

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

UNIVERSITÉ DE BLIDA 1



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire De Master

Option : Eau, Environnement et Développement Durable

**Elimination d'un organoétain en milieu aqueux
issu de l'industrie des matières plastiques.**

Réalisé par :

HALLAK KHadidja

Encadré par :

Promotrice : C. ZEDDAM

Co-Promotrice: N.BENSELAMA

Blida, 2015

Remerciements

*Je remerciée d'abord notre **Dieu** le tout puissant de m'avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire 163 au niveau de Département de chimie industrielle de l'Université de SAAD DAHLAB à BILDA sous la direction de Monsieur **R. ISSADI** que je le remercie*

*Je tiens à remercier très sincèrement ma promotrice **M^{me} : C. ZEDDAM** pour son orientation, sa disponibilité, ses encouragements, ses précieux conseils qui m'ont été indispensables.*

*Je remercie ma Co-promotrice **M^{me} N. BENSELAMA**, qui a su me guider et m'encourager dans toutes mes démarches.*

*J'adresse mes sincères remerciements aux membres de **jury** d'avoir accepté de m'honorer de leur présence pour juger ce travail.*

*Et je tiens à remercier vivement tous **les enseignants** du département Chimie industrielle et tous mes **camarades** et **amis** de Master **EEDD**.*

Merci à tous ceux que j'ai malheureusement oubliés.

*A tous les **techniciens** et les **administrateurs** de l'institut de chimie industrielle.*

DEDICACES

A mon père

A ma mère

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

A mes très chères amies surtout : Meriem, Imene et mes collègues de promotion 2015 sans exception.

A tous ceux qui me sont chers

ملخص

يتم استخدام القصدير العضوي من خلال العديد من خصائصه الفيزيائية والكيميائية في الصناعة والزراعة وهي مكونات العديدة للمنتجات مثل مبيدات الفطريات. ومع ذلك، فهي سامة للغاية. لهذا الإتحاد الأوروبي قد صنفها من بين المواد ذات الأولوية في تصفية المياه.

الهدف من هذه الدراسة هو إزالة القصدير العضوي Irgastab 17 MOK المستخدم في معالجة PVC، ويمكن أن يلوث المياه الطبيعية. لهذا الغرض، أجرينا اختبارات الامتزاز على الكربون المنشط والزيوليت مع هذا الملوث في مياه الاصطناعية، وذلك باستخدام معامل الحموضة. القضاء على الملوث تبعه تغير لون المياه الاصطناعية التي أضفنا لها dithizone معقد للقصدير.

قدرت إزالة % بواسطة التحليل الطيفي المرئي، بواسطة الامتزاز مع الزيوليت مكسر و مع الكربون المنشط. في الواقع، فإن إزالة الملوث تكون كاملة بعد 30 و 90 دقيقة مع الزيوليت والكربون المنشط، على التوالي.

الكلمات المفاتيحية : القصدير العضوي، الامتزاز، الكربون المنشط، الزيوليت

Résumé :

De par leurs nombreuses propriétés physico-chimiques, les organoétains sont très utilisés dans l'industrie et en agriculture et entrent dans la composition de nombreux produits comme les fongicides. Ils sont cependant extrêmement toxiques et la Communauté Européenne les a classés parmi les substances prioritaires à éliminer dans le domaine des traitements des eaux.

L'objectif de cette étude consiste à étudier l'élimination d'un organoétain l'Irgastab 17 MOK utilisé dans la transformation du PVC et qui pourrait polluer les eaux naturelles. A cet effet, nous avons réalisé des tests d'adsorption sur charbon actif et zéolite du polluant présent dans un effluent synthétique en tenant compte du pH. L'élimination du polluant a été suivie par la décoloration de l'eau synthétique à laquelle nous avons ajouté la dithizone comme complexant de l'étain. Les % d'élimination ont été estimés par la spectroscopie dans le visible qui a montré que l'adsorption serait avec la zéolite broyée qu'avec le charbon actif. En effet, l'élimination du polluant serait totale au bout 30 et 90 mn avec la zéolite et le charbon actif respectivement.

Mots clés : organoétain, adsorption, charbon actif, zéolite.

Abstract

Through their many physicochemical properties, organotin are used in industry and agriculture and are components of many products such as fungicides. However, they are extremely toxic and the European Community has classified them among the priority substances in the field in water treatment. The objective of this study is to investigate the removal of organotin the Irgastab 17 MOK used in PVC processing and could pollute natural waters. To this end, we conducted tests of adsorption on activated carbon and zeolite of pollutant in a synthetic effluent, using the pH. Removal of the contaminant has been followed by the discoloration of the synthetic water to which we added dithizone as complexing of tin. The % removal were estimated by visible spectroscopy, which showed that the adsorption is with the milled zeolite with activated carbon. Indeed, removing the pollutant would be complete after 30 and 90 min with the zeolite and activated carbon, respectively.

Key words: organotin, adsorption, activated carbon, zeolite

Liste des Tableaux

CHAPITRE 1 : ORGANOÉTAINS

Tableau 1-1	Liste des organoétain les plus courants et leur usages.....	4
Tableau 1-2	Présentation de quelques organoétains	5
Tableau 1-3	Espèces les plus concernés par la toxicité de différents triorganoétains.....	8

CHAPITRE 2: Adsorption et supports adsorbants

Tableau 2- 1	Comparaison des caractéristiques des zéolithes et des charbons actifs....	20
---------------------	---	----

Chapitre 4 : Résultat et discussion

Tableau 4-1	Maxima d'absorption de la solution de dithizone à 0,1mg/L dans l'éthanol	28
Tableau 4-2	Maxima d'absorption de la solution PV dans l'éthanol.....	29
Tableau 4-3	Evolution de l'absorbance d'un échantillon d'eau synthétique en fonction du volume de dithizone (H ₂ Dz).....	30
Tableau 4-4	comparaison de %d'élimination zéolithe broyée / charbon actif.....	39

Liste des figures

CHAPITRE 2: Adsorption et supports adsorbants

- Figure 2-1** Les différentes étapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux.....11
- Figure 2-2** Vue au microscope électronique d'un grain de charbon actif.....15
- Figure 2.3** Illustration de deux types de zéolithes : (a) la chabazite (CHA) et (b) la ferrierite (FER)18

Chapitre 4 : Résultat et discussion

- Figure 4-1** Evolution de l'absorbance d'un échantillon d'eau synthétique en fonction du volume de dithizone (H_2Dz).....31
- Figure 4-2** point de charge nul (PZC) de charbon actif.....32
- Figure 4-3** courbes de variation de pH en fonction de la masse cumulé de zéolite.....33
- Figure 4-4** Influence de la concentration du polluant sur le % d'élimination du polluant par adsorption sur 8 mg charbon actif.....34
- Figure 4-5** Influence du pH sur le% d'élimination de l'adsorption de l'Irgastb 17 MOK sur 8 mg de charbon actif.....35
- Figure 4-6** Influence du pH sur le %d'élimination de l'adsorption de l'Irgastb 17MOK sur 8mg de Zéolite granulée.....37
- Figure 4-7** %d'élimination de l'Irgastb 17 MOK sur 8 mg de Zéolite broyée.....38

ANNEXE

Annexe A1: Courbe d'étalonnage d'organoétain –éthanol- H_2Dz

Annexe A2: Courbe d'étalonnage d'organoétain avec l'eau distillé

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE 1 : LES ORGANOETAINS

1.1.Introduction	3
1.2. NATURE ET TOXICITE DES ORGANOETAINS.....	3
1.2.1. Sources et usages des composés organométalliques issus de l'étain.....	3
1.2.2. Structures chimiques et propriétés	5
1.2.3. Propriétés acido-basiques.....	6
1.2.4. Solubilité	6
1.2.5. Biodégradation / dégradation	7
1.3 Modes d'action et effets sur l'organisme.....	7
1.3.1 Toxicocinétique.....	7
1.3.2Cancérogénicité.....	7
1.3.3. Neurotoxicité	8
1.3.4. Effets toxiques.....	8
1.4. Réglementation.....	9
1 .5 Conclusion	9

CHAPITRE 2: ADSORPTION ET SUPPORTS ADSORBANTS

2.1 Théorie D'adsorption	10
2.1.1 Physisorption (adsorption physique).....	10
2.1.2 Chimisorption (adsorption chimique).....	10
2.2 Description du mécanisme d'adsorption	11
2.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption	12
2.3.1. Nature de l'adsorbat.....	12
2.3.1.1. Solubilité.....	12
2.3.1.2. Polarité.....	12
2.3.1.3. Taille des molécules adsorbées.....	12
2.3.1.4. pH du milieu.....	12

2.3.1.5. Concentration.....	13
2.3.1.6. La température.....	13
2.3.2. Nature de l'adsorbant.....	13
2.3.2.1. Surface spécifique.....	13
2.3.2.2. Porosité.....	13
2.4. Cinétique d'adsorption	13
2.4.1. Les modèles cinétiques	13
2.4.1. 1.Modèle de pseudo-premier ordre (équation de Lagergren)	13
2.4.1. 2.Modèle de pseudo- deuxième ordre.....	14
2.4.2 Facteurs influençant la cinétique d'adsorption	14
2.5. Les adsorbants	15
2.5.1 Charbon actif (CA).....	15
2.5.1.1 Propriétés du charbon actif.....	16
2.5.1.2.Quelques applications du charbon actif.....	17
2.5.2 Zéolithes.....	18
2.5.2.1 Propriétés spécifiques des zéolithes pour l'adsorption.....	19
2.5.2.2 Applications des zéolithes.....	19
2.5.3 Comparaison zéolithes / charbons actifs.....	20

CHAPITRE 3 : MATERIEL ET METHODES

3.1. Introduction	22
3.2. Produits et appareillage.....	22
3.2.1. Produits chimiques	22
3.2. 2. Appareillage	23
3.3. Méthodes de caractérisation des supports adsorbants.....	23
3.3.1. Propriétés acido-basiques de surface (pH de point de charge nulle : pH _{pzc})	23
3.4. Etude de l'adsorption	24
3.4.1. Préparation de l'eau polluée.....	24
3.4.1.1. Tests de dissolution du polluant dans l'eau	24
3.4.2. Optimisation des conditions opératoires pour le dosage de l'organoétain par la dithizone et le violet de catéchol.....	25
3.4.2. 1.Préparation de la solution de dithizone.....	25
3.4.2.2.Estimation de la quantité de dithizone nécessaire pour une Complexation totale	25

3.5. Tests d'adsorption sur charbon actif et zéolite	25
--	----

CHAPITRE 4 : RESULTAT ET DISCUSSION

4.1 Introduction.....	27
4.2. Caractérisation du polluant, du complexant et de l'effluent synthétique.....	27
4.2.1. Le polluant l'Irgastab 17 MOK.....	27
4.2.2. Dithizone: H ₂ Dz	27
4.2.3. Violet de catéchol ou (PV).....	28
4.2.4 L'effluent synthétique.....	29
4 .3. Caractérisation du charbon actif commercial et la zéolite	31
4.3.1. Propriétés acido-basiques de surface (pH _{PZC}) du charbon actif	31
4.3.2. Propriétés acido-basiques de surface (pH _{PZC}) de la zéolite	32
4.3.3. Lavage du charbon actif par l'eau distillée.....	33
4.4. Cinétique d'adsorption	33
4.4.1. Influence de la concentration du polluant.....	34
4. 4.2.Influence du pH	34
4.5. Nature de l'adsorbant	36
4.5. 1. Procédé P1	36
4.5. 2. Procédé P2	38
4 .6 Comparaison de l'efficacité zéolithe broyée et du charbon actif sur d'adsorption de l'organométallique.....	38
Conclusion Générale.....	40
Références bibliographiques	

INTRODUCTION GENERALE

L'expansion et l'intensification des activités humaines sont à l'origine de l'accroissement de l'émission des polluants dans les milieux naturels. Leur dispersion peut s'effectuer dans l'atmosphère sous forme d'aérosols ou de gaz susceptibles de sédimenter ou de se déposer avec les précipitations, par infiltration à partir des lieux de stockage de déchets, d'épandage de fertilisants ou de pesticides en agriculture, par ruissellement ou par rejets directs dans les eaux de surface. Les hydro systèmes continentaux, situés à la charnière entre les sources de contamination et les grands réservoirs des ressources en eau (eaux souterraines et océans) sont donc particulièrement exposés à la pression anthropique et jouent en conséquence un rôle primordial dans l'amortissement et la dispersion des contaminants.

La contamination des milieux aquatiques par les éléments traces métalliques et leurs dérivés organométalliques est considérée depuis quelques décennies comme une des préoccupations premières en matière de protection de l'environnement [1-3]. Leurs propriétés physicochimiques remarquables, sont à l'origine de nombreuses applications industrielles impliquant d'importants rejets directs ou indirects dans les écosystèmes ainsi qu'une modification significative du cycle biogéochimique de ces éléments. Parmi ces micropolluants majeurs, l'organoétain ainsi que leurs dérivés (mono et dibutylétain, tributylétain) sont devenus aujourd'hui des contaminants ubiquistes en raison de leur grande mobilité dans l'environnement [3]. Ils présentent en outre la spécificité d'être particulièrement disponibles aux réactions chimiques et biologiques ayant lieu dans la biogéosphère. Ainsi les espèces introduites dans l'environnement ne conservent pas nécessairement leur forme initiale et sont sujettes à divers mécanismes naturels de transformation aboutissant à des produits parfois plus toxiques, à de très faibles concentrations et plus mobiles.

Ils sont donc considérés, de part leur toxicité, leur mobilité et leur persistance, parmi les polluants métalliques les plus dangereux pour les systèmes aquatiques.

La finalité de cette étude est une initiative dans le domaine de l'adsorption largement utilisée dans le traitement des eaux (potables ou usées). A cet effet, nous avons essayé de suivre l'adsorption d'un organoétain de la famille des mercaptides utilisé dans l'industrie des plastiques, plus particulièrement dans la transformation du PVC, Ce

matériau qui intervient dans les canalisations des eaux potables et même usées. Ce polluant connu sous le nom commercial Irgastab17 MOK. Selon la littérature il ne serait pas toxique. Cependant, il contient des impuretés comme les tri et tétra alkyle étain très toxiques [4-7].

Pour cela, l'étude sera menée en quatre temps. Dans une première partie les organoétains seront présentés : leur origine, leur utilisation, leur toxicité et l'aspect réglementaire. Dans une deuxième partie aborderons dans une synthèse bibliographique relative aux modèles et mécanismes d'adsorption sur charbon actif et zéolite ainsi que leurs applications dans le domaine des traitements des eaux.

La troisième partie consistera à détailler les matériels et les méthodes expérimentales utilisées.

La quatrième partie portera sur les différents résultats expérimentaux obtenus suivis des discussions fondées sur des données de la littérature.

CHAPITRE 1 : LES ORGANOETAINS

1.1.Introduction

Les composés organostanniques ou organoétains sont des substances chimiques toxiques principalement utilisées dans les peintures antisalissures appliquées sur les coques des bateaux. Ces peintures de revêtement visent à empêcher le développement des algues, des mollusques et d'autres organismes qui freinent l'avance rapide des navires. Les organoétains sont également utilisés dans l'industrie du plastique et du PVC. Ces composés ne sont considérés comme des polluants du milieu marin que depuis le début des années 1980[1]. En effet, de graves problèmes ont été mis en évidence, notamment sur le développement des huîtres dans la Baie d'Arcachon (France). Les peintures sont donc interdites par tous les états membres (directive 2006/122/CE) [2] et sur tous les bateaux circulant sur les eaux intérieures (lacs, rivières, canaux) depuis le 1er septembre 2000.

1.2. NATURE ET TOXICITE DES ORGANOETAINS

1.2.1. Sources et usages des composés organométalliques issus de l'étain

L'étain, utilisé depuis l'âge du bronze, est un métal gris argenté, mou, malléable et ductile. L'étain en tant qu'atome seul ou molécule n'est pas très toxique, ce qui explique qu'il soit utilisé dans la fabrication des parois de boîtes de conserve. Cependant, le potentiel dangereux de l'étain est mis en évidence si le métal se lie délibérément ou accidentellement à un ligand organique. Cette liaison entraîne des comportements chimiques différents du métal d'origine dans l'environnement et à l'intérieur des organismes [1]. L'étain est effectivement modifié industriellement pour être utilisé comme :

- Stabilisateur chimique de certaines matières plastiques (premier stabilisant du chlorure de polyvinyle) et retrouvés dans de nombreux produits courants en PVC, dont le PVC de tuyauteries [4] ;
- additif stabilisateur de lubrifiants synthétique pour l'aviation (dans lesquels le composé organostannique doit inhiber l'oxydation des métaux) [5] ;
- précurseur liquide pour le dépôt chimique en phase vapeur [6]
- stabilisateurs de polymères organiques ;

- Catalyseur de réactions chimiques ;
- Biocide [7] principalement utilisé dans :
 - les pesticides (insecticides, fongicides, herbicides, acaricides) ; produits de protection des bois et des textiles (antifongiques pour tapis et textiles) ;
 - les peintures antisalissures marines ;

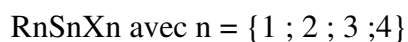
Ci-dessous (Tableau I-1) est présentée une liste des organostanniques les plus courants et leur usages.

Tableau I-1 : Liste des organoétain les plus courants et leur usages [8]

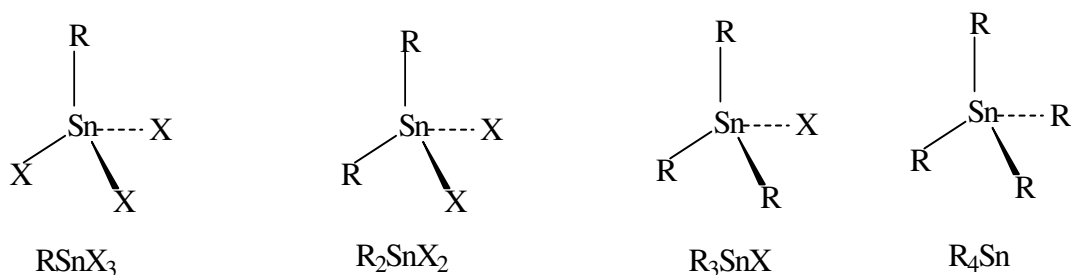
composé	Application
Monobutylétain(MBT)	Stabilisateur de polyvinyle(PVC) Catalyseur Précurseur pour traitement du verre
Dibutylétain(DBT)	Stabilisateur de PVC Catalyseur pour mousses polyuréthanes Et silicones imperméabilisants
Tributylétain (TBT, biocide, surtout fongicide et mollusquicide; désinfectant)	Peinture antifouling Traitement du bois et des pierres Préservation des textiles Peintures à l'eau Tuyauteries et système de refroidissement Industrie du papier Industrie du cuir Brasserie Maçonnerie Lutte contre parasites
Triphénylétain (TPT, fongicide))	Pesticide agrochimique Peintures antifouling

1.2.2. Structures chimiques et propriétés

Les organoétains sont constitués d'un ou plusieurs substituant(s) organique(s) R lié(s) de façon covalente à l'atome d'étain, Sn au degré d'oxydation +IV, et éventuellement d'un ou plusieurs contre-ions X. La formule générale des composés organostanniques est ainsi [9] :



Les quatre séries d'organoétains possibles sont les suivantes :



Composé mono, di, tri et tétra substitué de l'étain

Les possibilités concernant la composition moléculaire et la structure du groupement R sont virtuellement illimitées [10]. Au moins 260 composés organostanniques sont connus dont 36 sont considérés comme toxiques [11]. Tableau I-2 donne une idée sur quelques uns.

Tableau 1.2. Présentation de quelques organoétains [12]

Substance	Formule brute
Tributylétain (TBT)	$C_{12}H_{28}Sn$
Oxyde de tributylétain (OTBT)	$C_{24}H_{54}OSn_2$
Chlorure de dibutylétain (DBT)	$C_8H_{18}Cl_2Sn$
Chlorure de monobutylétain (MBT)	$C_4H_9Cl_3Sn$

1.2.3. Propriétés acido-basiques

Les organoétains ont généralement des comportements d'acides faibles, comme le montrent les valeurs de pKa suivantes [13,14] :



Selon leur degré de substitution, ils possèdent une à trois acidités. Les propriétés acido-basiques des organoétains ont été mises en évidence dans des réactions d'échange d'ions ou de complexation.

Au niveau environnemental, l'influence du pH du milieu, eau ou sol, sur la réactivité des organoétains a été clairement établie [13,14]. Les formes cationiques sont stables pour des valeurs de pH inférieures aux pKa respectifs [13,15]. Cependant, le nombre d'études consacrées à ce sujet est très limité. Ainsi, les pKa de nombreux composés organostanniques dont les mono- et di-substitués n'ont jamais été évalués.

1.2.4. Solubilité

La solubilité des organoétains dépend du nombre et de la longueur de la chaîne alkyle ainsi que de la composition du milieu dans lequel se trouve le composé [13, 16, 17]. Ainsi la solubilité de l'oxyde de tributylétain est de 5 à 10 mg/L et celle du fluorure de tributylétain est de 0.15 mg/L. La solubilité de DBT-Cl₂ est de 92 mg/L.

L'acétate de tricyclohexylétain a, quant à lui, une solubilité de 3.3 mg/L dans l'eau. La plupart des organoétains sont peu solubles dans l'eau et leur solubilité dépend alors du pH, de la force ionique et de la température [13, 15]. Ils se solubilisent d'avantage dans les solvants organiques tel que l'acétone, le méthanol, l'hexane ou l'isooctane.

Dans l'environnement, la faible solubilité des organoétains favorise leur adsorption sur les particules solides présentes dans les eaux (de rivière ou usées) ou les sols. De leur solubilité dépend donc leur mobilité, voire leur biodisponibilité. Selon les conditions environnementales, les organoétains peuvent exister en solution en tant que paires d'ions neutres, ions libres ou complexés [13,15].

1.2.5. Biodégradation / dégradation

Les organostanniques de type mono-, di- et tri-alkylétain se dégradent plus vite lorsqu'ils sont exposés aux UV. Les mono- di- et tributylétain se dégradent plus lentement dans les eaux chaudes et oxygénées [18]

Mais dans notre environnement, ils sont surtout retrouvés dans les sédiments anoxiques où ils se dégradent très mal [18].

La tendance à l'eutrophisation et à une turbidité croissante des eaux continentales et littorales freine probablement encore leur dégradation en limitant la pénétration des UV dans l'eau et en favorisant les phénomènes de zone morte.

1.3 Modes d'action et effets sur l'organisme

1.3.1 Toxicocinétique

Faute de données épidémiologiques suffisantes chez l'Homme, la toxicité des organoétains est principalement connue par les études faites sur des animaux de laboratoires, et plutôt pour l'absorption par voie orale. On sait cependant qu'étant liposolubles, ils peuvent traverser la barrière de la peau.

i. La voie alimentaire semble être la plus importante :

Les organostanniques peuvent s'hydrolyser dans la nourriture et dans les organismes puis facilement diffuser dans l'organisme car présent à la fois sous forme lipophiles (forme retrouvée dans les tissus gras) et ioniques (qui se lient à des protéines et aux glutathions [19]). Une fois ingérés, les organoétains passent dans le sang au niveau intestinal et sont aussi retrouvés dans la lymphe. Les triorganoétains sont biodégradés en composés di- et mono-organoétains.

ii. Ils ciblent et affectent le système endocrinien, le thymus et le reste du système immunitaire [20 ; 21].

iii. On les retrouve dans les deux principaux organes (Foie et reins) ainsi que dans le système lymphatique.

1.3.2 Cancérogénicité

Dans les années 1990, chez l'Homme, les organoétains ne semblent pas cancérogènes[22], mais des études plus récentes laissent penser que certaines formes d'organoétains pourraient être promoteurs de certaines tumeurs et de cancers (cancers dits

"hormonaux"), ce qui pourrait être lié au fait que plusieurs organostanniques sont de puissants perturbateurs endocriniens, même à très faible dose.

1.3.3. Neurotoxicité :

A des doses plus importantes, les organostanniques sont source de troubles neurologiques. Ceux-ci commencent par de maux de tête et des vertiges, évoluent en troubles sensoriels et éventuellement en encéphalopathie hyperthermique [22; 23].

1.3.4. Effets toxiques

Les organoétains ne sont pas hautement toxiques pour toutes les espèces et la toxicité vis-à-vis d'une espèce dépend du groupement organique lié à l'atome d'étain (tableau 1.2) [24].

Tableau.1.2. Espèces les plus concernées par la toxicité de différents triorganoétains [24]

Composés organoétains	Concentration (Pc : produit complet)	Hautement toxiques pour
Triméthylétains	/	Insectes, oiseau et mammifères
Triéthylétain	/	Mammifères
Tripropylétains	7 µg/kg pc/j	Bactéries Gram négatif
Tributylétains	0,25 µg/kg pc/j	Poissons, mollusques, champignons et bactéries Gram positif
Triphénylétains	0,25 µg/kg pc/j	Poissons, mollusques, champignons

1.4. Réglementation

– Les organoétains sont soumis à diverses réglementations selon leurs usages (Composés organostanniques non-pesticides ou pesticides/biocides). En Europe, les biocides et pesticides sont soumis à une législation spécifique (ex : Directive 76/769/CEE) [25].

– En 1982, le TBT a été interdit dans les antifoulings neufs pour tout navire de moins de 25 mètres [2] ;

– en 1999, une directive européenne limite certains usages de l'étain [2] ;

– En 2006, une directive européenne [26] 2006/122/CE du 12 décembre 2006 Partant trentième modification de la directive 76/769/CEE du conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (composés organostanniques).

1.5 Conclusion :

La présence des organoétains dans le milieu aquatique représente donc un risque non négligeable pour les cultures et donc pour la santé humaine. Pour cela en doit procéder à l'épuration de l'eau qui porte une présence d'organoétain. L'adsorption des organoétains peut être un mécanisme important d'élimination de ces composés présents dans l'eau.

Parmi les matériaux adsorbant employés, le charbon actif occupe une place de choix, en raison de sa grande capacité d'adsorption pour de nombreux composés chimiques.

CHAPITRE 2: ADSORPTION ET SUPPORTS ADSORBANTS

2.1 Théorie D'adsorption :

Le terme adsorption à été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules du gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux appelé adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [27].

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption :

- ✓ L'adsorption physique la physisorption ou adsorption de Van der Waals.
- ✓ L'adsorption chimique ou chimisorption.

2.1.1 Physisorption (adsorption physique)

C'est une adsorption de type physique qui se produit lorsque les forces des liaisons qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces des liaisons de Van der Waals et aux liaisons d'hydrogène. Ce type d'adsorption se caractérise par [28] :

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, entre la phase adsorbée (liquide) et la phase solide, qui dépendent de la température du milieu et de la concentration de l'adsorbat.
- ✓ La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.
- ✓ Une chaleur d'adsorption faible devant être inférieure à 40 k J/mole
- ✓ Une réversibilité relativement facile.

2.1.2 Chimisorption (adsorption chimique)

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les centres actifs présents à la surface et les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager deux types de liaisons [28] :

- soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- soit une liaison covalente.

Chimisorption est une réaction irréversible qui se déroule à la surface de l'adsorbant, produisant une modification des molécules adsorbées

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée (liquide) et le milieu adsorbant (solide);
- Une chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs de réactions chimiques (de 40 à 200 k J/mole);
- La non réversibilité.

2.2 Description du mécanisme d'adsorption :

Le phénomène physique mis en œuvre est l'adsorption : il s'agit d'un transfert d'une phase liquide (contenant des substances) vers une phase solide avec rétention des molécules en solution et en suspension dans l'eau sur la surface de contact de l'adsorbant.

Elle peut se décomposer en 4 phases :

- Transfert de la particule (très rapide)
- Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact avec l'adsorbant (rapide),
- Diffusion de l'eau à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de Concentration (lent),
- Adsorption des particules dans un micropore de l'adsorbant (très rapide).

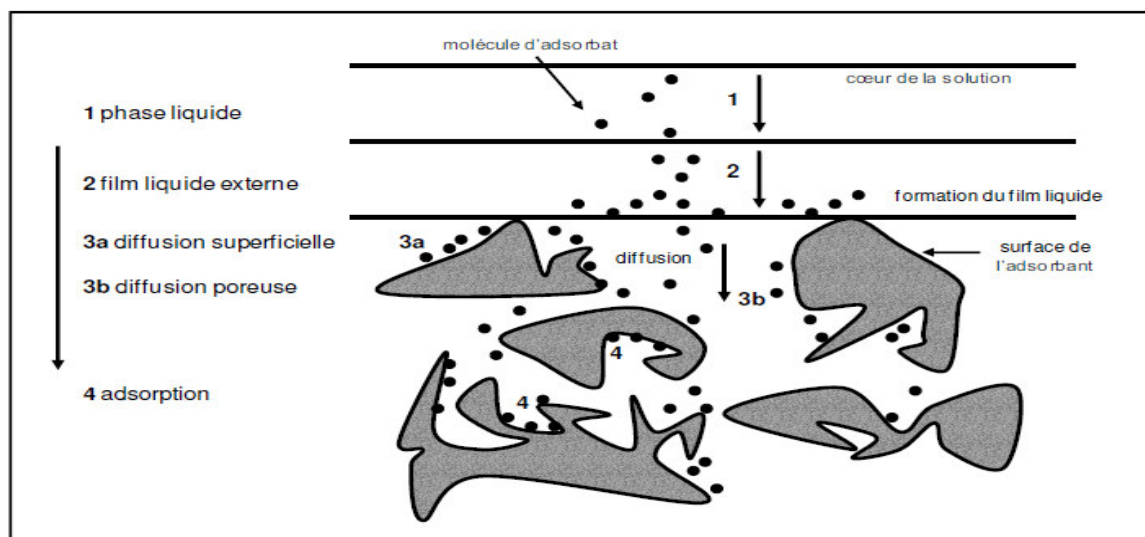


Figure 2.1. Les différentes étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux, d'après Crini et Badot (2010) [29].

2.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption

L'efficacité d'adsorption des solutés dépend d'une part des paramètres de fonctionnement du procédé, et d'autre part de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant. Les principaux paramètres pouvant affectés l'adsorption d'une substance sur un support sont les suivants :

2.3.1. Nature de l'adsorbant

2.3.1.1. Solubilité

D'après la règle de LUNDENIUS : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de TRAUBE, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [30].

2.3.1.2. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant polaire ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques), en solutions aqueuses, est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine,..., etc.) [31; 32].

2.3.1.3. Taille des molécules adsorbées

D'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

2.3.1.4. pH du milieu

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas et surtout pour les substances acides, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles [33].

2.3.1.5. Concentration

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des substances adsorbables. De façon générale, l'adsorption augmente dans le même sens que la concentration initiale [34].

2.3.1.6. La température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température [35 ; 36].

2.3.2. Nature de l'adsorbant

2.3.2.1. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [37].

2.3.2.2. Porosité

Elle est liée à la taille des pores et reflète la structure interne des adsorbants poreux [38].

2.4. Cinétique d'adsorption :

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption, c'est –à-dire la variation de la quantité du soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support.

2.4.1. Les modèles cinétiques :

L'expression des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre sont développés par Lagergren et Ho, nous présenterons ci-dessous les équations les plus utilisées pour décrire l'adsorption.

2.4.1. 1. Modèle de pseudo-premier ordre (équation de Lagergren) :

Le modèle des cinétiques de premier ordre est le plus adapté pour les plus faibles concentrations de soluté. Ce modèle est présenté par la relation de Lagergren cité par Ru-Ling et al [39 – 42], basé sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption dans un système liquide/solide. Ce modèle de pseudo-premier-ordre est représenté par la relation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{équation 2.1})$$

Où, les paramètres suivants sont :

Qt: quantité d'adsorbant adsorbée au temps t (mg.g-1),

Qe: quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g-1);

K₁: constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo - premier ordre (min-1),

t: le temps (min).

La relation Lagergren est vérifiée, en portant ln (Qe-Qt) en fonction du temps, à partir duquel on obtient une droite de pente - K_{ads}.

2.4.1. 2. Modèle de pseudo- deuxième ordre :

Ce modèle est développé par Ho et al pour décrire l'équilibre entre les espèces en solution et celle adsorbées sur le solide [43].

La vitesse de réaction de pseudo-deuxième-ordre dépend de la quantité adsorbée à la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre ; ce modèle suit l'équation suivante [39 – 42] :

$$t/Q_t = 1/K_2 Q_e^2 + t/Q_e \quad (\text{équation 2.2})$$

Où, les paramètres suivants sont :

Qt: quantité soluté adsorbée au temps t (mg.g-1),

Qe: quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g-1);

K_2 : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième-ordre (g/mg.min⁻¹).

Si cette équation est vérifiée, en traçant t/Q_t en fonction de t .

2.4.2 Facteurs influençant la cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption est d'autant plus grande que [42] :

- La concentration du soluté est élevée,
- La granulométrie de l'adsorbant est faible,
- La surface spécifique de l'adsorbant est élevée,
- La taille des molécules adsorbables est faible.
- Certains facteurs accélèrent la cinétique de la diffusion extraparticulaire comme l'agitation et la concentration du soluté.
- D'autres facteurs accélèrent la diffusion intraparticulaire et la cinétique de fixation comme la faible taille des particules et la grande affinité du soluté pour l'adsorbant.

2.5. Les adsorbants

2.5.1 Charbon actif (CA)

Le matériau adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées est le charbon actif (CA en poudre ; CA en grain et CA en fibre).

Le charbon actif désigne le terme général caractérisant un matériau à base de carbone amorphe préparé avec un haut degré de porosité et développant une surface spécifique élevée.

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente (poudre) composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse.

Le Charbon Actif peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [44].

Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. Le CA est donc un matériau peu coûteux [45]. Ces matières premières sont transformées en charbon actif au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation

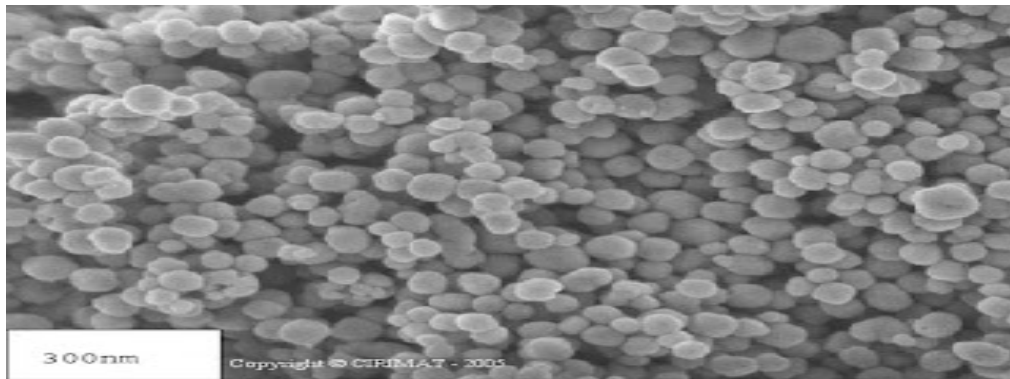


Figure 2.2 Vue au microscope électronique d'un grain de charbon actif [45].

2.5.1.1 Propriétés du charbon actif

De par ses origines variées, ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées.

i. Propriétés texturales

La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des poly cycles aromatiques (encore appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon [46 ; 47].

La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon [46 ; 47].

Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du charbon actif.

Le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique, généralement comprise entre 800 et 2500 m²/g. Il présente également une distribution de taille de pores très variée, incluant à la fois des micropores (de diamètre $f_p < 2$ nm), des mésopores ($2 < f_p < 50$ nm) et des macropores ($f_p > 50$ nm). Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques. Généralement ce sont les micropores (voire les mésopores) qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne [46; 47].

ii. Propriétés chimiques

– **Composition globale du charbon actif** : Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du charbon actif [46 ; 47].

En premier lieu, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée [46 ; 47]. La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un charbon préparé à partir d'une matière première pure, à plus de 10% massique dans le cas d'un charbon à base de bois ou de houille. Les composés susceptibles d'être présents dans les cendres (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du charbon actif et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation. Le taux de cendres est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600 et 800°C.

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine des groupements fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités poly aromatiques constituant le charbon. Ces groupements fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du charbon actif et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution. La teneur en éléments C, H, N, S, O est le plus souvent mesurée par analyse des gaz émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon [46 ; 47]

– Fonctions de surface du charbon actif

L'hétérogénéité chimique du CA est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygènes, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique.

On associe le caractère acide d'un charbon à la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), lactoniques et anhydrides. Ces fonctions (en particulier les groupements carboxyliques) rendent la surface du charbon plus polaire et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons hydrogène [46; 47].

2.5.1.2 Quelques applications du charbon actif

Aujourd'hui, le charbon actif est utilisé dans un grand nombre de domaines différents. Chaque application nécessite un type particulier de charbon (matériau de départ, forme physique, type de traitement). Dans le domaine de l'environnement, on l'utilise dans différents contextes comme pour [48] :

- le traitement de l'air afin d'enlever les vapeurs d'huiles,
- les odeurs et autres hydrocarbures,
- le traitement de l'eau potable,
- la purification de l'eau au niveau domestique ou municipal,
- la remédiation des eaux souterraines, etc.

D'autres secteurs utilisent le charbon actif comme pour l'industrie alimentaire, la médecine, l'industrie chimique etc. Il est particulièrement utilisé pour ses propriétés de forte porosité et de grande adsorption.

2.5.2 Zéolites

Les zéolites sont des matériaux cristallins de structure complexe tridimensionnelle. Il s'agit le plus souvent d'alumino-silicates constitués d'enchaînements de tétraèdres TO_4 (où T est un atome de silicium ou d'aluminium) qui constituent les unités structurales primaires du réseau cristallin. Ces derniers se connectent entre eux par les atomes d'oxygène en respectant la règle de Loewenstei, qui exclue la formation de liaisons entre deux tétraèdres AlO_4 adjacents, pour aboutir à la formation d'« unités secondaires de construction » tels que les cubes, les prismes hexagonaux, les cuboctaèdres, les cages, etc. La connexion de ces unités donne naissance à des canaux de dimensions bien régulières. La structure finale de la zéolithe est le résultat de l'assemblage des unités secondaires (Figure 2.3) [49].

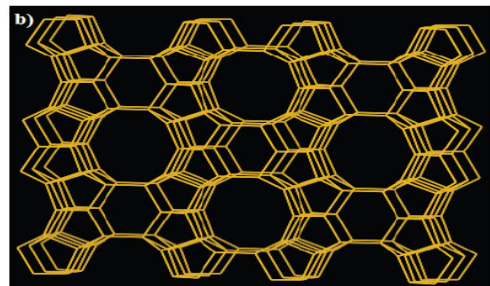
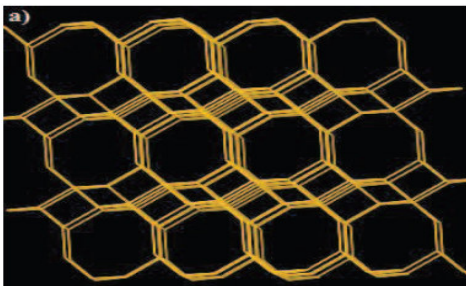
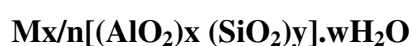


Figure 2.3 Illustration de deux types de zéolithes : (a) la chabazite (CHA) et (b) la ferrierite (FER) [49].

La présence d'atomes d'Aluminium crée au sein du réseau zéolithique un déficit de charges qui sera compensé par l'ajout de cations des métaux alcalins, alcalino-terreux, de transition ou de protons. Ces cations jouent un rôle important dans la détermination des propriétés catalytiques, d'adsorption, et de séparation des zéolithes. Ils sont répartis au sein du réseau de la zéolithe où ils occupent des positions bien définies. La formule chimique d'une maille de zéolithe est la suivante [49]:



Où (M) est le cation compensateur de charge et (n) sa valence. (x) et (y) sont le nombre total de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 par maille, et (w) est le nombre de molécule d'eau par maille. On utilise souvent le rapport Si/Al pour définir la nature d'une zéolithe.

2.5.2.1 Propriétés spécifiques des zéolithes pour l'adsorption

Comme dans le cas du charbon actif, l'adsorption sur zéolithe est principalement de nature physique dans le volume microporeux, et chimique sur les sites acides. En outre, la structure cristalline des zéolithes leur confère des caractéristiques intéressantes en tant qu'adsorbant.

i. **Sélectivité:** la porosité spécifique de chaque édifice cristallin des zéolithes conduit à une forte sélectivité stérique. Cette sélectivité est particulièrement visible sur zéolithe entre molécules linéaires ou non. Ainsi, Krishna et al. et Millot et al ont analysé l'adsorption sur zéolithe MFI (structure cristalline pentasil) en prenant en compte deux sites d'adsorption distincts lors de la corrélation de résultats expérimentaux obtenus pour des alcanes linéaires ou ramifiés, et des hydrocarbures aromatiques [50,51]. De même, Li et al. ont montré l'influence de la longueur de la chaîne carbonée sur la sélectivité d'une zéolithe naturelle de type heulandite [52].

ii. Stabilité:

Les zéolithes présentent une grande stabilité mécanique, chimique et thermique jusqu'à 1000°C. De plus, une régénération totale des zéolithes peut être obtenue dès les basses températures permettant une récupération des solvants adsorbés. En effet, l'édifice

minéral permet de déstabiliser thermiquement les composés organiques adsorbés quand les zéolithes sont utilisées comme catalyseurs en chimie de synthèse dans l'industrie pétrolière [53].

2.5.2.2 Applications des zéolithes

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées selon leurs caractères. Parmi celles-ci, on cite les plus usuelles [54] :

- Leur caractère hydrophile est employé dans le séchage des gaz;
- L'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation;
- La possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tel que l'adoucissement de l'eau;
- Leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques.

2.5.3 Comparaison zéolithes / charbons actifs

Les principales caractéristiques des deux catégories d'adsorbants employés dans cette étude, les zéolithes et les charbons actifs, ont été décrites. Les deux matériaux diffèrent par de nombreux aspects comme le rappelle le tableau 2.1 ci-dessous, ce qui entraîne des propriétés d'adsorption en phase aqueuse différentes.

Les charbons actifs possèdent généralement un volume poreux et une surface spécifique plus importants que les zéolithes ; ceci leur confère des capacités d'adsorption potentiellement plus importantes.

La distribution de taille uniforme des pores des zéolithes leur donne une forte sélectivité vis-à-vis de la taille des molécules, ce qui peut être intéressant dans les procédés de séparation mais limite l'adsorption à de petites molécules. Au contraire, le charbon actif a une faible sélectivité vis-à-vis de la taille et peut adsorber une grande quantité de molécules différentes.

Tableau 2- 1. Comparaison des caractéristiques des zéolithes et des charbons actifs [55].

	Zéolithes	Charbons actifs
Composition	Minérale	Organique
Structure des grains	Hétérogène	Homogène
Structure poreuse	Uniforme, microporeuse	Large distribution de taille
Surface	Homogène	Hétérogène
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	500 à 800	400 à 2000
Porosité (sont unité)	0,3 à 0,4	0,3 à 0,8

Enfin, l'absence de fonctions de surface sur les zéolithes les rend moins sensibles à la solution aqueuse tandis que le pH et la force ionique peuvent influencer les propriétés de surface des charbons actifs. Ces propriétés différentes entraînent des applications différentes : les charbons actifs sont employés dans l'adsorption non sélective comme dans le cas du traitement des eaux alors que les zéolithes sont employées dans les procédés séparatifs dans lesquels leur sélectivité peut être mise à profit [55].

CHAPITRE 3 : MATERIEL ET METHODES

3.1. Introduction

Notre étude expérimentale a porté sur l'étude cinétique l'adsorption d'un organoétain présent dans l'eau sur le charbon actif commerciale en poudre et la zéolite. Pour cela, nous avons tenu compte de quelques paramètres tels que la quantité de l'adsorbant, du contaminant (organoétain) et du pH de l'eau. Par ailleurs, nous allons essayer d'optimiser les conditions opératoires pour le dosage de l'organoétain par complexation à l'aide de la dithizone ou le violet de catéchol dans des échantillons d'eau synthétique traitées par adsorption.

3.2. Produits et appareillage

3.2.1. Produits chimiques : la série de produits chimiques utilisés est regroupé dans le tableau 3.1.

	Marque N° CAS	Formule chimique Masse molaire
Organoétain (Irgastab MOK 17)	CIBA GEİGY (Suisse) 15571-58-1	
Dithizone	PROLABO 60-10-6	$C_{13}H_{12}N_4S$, M= 256,33
Octane	FLUKA CHEMika GmbH 111-65-9	C_8H_{18} M= 114,23 96%
Éthanol (96%)	GPR RECTAPUR 64-17-5	CH_3CH_2OH M=46,07
Zéolithe	ZSM-5	
Charbon actif commerciale	Riedel-de Haen	
Hydroxyde de sodium	PANREAC QUIMICA 1310-73-2	(98%) NaOH.
Acide nitrique	PANREAC QUIMICA	HNO_3 M= 63,01
violet de catéchol	PROLABO CAS 120-80-9	$C_{19}H_{14}C_7S$ M=386,38

3.2. 2. Appareillage

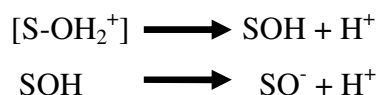
- Balance analytique de marque (KERN ALS 220-4N).
- pH mètre (HANNA PH 211).
- Etuve (WST 5020).
- Spectrophotomètre UV/VIS (UV-1700 PHARMA SPEC ; SHIMADZU)
- Agitateur magnétique.
- Pompe à vide (PHYWE, de type WIDER STANDS DEKADE).
- Secoueur (IKA-SCHÜTTLER MTS 2).

3.3. Méthodes de caractérisation des supports adsorbants

3.3.1. Propriétés acido-basiques de surface (pH de point de charge nulle : pHpzc)

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométriques selon le protocole de Kummert et Stumm et Sigg et Stumm [56]. Les titrages ont été réalisés à l'aide de l'acide nitrique HNO₃ et de l'hydroxyde de sodium NaOH à 0,01M. Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface de Stumm (1992). Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et Chapman, montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte des réactions acido-basiques de surface.

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse Kraepiel *et al.*, 1998[56] basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères [56] :



Avec

$$\begin{array}{l} K_{a1} = [\text{H}^+].[\text{SOH}]/[\text{S} - \text{OH}_2^+] \\ K_{a2} = [\text{H}^+].[\text{SO}^-]/[\text{S} - \text{OH}] \end{array}$$

Le nombre total de sites de surface :

$$[\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{S-OH}_2^+] + [\text{S-OH}] + [\text{S-O}^-]$$

Il est alors possible de déterminer le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle, pHzpc

$$\text{pHzpc} = \frac{1}{2}(\text{pKa1} + \text{pKa2})$$

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q :

$$Q = (\text{Ca} - \text{Cb} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/m$$

S : sites de surface

Q : charge de surface en mol.g⁻¹

Ca : quantité d'acide ajoutée en mol.L⁻¹

Cb : quantité de base ajoutée en mol.L⁻¹

m : prise d'essai en g.L⁻¹

Soit respectivement pour un ajout d'acide ou de base :

$$Q = (\text{Ca} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/m$$

$$Q = (-\text{Cb} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])/m$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH (Davranche *et al.* 2003) [56].

3.4. Etude de l'adsorption

3.4.1. Préparation de l'eau synthétique

3.4.1.1. Tests de dissolution du polluant dans l'eau: Le polluant l'Irgastab MOK 17 est un composé organique dont la solubilité dans l'eau est très faible. De ce fait, nous avons procédé à des tests de dissolution comme suit :

a. Dissolution de 0,5 g de l'Irgastab MOK 17 dans 100 ml d'octane: Le mélange homogène ainsi obtenu a été introduit dans une fiole jaugée de 1 litre et auquel on a ajouté de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La solution finale a été transvasée dans une ampoule à décanter afin de séparer la phase organique et aqueuse. Celle-ci (phase aqueuse) devrait contenir une faible concentration du polluant qui sera mis en évidence et quantifiée par une réaction de complexation à l'aide de la dithizone.

b. Dissolution de l'Irgastab MOK 17 dans l'éthanol

Une prise d'essai de 0,02 g de polluant a été ajoutée à 120 ml d'éthanol volume nécessaire pour avoir une solution homogène (une seule phase désignée par SM: 0,166 g/ L). A partir de cette solution SM on a préparé trois solutions (SM1, SM2 et SM3) par dilution dans l'eau distillée de telle sorte que les concentrations soient de 5 mg/L, 10 mg/L et 15 mg/L, respectivement. Ces solutions vont être soumises à des tests d'adsorption sur les adsorbants considérés.

3.4.2. Optimisation des conditions opératoires pour le dosage de l'organoétain par la dithizone et le violet de catéchol.

La quantification du polluant adsorbé est effectuée à partir d'une réaction de complexation de l'organoétain par la dithizone qui donne lieu à un composé coloré (rouge –orangé) absorbant entre [400- 600] nm [57]. Pour cela il est impératif de connaître la quantité de dithizone nécessaire pour une complexation totale.

3.4.2. 1.Préparation de la solution de dithizone

La solution complexante de couleur verte a été préparée par dissolution de 0,01g dans 100 mL d'éthanol [58]. La solution a été analysée par la spectrophotométrie dans l'UV-visible.

3.4.2. 2.Estimation de la quantité de dithizone nécessaire pour une complexation totale.

Pour estimer la quantité de dithizone nécessaire pour une complexation totale, on a pris une solution (organoétain /éthanol) à 10 mg /L à laquelle on ajoute des volumes croissants de dithizone et en mesurant la variation de l'absorbance.

Résultats attendus : l'absorbance devrait augmenter jusqu'elle devienne constante la courbe représentative $Abs = f(V_{dithizone})$. Une fois que le volume optimal de dithizone est fixé, on trace la courbe d'étalonnage avec la gamme des solutions de concentration.

3.5. Tests d'adsorption sur charbon actif et zéolite

L'étude de la cinétique d'adsorption d'organoétains sur le charbon actif en poudre, nous permet d'examiner :

- l'influence du temps de contact sur sa rétention,
- de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption.

- l'effet du pH,
- l'effet de la concentration du polluant sur le rendement de l'adsorption.

Pour cela nous avons formé plusieurs cellules d'adsorption dont chacune est constituée de:

- i. une série de 10 flacons contenant chacun 10 ml d'effluent synthétique de concentration C (C: SM1 = 5mg/L, SM2, 10 mg/L, SM3 = 15 mg/L) et 8 mg d'adsorbant (charbon actif ou Zéolite).
- ii. Les tests ont été effectués à quatre pH (4 ; 6,5; 8 et 10).

Le système (10 flacons / effluent) ainsi formé est soumise à une agitation à l'aide d'un secoueur pendant deux heures à température ambiante.

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers 5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; 90 ; 120 min. Après filtration à l'aide d'une pompe à vide, on prélève 10 ml d'effluent synthétique traité. L'adsorption du polluant sera suivie par la complexation de celui-ci par la dithizone ou le violet de catéchol et son analyse par la spectroscopie dans l'Uv-visible après un balayage de la zone spectrale entre 200 et 800 nm.

CHAPITRE 4 : RESULTAT ET DISCUSSION

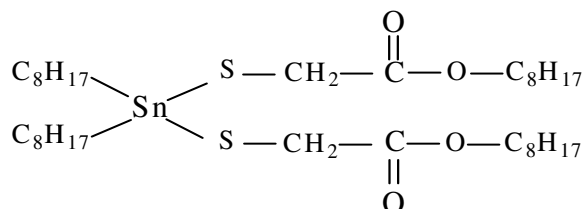
4.1 Introduction

Dans cette étude, l'intérêt est porté sur l'adsorption d'organoétains (l'Irgastab 17 MOK) sous forme d'un complexe coloré sur charbon actif commercial et zéolite. Une comparaison de l'efficacité des deux adsorbants sera effectuée en adoptant les mêmes conditions d'essai.

4.2. Caractérisation du polluant, du complexant et de l'effluent synthétique

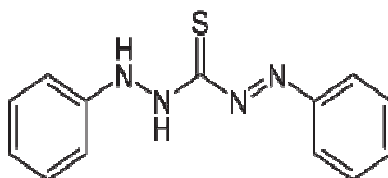
4.2.1. Le polluant l'Irgastab 17 MOK:

est un composé organique liquide visqueux, de la famille des mercaptans caractérisés par due à la présence du soufre. Il est insoluble dans l'eau.



L'étain peut être mis en évidence par une réaction de complexation avec le dithizone le violet de catéchol ou l'EDTA.

4.2.2. Dithizone: H₂Dz



(H₂Dz, diphénylthiocarbazone) est un des premiers réactifs spectrophotométriques organiques. Il est la base de méthodes sensibles pour la séparation extractive des traces des métaux avant leur détermination (Pb, du Zn, du Cd, de l'Ag, du Pd, de l'Hg, du Cu, du Bi, etc...). La dithizone est insoluble dans les solutions aqueuses à pH < 7. Il se dissout dans des milieux alcalins, avec formation d'une solution orange des anions (HDz)⁻. La dithizone donne des solutions vertes dans CCl₄, CHCl₃ (10 mg/L), les hydrocarbures, et les alcools (30mg/L). Généralement, un excès de dithizone en milieu acide favorise la formation du complexe M(HDz)_n, dit dithizonate de métal 'primaire', avec un métal ion (Mⁿ⁺) selon la réaction [57]:



L'analyse spectrophotométrique dans l'Uv-visible d'une solution de dithizone dans l'éthanol à 0,1 mg / ml (couleur verte) a donné un spectre constitué des maxima d'absorption suivants (Tableau 4.1) :

Tableau 4.1. Maxima d'absorption de la solution de dithizone à 0,1mg/L dans l'éthanol

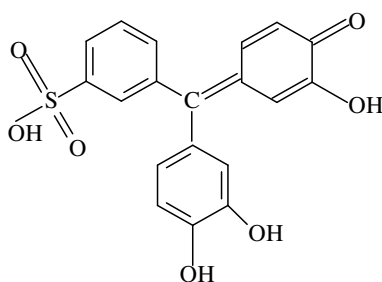
λ (nm)	Abs	Couleur
623	1,254	Rouge-orangé
439	1,293	vert
302	0,613	(noyau aromatique)
264	0,591	(noyau aromatique)
236	0,639	(noyau aromatique)

4.2.3. Violet de catéchol ou (PV)

Apparence: poudre fine marron

il possède trois constante d'acidité $pK_{a1} = 7.82$, $pK_{a2} = 9.76$, $pK_{a3} = 11.74$

C'est un agent complexant des métaux. Il est utilisé pour le dosage de l'étain (entre 1 à 10 μ g) par la spectrophotométrie dans le visible. En absence de métaux le violet de cathéchol absorbe à 450 nm, en présence de l'étain (Sn^{+4}) le complexe Sn-PV absorbe à 550 nm.



Il est soluble dans l'eau jusqu' à 60mg/ml. Dans l'éthanol sa solubilité est de 8mg/mL

La couleur de la solution dépend du pH. Pour un pH variant entre 2 et 8 la solution est jaune. Au delà d'un pH égal à 8 la solution est violette [59].

Une solution (PV/ éthanol) a été analysée par la spectrophotométrie dans l'UV-visible en donnant le résultat suivant 4.2.

Tableau 4.2. Maxima d'absorption de la solution PV dans l'éthanol

λ (nm)	Abs	couleur
446	1,650	jaune –marron
282	1,200	noyau aromatique
212	3,564	noyau aromatique

4.2.4 L'effluent synthétique

L'effluent synthétique a été préparé de deux manières par un mélange solvant organique/ Irgastab 17 MOK/ eau distillée:

- Octane/ Irgastab 17 MOK/ eau distillée (100mL / 0,5g/ 900 mL) : le mélange désigné par M_{octane} obtenue est introduit dans une ampoule à décanter a été soumis à une agitation. Après une décantation de 24 heures nous n'avons pas pu arriver à mélange biphasique. Aussi, la séparation de la phase aqueuse contaminée s'est avérée très difficile. De ce fait, nous avons utilisé un autre solvant.

- Ethanol/ Irgastab 17 MOK/ eau distillée (120mL / 0,02g)

Afin de préparer une solution aqueuse contaminée monophasique, nous avons ajouté 120 mL d'éthanol à (0,02 g) du polluant. Par suite nous avons préparé trois effluents synthétiques SM1 (5 mg/L), SM2 (10 mg/L) SM3 (15 mg/L) par dilution.

Pour cerner les conditions opératoires de l'adsorption, nous avons réalisé des tests de complexation sur des échantillons prélevés de **SM2** en utilisant séparément les deux complexants.

i. Essai avec le violet de catéchol

Dans un premier lieu nous avons essayé de former le complexe bleu dans une solution fortement aqueuse de concentration 10 mg/L, la réaction semble être inhibée car aucune coloration bleu n'a été observée. Cependant, avec la même concentration en milieu fortement alcool, le **complexe bleu** apparait rapidement. Ce dernier est détruit en ajoutant de l'eau distillée au mélange (complexe bleu), La dissociation du complexe bleu se traduit par la disparition rapide de la couleur bleu au profit de la couleur jaune dorée.

L'inhibition de la complexation en milieu aqueux serait associée à la présence du soufre de l'Irgastab 17 MOK et l'atome d'oxygène de l'eau. De ce fait nous avons

abandonné l'idée d'utiliser le violet de catéchol pour suivre la cinétique d'adsorption et la quantification de l'organoétain non adsorbé.

ii. Essai avec la dithizone

Des tests ont été réalisés avec la dithizone dans des échantillons d'eau contenant 5; 10 et 15 mg /L d'Irgastab 17 MOK, le complexe rouge-orangé est perceptible. Pour une estimation exacte des quantités du polluant adsorbées, nous avons essayé d'optimiser le volume de dithizone nécessaire pour une complexation totale de l'étain organique. Aussi, nous avons observé l'évolution de l'absorbance à ($\lambda = 480$ nm Associée à la couleur vert-jaune) de 10 ml d'une eau polluée à 10 mg/L auxquels nous avons ajouté 1ml de dithizone successivement jusqu' à ce que l'absorbance demeure constante tout en respectant la loi de Beer Lambert ($Abs = \epsilon l C$). Par ailleurs, la réaction de complexation serait considérée comme étant totale si on détecte l'excès de dithizone par l'apparition des deux bandes d'absorption (verte à 476 nm) et t (orange 580 nm) comme le montre le tableau 3.3 .

Tableau 4.3. Evolution de l'absorbance d'un échantillon d'eau synthétique en fonction du volume de dithizone (H₂Dz).

Volume H ₂ Dz \ Abs	1 mL	2 mL	3 mL	4 mL
273 nm	0,561	0,916	1,022	1,103
478 nm (vert-jaune)	0,649	1,055	1,171	1,236
580 nm (jaune- orangé)	masqué	masqué	masqué	0,889

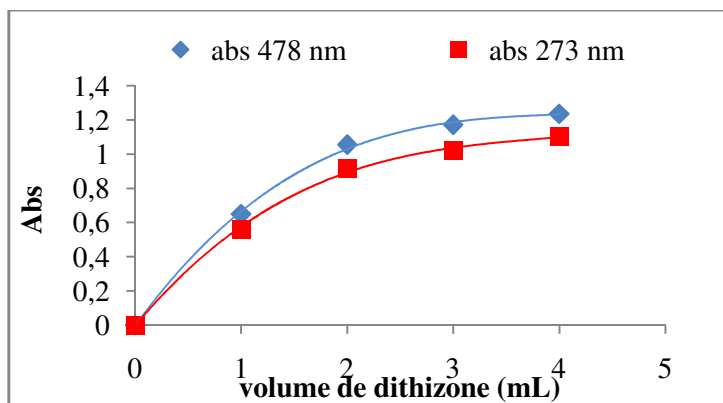


Figure 4.1. Evolution de l'absorbance d'un échantillon d'eau synthétique en fonction du volume de dithizone (H₂Dz).

La représentation graphique de l'absorbance en fonction du volume de dithizone est donnée par la figure 4.1 ou nous remarquons que l'absorbance à 273 et 478 nm commence à se stabiliser à partir de 3 ml. De ce fait, nous avons fixé le volume de dithizone pour la suite de notre travail à 2 ml pour 10 ml d'eau synthétique.

4.3. Caractérisation du charbon actif commercial et la zéolite :

4.3.1. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{PZC}) du charbon actif

La connaissance du pH_{PZC} permet de déterminer le caractère acide ou basique du charbon actif. La figure.4.2 montre l'évolution de la charge de surface en fonction du pH du charbon actif utilisé. Le principe de cette méthode consiste, à la fois, à tracer la courbe Q=f (pH) et à déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où la quantité Q (mg.g⁻¹) est nulle (Q=0).

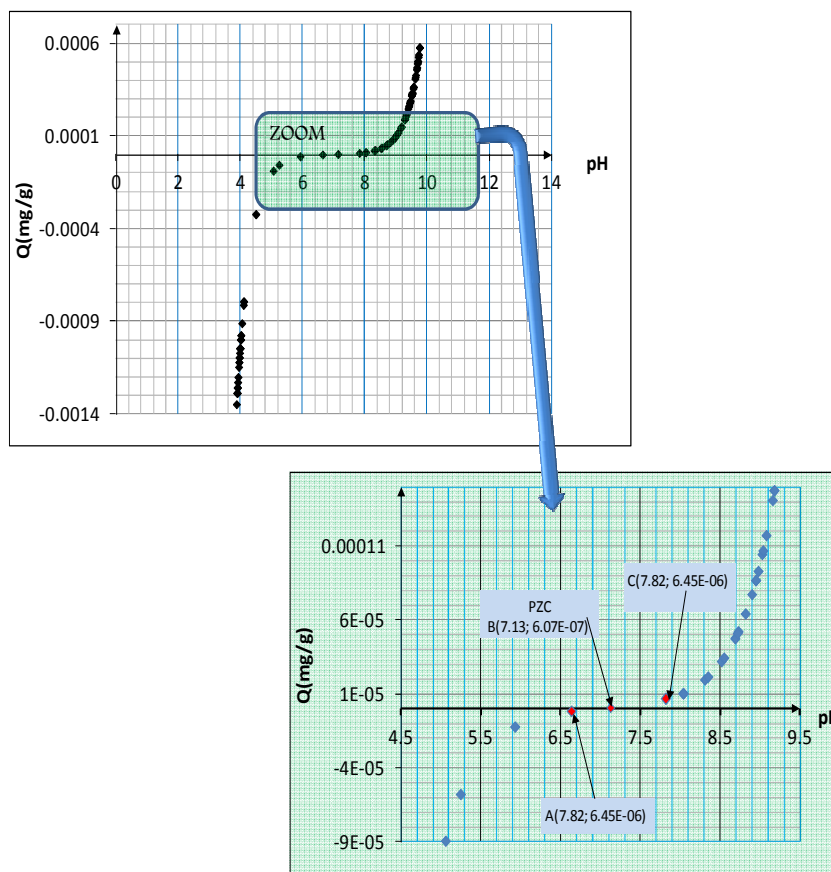


Figure .4.2 point de charge nul (PZC) de charbon actif.

Les valeurs de pH pour ce charbon actif évoluent pour enfin se stabiliser à une valeur fixe dite le point de charge nul. La fine observation de la figure 4.2 dans la zone de pH comprise entre [4,5- 9,5] a permis de repérer le PZC et la désigner par le point B (7,13; $6,07 \cdot 10^{-7}$). La valeur du PZC montre qu'il semble agir comme substance neutre, puisque la limite du pH est de 7,13. Cela signifie que le charbon a un caractère neutre.

4.3.2. Propriétés acido-basiques de surface (pH_{PZC}) de la zéolite

La caractérisation a été faite en adoptant la méthode " titrage de masse" qui est basée sur le point de charge nul se définit comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Cela permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique d'un adsorbant et de connaître, selon le pH de la solution, quelle charge de surface nette va-t-il présenter. Si à la fois le matériau adsorbant et les molécules en solution sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer en partie une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée.

La figure 4.3 montre l'évolution du pH en fonction de la masse cumulée des adsorbants.

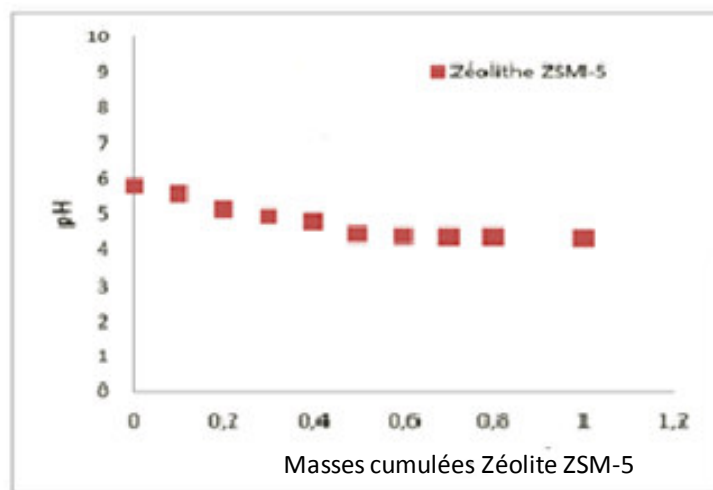


Figure 4.3 : courbe de variation de pH en fonction de la masse cumulée de zéolite [60].

Les valeurs des pH en fonction de la masse cumulée évoluent pour enfin se stabiliser à une valeur fixe 4,32 dite le point de charge nulle [60].

4.3.3. Lavage du charbon actif par l'eau distillée

Le charbon actif a été soumis à plusieurs lavages afin de vérifier un éventuel relargage des ions métalliques. A cet effet, nous avons ajouté à l'eau de lavage une quantité de dithizone qui nous donne une coloration jaune-orange caractéristique d'un ou des complexe(s) $M(HDz)_n$ selon l'équation de la réaction 4.1.

4.4. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'élimination de l'organoétain par adsorption a été effectuée sur l'effluent synthétique pour les trois concentrations SM1 (5 mg/L), SM2 (10 mg/L) et SM3 (15 mg/L) auxquelles on a ajouté de la dithizone. De ce fait, le polluant est éliminé sous forme d'un complexe coloré (jaune –orange) absorbant entre 470 et 620 nm. Son adsorption sur le charbon actif et la zéolite se traduit par la décoloration d'effluent.

L'adsorption du polluant en question a été effectuée en tenant compte de la concentration du polluant, le pH du milieu et la nature de l'adsorbant.

4.4.1. Influence de la concentration du polluant

Les résultats des tests d'adsorption effectués à pH de l'ordre de 6,5 des trois solutions SM1 (5 mg/L), SM2 (10 mg/L) et SM3 (15 mg/L) sur une masse de charbon actif fixée à 8mg sont illustrés par la figure 4.4.

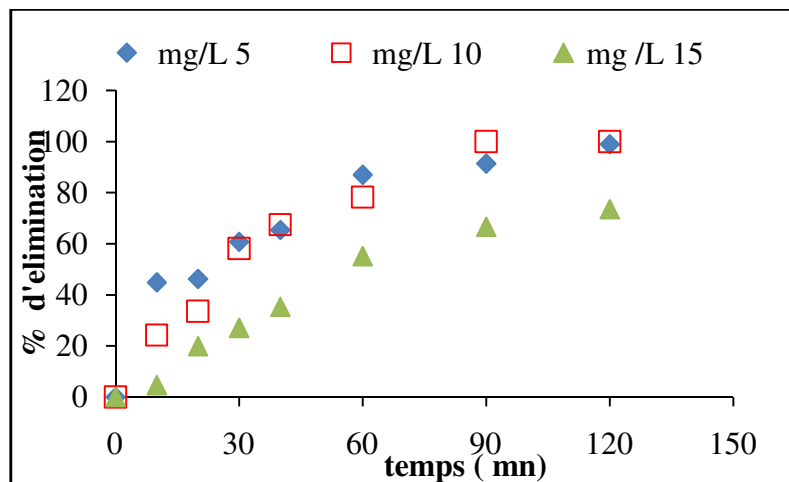


Figure 4.4. Influence de la concentration du polluant sur le % d'élimination du polluant par adsorption sur 8 mg charbon actif.

Une élimination de 91, 38 et 100 % serait observée au bout de 90 minutes pour SM1 (5 mg/L), SM2 (10 mg/L), respectivement. Quant à SM3 (15 mg/L), nous avons éliminé que 66,51 % du complexe organométallique coloré pour la même durée de contact. Ce qui est évident, une faible pollution est vite éliminée.

4.4.2. Influence du pH

Afin d'observer l'effet de l'adsorption de l'organométallique sur le charbon actif nous avons considéré trois pH (4; 6,5 et 8) pour SM1 et SM2. Les % d'élimination ainsi observés sont représentés par la figure 4.5. Les résultats montrent que pour **SM1** l'élimination du polluant serait totale au bout de 120 mn aux deux valeurs de pH (4 et 6,5).

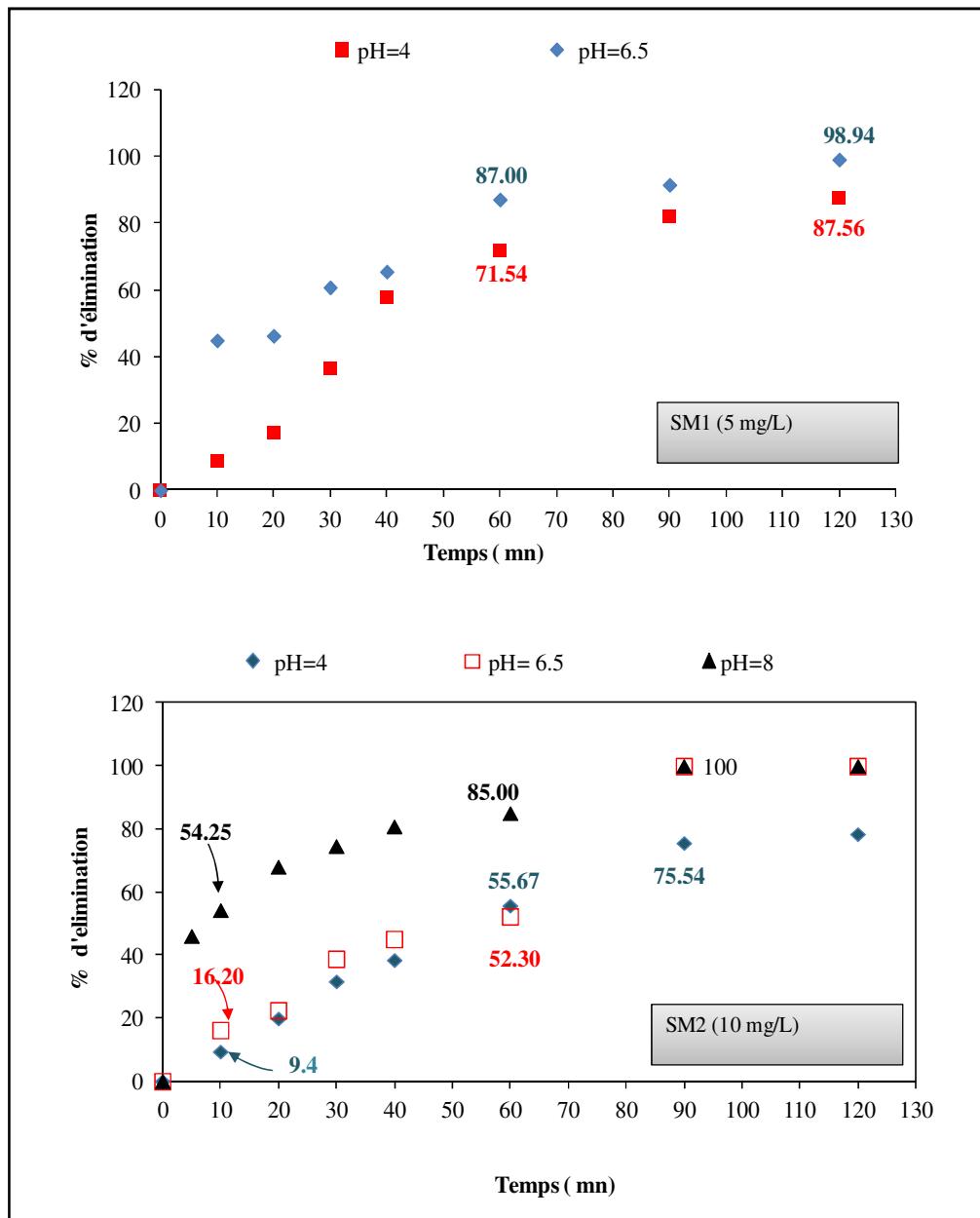


Figure 4.5. Influence du pH sur le % d'élimination par adsorption de l'Irgastab 17 MOK sur 8 mg de charbon actif.

Quant à SM2 (10mg/L), l'adsorption est totale au bout de 90 mn pour l'effluent alcalin (pH=8). Par ailleurs, nous remarquons qu'à ce pH alcalin, l'élimination du polluant est très rapide au début, on a 54,25 % du complexe métallique sont éliminés au bout de 10 mn, ce taux est pratiquement 3 et 6 fois plus important que ceux obtenus à (pH=4) et (pH =6,5). Ce résultat serait attribué à une éventuelle précipitation du métal sous forme d'hydroxyde, ce qui fait diminuer la concentration du polluant dans l'effluent avant le lancement de l'adsorption. Toutefois, le précipité solide n'est observé vu sa faible quantité.

Par voie de conséquence quand le pH augmente, on a tendance à penser qu'il y a une meilleure adsorption, alors qu'en réalité une partie du polluant précipiterait et serait éliminée au cours de la filtration de l'échantillon avant l'analyse afin d'avoir un milieu limpide dépourvue de toute trace de charbon actif.

4.5. Nature de l'adsorbant :

Afin d'observer l'effet de la nature de l'adsorbant sur l'élimination du polluant étudié, nous avons effectué des tests avec la zéolite comme un second adsorbant. Les résultats obtenus vont être comparés à ceux du charbon actif. Pour cela nous avons adopté deux procédés (P1 et P2) dont les détails sont les suivants :

4.5. 1. Procédé P1 :

Des essais d'adsorption de l'effluent synthétique contenant 10 mg/L d'organoétain ont été effectués sur une bille de zéolite par test dont la masse moyenne est de $50 \pm 0,3$ mg à pH (4; 6,5 et 10). Les résultats obtenus sont représentés par la figure 4. 6. Ainsi, nous remarquons que les % d'élimination montrent des fluctuations qui pourraient être associés aux points suivants :

- i. A pH acide (pH = 4) : nous remarquons l'élimination du polluant régresse au bout de 60 minutes, ce qui traduit par une augmentation de l'absorbance des échantillons à 480 nm qui serait attribuée au relargage de l'aluminium de la zéolite favorisé par le pH acide du milieu [61]. La libération de l'aluminium (Al^{n+}) serait plus importante ce qui aurait masqué l'adsorption du polluant en question. Par la suite (à partir de 90mn) nous observons une élimination du polluant qui dépasserait les 50%. Ceci pourrait s'expliquer par la saturation de l'échantillon en métaux en solubles (fin du relargage de Al^{n+}) et une adsorption assez marqué de l'ensemble des métaux sous forme de complexes $Sn(HDz)_4$ et $AL(HDz)_n$.
- ii. pour un pH de l'ordre 6,5 : Nous tenons à signaler l'apparition de grains solides noir qui serait attribué probablement à la formation d'un sel sulfure tel que SnS_2 ou Al_2S ($2Al^{3+}S^{2-}$), AlS ($Al^{2+}S^{2-}$). Toutefois la formation du sel Al_2S_3 (sel blanc $:2Al^{3+}3S^{2-}$) ne serait pas possible puisque le sel est un sel blanc [58].

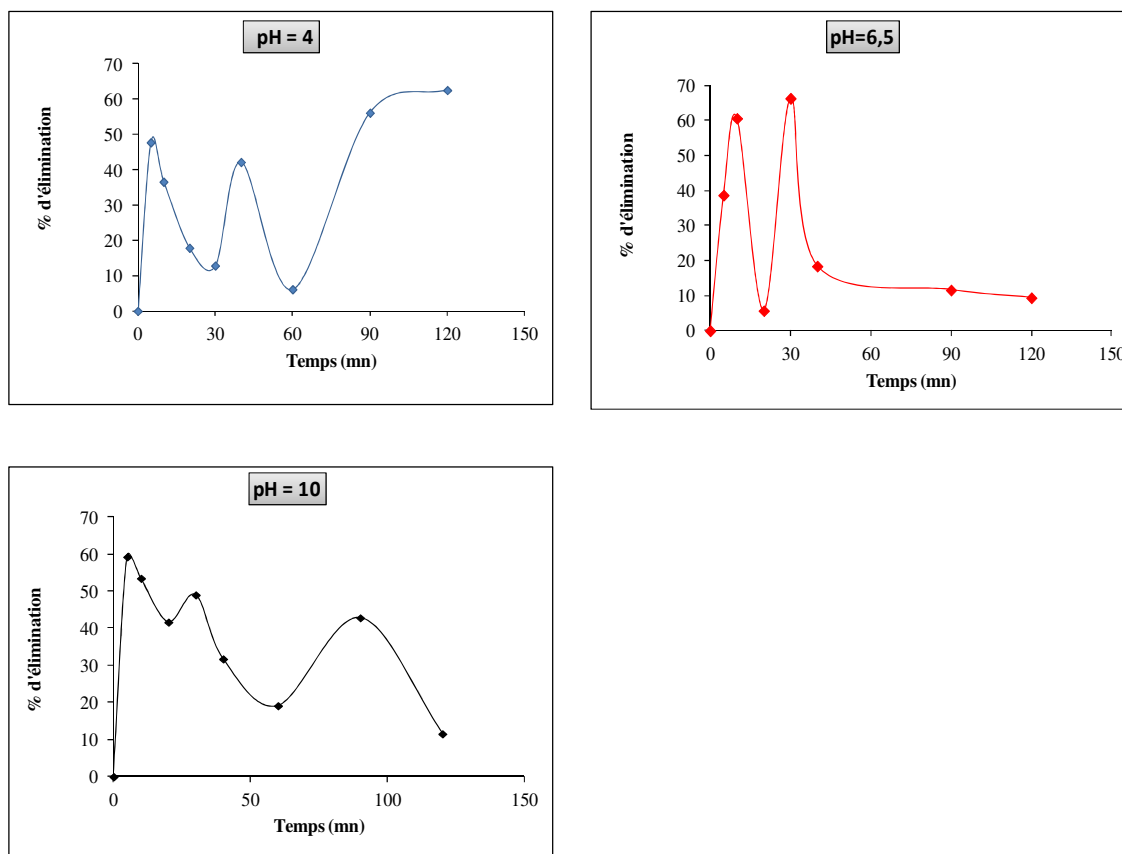


Figure 4.6. Influence du pH sur le rendement de l'adsorption de l'Irgastb 17 MOK sur 50 mg de Zéolite

iii. pour un pH alcalin (pH= 10) : nous observons également une régression des % d'élimination avec des fluctuations. En milieux basiques les métaux en solution peuvent soit précipiter sous forme d'hydroxydes $M(OH)_n$ [exemple : $Al(OH)_3$], soit ils passent en solution sous forme d'ions complexes $[M(OH)_n]^{-y}$ (A titre d'exemple: $Al(OH)_4^-$) et par la suite il réagirait avec la dithizone pour former un nouveau complexe coloré et absorbant 478 nm.

Vue les résultats obtenus avec la zéolite sous forme de billes, nous ne pourrions pas se prononcer sur l'efficacité de la zéolite par rapport au charbon actif. En effet, il y a plusieurs paramètres qui interviennent dans cette étude tels que le comportement:

- du complexant (la dithizone) en fonction du pH : en milieu acide le complexant donne lieu à une solution violette. A pH neutre et basique la solution est jaune –orangée,
- les métaux sont solubles en milieu acide et précipitent en milieu basique,
- la présence des métaux dans la structure de l'adsorbant qui pourrait engendrer des interférences avec l'élément étudié.

- La masse de la zéolite (sous forme de bille) qui est largement supérieure à celle du charbon actif et qui impliquerait une surface de contact plus importante.

4.5. 2. Procédé P2 :

Des essais d'adsorption de l'effluent synthétique pour SM2 contenant 10 mg/L d'organoétain ont été effectués sur 8 mg de zéolite broyée à pH =6,5. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 4.7.

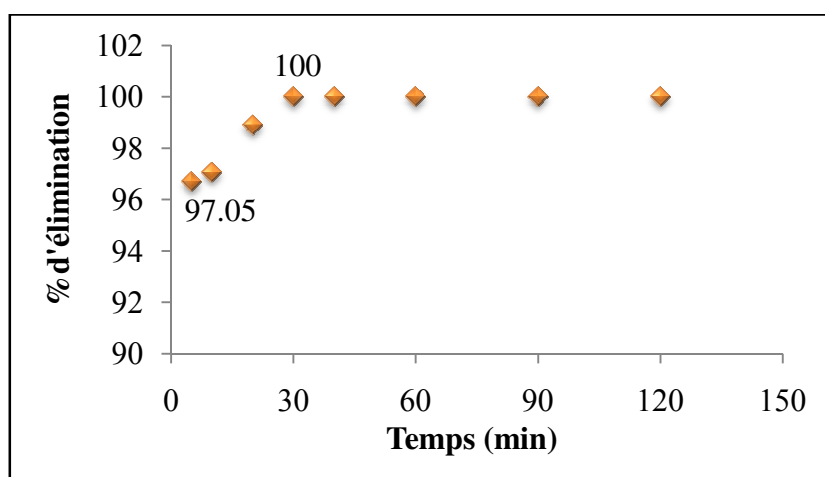


Figure 4.7. % d'élimination de l'Irgastab 17 MOK sur 8 mg de Zéolite broyée à pH = 6,5

Une élimination totale serait observée au bout de 30 minutes pour SM2 (10mg/L). Nous observons également une efficacité de zéolite broyée qui serait associée à une augmentation des sites de surface après broyage par rapport à la zéolite sous forme de billes. Par ailleurs, Avec cette masse de zéolite broyée (8mg), le relargage de l'aluminium serait très faible, ce qui n'aurait pas masqué l'adsorption du complexe coloré (polluant). Toutefois, nous signalons la formation de grains noirs de manière identique au cas précédent (zéolite sous forme de billes)

4.6 Comparaison de l'efficacité zéolithe broyée et du charbon actif sur l'adsorption de l'organométallique

la comparaison des % d'élimination de l'organométallique présent dans la solution polluée SM2 (10mg/l) à pH=6,5 sur les deux adsorbants a montré que la zéolite broyée éliminerait totalement l'organométallique au bout d'un temps trois fois moins court (30mn) que

le charbon actif (90 mn). Ce pendant, cette efficacité serait attribuée beaucoup à une éventuelle précipitation de ou / et des éléments métalliques à ce pH= 6,5 qui fait diminuer leur concentration dans l'effluent synthétique.

Tableau 4.4.comparaison de % d'élimination du complexe métallique par adsorption sur zéolithe broyée et charbon actif

	zéolithe broyée	Charbon actif
Quantité d'adsorbant	8 mg	8 mg
Temps d'équilibre	30 min	90 min
%d'élimination	100	100

Conclusion Générale

Au terme de ce travail dont l'objectif est l'étude de l'adsorption d'un organoétain de la famille des mercaptiques. Ils sont caractérisés par une odeur généralement très forte et désagréable même à très faible concentration. Le polluant en question est commercialisé par CIBA GEIGY (Suisse) sous le nom Irgastab MOK 17. Sa teneur en étain est de 16%.

Sa toxicité est due à la présence des alkylétain (tri ou tétra alkylétain) comme impureté dans l'Irgastab MOK 17. Sa présence dans l'environnement et les eaux est liée à une activité industrielle spécialisée dans la transformation du PVC. Il est utilisé comme stabilisant thermique qui empêche le départ du chlore qui conduit à la dégradation du polymère au cours de la mise du PVC à une température qui dépasserait les 150°C.

Le polluant l'Irgastab MOK 17 n'est pas soluble dans l'eau, cependant mélangé aux alcools il devient soluble dans les effluents aqueux.

Son élimination par une adsorption sur charbon actif et de la zéolite a été étudiée sous l'effet de certains paramètres comme le pH de l'effluent synthétique et la concentration du polluant.

Les tests d'adsorption ont été réalisés sur une durée de deux heures. Pour cela nous avons préparé un effluent synthétique (solution mère : SM) par dissolution de l'Irgastab MOK 17 dans l'éthanol à raison de 0,166 g/ L, puis par dilution à l'eau distillée nous avons obtenu trois solutions à étudier SM1 (5 mg/L), SM2 (10 mg/L) et SM3 (15 mg/L). Pour mettre en évidence l'élimination de l'organoétain, nous avons procédé à une complexation de l'organoétain par la dithizone qui forme un produit dont la couleur dépend du pH du milieu. Aussi, l'adsorption se traduirait par la décoloration des solutions SM1 (5 mg/L), SM2 (10 mg/L) et SM3 (15 mg/L). La quantité non éliminé du complexe coloré est estimé par une mesure de l'absorbance entre 400 et 800 nm pour l'ensemble des échantillons prélevés dont le premier prélèvement a été effectué après un temps de contact de 5minutes. Les autres ont eu lieu tout les 10 minutes.

Les résultats obtenus nous ont permis de noter les points suivants:

✚ Avec 8mg de charbon actif

- A pH de l'ordre de 6,5 durant 90 minutes le charbon actif élimine totalement l'organométallique formé dans SM1 (5mg/L) et SM2 (10mg/L). Or SM3 (15 mg/L), nous n'avons éliminé que 66,51 %.
- Pour des pH de 4; 6,5 et 8 l'adsorption pour **SM1** serait de 87,56 % et totale au bout de 120 mn aux deux valeurs de pH 4 et 6,5, respectivement.
- Pour SM2 , nous remarquons qu'à pH alcalin, l'élimination du polluant est très rapide au début. On a 54,25 % du complexe métallique sont éliminés au bout de 10 minutes. La totalité disparaît au bout de 90 minutes. Ce résultat serait attribué à une éventuelle précipitation du métal sous forme d'hydroxyde, qui aurait diminué la concentration du polluant dans SM2 avant le test.

✚ Avec 50 mg de zéolite sous forme de billes / SM2

- pour les quatre valeurs de pH acide (4; 6,5 et 10) l'élimination du polluant est aléatoire. Nous tenons à signaler qu'il y a eu la formation de particules solides à pH 6,5 traduisant une éventuelle précipitation d'un métal sous forme d'hydroxyde.

✚ Avec 8mg de zéolite sous forme broyé / SM2

- on a eu une meilleure adsorption qui croît avec la durée de contact. L'élimination totale serait observée au bout de 30 minutes.

Références bibliographiques :

- [1]. E.BERTRAND, D. GIRARD, A. SAVY,-atelier santé Environnement- «Approche d'évaluation de toxicité des organoétains en mélange», Ingénieurs du génie sanitaire, Ecole Nationale de la Santé publique ,Rennes (2005).
- [2] Directive 1999/51/CE de la Commission, du 26 mai 1999, portant cinquième adaptation au progrès technique de l'annexe I de la directive 76/769/CEE, Journal officiel N° L 142 du 05/06/1999 p.22–25
- [3]. DU JIANHUA, «Environmental remediation techniques of tributyltin contamination in soil and water ».Chemical Engineering Journal 235 (2014) 141–150
- [4]. Encyclop. univ.t. 61970, p. 581
- [5]. Thomas J. Karol « Tin stabilizers for aviation lubricants», Numéro de publication US5776869 A, date de publication 7juil.1998.
- [6]. Gilles Merienne, « Liquid precursor for chemical vapor deposition »,publication nombre WO2000003063 A1,Publication date Jan 20,2000.
- [7]. Conseil canadien des ministres de l'environnement. 1999. Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection des utilisations de l'eau à des fins agricoles : organo-étains — tributylétain, triphénylétain et tricyclohexylétain, dans Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement, 1999, Winnipeg, le Conseil.
- [8]. K. BECKER VAN SLOOTEN, (1994). Origine, contamination et comportement des organoétains dans les écosystèmes lacustres. Lausanne
- [9]. AQUAREF, 24 mars 2011, Journée technique Analyse des Organoétains.
- [10]. R. B. LAUGHLIN, JR., R. B. JOHANNESSEN, W. FRENCH, H. GUARD, ET F. E. BRINCKMAN (1985a). Structure-activity relationships for organotin compounds. Environ. Toxicol. Chem. 4:343-351.
- [11]. I. WATANABE, (1980). Organotins (triethyltin). Pages 545-557 in P. S. Spencer and H. C.Schaumburg (eds.). Experimental and clinical neurotoxicology. Williams and Wilkins,Baltimore, Maryland.
- [12]. Malika LACHAMBRE & Cédric FISSON, Avril 2007, la contamination chimique : quel risque en estuaire de seine ? – Fiche substance : Organoétains –TBT, DBT, MBT, Préfecture de Région Haute-Normandie Pôle Environnement et Développement Durable

- [13]. M. CHRISTOPHE, (2005) . « Evaluation du transfert des polluants organostanniques dans le système sol – plante à partir de l'épandage de boue de station d'épuration » thèse de doctorat, université de Pau et des pays de l'Adour.
- [14]. A.WEIDENHAUPT, C.ARNOLD, S.R.MÜLLER, S.B. HADERLEIN, , R.P. SCHWARZENBACH,(1997). Sorption of organotin biocides to mineral surfaces. *Environmental and Science Technology* 31, 2603-2609.
- [15]. H. RÜDEL, 2003. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56, (1), 180-189.
- [16]. M. HOCH, 2001. Organotin compounds in the environment -- an overview. *Applied Geochemistry* 16, (7-8), 719-743.
- [17]. S. J.BLUNDEN, CHAPMAN, A. 1986. Organotin compounds in the environment. Chapitre de l'ouvrage *Organometallic compounds in the environment - principles and reactions*. P. J.Craig, Longman, Leicester. 111-159.
- [18]. L.VIGLINO, (2005) Comportement des organoétains dans les écosystèmes côtiers des hautes latitudes élaboration d'un modèle quantitatif appliqué au Fjord du Saguenay, thèse. Rimouski, Québec, Université du Québec à Rimouski, Institut des sciences de la mer de Rimouski, 269 p.
- [19]. C. ALZIEU, (1989). L'étain et les organoétains en milieu marin. *Biogéochimie et écotoxicologie. Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER n°17*. 93p.
- [20]. A.GENNARI, , B.VIVIANI, C.L.GALLI, M. NOVICH, R. PIETERS, and E. Corsini, (2000). Organotins induce apoptosis by disturbance of $[Ca^{2+}]$ and mitochondrial activity, causing oxidative stress and activation of caspases in rat thymocytes. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 169:185 - 190.
- [21]. A.Gennari, M.Bol, W. Seinen, A. Penninks, R. Pieters, (2002) Organotin - induced apoptosis occurs in small CD4(+)CD8(+) thymocytes and is accompanied by an increase in RNA synthesis. *Toxicology* 175:191 - 200.
- [22]. J. RODIER, (1996), *L'analyse de l'eau – eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 8 ème édition, Paris, Dunod, 1394p.
- [23]. I. WATANABE, (1980), Organotins (triethyltin). Pages 545-557 in P. S. Spencer and H. C. Schaumburg (eds.). *Experimental and clinical neurotoxicology*. Williams and Wilkins, Baltimore, Maryland.
- [24]. R. EISLER, (1989) Tin hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review. *US Fish and Wildlife Service Biological Report* 85(1.15), p. 83.W

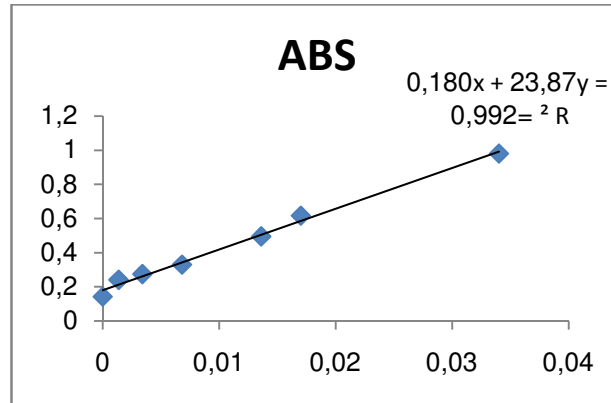
- [25].JO L 262 du 27.9.1976, p. 201. Directive modifiée en dernier lieu par la directive 2003/3/CE de la Commission (JO L 4 du 9.1.2003, p. 12)
- [26]. Directive 2006/122/CE du 12 décembre 2006
- [27]. N. BARKA. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [28]. M.Y. TENG., S.H. LIN, Removal of methyl orange dye from water onto raw and acidactivated montmorillonite in fixed beds. Desalination, 2006, 201, 71–81.
- [29]. Crini G., Badot P.M., 2010. Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters. In: Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 493 p.
- [30]. F. EDELINE, "L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux" Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.
- [31].N. NAIB, "Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience", Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.
- [32].S. HEMSAS, « contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique » mémoire de magister, Université M'hamed bougara boumerdes, 2008.
- [33].W. J. MASSCHELEIN, "processus unitaires du traitement de l'eau potable " Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996.
- [34].F . SELMANI, « Etude de l'adsorption en mélanges binaire des colorants cationiques sur une argile organophile pontée au titane », mémoire de magister, Université de Blida, 2011.
- [35]. S. MARSTEAU, « Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles 1^{er} édition (2005), ADSORPTION ED 4263.
- [36] .C.H. GILES, D. SMITH, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.
- [37]. W.J.MASSCHELEIN, « processus unitaires du traitement de l'eau potable » Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996.
- [38].R.UBAGO-PEREZ, F. CARRASCO-MARIN, D. FAIREN-JIMENEZ, C.MORENO-CASTILLA, « Granular and monolithic activated carbons form KOH-activation of olive stones » Microporous and Mesoporous Materials, Vol.92, PP. 64-70, 2006.

- [39]. M. LAABD, A. EL JAOUHARI, H. CHAFAI, N. AARAB, M. BAZZAOUIA, A.ALBOURINE, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline (Title) », Equipe de Chimie de Coordination, Laboratoire Matériaux et Environnement, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc 2015.
- [40]. N.YEDDOU MEZENNER, Z.BENSAADI, H. LAGHA, A.BENSMAILI, « Etude de l'adsorption d'une mixture de composés biorecalcitrants en milieu aqueux », Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°11, Novembre 2012, pp. 7-16
- [41].Y. MIYAH*, M. IDRISSE, F. ZERROUQ, « Etude et Modélisation de la Cinétique d'Adsorption du Bleu de Méthylène sur les Adsorbants Argileux (Pyrophyllite, Calcite) [Study and Modeling of the Kinetics Methylene blue Adsorption on the Clay Adsorbents (Pyrophyllite, Calcite)] », J. Mater. Environ. Sci. 6 (3) (2015) 699-712
- [42]. C. DJELLOUL, « Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles », thèse de doctorat, Biskra I 2014.
- [43]. HO, Y.S., G, MCKAY, « The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat », Can. J. Chem. Eng., 76(1998); 822-826.
- [44]. F. RODRIGUEZ-REINOSO, M. MOLINA-SABIO, « Textural and chemical characterization of microporous carbons ». Advances in Colloid and Interface Science, 76-77 (1998), 271-294.
- [45]. C. AYRAL, « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [46]. S. MOUMENINE, « Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant », Mémoire d'ingénieur, Tlemcen 2011.
- [47]. F. AL MARDINI, « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles », Thèse de doctorat, université de Poitiers, 2008.
- [48]. J. OMLIN, L.CHESAUX, Mai 2010, Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique, mémoire d'ingénieur.
- [49]. N.ZALFA, « Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des Matériaux Nanoporeux en couplant des approches quantiques et classiques », thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2011.

- [50]. R.KRISHNA, T.J.H.VLUGT, B.SMIT, «Influence of isotherm inflection on diffusion insilicalite», Chemical Engineering Science, 54(12) (1999) 1751-1757.
- [51]. B.MILLOT, A.METHIVIER, H.JOBIC, H.MOUEDDEB, J.A.DALMON, «Permeation of linear and branched alkanes in ZSM-5 supported membranes », Microporous and Mesoporous Materials, 38(1) (2000) 85-95.
- [52]. LI J., QIU J., SUN Y., LONG Y., « Studies on natural STI zeolite: modification, structure,adsorption and catalysis », Microp. Mesop. Materials, 37(3) (2000) 365-378.
- [53]. José Gregorio Biomorgi Muzattiz , « Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés »,these de doctorat, université de Toulouse, 2010.
- [54] .N. YAHIAOUI, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif ACT», Mémoire de magister, TIZI OUZOU, 2012.
- [55]. J. REUNGOAT, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels », thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2007.
- [56].O. BOURAS, 2003, « propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles :synthèse et caracterisation » , these de doctorat , l'universite de limoges.
- [57].Jean Toullec, Monique Mottet, Analyse chimique quantitative de Vogel, edition de boeck , 2006].
- [58]. Aleksiv, analyse qualitative, edition MIR 1980).
- [59]. jean louis burgot, Chimie analytique et équilibres ioniques, edi TEC& doc lavoisier 2011
- [60]. S. Cherfouf , « assorption des colorants textiles sur charbon actif et zéolite ZSM-5 : cas du bleu cibacette, du Brun solophenyle et du Rouge citylon »,mémoire de master ,Blida 2012.
- [61].Elisabeth, Bardez, Chimie Générale, paris, 2009.

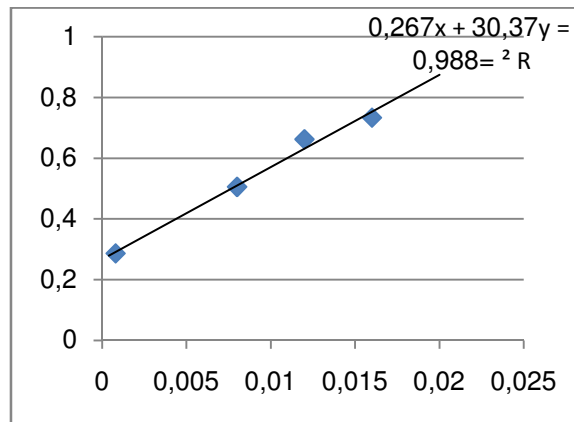
Annexe

a) Courbe d'étalonnage avec l'éthanol :



Annexe A1 : Courbe d'étalonnage d'organoétain –éthanol- H₂Dz

b) Courbe d'étalonnage avec l'eau distillé :



Annexe A2: courbe d'étalonnage d'organoétain avec l'eau distillé