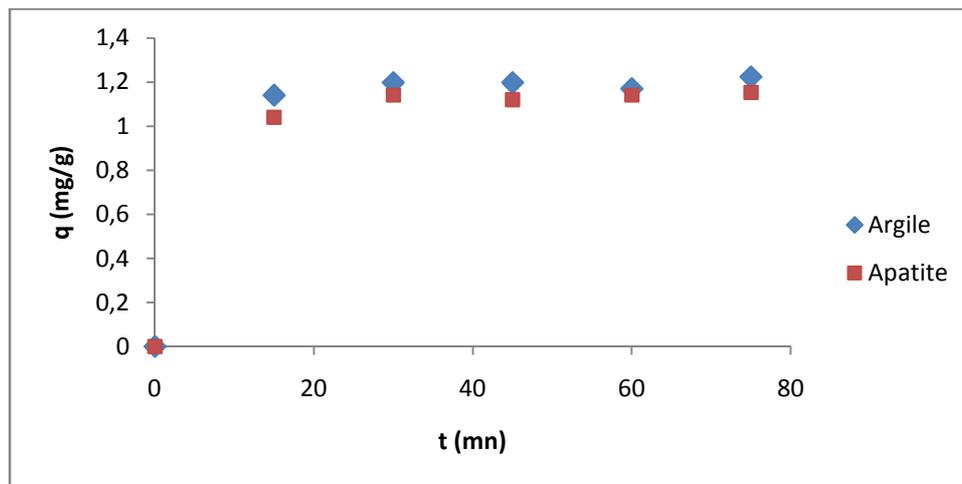


**Figure IV.1 :** Evolution de  $pH_f$  en fonction de  $pH_i$  (25 mg/l ; temps de contact : 24 H, 10g.L<sup>-1</sup> granulométrie > 0.1mm)

## IV.2. Résultats des expériences d'adsorption du glyphosate

### a) Influence du temps de contact :

L'intérêt de cette étude est essentiel pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. L'étude de l'effet du temps de contact s'est faite en mode batch.



**Figure IV.2:** Evolution de la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du temps (50 mg/l, agitation : 200 rpm; rapport solide /liquide : 37.5 g.L<sup>-1</sup>, pHi=5 ; température ambiante ; granulométrie > 0.1mm)

La figure (IV.2) représente la variation de la quantité de polluant adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) en fonction du temps de contact, d'après cette figure on remarque que la quantité du glyphosate adsorbée augmente en fonction de temps jusqu'à atteindre un équilibre, cela est caractérisé par une forte adsorption du glyphosate sur l'argile et l'apatite dès les premières minutes de contact, tendant vers la saturation (palier d'équilibre).

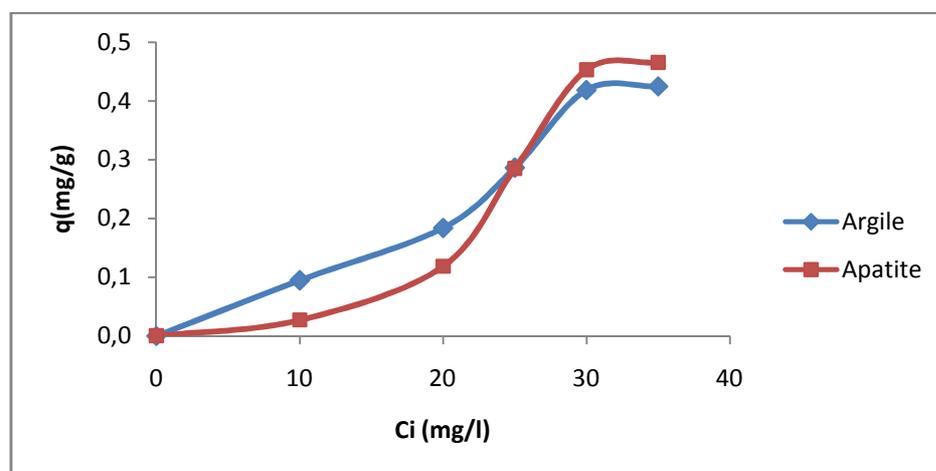
Ceci peut être expliqué par le fait qu'initialement, les sites d'adsorption de l'argile et de l'apatite sont vacants donc facilement accessibles au glyphosate d'où une diminution de la concentration de ce polluant dans la solution (il est adsorbé). Cependant, après la période initiale, l'adsorption devient moindre due à une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant.

Le temps d'équilibre obtenu est en adéquation avec une étude réalisée par Hu Y.S. et al. [36]

### b) Influence de la concentration initiale

Après avoir établi le temps d'adsorption à l'équilibre pour les deux adsorbants, des expériences d'isotherme d'adsorption ont été effectués compte tenu de la durée optimale de 60 minutes pour atteindre l'équilibre.

La concentration du glyphosate dans la solution, après avoir atteint l'équilibre ( $C_e$ ) a été mesurée pour différentes concentrations initiales de glyphosate (10, 20, 25, 30 et 35  $\text{mg. L}^{-1}$ ) et une masse fixe de 0.1 g. Cela a permis à la détermination de la quantité maximale de glyphosate adsorbé par masse d'adsorbant ( $q$ ).



**Figure IV.3 :** Quantité adsorbée en glyphosate en fonction de la concentration initiale (Temps de contact : 60 mn, agitation : 200 rpm, pH 5, granulométrie :  $\varnothing > 0.1$  mm, rapport liquide/solide :  $10 \text{ g.L}^{-1}$ )

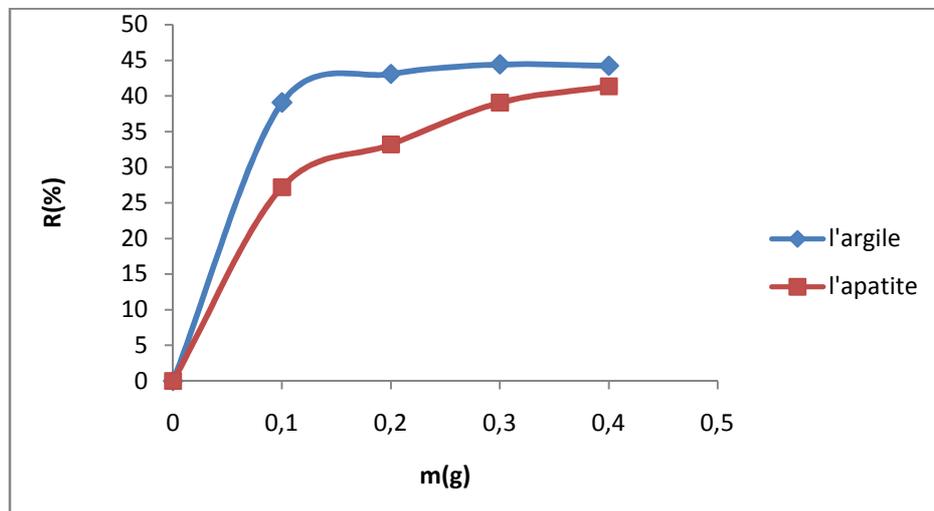
D'après les résultats (Figure IV.3), la capacité d'adsorption de l'argile et de l'apatite croît avec l'augmentation des concentrations initiales du glyphosate jusqu'à atteindre un palier. Ceci signifie que le taux de saturation est atteint pour les deux adsorbants.

### c) Influence du rapport solide/liquide

La figure IV.4 montre que le taux d'élimination du glyphosate par les grains d'adsorbants augmente proportionnellement au rapport solide/liquide. En effet, plus la quantité d'adsorbant est élevée, plus le nombre de sites de rétention à la surface de l'adsorbant est grand.

Pour des rapports solide/liquide situés entre 10 et 40  $\text{g.L}^{-1}$  nous avons enregistré des taux de rétentions maximales d'environ 44.22% et 41% respectivement pour les poudres argile et

apatite dans les conditions de l'expérience. Toutefois, au de la de  $30 \text{ g.L}^{-1}$  nous n'enregistrons pas d'amélioration sensible du taux de fixation du glyphosate par les deux adsorbants. Ainsi, nous considérons que  $30 \text{ g.L}^{-1}$  est un rapport solide liquide optimum.

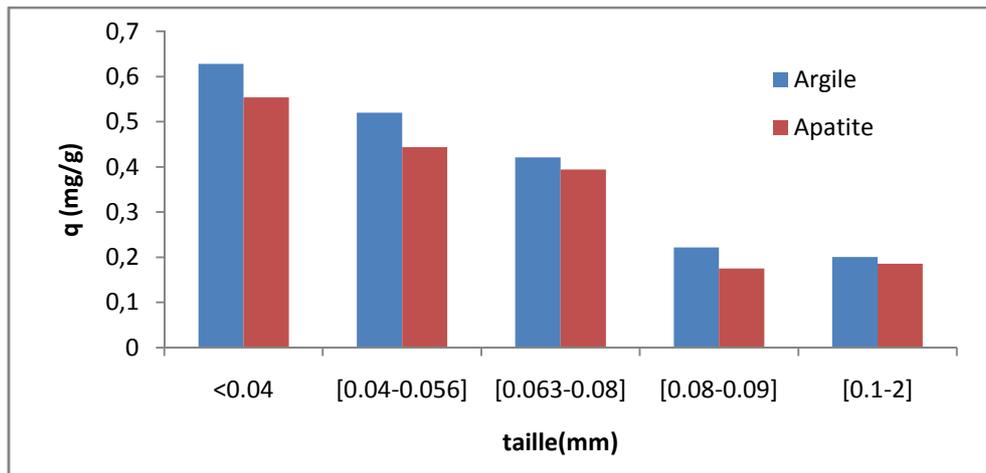


**Figure IV.4:** Evolution du rendement de sorption en fonction du rapport solide/ liquide (25mg/l ; volume de la solution : 10 mL;  $\text{pH}_i=5$ ; température ambiante ; granulométrie  $> 0.1\text{mm}$ )

#### d) Influence de la granulométrie :

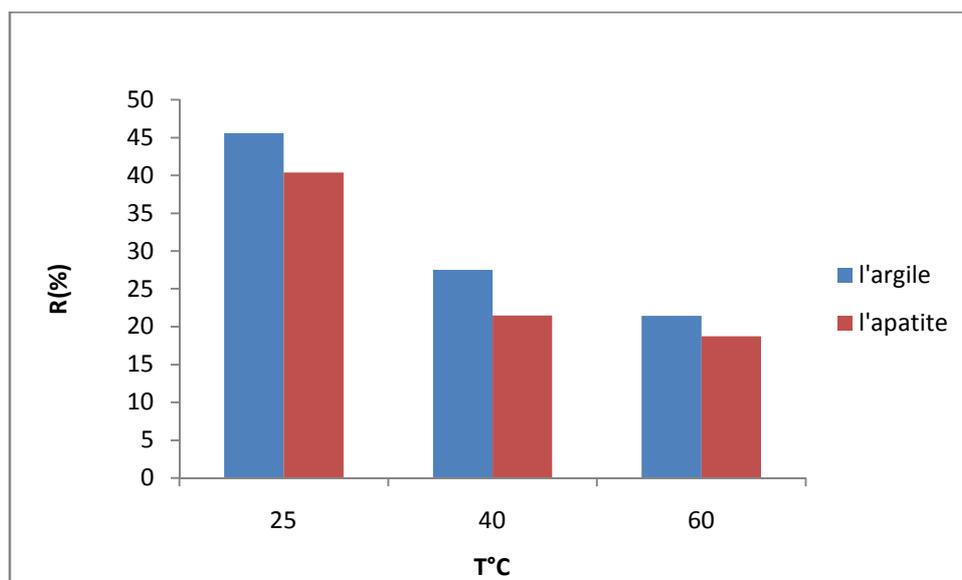
Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 5. Nous constatons que la capacité de rétention du glyphosate augmente avec la diminution de la taille des particules. Cela peut être dû à la relation entre la surface spécifique effective des particules d'adsorbant et leur taille. La surface effective augmente lors de la diminution de la taille des particules et par conséquent la capacité de rétention par unité de masse d'adsorbant augmente.

L'augmentation de la capacité d'adsorption est due à l'augmentation de la surface spécifique d'adsorption.



**Figure IV.5 :** Influence de la granulométrie sur l’adsorption du glyphosate sur les deux adsorbants (25 mg/l ; rapport solide/liquide 30g.L<sup>-1</sup> ; pH≈5)

**e) Influence de la température**



**Figure IV.6:** Effet de la température sur l’adsorption du glyphosate (25 mg/l ; rapport solide/liquide : 30 g.L<sup>-1</sup> pH<sub>i</sub>=5; température ambiante ; granulométrie <0.04 mm)

La température a deux effets majeurs sur le processus d’adsorption. D’une part, son augmentation favorise la diffusion des particules (adsorbat) à travers la couche limite externe et les pores internes suite à la diminution de la viscosité de la solution. D’autres parts elle a un effet défavorable sur le processus d’adsorption.

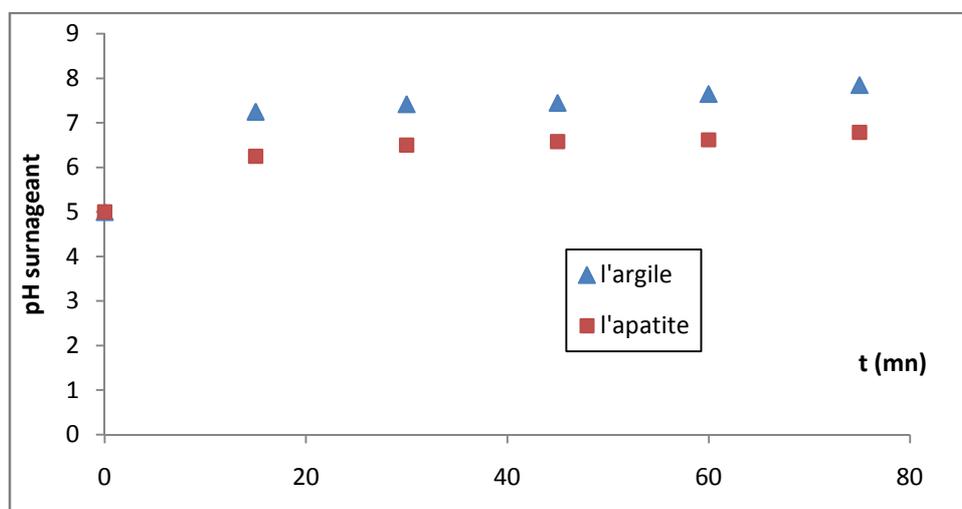
La figure, représentant l’évolution de taux d’élimination du glyphosate en fonction de la température. Nous constatons que l’augmentation de la température de 25 à 60°C induit une

diminution de taux de rétentions. L'élévation de température aurait pour incidence de déstabiliser les forces physiques mise en jeu.

### IV. 3. Modélisation du phénomène d'adsorption

Afin de déterminer la capacité théorique maximale et définir le modèle, auquel obéit cette sorption, nous avons appliqué aux données expérimentales mesurées les équations des deux modèles, Freundlich et Langmuir que nous avons illustré précédemment.

Parallèlement, à l'étude de l'influence du temps sur l'adsorption du glyphosate sur l'argile et l'apatite nous avons suivi l'évolution du pH initial.



**Figure IV.7:** Evolution du pH en fonction du temps pour l'adsorption du glyphosate sur l'argile blanche et l'apatite (25 mg/l ; rapport solide/liquide 37.5 g.L<sup>-1</sup> pH<sub>i</sub> ≈ 5; température ambiante ; granulométrie >0.1 mm)

La figure IV.7, montre une augmentation dans la valeur du pH initial dès les premières minutes puisque le pH passe de 5.02 à 6,25 puis évolue lentement pour atteindre un pH égal à 6.79 après 75 minutes de contact pour l'apatite. Dans le cas de l'argile, le pH augmente rapidement de 5.06 à 7,25 puis varie lentement pour atteindre un pH égale 7,85 après 75 minutes de contact pour l'argile.

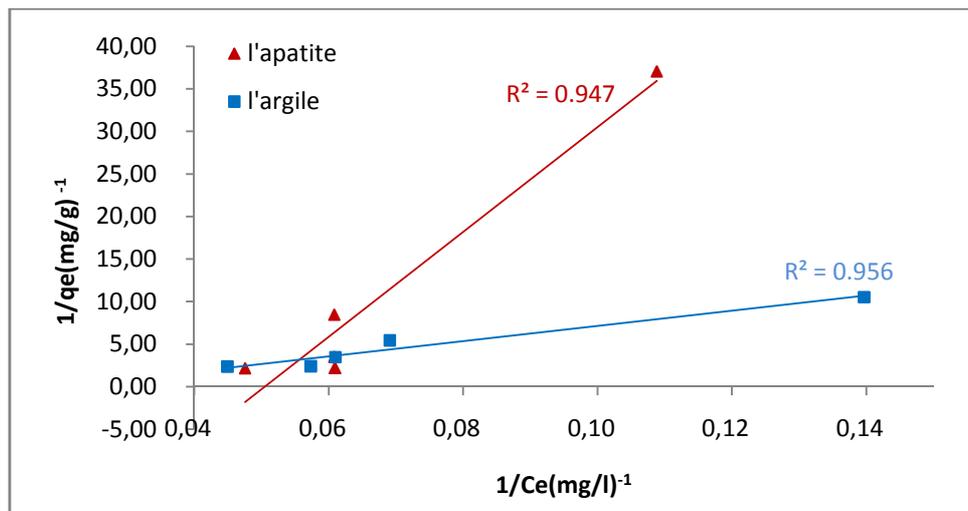
Par ailleurs, cette évolution du pH peut être expliquée comme suit :

Le mécanisme d'adsorption des ions glyphosate par les grains d'adsorbants poudres impliquerait un processus d'échange d'ions qui se fait à la fois entre les ions OH<sup>-</sup> présent à la

surface de l'apatite et de l'argile et les ions glyphosate notés ( $AH_2^-$ ). Les  $OH^-$  ainsi libérés augmentent l'alcalinité du milieu.

**a) Modèle de Langmuir**

Les données préliminaires obtenues ont ensuite été évaluées en utilisant les modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich afin d'obtenir des informations concernant le mécanisme de sorption de l'herbicide par les différents adsorbants.



**Figure IV.8:** Présentation du modèle de Langmuir 2<sup>ème</sup> version pour l'adsorption du glyphosate (50 mg/l, agitation : 200 rpm; rapport solide /liquide : 37.5 g.L<sup>-1</sup>, pHi=5 ; température ambiante ; granulométrie > 0.1mm)

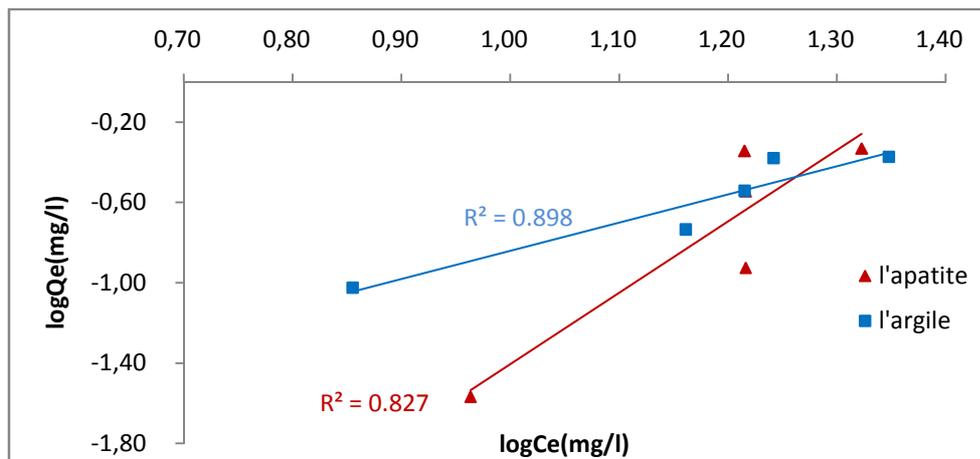
**Tableau IV.1:** Paramètres du modèle Langmuir 2ème version pour l'adsorption du glyphosate

paramètres	L'argile	L'apatite
<b>Q<sub>max</sub> (mg/g)</b>	0.554	0.032
<b>b1 (mg/l)</b>	0.02	0.050
<b>R<sup>2</sup></b>	0.956	0.947

**b) Modèle de Freundlich**

**Tableau IV.2:** Paramètres du modèle Freundlich pour l'adsorption du glyphosate

paramètres	L'argile	L'apatite
<b>K (mg/g) (ml/mg) 1/n</b>	0.106	0.007
<b>n</b>	0.712	0.28
<b>R<sup>2</sup></b>	0.827	0.898



**Figure IV.9:** Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du glyphosate (50 mg/l, agitation : 200 rpm; rapport solide /liquide : 37.5 g.L<sup>-1</sup>, pHi=5 ; température ambiante ; granulométrie > 0.1mm)

D'après la représentation graphique de chaque isotherme (figure IV.8 et IV.9) et les tableaux ci-dessus (IV.1 et IV.2) qui donne les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle, il est évident que le mécanisme de rétention du glyphosate est représenté par l'isotherme de Langmuir 2<sup>ème</sup> version qui a le facteur de corrélation le plus élevé, par rapport aux autres modèles.

**IV.4. Thermodynamique et cinétique chimique**

La thermodynamique offre des renseignements sur la stabilité des substances chimiques, sur le rendement qu'on peut espérer d'une transformation chimique, sur les procédés permettant d'éviter des substances indésirables, sur le bon choix des solvants,...etc. Certains processus chimiques se produisent sans intervention extérieure. Ils sont dits « spontanés ». Le terme spontané ne dit rien de la vitesse d'un processus. Donc, si la

thermodynamique nous informe sur la possibilité d'un processus, seule la cinétique chimique peut nous renseigner sur la vitesse à laquelle il se produira. La cinétique chimique est l'étude des vitesses de réaction, des facteurs qui influent sur ces vitesses et des mécanismes réactionnels qui président au déroulement des réactions. La vitesse de réaction est la variation de la quantité d'un réactif ou d'un produit par unité de temps.

L'entropie (S) d'un système est la propriété thermodynamique qui est liée à son caractère aléatoire ou à son désordre. La direction d'un processus spontané est celle dans laquelle l'entropie (le désordre) augmente  $\Delta S > 0$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). L'énergie libre de Gibbs (G) est une mesure de la spontanéité d'un processus. La variation d'énergie libre à température et à pression constante doit être négative lors d'un processus spontané  $\Delta G < 0$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). [37]

#### IV.5. Cinétique de sorption: Détermination de l'ordre de la réaction

Afin d'évaluer les constantes de vitesse de sorption, les données cinétiques sont exploitées en utilisant les deux modèles cinétiques cités au Chapitre II, à savoir les modèles du pseudo-premier ordre (éq 2) et pseudo-second ordre (éq3). Le modèle le plus représentatif des données est déduit sur la base de la valeur du coefficient de régression  $R^2$ .

##### 1. Pseudo premier ordre

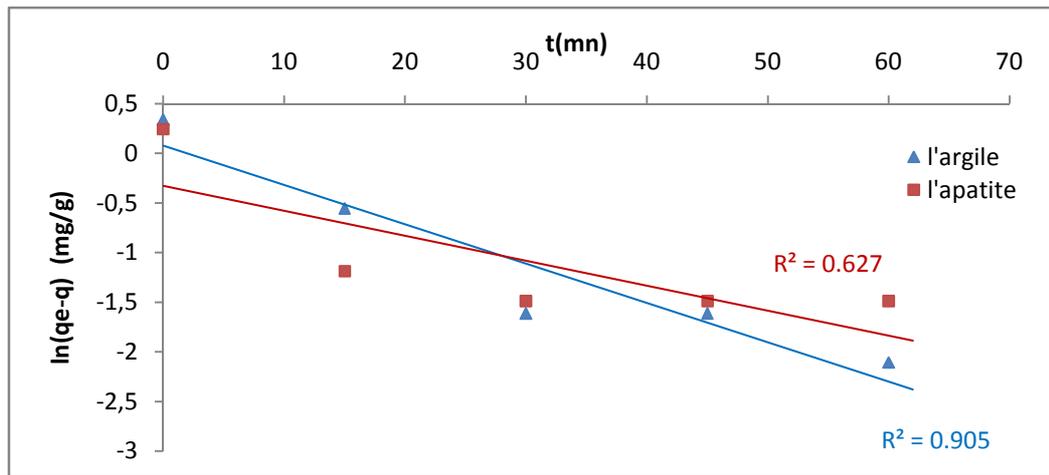
En appliquant l'équation (4) (voir chapitre II) sur nos données expérimentales, nous devons obtenir une droite de pente ( $-k_{ads}$ ) et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln(q_e)$ .

Le modèle de Lagergren est vérifié si les coefficients de corrélations sont supérieurs à 0,9 ( $R^2 \geq 0,9$ ) et que les valeurs des capacités maximales de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches aux valeurs mesurées expérimentalement.

En traçant  $\ln(q_e - q)$  en fonction du temps t (Figure IV.10), nous calculons les paramètres cinétiques du modèle Lagergren (Tableau IV.3).

**Tableau IV.3:** Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren

paramètres	L'argile	L'apatite
$K \text{ (mn)}^{-1}$	0.039	0.025
$q_{théo} \text{ (mg/g)}$	1.081	0.722
$q_{exp} \text{ (mg/g)}$	1.402	1.280
$q = q_{exp} - q_{théo}$	0.321	0.558
$R^2$	0.905	0.627



**Figure IV.10:** Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre (50 mg/l, agitation : 200 rpm; rapport solide /liquide : 37.5 g.L<sup>-1</sup>, pHi=5 ; température ambiante ; granulométrie > 0.1mm)

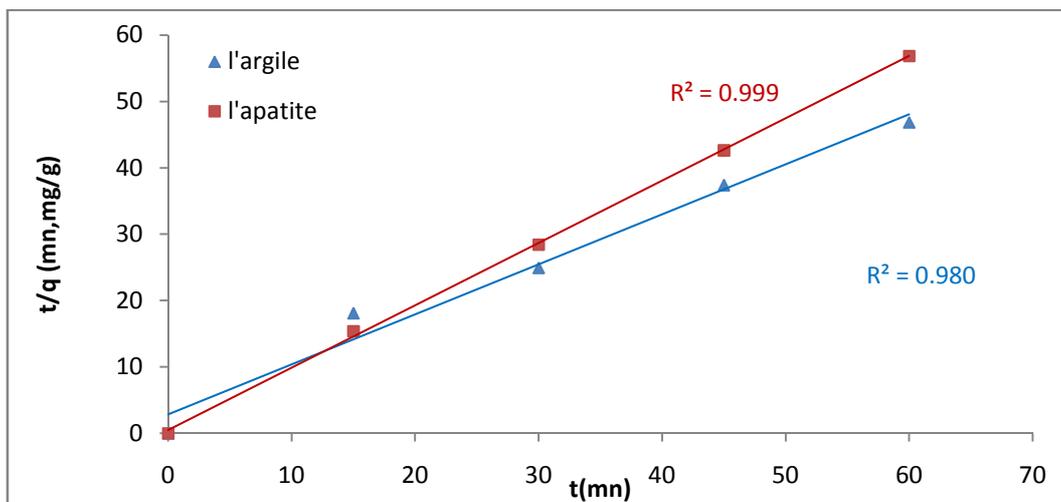
D'après la figure, il est clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du glyphosate et ce pour les deux adsorbants étudiés.

## 2. Pseudo second ordre

En intégrant l'équation(5) (voir chapitre II) de modèle récent et en appliquant les conditions aux limites, nous obtenons l'équation suivante:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

En portant  $t/q$  en fonction du temps  $t$ , nous devons obtenir une droite de pente  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/kq_e^2$ . (Figure IV.11)



**Figure IV.11 :** Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre

**Tableau IV.4:** Paramètres cinétiques du pseudo second ordre

(50 mg/l, agitation : 200 rpm; rapport solide /liquide : 37.5 g.L<sup>-1</sup>, pH=5 ; température ambiante ; granulométrie > 0.1mm)

Paramètres	L'argile	L'apatite
K (mn) <sup>-1</sup>	0.199	1.886
q <sub>th</sub> (mg/g)	1.328	1.065
q <sub>exp</sub> (mg/g)	1.402	1.280
dq=q <sub>exp</sub> -q <sub>th</sub>	0.074	0.215
R <sup>2</sup>	0.985	0.999

D'après les données de régression linéaire des différents modèles représentés sur les tableaux ci-dessus (IV.3 et IV.4) et en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation qui sont proches de l'unité, il peut être conclu que les cinétiques de rétention du glyphosate sont mieux décrites par le modèle de pseudo deuxième ordre.

## IV.6. Caractérisation des adsorbants utilisés

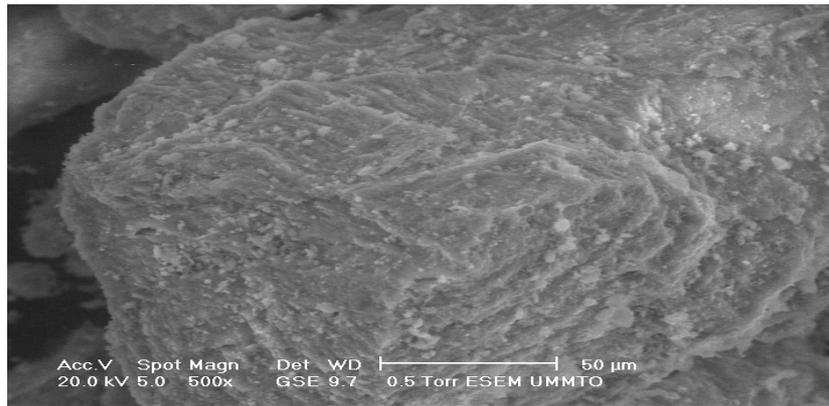
### IV.6.1. Analyse par microscopie électronique

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique capable de produire des images de très haute résolution de la surface d'un échantillon, elle est basée sur la présence d'interaction électrons-matière.

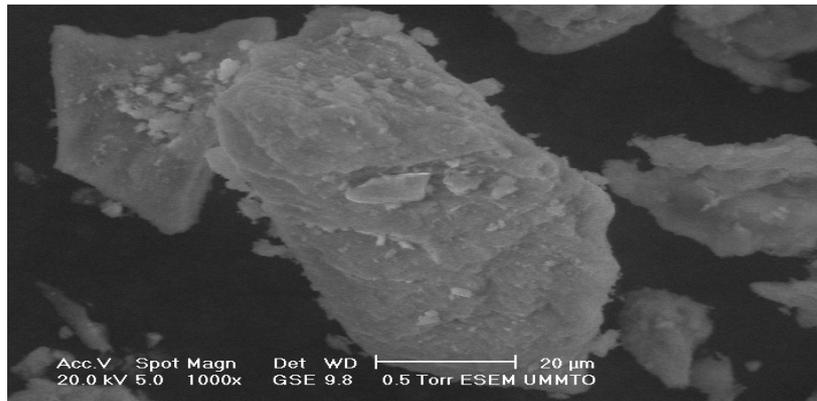
Les photos obtenues en microscope électronique à balayage montrent la structure microporeuse des grains de cette apatite.

Aussi, la microscopie électronique à balayage a été utilisée pour observer la texture de l'argile avant et après adsorption. On remarque la disposition sous forme de feuillets dans une particule, observée dans l'image obtenue avec un agrandissement de 1000.

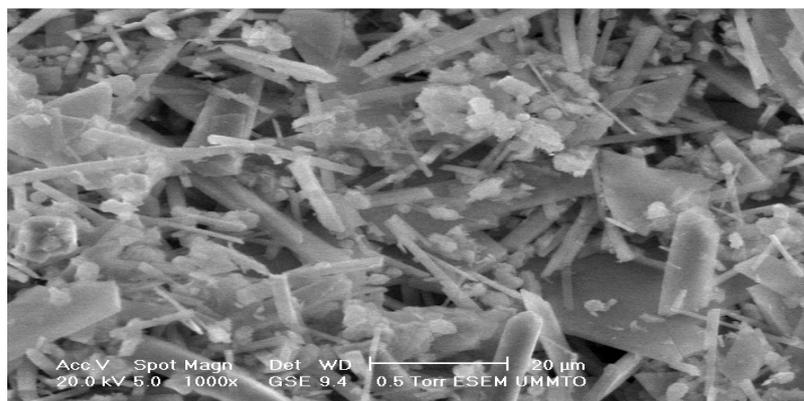
La micrographie de l'argile montre un effritement des grains après adsorption, tandis que la structure de l'apatite reste compacte. Ceci s'explique par le fait que l'apatite est mieux structurée et cristallisée que l'argile.



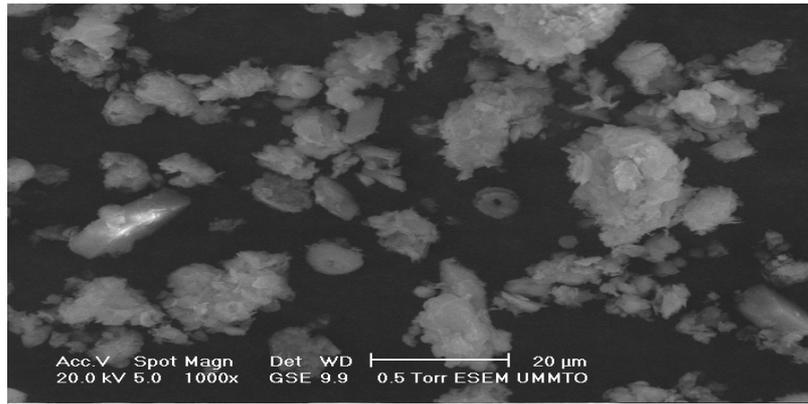
**Figure IV.12 :** Morphologie de la surface de l'apatite avant adsorption



**Figure IV.13:** Morphologie de la surface l'apatite après adsorption



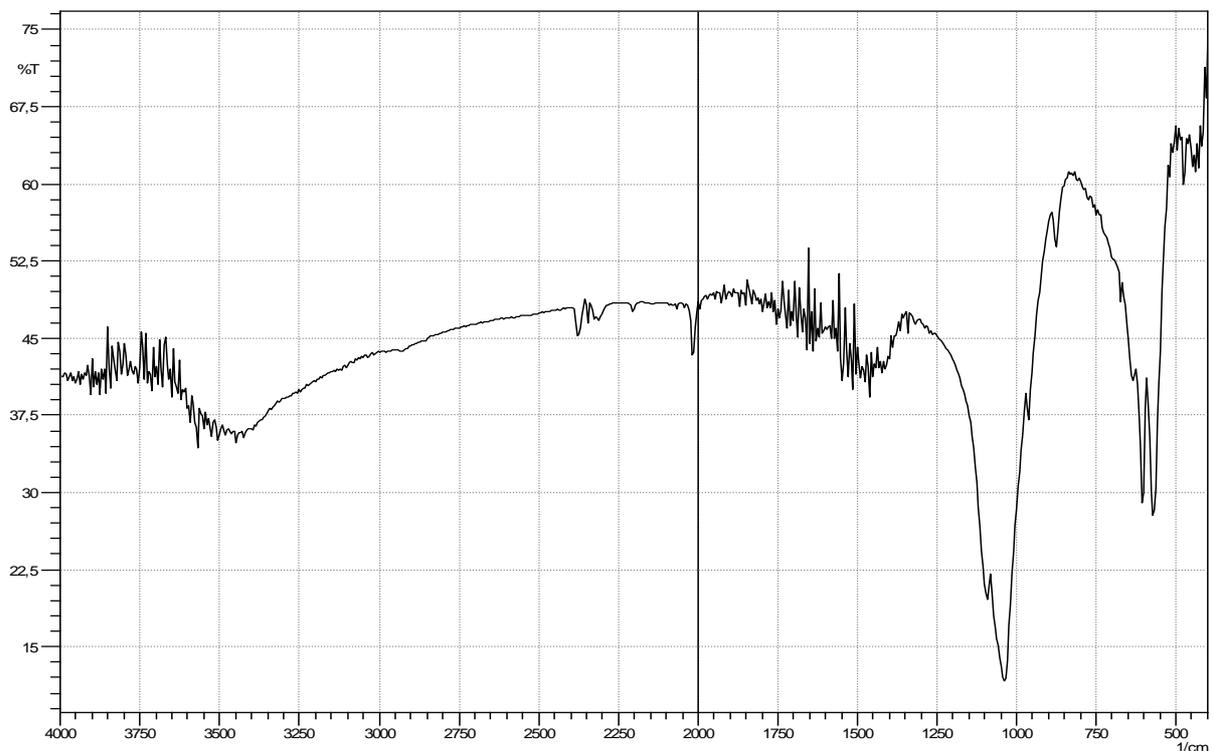
**Figure IV.14:** Morphologie de la surface l'argile avant adsorption



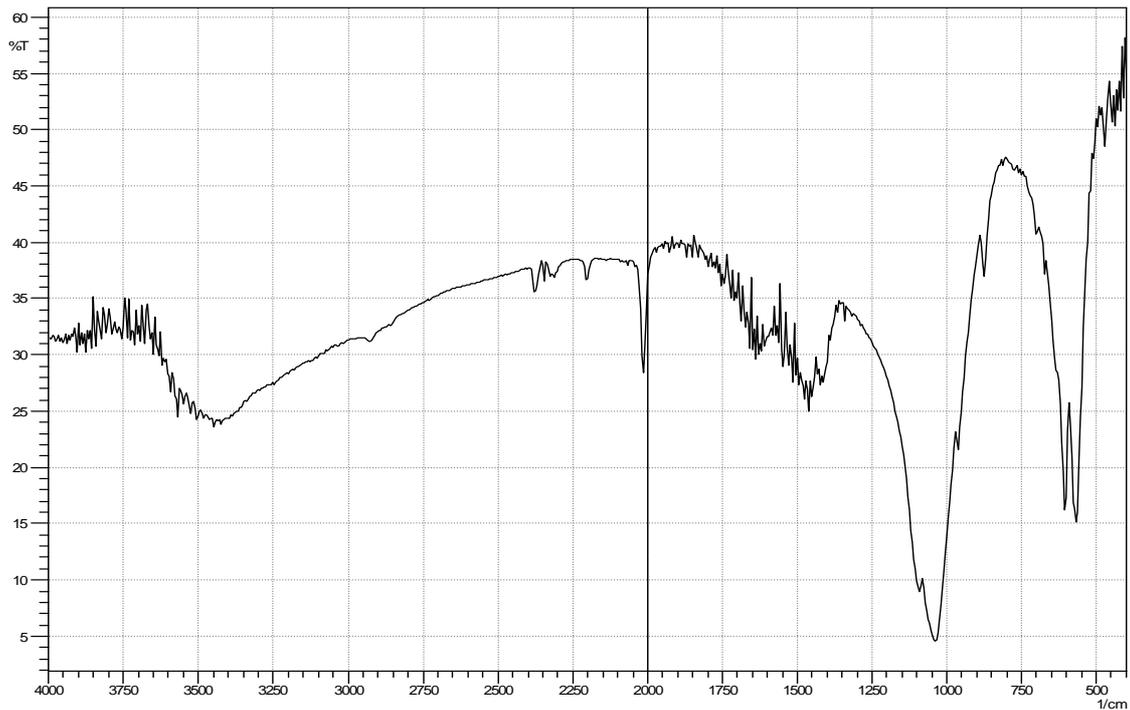
**Figure IV.15:** Morphologie de la surface de l'argile après adsorption

#### IV.6.2. analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse IRTF de l'apatite naturelle nous a permis de mettre en évidence les principaux groupements présents; il s'agit des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  et OH caractéristiques des apatites (**figure IV.16**). Sur le **tableau (IV. 5)** sont indiquées les positions des bandes



**Figure IV.16:** Spectre IRTF de l'apatite avant sorption



**Figure IV.17:** Spectre IRTF de l'apatite après adsorption du glyphosate

**Tableau IV.5 :** attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de l'apatite

Bande et pic (cm-1)	Attribution
Bande large à 3400	Vibration d'élongation OH
Ensemble de pics à 1400-1600	Caractéristique des $\text{CO}_3^{2-}$ résiduels
Pics à 1040 et 1080	Caractéristique des $\text{PO}_4^{3-}$
Pic à 630	Déformation OH
Pics à 480 et 574	Caractéristique des $\text{PO}_4^{3-}$
Pic à 1650	élongation C=O
Pic à 3625	élongation N-H
Pic à 2390	élongation C-H

L'analyse IRTF de l'argile nous a permis de mettre en évidence les principaux groupements présents; il s'agit des groupements Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, et

des groupements OH. Le spectrogramme de l'argile montre qu'il s'agit d'une silicate d'aluminium.

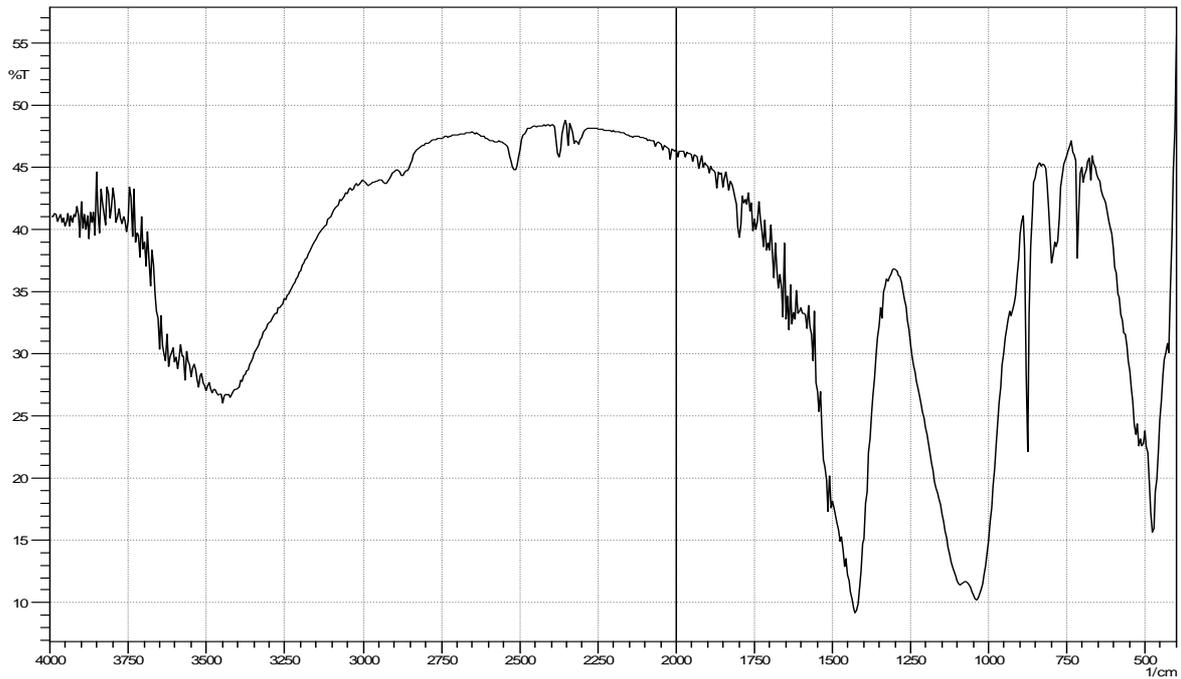


Figure IV.18: Spectre IRTF de l'argile avant sorption

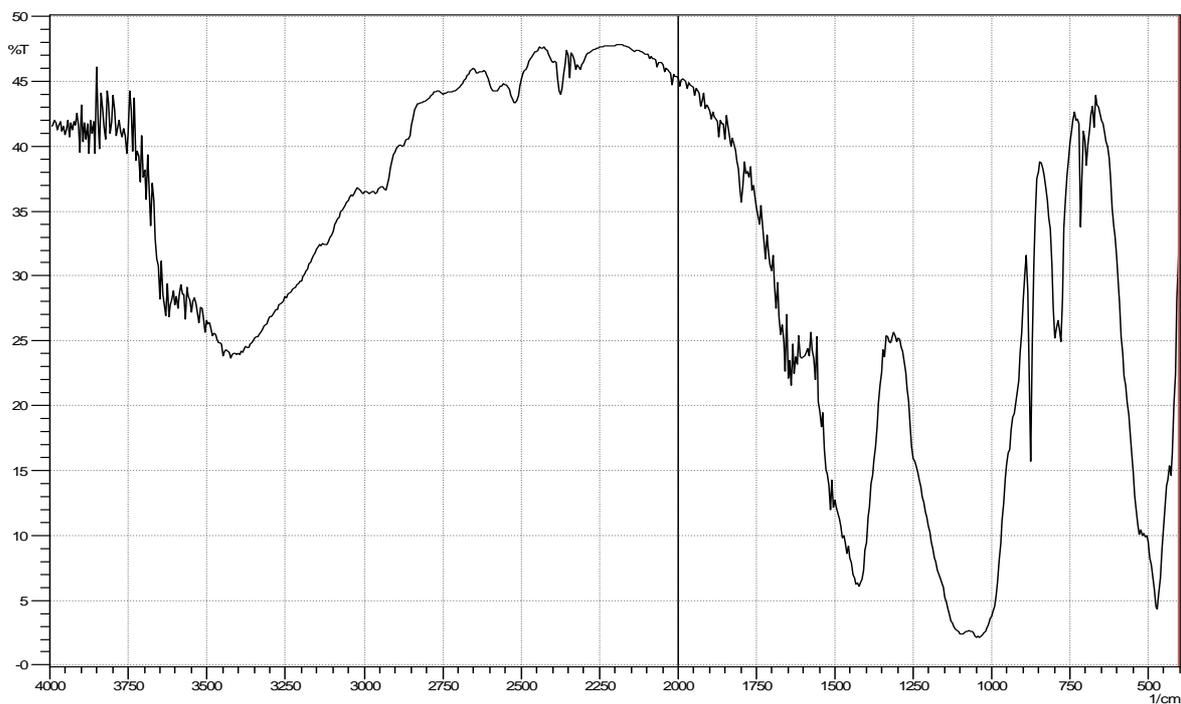


Figure IV.19 : Spectre IRTF de l'argile après adsorption du glyphosate

**Tableau IV.6** : attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de l'argile

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Attribution
[3360-3650]	élongation OH
<b>Pic à 3600</b>	élongation N-H (amine secondaire)
[2500-2510]	élongation OH
<b>Pic à 2365</b>	élongation C-H
<b>Pic à 1650</b>	élongation C=O
[1400-1450]	déformation OH
[1015-1100]	allongement de Si-O
<b>Pics à 800 et 875</b>	déformation d'Al-Mg-OH
<b>Pic à 720</b>	présence de quartz
<b>Pic à 470</b>	déformation de Si-O-Mg

L'analyse des spectres IRTF obtenues après contact glyphosate-adsorbant est révélatrice de l'adsorption du glyphosate. En effet, l'apparition de la bande caractéristique des acides carboxyliques (pic  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ) confirme le processus de fixation de cette molécule organique sur les matériaux inorganiques. Voir figures IV.17 et IV.19.

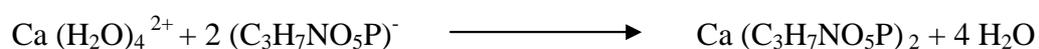
#### IV.7. Etude théorique de la complexation du calcium par le glyphosate

Un des objectifs de notre travail est d'apporter une meilleure compréhension, à l'échelle moléculaire, de la complexation des ions inorganiques par les molécules organiques ou l'interaction entre le glyphosate et les cations métalliques. Toutefois, l'interaction cation métallique – molécule organique est délicate du fait de la taille des molécules et surtout de leur polyfonctionnalité. En effet, le glyphosate contient trois groupements fonctionnels: acide carboxylique, acide phosphonique et amine.

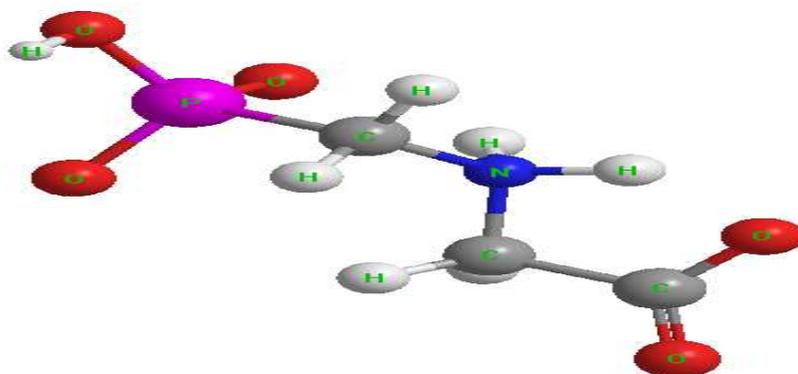
Pour atteindre cet objectif, une méthode de chimie théorique a été utilisée de manière à caractériser les complexes formés : site de fixation, mode de coordination (mono ou bidentate), déprotonation,...etc. La complexation de l'ion calcium a donc été envisagée. Le choix du calcium s'est imposé à nous car il s'agit de l'élément commun aux deux adsorbants

étudiés. En effet, le calcium est présent dans le sol et il est un élément majeur dans la constitution des tissus osseux. Aussi, dans les conditions de pH étudiées, le calcium peut se retrouver à l'état de cation aqueux.

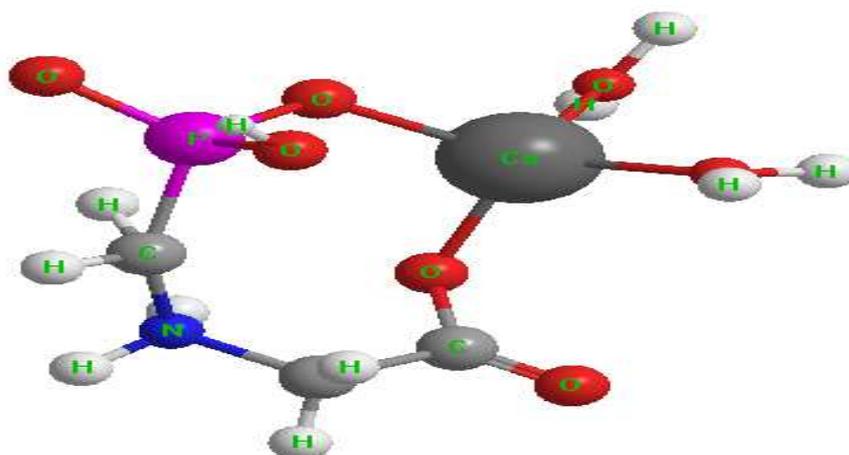
A partir des réactifs (ligands-cation), il est possible d'envisager différentes associations de ces deux entités et ainsi d'obtenir différentes structures hypothétiques. Pour chaque structure, un calcul d'optimisation et de fréquence a été effectué au niveau B3LYP/LanL2DZ. Les chemins réactionnels probables sont modélisés par les deux équations qui suivent.



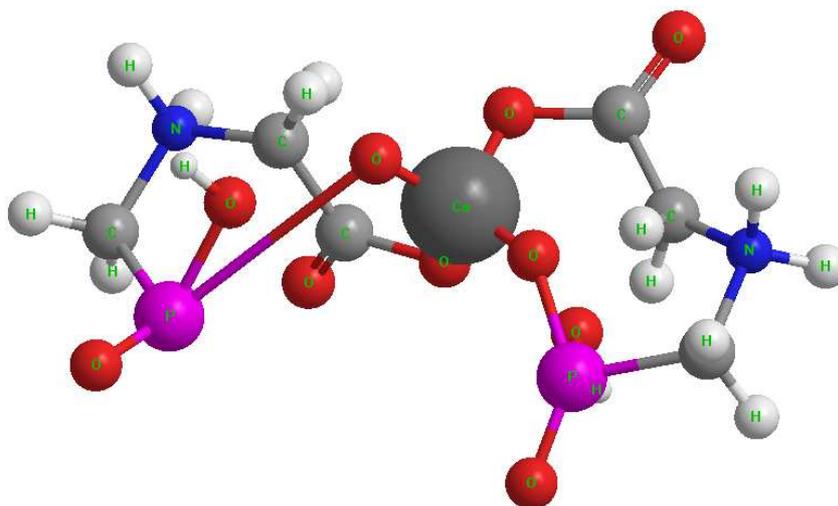
Les complexes obtenus sont présentés dans les figures suivantes.



**Figure IV.20** : structure optimisée du glyphosate notée  $\text{AH}_2^-$  à pH=5



**Figure IV.21 :** structure optimisée du complexe  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\text{AH}_2]^+$  optimisée au niveau B3LYP/LanL2DZ (pH=5)



**Figure IV.22:** structure du complexe  $\text{Ca}(\text{AH}_2^-)_2$  optimisée au niveau B3LYP/LanL2DZ (pH=5)

Les grandeurs thermodynamiques des deux réactions de complexation sont données dans les tableaux ci-dessous :

**Tableau IV.7:** enthalpie H, entropie S, enthalpie libre G et les énergies données en kcal/mol du premier complexe

Complexe	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta E$	$\Delta S$
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_5\text{P})^+$	-555.2116336	-555.18254	-555.195158	18.751

**Tableau IV.8:** enthalpie H, entropie S, enthalpie libre G et les énergies données en kcal/mol du deuxième complexe

Complexe	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta E$	$\Delta S$
$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}_5\text{P})_2$	-556.2593032	-556.194715	-556.210635	28.482

Les résultats obtenus montrent que la complexation du cation  $\text{Ca}^{2+}$  par le glyphosate est possible. La molécule la plus stable est  $\text{Ca}(\text{AH}_2^-)_2$ . Il apparaît également que le processus de complexation est exothermique et spontané.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

L'objectif de cette étude est de valoriser un déchet pour éliminer un herbicide (glyphosate) persistant.

L'enjeu étant de déterminer si les poudres pourraient être utilisées comme matériaux de décontamination de solutions chargées en pollution organique par adsorption.

Le processus d'adsorption a été réalisé en mode bath à une température ambiante.

L'analyse IR a montré que l'adsorption n'a pas changé la structure de la base pour les deux matériaux.

L'étude de sorption du glyphosate par les deux matériaux a montré l'efficacité de ces derniers dans l'élimination du glyphosate dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ Le temps d'équilibre adsorbant-adsorbat est atteint au bout de 25 minutes.
- ✓ Le rapport solide/liquide optimum est de 30 g/L
- ✓ Les quantités d'adsorbat fixées par gramme d'adsorbant sont de l'ordre de 1 mg/g pour les deux adsorbants.
- ✓ En se basant sur les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption de ces modèles, nous avons conclu que le modèle de Langmuir est le plus probable pour décrire l'adsorption des molécules du glyphosate par les différents adsorbants.
- ✓ La modélisation de la cinétique d'adsorption des molécules de glyphosate sur les poudres d'apatite, et d'argile a montré que le modèle de second ordre décrit convenablement ce processus d'adsorption.
- ✓ L'adsorption des molécules glyphosate sur les poudres d'apatites et d'argiles est un processus spontané et exothermique caractérisé par un désordre du milieu. Les faibles valeurs de  $\Delta H$  confirment bien que les interactions entre les molécules de glyphosate et les poudres étudiés sont de nature physique.

Les résultats obtenus pour l'adsorption des molécules du glyphosate en milieu aqueux par l'apatite naturelle et l'argile permettent de penser que ces matériaux pourraient être avantageusement utilisés dans le domaine de la dépollution des eaux chargé en pesticides donc il serait intéressant de poursuivre le travail sur le potentiel des

matériaux naturels pour l'adsorption des produits phytosanitaire présents dans les milieux aqueux.

Il serait également très judicieux de s'intéresser à la complexation des cations métalliques par divers molécules utilisées dans l'agriculture comme herbicide, fongicides, ...etc.

# **Annexes**

# **Références bibliographiques**

- [1] Saouli Hamida, étude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- [2] Aissaoui Azzeddine, (2013). Evaluation du niveau de contamination des eaux de barrage hammam Grouz de la région de Oued Athmania (wilaya de Mila) par les activités agricoles, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- [3] Bougdah Nabil, (2007). Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, mémoire de magister, université 20 aout 55, Skikda.
- [4] Naili Fatima, (2014). Evaluation de la rémanence de l'herbicide Glyphosate dans les cultures maraîchères de la wilaya de Jijel, mémoire de magister, Université Constantine 1.
- [5] INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Glyphosate et principaux composés / AMPA, 14 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)
- [6] N .Bonnard, D. Jargot, M. Falcy, (2009), Glyphosate, Fiche toxicologique FT 273, INRS.
- [7] Glyphosate : impact sur l'environnement, Fiche n° 5, les amis de la terre.
- [8] Laure Mamy, (2014). Comparaison des impacts environnementaux des herbicides à large spectre et des herbicides sélectifs : caractérisation de leur devenir dans le sol et modélisation, thèse de doctorat, l'institut National Agronomique Paris-Grignon
- [9] Robert Schmidt, (avril 1999). Classification of herbicides according to mode of action.
- [10] Dion, S. (2007). Guide de cloesement des ingrédients actifs par groupes chimiques. Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs. ISBN 978-2-550-50750-5.
- [11] Gorse, 1, et Rivard, L. (2011). Bilan des ventes de pesticides au Québec pour l'année 2008. Québec, ministère du Développement durable, de l' Environnement et des Parcs. ISBN 978-2-550-61586-6.
- [12] Giesy, J.P, Dobson, S. et Solomon, K.R. (2000). Ecotoxicological assessment for Roundup Herbicide. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 165, 35-120.

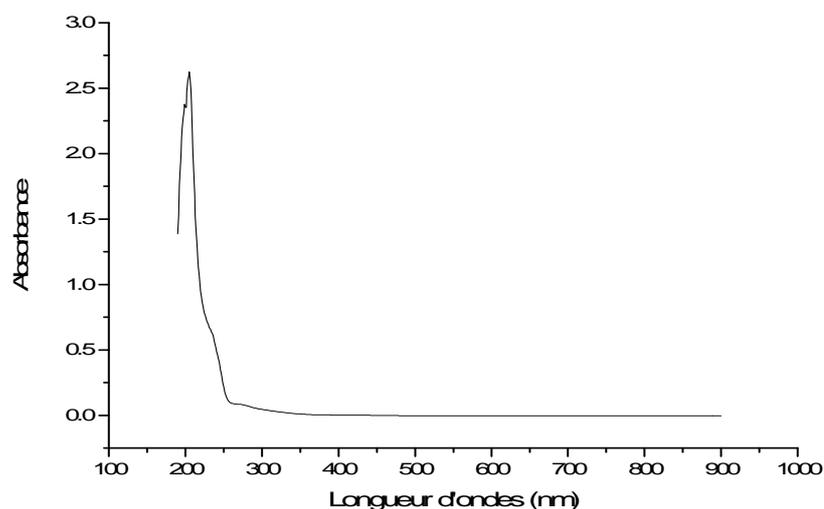
- [13] Wang, C-Y. (2001). Effect of glyphosate on aromatic amino acid metabolism in purple nutsedge (*Cyperus rotundus*). *Weed technology*, 15, 628-635.
- [14] Tsui, M.T.K, and Chu, L.M. (2003). Aquatic toxicity of glyphosate-based formulations: comparison between different organisms and the effects of environmental factors. *Chemosphere*, 1189-1197.
- [15] Zobiolo, L. H. S., Kremer, R.J., de Oliveira Jr., R.S., et Constantin, J. (2012). Glyphosate affects photosynthesis, nutrient accumulation, and nodulation in glyphosate-resistant soybean. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 175, 319-330.
- [16] Tsui, M.T.K, and Chu, L.M. (2003). Aquatic toxicity of glyphosate-based formulations: comparison between different organisms and the effects of environmental factors. *Chemosphere*, 1189-1197.
- [17] Couture G., Legris, J., et Langevin R. (1995). Évaluation des impacts du glyphosate utilisé en milieu forestier. Québec, Ministère des Ressources naturelles, ISBN 2-550-24870-8.
- [18] Marc, J., Mulner-Lorillon, O. et Bellé, R. (2004). Glyphosate-based pesticides affect cell cycle regulation. *Biology of the Cell*, 96, 245-249.
- [19] Gasnier, C., Dumont, C., Benachour, N., Clair, E., Chagnon, M. C., et Séralini, G-E. (2009). Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines. *Toxicology*, 262, 184-191.
- [20] Philip Mercurio, Florita Flores, Jochen F. Mueller, Steve Carter, Andrew P. Negri. Glyphosate persistence in seawater. *Marine Pollution Bulletin* 85 (2014) 385–390.
- [21] Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion diazinon, and glyphosate. *The Lancet Oncology*, Volume 16, Issue 5, May 2015, Pages 490-491.
- [22] (<http://www.cieau.com/>)
- [23] Salhamen Fatima, (2012), Immobilisation de l'uranium et des terres rares par l'hydroxyapatite et les sulfates de calcium : conditions, quantifications et mécanismes, Thèse de doctorat d'état, Université Mohammed V – Agdal Rabat
- [24] Oubagha Noura, (2012), Décontamination des eaux contenant les Colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi- Ouzou.

- [25] Djab M, (2012). Modification de la bentonite par des sels de Bis imidazolium- Applications à l'adsorption d'un colorant textile (Orange Téton), Mémoire de Master, Université de Tlemcen.
- [26] T. Chouchane<sup>1</sup>, S. Chouchane<sup>2</sup>, A. Boukari<sup>1</sup>, A. Balaska<sup>1</sup> et M.H Samar<sup>3</sup>, (2011). Elimination du plomb en solution par la sciure de bois, Revue des énergies renouvelable Vol. 14 N°4,613-626
- [27] Benali Ahmed, (2013). Préparation des composites argile-chitosane, application à la rétention des colorants, Mémoire de master, Université Aboubekr belkaid – Tlemcen.
- [28] Mémoire Ihadjadene Virginie, (Février 2012), utilisation de l'argile dans un service de soins hospitalier.
- [29] Messersmith P.B., Giannelis E.P., Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone) -layered silicate nanocomposites. J. Polym. Sci., Part A, 33, 1047–1057 (1995).
- [30] Kadouche Slimane, (2013). Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, Thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- [31] Kafi Nassima, (2013). Traitement des eaux usées de Touggourt par l'argile de Bildet Omar, Mémoire master académique, Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [32] Fernane F., Boudia S., Lateb Y., Saouli H., Sharrock J-P, (2011), Les Apatites naturelles et leurs interactions avec les Cations métalliques en Milieu aqueux, LCAGC--UMMTO, LERISM--UPS--Toulouse, 10 pages
- [33] Duc Myriam, (2002). Contribution a l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes, Thèse de doctorat, Ecole centrale des arts et manufactures «Ecole centrale -Paris ».
- [34] Saoibi Sanaâ, (2011). Matériaux fonctionnels à base de phosphate de calcium à applications environnementales, Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal Rabat.
- [35] Achelhi Karima, (2012). Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux, Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal Rabat.
- [36] Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. Y.S. Hu, Y.Q. Zhao, B. Sorohan. Desalination 271 (2011) 150–156.

- [37] John W.Hill, Ralph H. Petrucci, Terry W. Mc Creary, Scott S. Perry. Livre chimie des solutions 2<sup>ème</sup> édition. Edition du renouveau pédagogique. 2008

#### IV.1.1. Courbe d'étalonnage du glyphosate

Afin de quantifier le glyphosate dans une solution aqueuse, nous avons d'abord effectué un balayage dans le domaine UV-V pour déterminer sa longueur d'absorption maximale. Le spectre d'absorption est représenté sur la figure A.1.



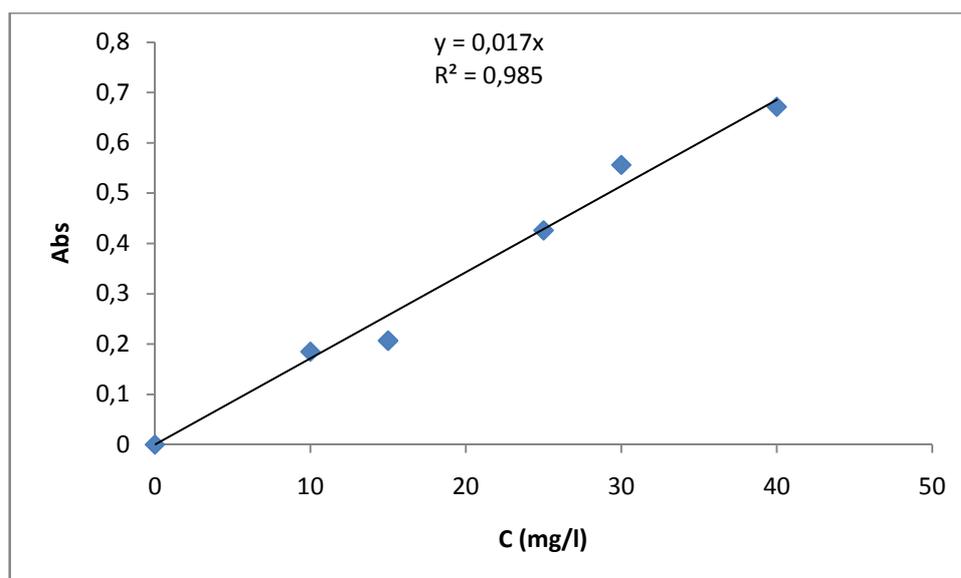
**Figure A.1 : Spectre d'absorption UV-visible du Glyphosate (C= 25mg/l, pH =5).**

On remarque sur la figure que l'absorption maximale correspond à une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 205$  nm. A cette longueur d'onde maximale, nous avons établi la courbe d'étalonnage pour le glyphosate. Cette courbe nous permet de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée.

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de glyphosate de différentes concentrations préparées à partir de la solution mère (25 mg/L).

**Tableau 1: représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration ( $\lambda_{\max} = 205$  nm).**

Concentration (mg/l)	0	10	12.5	15	17.5	20	25
Absorbance	0	0.324468	0.398859	0.465903	0.595903	0.681029	0.698927



**Figure A.2 : Courbe d'étalonnage du glyphosate à 205 nm et à pH = 5.**

On remarque sur la figure que l'absorption maximale correspond à une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 205$  nm. A cette longueur d'onde maximale, nous avons établi la courbe d'étalonnage pour le glyphosate. Cette courbe nous permet de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée.

# Résumé

## Résumé

Le principal objectif de cette étude est d'évaluer le pouvoir adsorbant de l'apatite, naturelle (poudres d'os de bœuf calcinée) et l'argile, vis-à-vis des molécules du glyphosate en milieu aqueux. Les deux adsorbants ont été préalablement caractérisés par différentes techniques d'analyse (IR, MEB). Une série d'expériences a été ensuite réalisée afin d'étudier l'influence sur la capacité d'adsorption de certains paramètres tels que la masse de l'adsorbant, la granulométrie des grains, le temps de contact, la concentration initiale du glyphosate, et la température.

L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption du glyphosate sur les deux matériaux est bien décrite par le modèle du second ordre. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Langmuir.

D'autre part, l'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée et exothermique.

**Mots clés :** adsorption, glyphosate, apatites, argile, cinétique, modélisation,

## Abstract

The main objective of this study is to evaluate the adsorption capacity of the apatite, natural (bone powder calcined beef) and clay vis-à-vis glyphosate molecules in aqueous media. The two adsorbents were previously characterized by different technical analysis (IR, SEM). A series of experiments was then conducted to study the influence on the adsorption capacity of some parameters such as the mass of the adsorbent, the particle size of the grains, the contact time, the initial concentration of glyphosate, and temperature.

The overall results show that glyphosate adsorption kinetics of the two materials is well described by the model of the second order. The adsorption isotherms of systems adsorbent / adsorbate studied are described satisfactorily by the mathematical model of Langmuir.

Furthermore, the thermodynamic study found that the adsorption is spontaneous and exothermic.

**Keywords:** adsorption, glyphosate, apatite, clay, kinetic modeling

