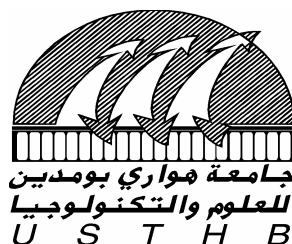


N° D'ORDRE: 05/2010-D/C.I

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENNE
FACULTÉ de GÉNIE MÉCANIQUE et de GÉNIE des PROCÉDÉS



THÈSE

PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTORAT

EN CHIMIE INDUSTRIELLE

Spécialité : GENIE CHIMIQUE

Par : LAOUFI Nadia Aïcha

**ÉTUDE DE LA PHOTODÉGRADATION DE POLLUANTS
ORGANIQUES DANS UN RÉACTEUR HÉLICOÏDAL**

Soutenu publiquement, le 08/07/2010, devant le jury composé de :

Melle A. BENSMAÏLI	Professeur à L'U.S.T.H.B	Présidente
Mme F. BENTAHAR	Professeur à L'U.S.T.H.B	Directeur de Thèse
Mr S. HANINI	Professeur à L'Université de Médéa	Examineur
Mme N. YEDDOU	Maître de conférence A à L'U.S.T.H.B	Examinatrice
Mr W. NACEUR	Professeur à L'Université de Blida	Examineur

DÉDICACES

A ma mère

A celui qui ne pourra jamais lire ces lignes, mon défunt père

A mes frères et sœurs

A mes nièces et neveux

A Tahar Djellabi

A tous (tes) mes amis (es), et

A tous ceux qui me sont chers

En témoignage de ma profonde affection

Je dédie cet ouvrage

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué à la faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés, au Laboratoire des Phénomènes de Transfert sous la direction de Madame le Professeur F. Bentahar.

Je tiens à remercier Madame le Professeur F. Bentahar pour m'avoir proposé ce sujet de recherche et pour la confiance qu'elle m'a toujours témoignée.

J'exprime mes remerciements les plus respectueux et ma reconnaissance, pour avoir accepté de juger ce travail à :

Madame A. Bensmaïli, professeur à l'USTHB, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury ;

Madame N. Yeddou, maître de conférence à l'USTHB, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail ;

Monsieur S. Hanini, professeur à l'université de Médéa d'avoir accepté notre invitation à participer à ce jury ;

Monsieur W. Naceur, professeur à l'université de Blida, d'avoir accepté de juger ce travail.

Que soient particulièrement remerciés :

Mes collègues de la faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés ainsi que mes amis (es) pour m'avoir fait l'honneur d'assister à cette soutenance ;

Tous mes étudiants de projets de fin d'études, avec qui, j'ai eu un très grand plaisir de travailler.

Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance aux personnes dont l'aide scientifique et matérielle m'ont permis de mener à bien ce travail.

Résumé

Les pesticides, ou produits phytosanitaires, regroupent toutes les substances visant à prévenir, contrôler ou éliminer des organismes (végétaux, animaux, champignons ou bactéries) pouvant faire concurrence à la plante ou nuire à son développement. Les populations soumises à une exposition indirecte aux pesticides (présence de quantités résiduelles de pesticides dans les produits agricoles ou l'eau) peuvent présenter des symptômes particulièrement sensibles aux «effets cocktail» présumés des pesticides. Bien que la question des risques pour l'homme soit encore débattue, elle est inscrite comme priorité dans tous les plans Santé et Environnement.

Ces produits phytosanitaires étant des polluants organiques persistants et non biodégradables, provoquent la contamination des eaux de surface et constituent un problème environnemental majeur d'où l'importance de recourir à un procédé de traitement permettant leur destruction.

Le procédé photochimique d'oxydation avancée, en présence du dioxyde de titane utilisé comme catalyseur (photocatalyse), a été développé en vue de détruire photochimiquement des produits pharmaceutiques (acide salicylique) et pesticides en milieu aqueux et de les minéraliser à l'état de CO_2 et de H_2O . Parmi les pesticides étudiés nous citons le phénol, l'isoproturon, le méthomyl et le chlorotoluron. L'étude de photodégradation a été réalisée en suspension et dans ce cas le catalyseur est rajouté dans la solution sous forme de suspension.

L'objectif de ce travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution d'eaux usées, et, plus particulièrement d'eaux chargées en pesticides ou en principes actifs pharmaceutiques.

La première partie de notre étude présente la conception, réalisation et l'optimisation d'un réacteur pilote de type hélicoïdal accompagnée d'une étude hydrodynamique. L'emploi de ce réacteur a permis la dégradation complète de polluants non biodégradables présents à différentes concentrations dans une eau synthétique.

La deuxième partie portant sur l'évaluation des différents paramètres physiques a permis de mettre en évidence l'efficacité de ce procédé. Ainsi, il a été démontré que chaque paramètre étudié, à savoir: le débit de recirculation, les concentrations initiales en polluant et en catalyseur, l'intensité des radiations lumineuses ainsi que le pH joue un rôle très important dans le processus de photodégradation, il est donc impératif d'optimiser chacun d'entre eux avant de procéder à des expériences à l'échelle industrielle. Les performances de ce procédé ont été comparées avec d'autres procédés (POAs) faisant intervenir les rayonnements UV (photolyse) ou le peroxyde d'hydrogène $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. L'étude de l'ajout de différents oxydants tels que KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et KClO_4 a montré qu'il existe une catégorie d'oxydants qui accélère le processus de dégradation et une autre qui l'inhibe. L'étude cinétique a montré que tous les polluants obéissent au modèle de Langmuir-Hinshelwood.

La troisième partie portant sur la codégradation de plusieurs polluants a montré l'existence d'interactions entre eux, sachant que les eaux résiduaires contiennent différents polluants, il est indispensable de tenir compte des effets de synergie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I	
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
I.1. Généralités sur les pesticides.....	3
I.2. Historique.....	3
I.3. Définition.....	4
I.4. Composition d'un pesticide.....	5
I.5. Formulations des pesticides.....	5
I.6. Fonction des pesticides.....	6
I.7. Classification des pesticides.....	6
I.7.1. Classement par cible.....	7
I.7.2. Classement par groupes chimiques.....	8
I.8. Risques liés à la préparation des pesticides.....	10
I.9. Stockage des pesticides.....	10
I.10. Facteur influençant la dispersion des pesticides.....	11
I.11. Mécanisme de transfert des pesticides.....	12
a) Ruissellement.....	12
b) Infiltration et transfert vers les eaux souterraines.....	13
c) Dérive aérienne et volatilité.....	13
d) Volatilisation.....	13
I.12. Pesticides et environnement.....	14
I.13. Toxicité des pesticides.....	15
I.13. 1. Facteurs influents sur la toxicité des pesticides vis à vis de l'homme.....	16
I.13. 2. Impact des pesticides sur l'homme : toxicité.....	16
I.14. Pollution des eaux.....	16
I.15. Réglementation ou normes sur les pesticides.....	17
CHAPITRE II	
PROCEDES D'ELIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES.....	20
II.1. Méthodes d'épuration de l'eau.....	20
II.1.1. Historique du traitement de l'eau.....	20
II.1.2. Dégradation des pesticides.....	21
II.1.3. Les procédés d'élimination des pesticides.....	21
II.1.3. 1. Traitements physiques.....	22
a. Adsorption/immobilisation.....	22
b. Extraction par solvant.....	22
II.1.3.2. Traitements abiotiques ou chimiques.....	22
a. Oxydation par l'oxygène de l'air.....	23
b. Oxydation par l'ozone.....	23
c. Hydrolyse.....	23
II.1.3.3. Traitements biotiques.....	24

II.1.3.4. Procédés d'oxydation avancés (POAs).....	24
a. Photolyse.....	25
b. Procédé H ₂ O ₂ /UV.....	26
c. Procédé O ₃ /UV.....	26
d. Procédé O ₃ / H ₂ O ₂ /UV.....	27
e. Procédé Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂).....	27
f. Photocatalyse hétérogène.....	28
II.1.3.5. Sonolyse.....	28
II.2. Photocatalyse hétérogène.....	28
II.2.1. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles.....	29
II.2.2. Catalyse hétérogène.....	30
II.2.3. Principe de la photocatalyse.....	33
II.2.4. Semi-conducteurs.....	34
a. Ensemble des photocatalyseurs et choix du dioxyde de titane.....	34
b. Supports catalytiques.....	35
II.2.5. Mécanisme de dégradation photocatalytique.....	36
II.3. Réacteurs photochimiques.....	38
II.3.1. Les différents réacteurs photochimiques.....	38
II.3.2. Sources lumineuses.....	43
II.3.2.1. Irradiation solaire.....	43
II.3.2.2. Irradiation artificielle.....	44
II.4. Etude cinétique de la photocatalyse. Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H).....	45
II.4.1. Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood.....	47
II.4.2. Détermination du temps de demi-réaction.....	47
CHAPITRE III	
INSTRUMENTATION ET METHODOLOGIE.....	50
III.1. Dispositif expérimental.....	50
III.1.1. Photoréacteur.....	50
III.1.2. Photocatalyseur.....	50
III.1.3. Réactifs et produits utilisés.....	52
III.1.4. Méthodes de mesures et d'analyse.....	52
a) Concentration des polluants.....	52
b) Mesure du Débit et du pH.....	53
c) Structure du dioxyde de titane. Analyse par diffraction des RX et par infrarouge.....	53
III.2. Protocole expérimental.....	53
III.3. Choix des pesticides étudiés.....	54
CHAPITRE IV	
ETUDE HYDRODYNAMIQUE DU RÉACTEUR PHOTOCATALYTIQUE.....	56
IV.1. Introduction.....	56
IV.2. Théorie de la distribution des temps de séjours.....	57
IV.3. Mesure de la distribution des temps de séjours (DTS) par conductimétrie.....	58
IV.4. Principe.....	59
IV.5. Protocole expérimental de la détermination des temps de séjour.....	59
IV.6. Fonctions de distribution des temps de séjour- Modélisation des écoulements.....	
non idéaux.....	61
IV.7. Conclusion.....	62

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.....	63
V.1. Influence de la source de prélèvement des polluants: cas du phénol.....	63
V.2. Mise en évidence du processus photocatalytique.....	64
a. Influence des différents procédés sur l'élimination Chlorotoluron.....	64
b. Influence des différents procédés sur l'élimination diazinon.....	65
V.3. Effet de la durée d'adsorption du polluant sur le dioxyde de titane. Cas du chlorotoluron.....	66
V.4. Influence de l'étape d'adsorption sur la dégradation des polluants. Cas du diazinon.....	67
V.5. Etude paramétrique.....	68
V.5.1. Influence du débit de recirculation de la solution sur la photodégradation du polluant organique.....	68
V.5.1.1. Cas du phénol.....	68
V.5.1.2. Cas de l'acide salicylique.....	70
V.5.1.3. Cas du méthomyl.....	71
V.5.1.4. Cas du chlorotoluron.....	73
V.5.1.5. Cas du diazinon.....	74
V.5.2. Influence de la puissance lumineuse sur la photodégradation de quelques polluants..	75
V.5.2.1. Cas du phénol.....	75
V.5.2.2. Cas de l'acide salicylique.....	76
V.5.3. Influence de la concentration initiale en polluant sur la photodégradation.....	77
V.5.3.1. Cas du phénol.....	78
V.5.3.2. Cas de l'acide salicylique.....	80
V.5.3.3. Cas de l'isoproturon.....	82
V.5.3.4. Cas du méthomyl.....	83
V.5.3.5. Cas du chlorotoluron.....	84
V.5.3.6. Cas du diazinon.....	86
V.5.4. Influence de la concentration en TiO ₂ sur la photodégradation des différents Polluants.....	88
V.5.4.1. Cas du phénol.....	88
V.5.4.2. Cas de l'acide salicylique.....	90
V.5.4.3. Cas de l'isoproturon.....	91
V.5.4.4. Cas du méthomyl.....	93
V.5.4.5. Cas du chlorotoluron.....	94
V.5.4.6. Cas du diazinon.....	96
V.6. Stabilité du dioxyde de titane durant la photocatalyse.....	98
V.6.1. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	98
V.6.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	99
V.6.3. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage.....	101
V.7. Mesure de la conductivité.....	102
V.8. Influence du pH sur la photodégradation des différents polluants.....	103
V.8.1. Cas du phénol.....	103
V.8.2. Cas de l'acide salicylique.....	106
V.8.3. Cas de l'isoproturon.....	107
V.8.4. Cas du chlorotoluron.....	109
V.8.5. Cas du diazinon.....	111
V.9. Effet de la température sur la photodégradation des composés organiques.....	116

V.10. Effet de la concentration des ions Ca^{2+} sur la photodégradation du polluant.....	116
V.10.1. Effet de la dureté de l’e concentration des ions Ca^{2+} au sur la photodégradation du chlorotoluron.....	117
V.10.2. Effet concentration des ions Ca^{2+} sur la photodégradation du diazinon.....	119
V.11. Effet des oxydants sur la photodégradation des polluants organiques.....	121
V.11.1. Effet des oxydants sur la photocatalyse du phénol.....	122
a. Effet du peroxyde d’hydrogène sur la photodégradation du phénol.....	122
b. Effet du persulfate de potassium sur la dégradation du phénol.....	125
c. Effet du perchlorate de potassium sur la photodégradation du phénol.....	127
d. Effet du permanganate de potassium sur la photodégradation du phénol.....	128
V.11.2. Effet des oxydants sur la photocatalyse de l’acide salicylique.....	129
a. Effet du peroxyde d’hydrogène sur la photodégradation de l’acide salicylique.....	130
b. Effet du persulfate de potassium sur la dégradation de l’acide salicylique.....	131
c. Effet du perchlorate de potassium sur la photodégradation de l’acide salicylique....	133
d. Effet du permanganate de potassium sur la photodégradation de l’acide salicylique.	134
V.11.3. Effet du peroxyde d’hydrogène sur la photocatalyse de l’isoproturon.....	136
V.12.1. Étude cinétique. Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) sur la photodégradation des différents polluants.....	139
V.12.2. Détermination des temps de demi-réaction pour les différents polluants.....	143
V.13. Comparaison de l’efficacité des différents échantillons de TiO_2	145
V.13.1. Influence des caractéristiques physiques du catalyseur.....	145
V.13.1.a. Adsorption du diazinon par différents types de catalyseurs.....	146
V.13.1.b. Photocatalyse.....	147
V.14. Étude de la codégradation de mélange de polluants.....	150
V.14.1. Étude de la codégradation du mélange phénol-méthomyl.....	150
V.14.1.1. Effet de la présence du méthomyl sur la photodégradation du phénol.....	152
a) Concentration fixée en méthomyl (2,5 mg/L).....	152
b) Concentration fixée en phénol (10 mg/L).....	153
V.14.2. Étude de la codégradation d’un mélange chlorotoluron-phénol.....	155
V.14.2.1. Étude de la codégradation d’une solution équimolaire.....	156
V.14.2.2. Influence de la concentration en phénol sur la codégradation du chlorotoluron...	157
a) Photodégradation du phénol dans le cas où ce dernier est en excès.....	157
b) Photodégradation du phénol dans le cas où le chlorotoluron est en excès.....	159
CONCLUSION GENERALE.....	162
BIBLIOGRAPHIE.....	164

Nomenclature

Lettres latines

A	Facteur préexponentiel	---
Abs	Absorbance	---
BC	Bande de conduction	---
BV	Bande de valence	---
C	Concentration du polluant au court du temps	mg/L, mol/L
C_i	Concentration du constituant i	mg/L, mol/L
C_0	Concentration initiale en polluant	mg/L
Ch	Chlorotoluron	---
C/C_0	Concentration réduite	---
DTS	Distribution des temps de séjours	
E_a	Énergie d'activation	J/mol
e^-	Electron	---
h^+	Trou positif	---
J	Densité de flux de transfert de matière	mol./m ² s
k_r	Constante réelle de photodégradation	mMmin ⁻¹
k_{app}	Constante de vitesse apparente de dégradation	min ⁻¹
K	Constante d'équilibre d'adsorption	L/mmol
K_i	Constante d'équilibre d'adsorption du constituant i	L/mmol
M	Masse molaire	g/mol
POA	Procédés d'oxydation avancée	---
Ph	Phénol	---
pzc	Point de charge zéro	---
Q	Débit volumique de recirculation de la solution réactionnelle	L/min
R	constante des gaz parfaits	L.atm./mol.K
r_{ads}	Vitesse d'adsorption	mol./s.m ²
r_0	Vitesse initiale de réaction	Mol./Lmin
r	Vitesse de réaction	mol/Lmin
R	Coefficient de régression linéaire	---
T	Température	°C, K
t	Temps	Heure, minutes
\bar{t}_s	temps de séjour moyen	s

τ	Temps de passage	s
UV	Ultraviolet	---
V	Volume	L
X	Taux de dégradation	%

Lettres grecques

λ	Longueur d'onde de la radiation	nm
θ	Taux de recouvrement	---

INTRODUCTION GENERALE

Les progrès de la science permettant de manipuler la matière, qu'elle soit minérale, organique ou vivante, font que l'homme est confronté à des situations qu'il n'avait jamais éprouvées auparavant. Les rejets industriels et domestiques présentent des propriétés physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables causant ainsi de sérieux problèmes environnementaux, tels que la dégradation de la qualité des eaux de rivières, des nappes phréatiques et de l'air, la pollution des eaux ainsi que l'empoisonnement de la faune et de la flore, le réchauffement de la planète, les changements climatiques ainsi que la diminution de l'ozone dans la stratosphère.

La demande actuelle en eau oblige l'homme à implanter des programmes et à adapter des techniques plus efficaces contre la pollution des eaux contaminées par la présence d'un nombre croissant de micropolluants organiques d'origine agricole (pesticides) ou industrielle (composés organohalogénés aliphatiques, composés aromatiques....) à des concentrations de plus en plus élevées.

La plupart des traitements conventionnels, comme l'absorption, l'adsorption sur charbon actif, les traitements biologiques (dont le principe de fonctionnement est la digestion des composées organiques avec pour conséquence la production de CO₂ et CH₄), la décantation, la désinfection au chlore, la filtration et l'osmose inverse, comptent parmi les plus anciennes méthodes dans l'élimination des polluants organiques non biodégradables, provenant aussi bien du secteur industriel que domestique.

Devant l'échec des méthodes traditionnelles de traitement des eaux dans l'élimination des contaminants organiques, des techniques nouvelles sont élaborées, ce sont les procédés d'oxydation avancés tels que H₂O₂/UV, O₃/UV, TiO₂/UV et la catalyse photoassistée. Ces POAs paraissent être une extension logique de ce domaine en pleine expansion dans l'épuration de l'eau.

Le traitement photocatalytique s'inscrit comme la plus récente des méthodes de dépollution, c'est un processus hétérogène qui emploie des semi-conducteurs tel que le dioxyde de titane.

Le procédé de photocatalyse hétérogène (type TiO₂/UV) est basé sur une technologie relativement simple, qui consiste à activer des catalyseurs photosensibles (semi-conducteurs) qui absorbent à une longueur d'onde inférieure à 385 nm à l'aide de rayonnements ultraviolets émettant à une longueur d'onde inférieure à 400 nm. Les rayons UV réagissent avec le photocatalyseur afin de former des radicaux hydroxyles, oxydants très réactifs et non sélectifs, qui détruisent rapidement les liaisons chimiques des contaminants, la cinétique de cette réaction se produisant à la surface du catalyseur est beaucoup plus rapide que la cinétique d'une réaction d'oxydation traditionnelle utilisant des oxydants tels que l'oxygène ou l'ozone.

Afin de procéder à la dépollution des eaux contaminées par les micropolluants organiques récalcitrants à tout traitement classique, la conception d'un réacteur photochimique de type hélicoïdal à l'échelle laboratoire s'est avérée d'une nécessité absolue.

OBJECTIF DE L'ETUDE

Le laboratoire des Phénomènes de Transfert entreprend depuis plus d'une décennie des travaux portant sur la décontamination des sols et des eaux pollués par des composés organiques aromatiques. Divers procédés ont été étudiés, parmi lesquels figurent les procédés d'oxydation avancés.

Le travail abordé dans cette thèse, faisant partie intégrante de ce projet, a comme premier objectif la conception et la réalisation d'un réacteur photochimique à l'échelle laboratoire et comme second objectif l'étude de la dégradation de différents composés organiques.

Le premier chapitre de cette thèse porte sur une étude bibliographique concernant l'historique de l'utilisation des pesticides, des différentes classes constituant ces derniers, des mécanismes de transfert et de leur impact sur l'environnement et sur l'homme.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des différents procédés d'élimination des composés organiques en milieu aqueux, englobant les méthodes classiques et les techniques émergentes (POAs), ainsi que des sources lumineuses disponibles. Afin d'étudier les cinétiques de décomposition de ces composés organiques, le modèle de Langmuir-Hinshelwood, couramment utilisé dans les POAs a été décrit.

Le troisième chapitre décrit le dispositif expérimental, les conditions et le mode opératoire.

L'étude hydrodynamique du réacteur hélicoïdal conçu au sein du laboratoire est consignée dans le quatrième chapitre, les mesures de distribution des temps de séjour ont permis de montrer que le réacteur a un comportement très proche de l'écoulement piston.

Le cinquième chapitre porte sur l'étude de la dégradation photocatalytique d'une suspension aqueuse, par le procédé TiO_2/UV , à l'échelle laboratoire, de plusieurs composés phénoliques (phénol et acide salicylique), ainsi que des pesticides susceptibles de provoquer des dégâts très importants au niveau de l'écosystème, et en particulier au niveau des eaux rejetées par les usines. Le choix des pesticides s'est porté sur deux herbicides: l'isoproturon et le chlorotoluron et deux insecticides: le méthomyl et le diazinon. Ces pesticides sont largement employés en Algérie dans le domaine agricole, d'où notre intérêt à étudier leur devenir dans le temps.

Afin d'optimiser les conditions opératoires des différents composés dans le réacteur hélicoïdal, une étude paramétrique tels que le débit de recirculation, la concentration en substrat et en catalyseur, le pH de la solution aqueuse, la puissance du système d'irradiation ainsi que l'effet de différents oxydants et leur concentration, a été réalisée pour chaque composé.

L'étude cinétique a porté sur l'application du modèle de Langmuir-Hinshelwood conduisant à la détermination de la constante d'adsorption ainsi que la constante de vitesse pour chaque substrat.

Les polluants organiques se trouvant généralement mélangés dans les eaux résiduaires, il était intéressant d'étudier les interactions de deux composés organiques. Ainsi, dans le même chapitre, des mélanges (phénol/méthomyl) et (chlorotoluron/phénol) ont été étudiés avec différents rapports massiques ou molaires et la contribution de chacun d'eux a été précisée.

Cette étude a permis de conclure que le procédé d'oxydation avancé UV/TiO_2 appliqué à la photodégradation des composés organiques récalcitrants aux techniques traditionnelles, réduisait de façon appréciable la contamination des eaux polluées par les matières organiques.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur les pesticides

Depuis la révolution industrielle, l'exploitation des terres agricoles s'intensifie au rythme de la croissance exponentielle de la population mondiale. La mécanisation et la modernisation des techniques de travail ont favorisé l'augmentation de la production répondant ainsi à une demande de plus en plus forte. En plus de ces progrès technologiques, l'agriculture se dote aujourd'hui de produits chimiques performants afin de contrer l'infestation des terres agricoles de mauvaises herbes, d'insectes et de limaces entre autres. Dans le but de répondre à une demande grandissante exigeant une meilleure qualité de récolte et une production abondante tout en diminuant les coûts, les agriculteurs épandent différents pesticides qui éliminent entièrement ou partiellement les parasites végétaux. Cette intervention est indispensable, puisque, d'une part, les mauvaises herbes provoquent une compétition active avec les plantes cultivées et d'autre part les insectes peuvent ravager des récoltes entières pouvant même conduire à des famines.

Les pesticides ont indéniablement révolutionné les systèmes de culture et l'agriculture en règle générale. En effet, ces produits de par leur efficacité, leur coût relativement faible et la facilité de leur utilisation ont largement contribué au développement de systèmes de production intensifs au point de rendre l'agriculture moderne très dépendante de leur emploi.

Mais aujourd'hui l'utilisation systématique de ces produits est remise en question, avec la prise de conscience croissante des risques qu'ils peuvent générer pour l'environnement, voire pour la santé de l'homme. Ainsi, la commercialisation d'une nouvelle substance est désormais soumise à une procédure rigoureuse d'homologation, qui évalue les risques pour l'environnement et la santé humaine en fonction des bénéfices du nouveau produit. Plus encore, depuis quelques années un réel changement des mentalités s'est installé et qui a notamment conduit au renouveau de l'agriculture biologique par l'adoption de méthodes de culture qui excluent l'utilisation de produits chimiques de synthèse et d'organismes génétiquement modifiés.

I.2. Historique

Les premières descriptions de l'utilisation des pesticides remontent à mille ans avant JC avec le soufre. En Orient, dès le XVI^{ème} siècle, l'arsenic et la nicotine étaient utilisés. Au XIX^{ème} siècle, les premières études scientifiques mettent en évidence l'intérêt du sulfate de cuivre pour détruire les plantes adventices (mauvaises herbes) (**Mouthon**, 1998). Mais ce n'est qu'après la deuxième guerre mondiale que l'utilisation des produits phytosanitaires a connu un réel essor avec l'apparition et la mise sur le marché de nouvelles molécules de synthèse très efficaces telles que le DDT.

Dès les années 30, avec le développement de la chimie organique de synthèse, l'ère des pesticides a vu le jour. Le premier pesticide synthétisés par Othmar Zeidler en 1874, fut le Dichloro-Diphénylique-Trichloroéthane "DDT", c'est en 1939 que le chimiste suisse Paul Hermann Muller a établi les propriétés insecticides du DDT et reçu pour sa découverte de la grande efficacité du DDT en tant que poison contre divers arthropodes, le prix Nobel de médecine en 1948 bien qu'il ne fût pas l'inventeur de la molécule. Le DDT a été commercialisé dès 1943, Il fût utilisé avec beaucoup de succès dans la lutte contre les

moustiques transmettant le paludisme le typhus, la malaria, ainsi que d'autres insectes vecteurs de maladies, et également comme insecticide agricole et ouvert la voie à la famille des organochlorés (**Beard**, 2006). Après 20 ans d'utilisation, les premières accusations d'atteinte à la santé humaine et à l'environnement se firent entendre, ainsi, il a été démontré que le DDT empêchait la reproduction chez les oiseaux en amincissant la coquille de leurs œufs (**Ratcliffe D.**, 1970), et pouvait provoquer des malformations congénitales durant l'embryogenèse, et par conséquent présentait une énorme menace pour la biodiversité (**De Boer et al.**, 2010; **Van Dyk et al.**, 2010, **Pérez-Maldonado et al.**, 2010). Ce qui a eu pour effet, depuis les années quatre vingt, dans le domaine agricole dans la plupart des pays développés, d'interdire l'utilisation de nombreux produits tels que le DDT appartenant à la famille des organochlorés réputée pour être très stable donc peu biodégradable. D'autres produits ont été mis au point pour l'industrie textile et du bois, pour l'usage domestique (aérosols tue-mouches) ou encore pour l'entretien des routes. A partir des années cinquante, plusieurs substances chimiques furent développées telles que les triazines (1955) et les chloroacetamides (1956) (**Bohmont B.**, 1990). Certains produits chimiques étaient d'abord utilisés en tant qu'insecticides ou fongicides. Avec l'accroissement de l'application des pesticides depuis la seconde guerre mondiale, les méthodes traditionnelles ont été quelque peu délaissées au profit d'une méthode chimique moins coûteuse au niveau de la main-d'œuvre et plus rentable (**Detroux L.**, 1975; **Hathway D.**, 1989).

C'est ainsi que l'usage des pesticides est devenu quasi indispensable dans de nombreux domaines et spécialement en agriculture, cela quelque soit le niveau de développement économique des pays.

L'agriculture intensive a conduit à l'utilisation d'une large palette de pesticides. De nombreuses études font état de la présence de pesticides dans notre environnement. Ils sont retrouvés dans les villes comme dans les campagnes (**Guler et al.**, 2010; **Pinho et al.**, 2010; **Dalvie et al.**, 2009; **Scheyer et al.**, 2005, **Sauret**, 2002) très fréquemment en phase aqueuse: dans les eaux des rivières (**Trace-Guigand et al.**, 2004; **Zhang et al.**, 2004), dans les eaux usées (**Katsoyiannis et al.**, 2004), dans les eaux souterraines (**Worrall et al.**, 2004) et dans les eaux de pluie (**Haraguchi et al.**, 1995). Mais ils sont aussi présents dans l'air (**Chen et al.**, 2010; **Coupe et al.**, 2000, **Jo et al.**, 2002 et 2004, **d'Hennezel et al.**, 1996), sur les particules en suspension dans l'atmosphère (**Scheyer et al.**, 2005; **Guillard et al.**, 2003; **Blake**, 2001) et dans les aliments (**Rastrelli et al.**, 2002; **Strandberg et al.**, 2001). Ils sont ainsi présents dans toutes les phases de l'atmosphère.

La convention de Stockholm ratifiée le 22 mai 2001 et effective depuis le 17 mai 2004 vise à interdire le DDT ainsi que d'autres polluants organiques persistants. Celle-ci est signée par 158 pays et soutenue par la plupart des groupes environnementaux. Cependant, une interdiction totale de l'utilisation du DDT dans les pays où sévit le paludisme, la malaria et d'autres maladies tropicales en tuant des moustiques et d'autres insectes est actuellement impossible car peu d'alternatives économiquement abordables, ou suffisamment efficaces n'ont été découvertes.

Les pesticides exploités aujourd'hui appartiennent soit à la chimie inorganique soit à la chimie organique. Mais l'épandage moderne fait principalement appel aux composés organiques de synthèse telles que les pesticides phénolés ainsi que les carbamates.

I.3. Définition

Le terme pesticide est devenu au XX^e siècle le terme générique couvrant un champ plus vaste et général que les expressions "produit phytosanitaire" ou "produit phyto-

pharmaceutique" pour désigner toutes les substances naturelles (extraites des végétaux) ou de synthèse capables de contrôler, d'attirer, de repousser, de détruire ou de s'opposer au développement des organismes vivants considérés comme nuisibles ou indésirables pour l'agriculture, (microbes, champignons, animaux ou végétaux) (OMS, 1999), l'hygiène publique (lutte contre les blattes dans les habitations), la santé publique (les insectes parasites (poux, puces)) ou vecteurs de maladies tels que le paludisme et les bactéries pathogènes de l'eau et détruites par la chloration), la santé vétérinaire (les médicaments vétérinaires destinés à protéger les animaux domestiques, gibiers ou de compagnie tel que le collier anti-puces pour chien), ou les surfaces non agricoles (routes, aéroports, voies ferrées, réseaux électriques...) (Pesson P., 1987) et qui, par leurs pullulations, se comportent comme de véritables fléaux (Devillers *et al.*, 2005; Groschaude G., 1999).

I.4. Composition d'un pesticide

S'il existe plus de 3000 produits commerciaux utilisés en agriculture et vraisemblablement plusieurs milliers d'autres formulations utilisées dans les différents autres secteurs (médecine, lutte parasitaire, hygiène publique... etc.), chacun possède des caractéristiques physiques et chimiques propres, rendant pratiquement impossible toute généralisation. Néanmoins tout pesticide se compose de 3 éléments essentiels:

- une (ou plusieurs) matières biologiquement actives responsable(s) de l'effet toxique en tout ou en partie ;
- Un diluant qui est une matière solide ou liquide (solvant) incorporé à une préparation et destiné à en abaisser la concentration en matière active et à faciliter l'épandage. Ce sont le plus souvent des huiles végétales dans le cas des liquides, de l'argile ou du talc dans le cas des solides ;
- Des adjuvants qui sont des substances dépourvues d'activité biologique, mais susceptibles de modifier les qualités du pesticide et d'en faciliter son utilisation.

I.5. Formulations des pesticides

La formulation comprend généralement une ou plusieurs substances biologiquement actives mélangées avec un diluant ou un support pour simplifier leur épandage. Les formulations peuvent être sèches ou humides (OMS, 1994).

a- Formulations sèches : les principaux types de formulation sèche sont :

- les bases ou les concentrés en poudre ;
- les poudres solubles ou dispersables dans l'eau ;
- les granulés ;
- les pastilles.

Les poudres sont fabriquées en mélangeant un pesticide de qualité technique avec un support inerte approprié (silice, soufre, chaux, gypse, talc, argile...).

b- formulations liquides: les pesticides liquides se présentent sous forme de solution, de concentrés huileux, d'émulsions ou de suspensions liquides, certaines formulations tels que les concentrés aqueux et les suspensions dispersables dans l'eau sont préparées en dissolvant le pesticide dans l'eau. Toutefois, certains concentrés solubles dans l'eau, comme les esters phosphoriques insecticides ne sont pas dilués avec de l'eau, mais avec un élément polaire (OMS 1994).

Dans l'alimentation humaine, les risques d'absorption des pesticides proviennent essentiellement (plus de 90 %) des fruits et légumes consommés qui gardent la trace des traitements qu'ils ont subis. Ils sont aussi la principale source de pollution diffusée dans l'environnement, (Jeannot *et al.*, 2001).

I.6. Fonction des pesticides

Les pesticides ont une fonction exogène à la croissance des plantes qui permet d'atteindre des rendements potentiels (Couteux A., 2009; Cluzeau S., 2004). Ils sont destinés à protéger les plantes cultivées et les récoltes des attaques d'insectes, d'acariens, de rongeurs champêtres et de celles des champignons parasites, et à détruire les adventices (Colin F., 2000). D'autres destinations sont fournies par la directive européenne 98/8/CE du 16 février 1998, (Viala A., 1998) :

- détruire des végétaux ou produits végétaux contre tous les organismes nuisibles (insectes, champignons...);
- détruire les végétaux ou des parties de végétaux indésirables, freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux (mauvaises herbes...) en exerçant une action sur leur processus vital ;
- assurer la conservation des produits végétaux (produits appliqués sur des fruits ou légumes pour freiner leur décomposition).

Bien que les pesticides posent beaucoup de risques potentiels, ils fournissent également des avantages:

- ils sont facilement disponibles et faciles à employer ;
- ils sont généralement fortement efficaces pour les parasites résistants ;
- les traitements de pesticides peuvent être rapidement mis en application comme nécessaire avec le temps de latence minimal ;
- les pesticides peuvent être employés au-dessus de grands secteurs pour commander de grandes populations des parasites ;
- les traitements à base de pesticides sont souvent rentables, particulièrement si les solutions de rechange exigent de grandes augmentations de main d'oeuvre ;
- aucune solution, efficace, fiable de rechange de non produit chimique n'est disponible pour beaucoup de parasites et les pesticides chimiques sont le dernier recours.

I.7. Classification des pesticides

Les pesticides disponibles aujourd'hui sur le marché, sont caractérisés par une telle variété de structures chimiques, de groupes fonctionnels et d'activité que leur classification est complexe. D'une manière générale, ils peuvent être classés en fonction de la nature de l'espèce à combattre mais aussi en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les compose.

Les pesticides sont classés selon leur utilisation générale: herbicides, insecticides, acaricides, fongicides (contre les "champignons" et autres "mousses"), ou plus spécifique: molluscicides (contre les limaces), aphicides (contre les pucerons), nématocides (contre les nématodes ou vers) ou rodenticides (contre les rats, souris et petits rongeurs).

Il existe de nombreuses classifications des pesticides, en fonction de l'organisme visé, de la structure chimique du composé utilisé ou de la nature et de la gravité des risques correspondants pour la santé (OMS, 1994).

I.7.1. Classement par cible

Les pesticides sont généralement classés en fonction de leur cible, c'est-à-dire le type de parasite à contrôler, (**Doble et al.**, 2005; **Pesson P.**, 1987). Du point de vue de leurs utilisations et de leur teneur on peut distinguer trois grandes familles chimiques:

a) *les insecticides*

Ce sont des substances actives ou des préparations destinées à lutter contre les insectes. Ils englobent trois classes principales: les organophosphorés, les carbamates et les pyréthriinoïdes de synthèse (**Fournier J.**, 1988; **Bouvier G.**, 2005). Leur mode d'action est fondé sur la perturbation du système nerveux, de la respiration cellulaire, de l'arrêt de la reproduction, de la mise en place de la cuticule, ou de la perturbation de la mue. Ce sont le plus souvent les plus toxiques.

L'agriculture est le principal utilisateur des insecticides, mais les services publics, les habitations, les collectivités locales et les particuliers s'en servent également.

b) *Les fongicides*

Les fongicides sont des produits phytosanitaires destinés à éliminer les moisissures, les parasites (champignons) ou les bactéries en limitant le développement des champignons parasites des végétaux des plantes. Les fongicides de synthèse (le plus souvent aromatiques) sont utilisés à titre préventif et curatif, ils ont l'avantage d'avoir une faible toxicité et un large spectre d'action. Les produits à usages médicaux sont dénommés des antimycosiques. On distingue:

- les produits préventifs empêchant le développement des spores à la surface de la plante ;
- les produits curatifs qui stoppent le développement du champignon déjà installé dans la plante.

Pendant longtemps, les seuls fongicides disponibles furent des produits agissant par contact et ne pouvant donc être utilisé qu'à titre préventif. Ils agissent en effet sur les spores du champignon avant que celles-ci n'aient pu émettre des filaments pénétrant les tissus de l'hôte.

Les premiers fongicides systémiques apparurent à la fin des années 60. Ils présentent l'avantage d'avoir une action à la fois préventive et curative. Actuellement, les fongicides employés proviennent de l'association d'une trentaine de matières actives regroupées en plusieurs familles chimiques.

Il existe une multitude de modes d'actions qui bloquent ou affectent l'organisme des germes pathogènes:

- les fongicides multisites (ils agissent sur plusieurs paramètres à la fois) ;
- ceux qui agissent sur la respiration mitochondriale ou sur métabolisme des glucides ;
- ceux qui inhibent la synthèse des stéroïdes ;
- ceux qui perturbent la biosynthèse des acides aminés et des protéines ;
- d'autres qui perturbent la division cellulaire ;
- les simulateurs des défenses naturelles (SDN).

Ces différents modes d'action agissent chacun pour un type de maladie en particulier comme la septoriose, la fusariose, l'oïdium, la rouille, le piétin verse...

c) *Les herbicides*

Ce sont les pesticides les plus utilisés dans le monde, toutes cultures confondues. Un produit herbicide est une substance active ou une préparation ayant la propriété d'éliminer 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 insecticides et des fongicides. En protection des cultures, les herbicides sont employés pour détruire ou limiter la croissance des végétaux. Ils peuvent être utilisés, selon leur mode d'action, en pré ou post-levée. On distingue :

- les désherbants sélectifs, les plus nombreux ;
- les débroussaillants et désherbants totaux ;
- les défanants qui détruisent la partie aérienne des végétaux (utilisés pour la récolte mécanique de la pomme de terre ou de la betterave) ;
- les anti-germes, qui empêchent le démarrage de la végétation (oignons ou pommes de terre destinés à l'alimentation).

Les herbicides possèdent différents modes d'action sur les plantes: ils peuvent perturber la régulation de l'hormone "auxine", principale hormone agissant sur l'augmentation de la taille des cellules, la photosynthèse, inhiber la division cellulaire, la synthèses des lipides, de la cellulose et des acides aminés.

Les herbicides exploités aujourd'hui appartiennent soit à la chimie inorganique soit à la chimie organique. Dans le premier type, nous retrouvons des composés tels que le chlorate de soude, le sulfate de fer, le sulfamate d'ammonium et les sels de cuivre. Mais l'épandage moderne fait principalement appel aux composés organiques de synthèses. Parmi les différents herbicides, certaines substances procurent un désherbage total en éliminant toute végétation qui se voit exposée et affectée par le produit chimique (diuron) tandis que d'autres assurent un désherbage sélectif impliquant un seul type de mauvaises herbes sans que la culture saine en soit grandement affectée, c'est le cas des céréales où ils sont utilisés dans le contrôle sélectif de la germination des herbes laissées dans les récoltes. Chaque herbicide possède des caractéristiques propres selon sa composition, son mode d'absorption, son effet sur la mauvaise herbe et son élimination progressive.

Les herbicides comprennent la classe économiquement et quantitativement la plus importante. De plus, ils sont davantage persistants dans le sol (**Kingsley Kay**, 1973; **Benitez et al.**, 2009) et l'eau que les insecticides ou les fongicides et génèrent des produits de dégradation stables qui peuvent également présenter une activité biocide, qui leur permet d'agir comme de puissants inhibiteurs de la photosynthèse en entrant dans l'organe végétal par l'intermédiaire des racines (**Cluzeau S.**, 1999, **Jeannot et al.**, 2001). L'impact de ces substances a d'ailleurs été évoqué à plusieurs reprises concernant la diminution de la photosynthèse de communauté phytoplanctonique, (**Lackshminarayana et al.**, 1992). Les herbicides sont toxiques pour beaucoup d'organisme et ont une très faible solubilité dans l'eau ce qui les rend difficile à traiter, (**Liu et al.**, 2010; **Rama Krishna et al.**, 2008; **Behena et al.**, 2006).

I.7.2. Classement par groupes chimiques

Il s'agit d'un classement technique à partir de la molécule principale utilisée. Sous chaque type de pesticide cité précédemment se retrouvent un grand nombre de familles chimiques différentes (**Mouthon G.**, 1998; **Raposo et al.**, 2007), les plus importantes et les plus utilisées sont les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates, les pyréthriinoïdes et les urées.

a) **les organochlorés** (utilisés comme insecticides): synthétisés et utilisés à partir des années 40, les pesticides organochlorés dits "de première génération" sont aujourd'hui strictement interdits dans de nombreux pays industrialisés, certains depuis les années 70. En effet, les insectes ont rapidement développé une résistance contre ces molécules, et des doses considérables de ces pesticides ont alors été répandues afin d'effectuer des traitements efficaces des cultures.

Difficilement biodégradables, bioaccumulateurs et fortement persistants dans l'environnement (avec des durées de vie supérieures à 10 ans pour certains), ils restent encore aujourd'hui de redoutables polluants des sols et des milieux aquatiques. Ces pesticides ont aussi comme caractéristique d'être semi-volatils autrement dit, ils passent facilement de l'état solide à l'état liquide ou gazeux, cette caractéristique a pour effet de favoriser leur transport dans l'environnement ce qui représente un réel danger (**Quintana et al.**, 2004; **Rogan et al.**, 2005). Les principaux insecticides appartenant à cette famille sont : l'aldrine; le chlordane; le DDT; le dieldrine; le lindane; le mirex et le toxaphène.

b) **les organophosphorés** : le développement des organophosphorés en tant qu'insecticides ou acaricides date du début des années 1970, favorisé par l'interdiction d'utilisation des composés organochlorés. Ils s'imposent rapidement par leur très grande efficacité, notamment contre les insectes, où ils agissent sur le système nerveux par contact et/ou par ingestion. Leur comportement dans l'environnement est considéré comme relativement inoffensif comparé aux organochlorés. Cependant ces molécules ne sont pas considérées comme étant écotoxicologiquement négligeables. Les organophosphorés les plus connus sont: le chlorpyrifos; le diazinon, le glyphosate et le malathion, (**Testud et al.**, 2001).

c) **les carbamates** : Les carbamates sont apparus vers la fin des années 1940, tout comme les organophosphorés, leur essor est lié aux limites imposées à l'usage des organochlorés. Ils sont extrêmement toxiques et donnent lieu à un grand nombre d'empoisonnements, surtout en milieu agricole (**Bouvier G.**, 2005). Si ces produits ont une demi-vie dans l'environnement relativement courte, nombre d'entre eux, qui inclue des fongicides, des herbicides et des insecticides, a toutefois un très large rayon d'action. Cela signifie que ces pesticides tuent des espèces non visées en plus des espèces visées. Cette caractéristique a un effet négatif sur la chaîne alimentaire et sur les habitats fauniques. Les carbamates tout comme les organophosphorés sont des inhibiteurs de la cholinestérase, cela signifie qu'ils tuent en interférant avec une enzyme essentielle à la transmission nerveuse. Les principaux insecticides appartenant à cette famille sont : le carbaryl et le méthomyl.

d) **Les pyréthriinoïdes** : ils sont apparus au début des années 1970. Ils sont aujourd'hui largement utilisés pour le traitement des insectes dans les maisons et jardins mais aussi comme antiparasitaires externes pour les animaux. Ces insecticides se divisent en deux groupes bien distincts :

1. Les pyréthriinoïdes naturels : ce sont des insecticides d'origine végétale. Ils sont très stables et sont rapidement dégradés au contact de l'air, de la lumière ou de la chaleur en produits non toxiques.

2. Les pyréthriinoïdes synthétiques : ils ont une structure et une action similaire aux substances naturelles. Cependant, ils ont comme caractéristique d'être photostables et possèdent un pouvoir insecticide et une sélectivité d'espèce plus élevée tout en gardant une toxicité relativement faible pour les mammifères. Le Fenpropanthrine; le deltaméthrine et le cyperméthrine sont les plus employés.

e) **Les urées** : ils sont repérables par le suffixe « *urons* », utilisés comme herbicides et fongicides. Les phénylurées font partie des urées substituées (*urée* : $H_2N-CO-NH_2$), la

première fonction amine est substituée par des groupements alkyles tandis que la seconde contient un groupement phényle mono ou substitué par différents groupements (halogène, alkyls,...), (**Munaron D.**, 2004).

Les dérivés des phényl-urées sont intensivement employés comme herbicides. Ils sont principalement utilisés pour le contrôle sélectif de la germination de l'herbe laissée dans les récoltes (principalement les céréales).

Ces herbicides sont directement ou indirectement toxiques vis à vis d'une grande variété d'organismes, leur potentiel pour contaminer les eaux superficielles et souterraines donne à ces xenobiotiques un intérêt particulier du point de vue sanitaire et environnemental.

Les phénylurées sont thermosensibles et peuvent être naturellement dégradées dans les isocyanates mais leur dégradation est vraiment très lente dans l'environnement à température ambiante, (**Kesraoui et al.**, 2007; **Gennaro et al.**, 2001). Ils sont assez persistants et peuvent se trouver assez souvent dans l'eau, (**Berrada et al.**, 2000; **Benitez et al.**, 2009). Le contrôle régulier de l'eau détecte une quantité supérieure à la norme de ces composés, (**Kesraoui et al.**, 2007; **Carabias-Martinez et al.**, 2000, **Carabias-Martinez et al.**, 2002, **Carabias-Martinez et al.**, 2003). Le fénuron, le monuron, l'isoproturon, le chlorotoluron, le linuron et le métobromuron sont les plus employés.

Chaque famille de pesticides agit sur les insectes, les plantes, de manière différente et plus ou moins sélective. L'agent de diffusion, hydrosoluble ou liposoluble, selon qu'il est soluble dans l'eau ou les graisses, est particulièrement important. Les pesticides solubles dans les graisses traversent la carapace de l'insecte (poison par contact). L'absorption du pesticide se fait aussi lors de la digestion (poison par ingestion) ou lors de la respiration (poison par inhalation).

I.8. Risques liés à la préparation des pesticides

La recherche et l'expérience montrent que les pesticides peuvent être préparés sans danger à condition de respecter certaines précautions telle que :

a- toxicité : le principal danger lors de la préparation des pesticides est le risque d'intoxication aiguë. Tous les produits chimiques utilisés comme pesticides sont toxiques pour certains systèmes biologiques (**Readman et al.**, 1993, **Beste et Htihnerfuss**, 1996, **Driller et al.**, 1997, **Migrain et al.**, 1993). Sans cela, ils n'auraient aucun effet sur les espèces nuisibles contre lesquelles ils sont employés.

b- inflammabilité : le risque d'incendie résulte principalement de l'utilisation des solvants organiques. La classification des substances en fonction du risque d'inflammabilité est fondée sur le point éclair (**OMS**, 1994).

I.9. Stockage des pesticides

Le sol des aires de stockage doit être solide et imperméable, il peut être constitué par exemple d'une dalle de béton entourée d'un seuil de rétention.

L'idéal serait que tous :

- les pesticides soient stockés sous un toit, toutefois, si l'aire de stockage est à ciel ouvert, il doit être possible de recueillir et d'éliminer l'eau de pluie;
- les réservoirs de stockage doivent être situés sur un sol imperméable;
- la zone de stockage doit être suffisamment vaste et être entourée d'un mur suffisamment haut pour contenir un volume de liquide au moins égal à celui du plus gros réservoir ;

- l'espace entre les réservoirs doit être suffisant pour permettre l'accès aux équipes de lutte contre l'incendie.

I.10. Facteur influençant la dispersion des pesticides

Durant les années 70 et 80, la mise sur le marché de molécules moins stables que les organochlorés n'a pas permis la diminution des contaminations. Au contraire, la consommation croissante des produits phytosanitaires en agriculture mais aussi dans d'autres secteurs d'activité a généré non seulement des contaminations des eaux de surface et souterraine mais également de l'air, des brouillards et des eaux de pluie (**Clement et al.**, 2000; **Capel et al.**, 1995).

Le transfert des pesticides, une fois épandus sur les champs, peut se produire de différentes façons: soit par le transfert à partir de la zone de traitement provoqué principalement par la pluie (ruissellement, infiltration et transfert vers les nappes et cours d'eau) (**Huart et al.**, 1993), soit également par l'élévation de la température ou du vent favorisant la volatilisation des substances ou leurs dispersions au cours du traitement (dont les pertes après traitements peuvent atteindre 80 à 90% selon Taylor et Spencer (**Haraguchi et al.**, 1994), soit encore d'une dérive lors de l'épandage (émissions spontanées vers l'atmosphère, estimées de 1 à 30 % en utilisant des rampes de pulvérisateur (**Haraguchi et al.**, 1994)). Une autre étude a confirmé que les pesticides pulvérisés sur les cultures n'atteignent pas en totalité leur cible, loin s'en faut. Lors de la pulvérisation par avion, 25% à 75% des quantités de pesticides appliquées partent dans l'atmosphère. La dérive du produit phytosanitaire dépend donc de nombreux facteurs, essentiellement des conditions météorologiques qui suivent la période du traitement et topographiques de la région dans laquelle est utilisé le pesticide et de son mode d'application (en solution diluée, par pulvérisation ou en grains). L'importance de chaque processus de transfert sera également dépendant des conditions d'application (pré- ou post semis, incorporation, traitement des feuilles ou du sol), des caractéristiques du sol (humidité, pente, teneur en matière organique, porosité, etc.). La mesure de la persistance d'un pesticide dans un sol est une donnée essentielle pour évaluer ses possibilités de transfert par l'eau.

Le potentiel de transfert des produits phytosanitaires peut être évalué à partir de quelques propriétés physico-chimiques (**Calvet et al.**, 1996; **Cornejo et al.**, 2000):

- Le temps de demi-vie : durée au bout de laquelle la moitié de la substance initialement introduite est dégradée. Cette propriété donne une indication sur le temps de persistance dans le sol, l'eau ou l'air ;
- La solubilité dans l'eau qui indique la tendance du produit à être entraîné sous sa forme dissoute ;
- Le coefficient de partage octanol/eau (Kow), il rend compte de la tendance d'une molécule à s'accumuler dans les membranes biologiques des organismes vivants (si Kow élevé, le risque de bioaccumulation est important) ;
- Le coefficient de partage sol/eau (Kd), il donne une indication sur l'aptitude d'une molécule à être adsorbée ou désorbée sur la matière organique ;
- La constante de Henry (K_H), elle rend compte de la volatilité d'une substance.

L'utilisation massive de ces produits, associée à leur mobilité élevée, conduit à la contamination de tous les compartiments du milieu aquatique (eaux de surface, eaux souterraines, eaux littorales) par les substances actives utilisées, ainsi que par leurs produits de

dégradation. Notons qu'il n'existe aucune réglementation sur la présence des pesticides dans l'air, dans les eaux de pluie ou dans les brouillards (**Haraguchi et al.**, 1994).

I.11. Mécanisme de transfert des pesticides

L'agriculture intensive a conduit à l'utilisation d'une large palette de pesticides. Lorsqu'un produit phytosanitaire est appliqué, une partie non retenue par les végétaux va se disperser dans le milieu provoquant une contamination des différents compartiments de l'environnement. Ainsi, de nombreuses études font état de la présence de pesticides dans notre environnement. Ils sont retrouvés très fréquemment en phase aqueuse: dans les eaux des rivières (**Irace-Guigand et al.**, 2004; **Zhang et al.**, 2004), dans les eaux usées (**Katsoyiannis et al.**, 2004), dans les eaux souterraines (**Worrall et al.**, 2004) et dans les eaux de pluie (**Haraguchi et al.**, 1995). Mais ils sont aussi présents dans l'air (**Coupe et al.**, 2000), sur les particules en suspension dans l'atmosphère (**Scheyer et al.**, 2005) et dans les aliments (**Strandberg et al.**, 2001; **Rastrelli et al.**, 2002). Ils sont ainsi présents dans toutes les phases de l'atmosphère. Spatialement, ils se retrouvent dans les villes comme dans les campagnes (**Sauret**, 2002; **Scheyer et al.**, 2005). Les principaux mécanismes de transfert des produits phytosanitaires sont schématisés dans la figure (I.1).

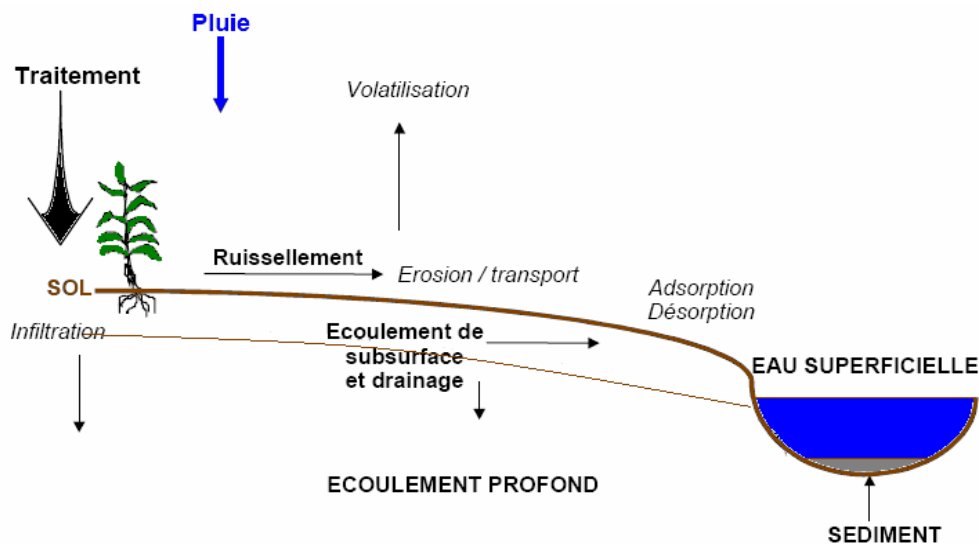


Figure I.1. Mécanismes de transfert des phytosanitaires dans l'environnement.

a) Ruissellement

Le ruissellement de surface des eaux de pluie survient lorsqu'une pluie est suffisamment forte ou d'une durée suffisamment longue pour que la couche superficielle du sol soit complètement imbibée. La pluie supplémentaire ne pouvant pénétrer dans le sol; elle s'écoule alors en surface en formant des rigoles ou en empruntant les voies de drainage des terres (fossés et drains souterrains) pour rejoindre les cours d'eau. L'entraînement des pesticides par ruissellement de l'eau est influencé par la pente du terrain, la nature du couvert végétal et son importance, le type de sol, les techniques culturales, l'intensité de la pluie, les caractéristiques physico-chimiques de chaque pesticide et le délai entre l'application du pesticide et la pluie qui suit cette application.

b) Infiltration et transfert vers les eaux souterraines

La dégradation et l'immobilisation influent sur la concentration du pesticide dans le sol, et donc sur les quantités des résidus susceptibles de migrer vers la nappe phréatique. Le transfert des pesticides, une fois épandus sur les champs, peut se produire de différentes façons : soit par le transfert à partir de la zone de traitement provoqué principalement par la pluie (ruissellement, infiltration et transfert vers les nappes souterraines et cours d'eau), (**Huart et al.**, 1993; **Thurman et al.**, 1991; **Lafrance et al.**, 1997), soit également par élévation de température ou de vent favorisant la volatilisation des substances ou leurs dispersion au cours du traitement. Les quantités transférées dépendent donc essentiellement des conditions météorologiques qui suivent la période du traitement. L'importance de chaque processus de transfert sera également dépendant des conditions d'application (pré- ou post semis, incorporation, traitement des feuilles ou du sol), des caractéristiques du sol (humidité, pente, teneur en matière organique, porosité, etc.). La mesure de la persistance d'un pesticide dans un sol est donc une donnée essentielle pour évaluer ses possibilités de transfert par l'eau.

c) Dérive aérienne et volatilité

Les pesticides entrent dans l'atmosphère par deux mécanismes principaux qui sont la dérive au moment des applications, sous l'effet du vent, de la chaleur, et de la volatilisation à partir des sols traités (Sauret, 2002). Une dérive aérienne entraîne la dispersion par le vent de gouttelettes ou de vapeurs de pesticides en dehors de la zone visée. Elle peut constituer une source importante de contamination pour les secteurs voisins des zones traitées. Les principaux facteurs qui influencent la dérive sont la grosseur des gouttelettes du pesticide pulvérisé, la vitesse du vent et la hauteur de pulvérisation. Les grosses gouttelettes se déposent rapidement dans la zone traitée, mais les fines gouttelettes peuvent rester en suspension dans l'air plus longtemps et être transportées par le vent sur de longues distances. La volatilité joue aussi un rôle significatif dans le transport des pesticides dans l'atmosphère. Elle dépend essentiellement des caractéristiques physico-chimiques du pesticide utilisé (constante de Henry) et des conditions météorologiques telles que la chaleur.

d) Volatilisation

Une fois le pesticide appliqué au sol, il est susceptible de s'évaporer dans l'atmosphère. Les pertes des pesticides par volatilisation sont généralement importantes juste après le traitement surtout si celui-ci est superficiel (cas de la pulvérisation). Les facteurs environnementaux affectant l'action d'herbicide sont:

- L'humidité du sol ;
- Les phénomènes de précipitation ;
- Le vent ;
- La température d'humidité relative ;
- La lumière ;

L'échelle de volatilité en fonction de la pression de vapeur est donnée par (Weber *et al.*, 1989):

- $P_{vap} > 1000 \text{ Pa}$: très volatil.
- $10 < P_{vap} < 100 \text{ mPa}$: modérément volatil.
- $P_{vap} < 1 \text{ mPa}$: non volatil.

La volatilisation peut survenir à la surface des plantes et/ou par érosion éolienne sous forme adsorbée sur les poussières de sols traités. Selon les propriétés de la molécule, l'état du

sol et les conditions climatiques, la volatilisation peut se poursuivre pendant plusieurs jours, semaines ou mois (**Scheyer et al.**, 2005). Les pesticides peuvent aussi être entraînés par le ruissellement de l'eau de pluie dans les eaux et rivières (**Irace-Guigand et al.**, 2004), et ensuite se volatiliser dans l'atmosphère.

Le sol reçoit donc "in fine" la plupart des pesticides utilisés en agriculture et constitue la plaque tournante de leur devenir (**Le chech B.**, 1998). En plus des phénomènes pouvant avoir lieu et cités précédemment, les pesticides peuvent être immobilisés par adsorption sur les argiles ou les matières organiques, photodécomposés, ou dégradés par des procédés physico-chimiques ou biologiques par les microorganismes du sol.

Il est à noter seuls les processus de photodécomposition et de dégradation participent à la disparition réelle du produit, les autres mécanismes correspondent à des stockages ou à des déplacements. La multiplicité des paramètres intervenant sur le devenir des molécules rend celui-ci difficilement prévisible.

I.12. Pesticides et environnement

La présence importante de résidus présents dans l'air, le sol, les rivières, les lacs et les mers, s'insinuant tout au long des chaînes alimentaires, est à l'origine d'une réduction de la biodiversité et de profonds bouleversements des écosystèmes. Ceci est dû notamment à la bioaccumulation des substances (c'est-à-dire la concentration croissante à chaque niveau de la chaîne alimentaire).

La multiplication des traitements par pesticide a pour effet de favoriser l'apparition de résistances chez les organismes visés (insectes, acariens,...), ce qui implique l'utilisation de doses de plus en plus massives et de produits de plus en plus dangereux.

Par ailleurs, certains de ces produits se caractérisent également par leur rémanence, c'est à dire qu'une fois qu'ils se retrouvent dans la nature ou dans un organisme vivant, ils disparaissent très lentement et prolongent ainsi leurs effets toxiques.

S'il est vrai que la toxicité immédiate des produits utilisés est généralement faible, il semble exister actuellement des signes indiquant que l'utilisation de certains produits chimiques peut à long terme nuire gravement à la santé publique. Il a été montré également que les matières actives ont un effet dévastateur sur la microflore du sol, les bactéries, les insectes et les vers de terre (**Leblanc G.A.**, 1995).

Les travailleurs du secteur de la fabrication, les agriculteurs et autres utilisateurs, ainsi que toute la population sont touchés suite à la manipulation insouciante des pesticides toxiques (à usage agricole ou ménager), ainsi que par les résidus présents dans l'air, l'eau et les aliments. Aujourd'hui, les cas d'empoisonnement directs se comptent par millions. Les pesticides sont aussi pointés du doigt comme cause de nombreuses intoxications chroniques plus vicieuses tels que les pathologies affectant certains organes (foie, reins, poumons), les allergies, les effets neurotoxiques, une diminution de l'immunité, des effets cancérigènes (**Stoppelli et al.**, 2005), tératogènes (malformations des embryons), mutagènes (transformation du matériel génétique), un impact sur la fécondité (**Petrelli et al.**, 2002), et des troubles hormonaux.

De l'utilisation accumulée de pesticides, il résulte une dégradation lente et progressive de la biodiversité des sols agricoles. Ce processus de dégradation de la vie biologique en milieu terrestre est consécutif à l'intensification du système de production qui a longtemps été la règle en agriculture, (**Scheyer et al.**, 2005).

I.13. Toxicité des pesticides

L'utilisation de produits phytosanitaires est à l'origine des concentrations anormales de pesticides ou de produits apparentés dans l'environnement et, en particulier, dans les ressources en eau. Ils proviennent non seulement de leur utilisation en agriculture mais également d'autres activités: entretien d'espaces verts par les collectivités locales, désherbages des voies ferrées, accotements des routes et autoroutes par les services publics et entretien des jardins par les particuliers. C'est le manque de sélectivité des pesticides vis-à-vis de leur cible qui provoque la plupart des effets nocifs pour l'environnement. Les animaux absorbent les pesticides via la nourriture ou l'eau d'alimentation, l'air respiré ou au travers de leur peau. Une fois absorbé, le pesticide atteint les sites du métabolisme et peut également être stocké.

La contamination des ressources en eaux "brutes", utilisées pour la production d'eau potable provient du lessivage des végétaux traités et des sols par la pluie qui ensuite ruisselle dans les eaux de surface (rivières, fleuves, lacs...), et les eaux souterraines dans lesquelles l'eau s'infiltre.

L'utilisation des pesticides, représente un grand risque qui menace tous les systèmes vivants. Les conséquences d'une intoxication par l'un d'entre eux varient, car l'effet de chaque pesticide est hautement spécifique (**Gupta P.K.**, 2004).

Afin d'estimer la toxicité d'une substance chimique, la dose létale médiane 50 (DL₅₀) fait référence. Cette dose correspond à la dose d'une substance pouvant entraîner la mort de 50 % d'une population animale suite à une administration unique. La détermination de la DL₅₀ permet de classer les substances chimiques selon leur toxicité (**Viala A.**, 1998).

Toutes ces substances phytosanitaires sont écotoxiques, mais on peut s'attendre à une très grande disparité des effets potentiels en fonction des cibles et des modes d'action particuliers, (**Devillers et al.**, 2005; **Gupta P. K.**, 2004).

Il est classique de distinguer deux formes de toxicité :

a) **toxicité aiguë** : cette toxicité résulte de l'absorption d'une dose de produit relativement importante en une seule fois ou en faible nombre de répétitions (**Pesson P.**, 1978), des symptômes (digestifs, cardio-vasculaires, respiratoires, nerveux) apparaissent peu de temps après le contact 24-48 heures (**Le chech B.**, 1998). Les personnes les plus fréquemment victimes d'intoxications aiguës par les pesticides sont bien sûr les agriculteurs, qui manipulent et appliquent ces pesticides sur leurs cultures. Cette toxicité est généralement assez bien connue, elle est évaluée par la DL₅₀, ainsi que par des études sur les propriétés irritantes et allergisantes.

b) **toxicité chronique ou à long terme** : elle se manifeste à la suite de l'absorption répétée, pendant une longue période, voire des mois ou des années, de faibles doses de substances plus au moins nocives, (**Pesson P.**, 1987). La présence de ces produits dans le milieu aquatique relève essentiellement d'une problématique de contamination diffuse, reconnue comme étant le problème majeur de la dégradation de la qualité de l'eau, (**Arzul et al.**, 2004; **Humenik et al.**, 1987).

Malgré la sévérité des procédures d'homologation, les données expérimentales, obtenues des cellules ou des animaux, restent difficilement transposables aux conditions naturelles ainsi que chez l'homme. Les phénomènes de transfert dans l'écosystème, de bioaccumulations, d'interactions avec d'autres substances toxiques (engrais, solvants, tabac, alcool, médicaments...), rendent le problème particulièrement difficile. Ce n'est donc qu'après des enquêtes épidémiologiques que des effets sont mis en évidence (**Le chech B.**, 1998).

L'exposition à des pesticides peut avoir un effet négatif sur le système immunitaire humain, elle semble également liée à un risque plus grand de développer les maladies de Parkinson et d'Alzheimer (**WHO-UNEP**, 1999), en effet, certains types de cancers augmentent particulièrement rapidement, c'est le cas du Lymphome non Hodgkinien (LNH), du cancer du cerveau ou de la vessie, etc., qui sont souvent des cancers liés à l'exposition à des pesticides (**Le chech B.**, 1998;**WHO-UNEP**, 1999).

I.13. 1. Facteurs influents sur la toxicité des pesticides vis à vis de l'homme

La gravité des effets nocifs éventuels résultant de l'exposition à un pesticide dépend de la dose, des effets de la matière active et de ses métabolites, ainsi que de l'accumulation et de la persistance du produit dans l'organisme.

En outre, les effets toxiques dépendent de l'état de santé de la personne en cause. Il est probable que la malnutrition et la déshydratation renforcent la sensibilité aux pesticides. Les vapeurs des pesticides ou gouttelettes d'aérosol d'un diamètre inférieur à 5µm sont facilement absorbées au niveau des poumons. Les particules de gouttelettes de plus grandes dimensions peuvent être avalées après avoir été éliminées des voies aériennes, l'absorption de pesticides est également possible chez une personne qui a les mains souillées (OMS, 1991).

I.13. 2. Impact des pesticides sur l'homme : toxicité

L'homme et les animaux en général, absorbent les pesticides et leurs produits dérivés par la nourriture, l'eau, l'air respiré ou encore par contact avec la peau, il a été remarqué que la mortalité et l'incidence de certains types de cancers ont augmentés. Il s'agit en général de cancers peu fréquents voire rares tels que les cancers de lèvres, de l'ovaire, du cerveau..., (**Meyer et al.**, 2003; **Tixier et al.**, 2000; **Kingsley**, 1973).

Il s'est également avéré que des produits de dégradation des pesticides peuvent être aussi toxiques, ou même plus toxiques que les molécules d'origine, (**Guillard et al.**, 2001). On estime à un million par an le nombre d'intoxications accidentelles par pesticides dans le monde et à 20 000 celui de cas mortels (**WHO-UNEP**, 1999). Le plus souvent, le produit toxique est ingéré par l'homme sous forme de résidus présents dans la nourriture; mais l'absorption peut se faire dans l'eau de boisson, par l'air inhalé ou par contact de la peau avec le produit. Les agriculteurs et les ouvriers qui préparent les mélanges et réalisent les traitements risquent plus que le reste de la population d'en être atteints. L'effet des pesticides sur la santé de l'homme dépend essentiellement du mode de contact et du type de pesticides. En effet, chaque famille chimique de pesticides est caractérisée par un mode d'action bien précis. De nombreuses études ont montré que les pesticides étaient capables d'endommager le système immunitaire (**Culliney T.**, 1992) ou de perturber les régulations hormonales, tant chez l'Homme que chez l'animal (**Leblanc G.A.**, 1995). Certains pesticides (perturbateurs endocriniens) sont soupçonnés être à l'origine du taux accru de cancers du sein, de la prostate, du testicule, de malformations congénitales de l'appareil reproducteur masculin et de réductions du nombre de spermatozoïdes (**Hileman B.**, 1994).

1.14. Pollution des eaux

La pollution se définit comme étant la dégradation d'un milieu naturel par introduction d'un polluant. Les milieux potentiellement sujets à la pollution sont les cours d'eau, les nappes souterraines, les mers, les lacs, les retenues d'eau, etc.

Aujourd'hui, il est incontestable que le formidable essor de l'agriculture amorcé dans les années 50, n'a pas été sans conséquence sur l'environnement: tension sur les ressources en eau et pollution de ces mêmes ressources. L'augmentation des rendements et de la productivité, grâce notamment à l'emploi massif d'engrais azotés et de pesticides, a eu pour conséquence la dégradation et la pollution diffuse des cours d'eau et des ressources souterraines. Ainsi, les composés organiques de synthèse (produits phytosanitaires ou pesticides) utilisés pour le traitement des cultures sont une source importante de dégradation des ressources en eau. Sous l'appellation "produits phytosanitaires" se cache une multitude de substances tels que les insecticides, herbicides, fongicides, dont la rémanence dans l'eau peut varier d'une molécule à l'autre. De manière générale, les organochlorés sont plus rémanents que les organophosphorés. De plus, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire. Ces polluants peuvent contaminer les ressources en eau par ruissellement ou infiltration.

I.15. Réglementation ou normes sur les pesticides

Bien que les composés toxiques tels que les pesticides, les toxines ou les hydrocarbures polycycliques soient présents en très faibles quantités, ils peuvent néanmoins être dangereux pour la santé humaine. Cette éventuelle toxicité a poussé les autorités législatives à établir des réglementations strictes.

L'adoption par les instances internationales de normes très strictes concernant les pesticides a également pour objet de protéger l'environnement et les ressources en eau, en incitant la mise en œuvre de pratiques agricoles raisonnées pour promouvoir un développement agricole durable.

Les normes ont été fixées par les spécialistes de santé publique selon un principe de précaution. Le critère directif de ce principe de précaution est de considérer, et donc de limiter, le risque potentiel de l'absorption d'une substance sur la durée de toute une vie (environ 70 ans). Ce principe implique que les seuils fixés pour les normes soient très bas, pour ne pas prendre de risque en terme de santé publique, en cas de dépassement accidentel.

La directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998, par le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001, codifié en 2003 dans le code de la santé publique (voir Memotec n°12), relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine fixe à 0,10 µg/L la concentration maximale pour chaque type de pesticide identifié, avec une limite de 0,50 µg/L pour la concentration totale en pesticides, la norme européenne et française, nettement plus sévère, a pour but de protéger, en plus, l'environnement. Cette directive a été appliquée en droit français par le décret du 20 décembre 2001, désormais remplacé par la réglementation du 11 janvier 2007.

Il existe en plus une restriction pour un groupe de produits particuliers, pour lesquels la limite est de 0,03 µg/L. Il s'agit de l'heptachloroépoxyde et heptachlore (insecticides à large spectre utilisé notamment contre les termites), de l'aldrine et de la dieldrine (insecticide). Les normes en vigueur sont jusqu'à 20 fois plus basses que les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). La valeur guide indiquée par l'OMS concerne la santé humaine.

Parmi les pesticides qui sont recherchés le plus fréquemment, une liste diffusée par l'OMS donne des valeurs guides reprises dans le tableau (I.1).

Tableau I.1. Liste des pesticides ciblés par l'OMS

Pesticide	Valeur guide (µg/L)	Pesticide	Valeur guide (µg/L)	Pesticide	valeur guide (µg/L)
alachlore	20	1,3-dichloropropène	20	perméthrin e	20
aldicarbe	10	dibromure d'éthylène	Données insuffisantes	propanil	20
aldrine/dieldrine	0,03	heptachlore	0,03	pyridate	100
atrazine	2	hexachlorobenzène	1	simazine	2
bentazone	30	isoproturon	9	trifluralin	20
carbofurane	5	Lindane	2	dichlorprop	100
chlordan	0,2	Méthoxychlore	20	fénoprop	9
chlorotoluron	30	métolachlore	10	microprop	10
DDT	2	molinate	6	1,2-dichloropropane	20
1,2 dibromo-3-chloropropane	1	pendiméthaline	20	2,4 DB	90

En Algérie le contrôle des produits phytosanitaires a connu une évolution dans le temps. L'application du décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 et des dispositions de l'article 10 de la loi n° 03-10 du 19 juillet 2003 relatives à la protection phytosanitaire a permis de définir les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, ainsi que celles correspondant à la fabrication, l'étiquetage, l'entreposage, la distribution, la commercialisation et l'utilisation des produits phytosanitaires à usage agricole. Au terme de la loi, aucun produit phytosanitaire ne peut être commercialisé, importé ou fabriqué s'il n'a pas fait l'objet d'une homologation. L'article 3 énumère la liste des valeurs limites des rejets d'effluents liquides, ainsi, pour les substances toxiques bioaccumulables, la valeur limite est de 0,005 mg/L; pour les composés organiques chlorés elle est de 5 mg/L; pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques elle est de 0,08 mg/L et pour le phénol l'indice de phénol est de 0,3 m/L.

Les taux très bas, tels qu'ils existent, permettent en particulier aux sociétés de service des eaux de réagir avec efficacité dans les installations de traitement, soit en procédant à un arrêt du captage de l'eau où la pollution s'est produite et en se connectant sur une ressource de meilleure qualité, soit en procédant à un traitement d'urgence par l'usage de charbon actif pour neutraliser la pollution.

Un dépassement de norme doit être, également, considéré dans le temps. Certaines conditions atmosphériques, telles que de fortes pluies, peuvent notamment provoquer un dépassement momentané des normes pesticides. Les taux très bas permettent au distributeur de prendre les mesures nécessaires pour y remédier. Avec les valeurs très basses des taux définis par les normes, un dépassement de quelques centièmes de microgrammes est très peu significatif et présente peu de risques pour la santé humaine. Cela dit, même à ces faibles doses, les mesures de remise en conformité avec la norme doivent être prises. Par ailleurs, pour les dépassements durables et/ou récurrents, ce qui peut arriver dans certains endroits où la ressource est très dégradée, en particulier celles où le contexte de l'activité agricole s'est

beaucoup modifié, la réglementation européenne prévoit la mise en œuvre de programmes d'amélioration de la qualité des eaux par les pouvoirs publics: recherche de nouveaux captages, équipement des usines de traitement d'eau de filière permanente de traitement des pesticides.

L'étude bibliographique met en évidence la présence de pesticides et certains produits pharmaceutiques dans les eaux naturelles. Ces pesticides représentent un groupe de substances d'une variété considérable, tant par leurs caractéristiques physico-chimiques que par leur toxicité. Toutes les informations montrent que moins de 1 % des pesticides appliqués sur les différentes sortes de terrains atteint les parasites cibles, la grande majorité étant dispersée dans l'environnement aquatique par l'intermédiaire de l'écoulement agricole ou des eaux pluviales. Ainsi, le non respect des bonnes pratiques agricoles peut entraîner la contamination des trois compartiments de la biosphère, à savoir: l'eau, le sol et l'air, le cycle géochimique des pesticides est très complexe car ils peuvent être retrouvés à tous les niveaux.

Les pesticides et quelques produits pharmaceutiques, sous forme de traces, tels que les antibiotiques, les anti-épileptiques, les anti-inflammatoires les antidépresseurs et les médicaments vétérinaires (hormones et antibiotiques) sont devenus parmi les polluants organiques les plus fréquemment trouvés dans les eaux naturelles (lacs, rivières, ruisseaux et eau du robinet). Un grand souci s'est développé au sujet des effets possibles et répercussions néfastes de telles substances sur la santé humaine et sur l'environnement, même si elles sont à l'état de traces, à cause de la bioaccumulation dans les tissus vivants. Leur élimination s'avère donc une réelle nécessité. Pour ce faire, sachant que les méthodes classiques ne détruisent pas les polluants mais les déplacent uniquement vers un autre milieu (cas de l'adsorption), différents procédés ont été proposés et utilisés, tels que les POAs où l'oxydation des composés organiques en milieu aqueux peut être réalisée par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, ces derniers sont des entités générées *in situ* par plusieurs procédés d'oxydations avancées, ils présentent un fort pouvoir oxydant et une très grande réactivité vis-à-vis de la plupart des composés organiques. Une comparaison des performances de certains de ces procédés a été réalisée.

CHAPITRE II

PROCEDES D'ELIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES

II.1. Méthodes d'épuration de l'eau

Les pesticides, les produits pharmaceutiques et les métaux lourds représentent une menace réelle pour les ressources en eau. Cette pollution affecte en priorité les eaux de surface, où l'on observe une présence de ces différentes matières organiques sur l'ensemble des cours d'eau. La dépollution d'eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physico-chimiques et biologiques.

II.1.1. Historique du traitement de l'eau

Dans la deuxième moitié du XIX^e siècle, Pasteur fonda la microbiologie. Son affirmation: "nous buvons 90 % de nos maladies", institue une nouvelle définition de l'eau potable et ouvre la voie aux traitements. Dans les années 1950, à la faveur de la reconstruction, les grandes agglomérations qui prévoyaient une croissance de leur population adoptèrent la "filtration rapide". Elle permettait de répondre à l'augmentation de la demande en eau potable et nécessitait une emprise au sol bien inférieure à la filtration lente. Le dioxyde de chlore commence à être utilisé. Plus cher que le chlore, il est également plus performant en terme de goût. L'ozone également, est réintroduit dans la filière de traitement de l'eau potable.

Une nouvelle étape est franchie dans les années 1970 avec la mise au point des filières de traitements biologiques. Ces dernières utilisent des bactéries cultivées pour se nourrir des substances indésirables (**El Bakouri et al.**, 2010; **Majeau et al.**, 2010; **García-Ripoll et al.**, 2009; **Ballesteros et al.**, 2008; **Parra et al.**, 2002). Elles peuvent s'attaquer aux nouvelles pollutions des ressources en eau. Les charbons actifs et les zéolites synthétiques trouvent également de nouvelles applications dans la chaîne du traitement (**Ivancev-Tumbas et al.**, 2010; **Salman et al.**, 2010; **Foo et al.**, 2010; **Wen-Tien et al.**, 2009; **Hameed et al.**, 2009).

Enfin, au cours des années 1990, apparaissent les procédés de filtration sur membranes ultrafines (ultrafiltration, nanofiltration...) (**Lebleu**, 2007; **Jae-Hoon Choi et al.**, 2008; **Dong Bing-zhi et al.**, 2008; **Yoon et al.**, 2009; **Weihai et al.**, 2010), utilisés dans certaines usines comme filière de traitement. Il s'agit d'un "tamisage" extrêmement fin: l'eau passe au travers de membranes percées de pores d'un diamètre allant du micromètre au nanomètre. Ces procédés de filtration ont montré leur efficacité pour l'élimination des pesticides, mais ces technologies ne sont pas encore très répandues dans les unités de production d'eau potable, notamment du fait de leur coût de mise en place.

L'utilisation des pesticides a fait l'objet ces dernières années d'une prise de conscience de plus en plus nette, du fait de l'accroissement du taux retrouvé dans les eaux brutes souterraines ou superficielles.

L'eau, doit être la plus contrôlée de tous les produits alimentaires avec de nombreuses analyses tant sur les eaux brutes pour vérifier l'état de la ressource avant de la puiser qu'au niveau de la production, dans la phase de traitement sans oublier ceux effectués sur le réseau de distribution.

Les traitements curatifs, c'est à dire la neutralisation des pollutions au cours du cycle de production d'eau potable, doivent être bien maîtrisés, en particulier, par l'utilisation en premier lieu de techniques classiques tel que le charbon actif. Mais, doter toutes les stations de traitement de l'eau potable de filières de traitement des pesticides aurait, si les mesures préventives étaient insuffisantes, vues les normes extrêmement sévères établies par l'Union Européenne et les seuils fixés par l'OMS, (1991), un impact direct et important sur le prix du mètre cube pour le consommateur final. Il est donc impératif que pour maintenir cette qualité et respecter les normes, la préservation des ressources est une impérieuse nécessité.

La solution majeure pour enrayer ce phénomène est la prévention. Développer des pratiques agricoles plus raisonnées, ce qui est la tendance actuelle d'un nombre croissant d'agriculteurs, même si beaucoup de chemin reste encore à parcourir, modifier les pratiques de désherbage des bordures d'autoroute, des talus et des voies ferrées, qui sont aussi des causes importantes de diffusion des pesticides, mais aussi l'utilisation domestique de ces mêmes produits. Supprimer l'utilisation de certains pesticides dont on pense que la nocivité peut être préjudiciable à la santé, ou en réglementer plus strictement la vente et l'utilisation, ce qui est déjà le cas pour beaucoup d'entre eux.

II.1.2. Dégradation des pesticides

La dégradation peut être d'ordre biotique ou abiotique mais il est assez difficile de les distinguer car un même sous-produit peut avoir pour origine, pour une part un processus biotique et pour une autre, un processus abiotique. La dégradation d'un pesticide se produit quand ce dernier est décomposé en plus petits composés et éventuellement en dioxyde de carbone et en eau à travers des réactions photochimiques, chimiques ou biologiques (**Chong Meng et al.**, 2010; **Liotta et al.**, 2009; **Herrmann**, 1999; **Barbash et al.**, 1996; **Freed**, 1981).

La dégradation des pesticides s'accompagne de l'apparition de plusieurs sous produits appelés métabolites, chacun de ces derniers possède ses propres propriétés chimiques, ce qui provoque des modifications de leur toxicité et de leur comportement dans les sols par rapport à celui de la molécule mère, sa capacité d'adsorption et sa résistance à la dégradation. Dans certains cas les métabolites peuvent être plus toxiques et/ou persistants que le pesticide lui-même (**Malato et al.**, 2009). Dans la plupart des cas, la nature de ces métabolites est souvent inconnue (**Kearmy et al.**, 1987).

II.1.3. Les procédés d'élimination des pesticides

Les entreprises de l'eau doivent mettre en œuvre, lorsque cela s'avère nécessaire, des procédés permettant de respecter les normes fixées pour les eaux de consommation en matière de pesticides. C'est le cas dès lors que la ressource utilisée présente une teneur en pesticides supérieure aux maximums autorisés. Afin que l'eau en sortie d'usine soit conforme aux critères de qualité de l'eau potable, certaines mesures ou certains traitements sont mis en œuvre pour limiter cette teneur.

Le traitement d'une eau brute dépend de sa qualité, laquelle est fonction de son origine et peut varier dans le temps. Depuis quelques années, les industriels du traitement de l'eau se sont donc orientés, pour assurer l'élimination de ces micropolluants organiques, vers l'application de systèmes aussi bien classiques que complexes dans le milieu à traiter.

Les traitements classiques tels que l'adsorption sur charbon actif en grains ou en poudre (**Foo et al.**, 2010; **Liu et al.**, 2010; **Salman et al.**, 2010; **Wen-Tien et al.**, 2009;

Hameed^{a,b} *et al.*, 2008; **Hu** *et al.*, 1993) et l'extraction par solvant (**Xu** *et al.*, 2006) éliminent en moyenne 50 % des pesticides, mais pour atteindre le taux fixé par les normes (0,5 µg/L), il est indispensable de recourir à des traitements spécifiques. Ces pesticides sont éliminés soit par des procédés abiotiques, soit par des procédés biotiques ou encore par des procédés d'oxydation avancée (POAs) basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés (**Chong** *et al.*, 2010; **Gaya** *et al.*, 2008; **Kavita** *et al.*, 2004; **Chiron** *et al.*, 2000; **Andreozzi** *et al.*, 1999; **Herrmann**, 1999; **Dussert**, 1997; **Mills** *et al.*, 1997; **Safarzadeh-Amiri** *et al.*, 1996; **Galze** *et al.*, 1992.): chimique, photochimique, biologique ou électrochimique.

II.1.3. 1. Traitements physiques

Il s'agit des procédés qui regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, d'échange d'ions et des procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation). Ces techniques ont été largement utilisées pour l'élimination des métaux lourds et des pesticides en solutions aqueuses (**Ahmaruzzaman** *et al.*, 2010; **Santos** *et al.*, 2006; **Chan** *et al.*, 2005; **Chakir** *et al.*, 2002; **Aboufadi** *et al.*, 2001a,b; **Walcarius** *et al.*, 2001; **Andreozzi** *et al.*, 1999; **Lefebvre** *et al.*, 1993).

a. Adsorption/immobilisation

L'adsorption sur du charbon actif est le traitement physique le plus utilisé à l'heure actuelle, car il possède une bonne capacité d'adsorber les composés organiques ou inorganiques. Le charbon actif se présente sous forme de poudre ou en granulés, le choix de ceux-ci se fait suivant leur nature, leur structure ainsi que leur surface spécifique. Son utilisation en traitement des eaux est large du fait que sa fabrication n'est pas coûteuse et sa régénération est assez facile.

Les pesticides peuvent être immobilisés par adsorption dans les particules du sol ou piégés par des plantes. Ces deux processus irréversibles isolent le pesticide et par conséquent arrêtent sa migration dans l'environnement. L'adsorption fait référence à l'attachement du pesticide par les particules du sol. Le taux d'adsorption est influencé par les caractéristiques du sol et la nature du pesticide. Généralement l'adsorption croît avec l'augmentation de la teneur en matière organique dans le sol (**Abu-Lail** *et al.*, 2010; **Hassanien** *et al.*, 2010; **Sotelo** *et al.*, 2002; **Huart** *et al.*, 1993; **Farmer** *et al.*, 1987; **Bovey** *et al.*, 1978), la teneur en argile, et sa capacité d'échange cationique. Elle décroît avec l'augmentation du pH, de l'humidité du sol et de la température.

b. Extraction par solvant

Les matières organiques se dissolvent dans certains solvants organiques plus facilement que dans l'eau. Lorsqu'une eau résiduaire chargée de produits organiques est mise en contact avec de tels solvants, il s'établit avec le temps un état d'équilibre. Ce procédé s'applique surtout pour les métaux nocifs sous forme d'ions tels que les métaux lourds, les ions cadmium, arsénates, **Kuan** *et al.*, 2010; **Kedari** *et al.*, 2009; **Stepnowski** *et al.*, 2005; **Kabra** *et al.*, 2004).

II.1.3.2. Traitements abiotiques ou chimiques

La dégradation chimique est une décomposition conduite par des réactions chimiques, en l'absence d'activité biologique, incluant l'oxydation (réaction avec l'oxygène ou l'ozone),

l'hydrolyse (réaction avec l'eau), et la dissociation (libération de groupes chimiques de la molécule mère) par photolyse. L'importance de ces réactions chimiques pour la dégradation des pesticides dans les champs n'est pas bien établie (**Kearmy et al.**, 1987). Il existe plusieurs procédés de traitements chimiques, ce sont des procédés d'oxydation ou de radiations UV.

a. Oxydation par l'oxygène de l'air

L'action directe de l'oxygène de l'air sur les pesticides est pratiquement imperceptible. Par contre, l'oxydation par l'oxygène est favorisée dans le traitement biologique en présence des bactéries à température favorable, provoquant la biodégradation des composés phénoliques. Cependant, il faut veiller à ce que cette prolifération bactérienne ne vienne pas nuire au goût de l'eau ou provoquer des obstructions dans les canalisations ou autres.

b. Oxydation par l'ozone

L'ozone est un oxydant très efficace et très puissant, son potentiel chimique est de (2,07 V); il est préférable au chlore pour son utilisation dans le traitement des eaux potables car le chlore possède un potentiel chimique plus faible ($E(\text{Cl}_2)=1,36\text{V}$) (**Guittonneau et al.**, 1990), aussi, lorsque les eaux sont désinfectées par chloration, certains pesticides peuvent être transformés en composés plus toxiques que la molécule mère (**Ghillaume M.**, 1999); **Bahnemann et al.**, (1993) ainsi que **Tzitzis et al.**, (1994) et **Szpyrkowicz et al.**, (2001) ont montré que l'oxydation s'arrête après quelques étapes et les composés organiques ne sont pas totalement dégradés. Le pH joue un rôle important dans la détermination des doses d'ozone à utiliser; elle double quand le pH passe de 7 à 12 (**Masschelein**, 1997).

L'ozone se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique, il doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyyles (II.3), en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (II.4). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres, (**Chiron et al.**, 2000; **Bower et al.**, 2000).



La décomposition rapide de l'ozone en oxygène ainsi que la génération de sous- produits récalcitrants et toxiques (**Yediler et al.**, 2000; **Ince et al.**, 2001; **Alvares et al.**, 2001) sont les principaux inconvénients quant à son utilisation. De plus l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O_3 dans l'eau: environ 0,1 mM à 293 K, (**Lide**, 1999), et son transfert de masse est un facteur limitant.

c. Hydrolyse

L'hydrolyse est définie comme étant une réaction des molécules avec l'eau. C'est une réaction importante dans les eaux usées, à l'interface sédiments/eau des lacs et des

rièrès et dans les eaux souterraines (**Weber et al.**, 1990; **Tchobanoglous et al.**, 1987). Dans les eaux de surface, elle apparaît souvent comme étant très lente, mais elle peut être influencée par la température, le pH et par la salinité ou par la teneur en matière organique de l'eau qui augmente la solubilité des pesticides notamment par complexation avec les substances humiques.

II.1.3.3. Traitements biotiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines par l'action combinée des micro-organismes (bactéries) et de facteurs physico-chimiques. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou du caractère réfractaire des matières organiques à éliminer (faible biodégradabilité). La dégradation microbiologique est une décomposition par des micro-organismes. Différents microorganismes vivants, disposant d'un ensemble d'enzymes qui agissent comme catalyseurs des réactions de catabolisme et de nombreuses matières actives, peuvent dégrader différents pesticides, et par conséquent, le taux de dégradation microbiologique dépend de la population microbienne dans une situation donnée (**Voos et al.**, 1997; **Mc Call et al.**, 1983). Les conditions du sol qui maximisent la dégradation microbiologique incluent la chaleur, l'humidité et la grande teneur en matière organique (**Bollag et al.**, 1979; **Richard et al.**, 1986).

Notons que les études sur les pesticides se focalisent sur les substances actives utilisées dans les produits commerciaux, alors que la majeure partie du produit se compose d'adjuvants, permettant de répandre la substance active sur les surfaces ciblées, il est donc important de savoir que l'utilisation d'adjuvants, souvent des composés phénoliques, est préoccupante (**Krogh et al.**, 2003) et nécessite aussi des études sur leur devenir dans les écosystèmes.

II.1.3.4. Procédés d'oxydation avancés (POAs)

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement (**OMS**, 1991 et 1994; **EPA**, 2007). Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Ces différentes technologies sont basées sur l'oxydation des polluants réfractaires aux traitements cités précédemment produisant ainsi des intermédiaires qui sont plus facilement biodégradables. Ces procédés incluent les procédés d'oxydation chimique (O_3 , O_3/H_2O_2 , H_2O_2/Fe_2^+) (**Duguet et al.**, 1989; **Stachelin et al.**, 1982; **Hernandez et al.**, 2002; **Malato et al.**, 2002); la dégradation photochimique (UV/O_3 , UV/H_2O_2 , $UV/H_2O_2/Fe_2^+$) et la photocatalyse (TiO_2/UV ; $TiO_2/UV/H_2O_2$) (**Andreozzi et al.**, 1999; **Chiron et al.**, 2000; **Chong et al.**, 2010).

Parmi ces technologies on note les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) (**Tennakone et al.**, 1997; **Mokrini et al.**, 1997; **Azbar et al.**, 2004). Ces procédés sont basés sur la génération par absorption d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde appropriée (**Wan et al.**, 1994; **Kochany et Meguire**, 1994; **Herrmann**, 1999) d'un oxydant très réactif et non sélectif: le radical hydroxyle, ce dernier intervient dans l'élimination aussi bien des contaminants existant dans les systèmes aqueux que gazeux (**Lhomme et al.**, 2008; **Chang et al.**, 2000; **Legrini et al.**, 1993). Le succès des POAs est attribué spécifiquement aux

radicaux hydroxyles HO \cdot , qui permettent d'obtenir des vitesses de réactions extrêmement rapides (**Legrini et al.**, 1993; **Huang et al.**, 1993; **Herrmann**, 1999; **Chang et al.**, 2009). Ce dernier peut être produit par différents procédés: chimique, photochimique biologique, électrochimique (**Braun et al.**, 1986; **Buxton et al.**, 1988; **Galze et al.**, 1992; **Safarzadeh-Amiri et al.**, 1996; **Dussert B.W.**,1997)., Les sources de radicaux hydroxyles basés sur l'oxygène proviennent d'oxydants puissants (HO \cdot , O, O₃, H₂O₂) (**Chen-Yu et al.**, 2009), **Craig et al.**, 1990) sans halogène ni métal afin d'éviter la formation en présence de matériaux organiques des trihalométhanes cancérigènes, (**Guivarch E.Z.**, 2004; **Rook J.J.**, 1974).

Les mécanismes d'oxydation associés aux POAs peuvent être soit homogènes soit hétérogènes. Les systèmes homogènes utilisent une combinaison de H₂O₂, d'ozone, et des rayonnements UV; les systèmes hétérogènes correspondent à la combinaison de rayonnements UV et d'un semi-conducteur tels que le dioxyde de titane (TiO₂), l'oxyde ferrique (Fe₂O₃), le sulfure de cadmium (CdS), le sulfure de zinc (ZnS) ou l'oxyde de zinc (ZnO), (**Chakrabarti et al.**, 2004; **Bahnemann**, 1999, **Karunakaran et al.**, 2009; **Hoffman et al.**,1995, EPA, 2007). Les procédés homogènes et hétérogènes introduisant les rayonnements UV sont décrits comme étant des procédés photochimiques (**EPA**, 2007).

a. Photolyse

La photolyse peut se produire par absorption des photons issus de la lumière solaire à la surface des eaux superficielles, du sol ou des plantes. Deux modes de photolyse peuvent être envisagés: direct et indirect (**Dantas et al.**, 2010; **Lanao et al.**, 2010; **Lichtenthaler et al.**, 1990; **Bedding et al.**, 1989; **Mansour et al.**,1989; **Miller et al.**, 1983).

1. *Photolyse directe*: Elle se produit quand le polluant lui même absorbe la lumière, dans ce cas le polluant doit avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le polluant se dissocie par excitation UV ($\lambda < 400$ nm) selon le processus décrit par les équations (II.4 à 6):



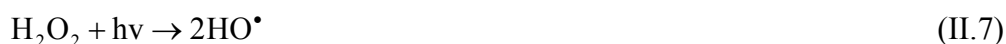
2. *Photolyses indirecte ou induite*: Elle intervient quand le polluant est soumis à l'attaque d'espèce actives générées lors de l'irradiation des substances absorbantes présentes dans l'environnement. Ces substances sont susceptibles d'agir comme sensibilisateurs ou précurseurs d'espèces réactives (radicaux \cdot OH, oxygène singulet 1O_2 , électron hydraté $e^-_{aq...}$) capables de transformer les polluants organiques, ou par transfert d'énergie ou d'électron.

Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour le traitement de certains polluants organiques qui absorbent la lumière du soleil dans le visible et dans la région UV (**Dantas et al.**, 2010; **Calza et al.**, 2008; **Baker et al.**, 1971). Le benzo(a)pyrène disparaît en solution diluée après une journée d'exposition à la lumière solaire (**Miller et al.**, 1988), cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents (**Mallakin et al.**, 1999). **Gurol et al.**, (1987) ont montré que les rayonnements UV couplés à l'oxygène donnent des réactions radicalaires dans l'eau produisant des radicaux tels que: HO \cdot et HO₂ \cdot .

Le traitement des produits organiques par photolyse a été plus ou moins abandonné en raisons du faible rendement, des coûts très élevés de fonctionnement, de la faible fiabilité du matériel et des problèmes de maintenance, (**Guivarch E.Z.**, 2004).

b. Procédé H₂O₂/UV

Le peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation à une longueur d'onde inférieure à 360 nm et coupure homolytique de la liaison O-O, selon les réactions (II.7 et 8):



L'utilisation de ce procédé pour la dégradation oxydative des polluants organiques dissous ou dispersés en milieu aqueux présente en comparaison avec d'autres méthodes de traitements chimiques ou photochimiques de l'eau un avantage certain. **Stephan et al.**, 1996), ont démontré que parmi les avantages de ce procédé en plus de la disponibilité commerciale de l'oxydant, sa stabilité thermique et son stockage in situ, une vitesse d'oxydation élevée, même si son efficacité est moindre à cause de la faible valeur du coefficient d'extinction molaire de H₂O₂, un domaine d'application assez large concernant les pesticides et un équipement assez simple et de dimension convenable pour le procédé.

Notons que la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux (H₂O₂ lui-même en forte concentration), (**Hong et al.**, 1996).

c. Procédé O₃/UV

L'ozone est un agent oxydant très efficace pour l'élimination des polluants organiques et le traitement des eaux potables (ozonation), il est généralement préféré à la chloration car il a un potentiel oxydant plus élevé que le chlore (son potentiel d'oxydation varie entre 2,07eV et 2,8 eV (**Chiron et al.**, 2000), c'est un procédé évolué pour le traitement de l'eau car il permet une destruction efficace des composés toxiques et réfractaires aux autres méthodes de traitement (**Glaze et al.**, 1982; **Esplugas et al.**, 1994; **Mirat et al.**, 1997). **Khan et al.**, (1985) ont montré que la vitesse d'oxydation du système ozone/UV est 1000 fois supérieure à celle où seul l'ozone est utilisé.

Cependant sa seule utilisation comme moyen d'oxydation est relativement lente et peu efficace, malgré le processus radicalaire, l'oxydation s'arrête après quelques étapes et les composés organiques ne sont pas totalement dégradés, il est donc nécessaire de combiner cette méthode avec une autre méthode d'activation à savoir: la longueur d'onde de l'irradiation appliquée, la présence de H₂O₂ ou une forte élévation du pH (**Sauleda et al.**, 2001; **Hernandez et al.**, 2002)). Certains auteurs ont montré que la vitesse d'oxydation du système O₃/UV est 10 à 1000 fois supérieure à celle obtenue lorsque l'ozone est utilisé seul (**Milano et al.**, 1995).

d. Procédé O₃/ H₂O₂/UV

Le procédé O₃/ H₂O₂/UV a été étudié par **Peyton et al.**, (1990), **Khan et al.**, (1985) et **Acero et al.**, (2002). Le mécanisme réactionnel conduit à la génération de radicaux HO[•]. Ces radicaux sont considérés comme étant les principaux intermédiaires qui initient la dégradation oxydative.

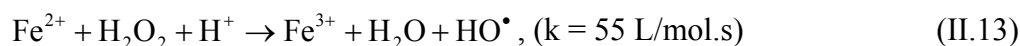
L'addition de H₂O₂ conduit à une nette accélération de la réaction due à la production dominante des radicaux HO[•]. Ce processus a pu être amélioré par la génération photochimique des radicaux HO[•], (**Hager et Loven**, 1987).



De nouvelles données suggèrent que le travail expérimental relatif au procédé O₃/H₂O₂/UV est principalement consacré au développement industriel (**Wallace et al.**, 1988).

e. Procédé Fenton (Fe²⁺ / H₂O₂)

Fenton décrivit à la fin du 19^e siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide, (**Fenton H.J.H.**, 1894). Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H₂O₂ et de Fe²⁺ nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques, (**Hameed et al.**, 2009; **Hermosilla et al.**, 2009; **Kesraoui et al.**, 2008; **Malato et al.**, 2002; **Rodriguez et al.**, 2002; **Gaillard et al.**, 2001; **Benitez et al.**, 2001; **De Heredia et al.**, 2001; **Bandara et al.**, 1996; **Spadaro et al.**, 1994). Quarante ans plus tard, **Haber et al.**, (1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction (II.13) et communément appelée réaction de Fenton, (**Kiwi et al.**, 2000):



Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques : les radicaux hydroxyles produits dans la réaction (II.13) réagissent très rapidement. Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement. Les produits finaux (H₂O, CO₂, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Les radicaux hydroxyles réagissent très rapidement sur les composés organiques suivant des mécanismes détaillés, pour conduire à la minéralisation de la matière organique. Mais ce procédé est limité par la non régénération du catalyseur et nécessite donc un apport constant en réactif. Ce qui contraint à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène et peut alourdir les coûts de traitement, **Guivarch E.Z.**, (2004).

f. Photocatalyse hétérogène

L'oxydation photocatalytique utilise un semi-conducteur comme catalyseur et une source naturelle ou artificielle de rayonnement (**Chong et al.**, 2010; **Gaya et al.**, 2010; **Daneshvar et al.**, 2007; **Chiron et al.**, 2000; **Herrmann J.M.**, 1999; **Legrini et al.**, 1993).

C'est une technologie destructive, non sélective qui permet la minéralisation complète d'une large variété de polluants organiques en eau et en dioxyde de carbone (**Brezová et al.**, 1991; **Weir et al.**, 1993). Compte tenu de la forte réactivité du radical HO \cdot sur de nombreuses classes de composés organiques, celui-ci se comporte comme un réactif oxydant très peu, voire non sélectif. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont la plupart du temps une composition très hétérogène, ce procédé semble être une alternative prometteuse pour la destruction des micropolluants organiques présents dans l'environnement.

II.1.3. 5. Sonolyse

C'est une technique nouvelle utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation d'ultrasons de fréquences allant de 15 à 100 MHz dans l'eau conduit à la formation de micro-bulles (**Macounova et al.**, 1998), à l'intérieur desquelles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production de d'espèces oxydantes tels que les radicaux HO \cdot , HOO \cdot (**Harada H.**, 2001; **Ragaini V.**, 2001; **Katsumata et al.**, 2010; **Pétrier et al.**, 2010; **Dehghani et al.**, 2010).

II.2. Photocatalyse hétérogène

Le procédé de photodégradation catalytique a reçu beaucoup d'attentions ces dernières années dans le cadre du traitement de l'eau pour l'élimination de microquantités de polluants organiques difficilement réductibles par les procédés classiques (**Ollis et al.**, 1985; **Matthews R.W.**, 1988 & 1990; **Legrini et al.**, 1993; **Hoffmann et al.**, 1995; **Safarzadehet-Amiri et al.**, 1997; **Hoon Hyung et al.**, 2009). Plus récemment, la photocatalyse s'est également montrée efficace pour la purification de l'air (**Matthews**, 1990; **Hagfeldt et al.**, 1995; **Blake D.M.**, 2001; **Jo et al.**, 2002; **Park et al.**, 2004; **Grassian**, 2005; **Doucet et al.**, 2007; **Tomašić et al.**, 2008; **Vincent et al.**, 2009; **Balzhinimaev et al.**, 2010; **Rao et al.**, 2010) (élimination des odeurs et/ou composés organiques volatils). Dans ce procédé, un semi-conducteur possédant une structure électronique à bande interdite (généralement le dioxyde de titane: TiO $_2$) absorbe la lumière sous forme de photons émis sur toute la gamme de longueurs d'onde de la région des UV ($\lambda < 380$ nm) (**Mills et al.**, 1998; **Andreozzi et al.**, 1999; **Herrmann et al.**, 2002; **Malato et al.**, 2002). Ainsi, ce semi-conducteur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite et convertit l'énergie photonique en énergie chimique par un système redox. La plupart des polluants organiques peuvent ainsi, en présence d'oxygène, être dégradés en espèces minérales non toxiques. Il s'agit donc d'un procédé à large spectre puisque l'attaque des polluants est non sélective. En outre, le catalyseur peut être excité par des photons dont la longueur d'onde se situe dans le domaine du proche ultraviolet, (un procédé solaire peut être envisagé, **Malato et al.**, 2002; **Malato et al.**, 2009; **Blanco et al.**, 2009; **Zapata et al.**, 2009; **Klamerth et al.**, 2010).

L'acte photocatalytique comprend deux étapes (**Malato et al.**, 2009; **Herrmann J.M.**, 1999 & 1995; **Fogler H.S.**, 1992):

- un processus de nature photophysique: l'absorption de la lumière excitatrice au sein du cristal de catalyseur, source d'espèces réactives mobiles migrant vers la surface (particulièrement des lacunes positives);
- un processus de transfert: la diffusion du polluant vers la surface du catalyseur, un processus d'adsorption puis de réaction catalytique: la réaction en surface d'espèces adsorbées (le polluant à détruire et d'éventuels intermédiaires).

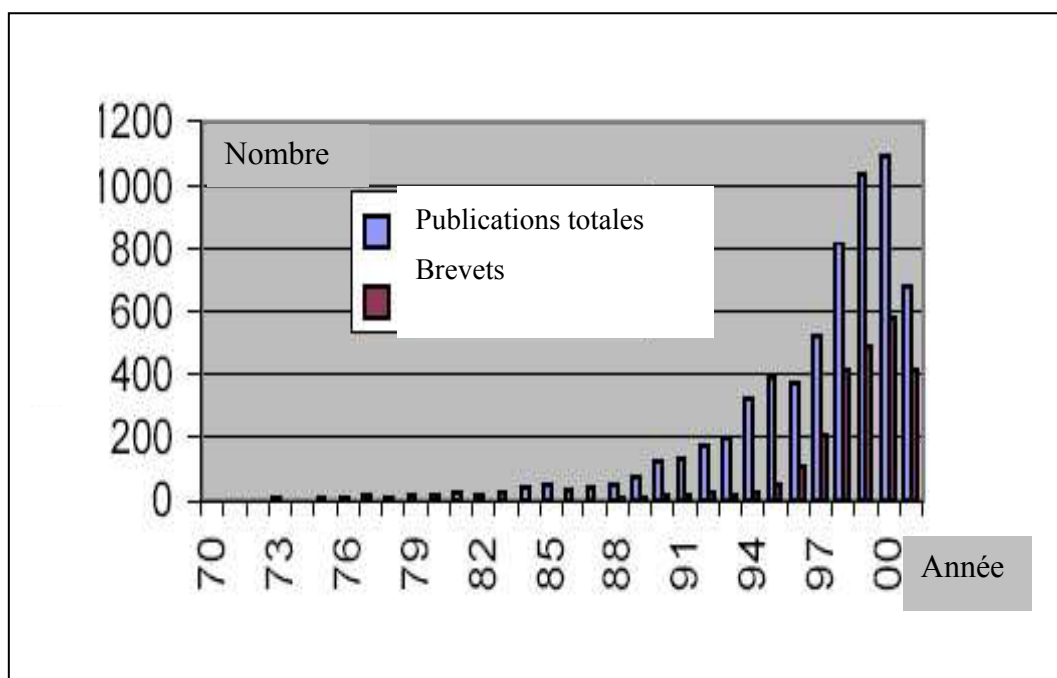


Figure.II.1. Evolution du nombre de publications et de brevets dans le domaine de la photocatalyse D.M. Blake, 2001.

La Figure (II.1) montre qu'une grande attention a été portée depuis ces dix dernières années au domaine de la photocatalyse. Cela s'explique en grande partie par le potentiel de ce type de traitement. En effet il ne nécessite pas de hautes températures car l'activation est photonique, le recyclage des composés n'est pas à envisager car lors de ce traitement, il y a minéralisation complète en CO_2 et H_2O du polluant dégradé, il permet de traiter de très faibles quantités de polluants, il peut aussi utiliser l'énergie solaire. Le catalyseur TiO_2 utilisé est peu onéreux, stable, non polluant et relativement efficace et enfin, il utilise l'eau et l'oxygène de l'air comme réactifs.

II.2.1. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les POAs sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle HO^\bullet est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques (Ollis *et al.*, 1988; Legrini *et al.*, 1993; Huang *et al.*, 1993; Bahnemann *et al.*, 2007; Guoliang *et al.*, 2009; Helmja *et al.*, 2009). Les radicaux hydroxyles peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par trois mécanismes différents :

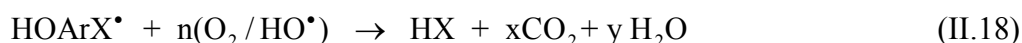
Par abstraction d'un atome d'hydrogène :



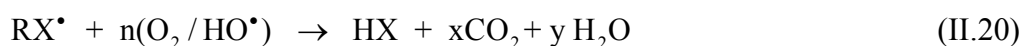
Le radical libre R^\bullet réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde ROO^\bullet , initiant une séquence de réactions de dégradation oxydantes conduisant à la minéralisation complète du polluant.



Par addition électrophile sur la double liaison :



Par transfert d'électrons:



Les radicaux hydroxyles étant des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions: chimiques, photochimiques, biologique ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée dans le Tableau (II.1).

Tableau.II.1. Classification des Procédés d'Oxydations Avancées

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+})$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/ \text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$	Photo-Fenton (Photocatalyse homogène)
$\text{TiO}_2/h\nu/\text{O}_2$	Photocatalyse hétérogène
O_3/UV	Oxydation UV
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, Irradiation sous vide et Sonochimie (ultrasons)

II.2.2. Catalyse hétérogène

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible, (**Pellizzetti et al.**, 1993; **Fox et al.**, 1993; **Hoffmann et al.**, 1995; **Herrmann J.M.**, 1999; **Tsai et al.**, 1997). Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface. La vitesse r_c d'une réaction catalytique se définit théoriquement comme le nombre de moles de réactif transformé par unité de temps et par une surface unité du catalyseur. La surface réelle d'une quantité donnée de catalyseur étant parfois difficile à connaître, dans la pratique il est préférable de définir r_c par rapport à l'unité de masse de ce catalyseur:

$$r_c = A_c \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) * g(C_k) \quad (\text{II.21})$$

Avec: A_c le facteur préexponentiel, E_c l'énergie d'activation apparente, R la constante des gaz parfaits, T la température et $g(C_k)$ la fonction des concentrations. La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivi d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en quatre étapes:

1) Phénomènes de transfert des réactifs vers la surface du solide : en régime permanent, la concentration d'une espèce réactive n'est pas homogène à travers tout l'espace du réacteur. En effet en catalyse, le catalyseur va jouer simultanément le rôle de pompe des réactifs et celui de source de produits formés et inversement en ce qui concerne la phase gaz. Ainsi un "courant de diffusion" s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Le flux N ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration C de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.

Le grain de catalyseur possédant une surface et une certaine porosité, la diffusion s'opère en deux étapes (Figure II.2):

- diffusion externe dans le milieu entourant le grain. Ce dernier est entouré d'une couche laminaire immobile plus ou moins épaisse que les espèces doivent franchir. Ce film oppose donc une résistance au passage des molécules. Lorsque cette étape est limitante, la limitation est externe,

- diffusion interne dans les pores du catalyseur. Il se crée une différence de concentration entre la surface du grain et le pore due à une résistance qu'oppose le milieu poreux au transfert du réactif. Lorsque cette limitation est limitante, elle est interne. Ces gradients dépendent d'une part du débit et d'autre part du régime de turbulence. En catalyse les conditions de fonctionnement doivent être de sorte que cette couche de diffusion soit d'épaisseur négligeable.

2) Adsorption des réactifs sur le catalyseur: contrairement aux ions dont la charge est souvent la cause de fortes interactions, l'électroneutralité des molécules provoque plutôt de faibles interactions entre elles. Ces petites forces électrostatiques de type Van der Waals, malgré leur faible amplitude, peuvent être à l'origine de phénomènes d'adsorption.

- **La physisorption** est l'interaction résultante de la somme des attractions entre une molécule libre et la surface d'un solide. Elles sont faibles et de type Van der Waals. L'énergie du système varie selon la distance entre la molécule et le solide; elle est nulle à une distance infinie et diminue lorsque la molécule s'approche de la surface du solide pour atteindre son minimum à une certaine distance d où le système est stable.

- **La chimisorption** est l'adsorption qui se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires et il y a formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées

constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation soit thermique soit photonique.

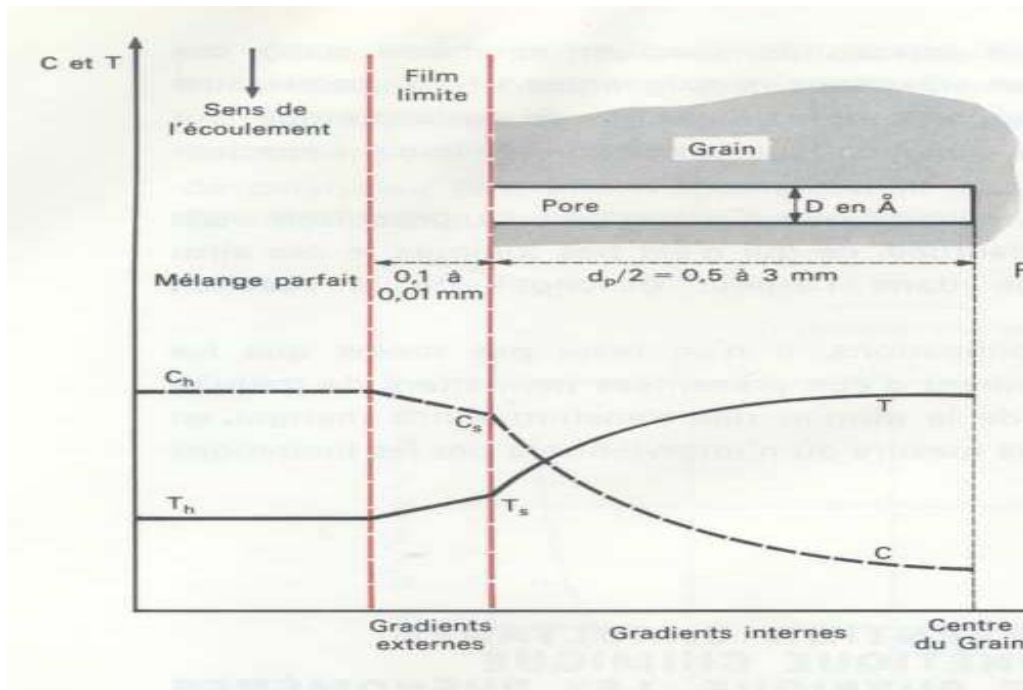


Figure.II.2. Limitation diffusionnelle interne et externe dans le cas d'une réaction exothermique. Evolution de la concentration en réactif et de la température lors du passage de la phase homogène (C_h , T_h) à la surface du catalyseur (C_s , T_s) et lors de la pénétration à l'intérieur du grain de catalyseur (C , T), **Fogler** (1992).

La vitesse d'adsorption r_{ads} peut être exprimée en fonction de la pression P ou de la concentration C du composé considéré de la forme :

$$r_{ads} = K'_{ads} P(1-\theta) = K_{ads} C(1-\theta) \quad (II.22)$$

Où θ est le taux de recouvrement ;

P est la pression du réactif ;

K'_{ads} et K_{ads} sont les constantes de vitesse d'adsorption dépendant de la température et qui s'expriment selon la loi d'Arrhenius

$$K'_{ads} \text{ ou } K_{ads} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (II.23)$$

Où E_a est l'énergie d'activation ;

R la constante des gaz parfaits ;

T la température en Kelvin ;

A le facteur préexponentiel.

Le phénomène d'adsorption est alors principalement dépendant de la concentration de l'espèce chimique et de la température donc du flux incident de molécules à la surface du catalyseur. L'affinité de la molécule avec le catalyseur est comprise dans les différentes constantes.

3) Réaction chimique entre réactifs adsorbés à la surface:

Il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, pour certains intermédiaires, les réactions sont généralement trop rapides et ils se transforment directement à la surface du catalyseur. Malgré les progrès des méthodes analytiques il reste délicat de les séparer et de les identifier clairement quand un grand nombre d'intermédiaires est formé. De plus, l'identification de toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation reste incertaine.

4) Désorption des produits de la surface catalytique:

Une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires se produisant à la surface du catalyseur sur des sites actifs pour former des produits qui se désorbent afin de libérer l'accès pour l'espèce à transformer. La vitesse de cette réaction de désorption r_{des} dépend directement du recouvrement de la surface et est de la forme :

$$r_{\text{des}} = K_{\text{des}}(\theta) \quad (\text{II.24})$$

En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres :

- de bien connaître la structure superficielle du solide, qui peut différer de sa structure massique ;
- d'identifier les espèces adsorbées et, parmi elles, les intermédiaires actifs;
- d'établir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les intermédiaires actifs conduisant à la transformation; c'est l'objet de la cinétique.

II.2.3. Principe de la photocatalyse

Comme l'indique la figure (II.3), l'activation du semi-conducteur pour une réaction de photocatalyse est obtenue par l'absorption d'un photon d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite E_{bg} entre la bande de valence BV et la bande de conduction BC du semi-conducteur (Tang *et al.*, 1994; Kayan *et al.*, 1996).

Il en résulte le saut d'un électron e^- de la bande de valence vers la bande de conduction, avec la génération d'un trou positif h^+ dans la bande de valence. L'électron e^- et la lacune h^+ produits peuvent soit se recombiner directement au sein du cristal, soit migrer et se recombiner à la surface, soit migrer individuellement jusqu'à la surface du catalyseur (Al-Ekabi *et al.*, 1993) où ils pourront respectivement participer à des réactions de type redox par une réaction de réduction des espèces "accepteurs d'électrons" et une oxydation des espèces "donneurs d'électrons": un trou h^+ de surface peut réagir avec un groupement hydroxyle adsorbé pour produire le radical hydroxyle, considéré comme étant un oxydant fort. Ainsi formé il oxydera à son tour le contaminant adsorbé, générant un produit d'oxydation photocatalytique (CO_2 , H_2O , HCl ou des intermédiaires de réaction).

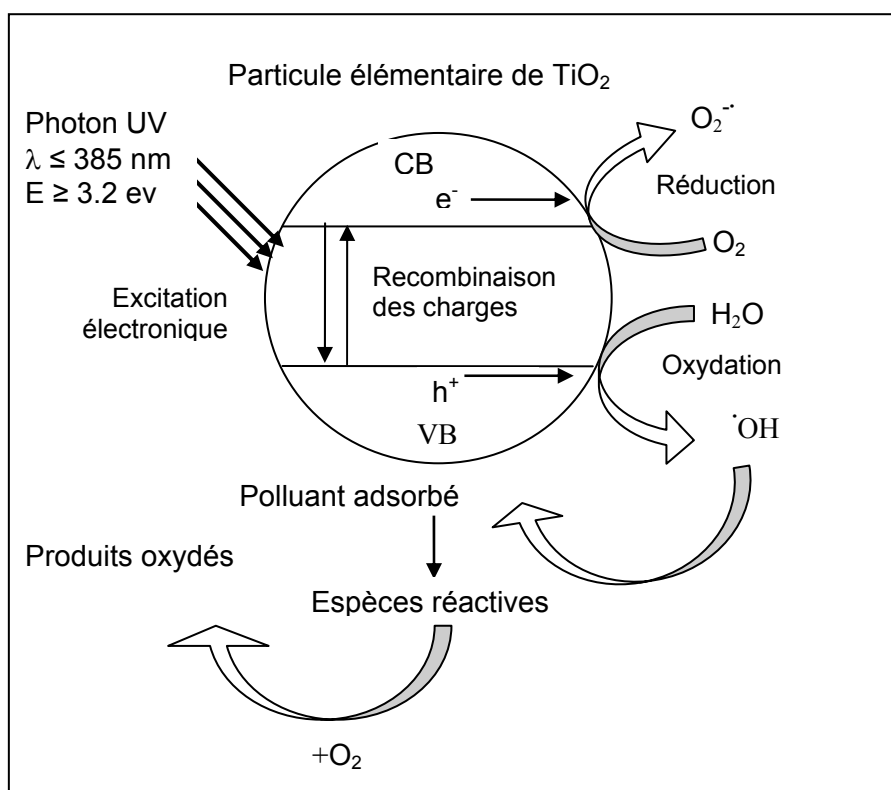


Figure.II.3. Réactions se produisant à la surface d'une particule de TiO_2 lors de l'irradiation par des photons $\lambda \leq 411$ nm pour le rutile et $\lambda \leq 385$ nm pour l'anatase.

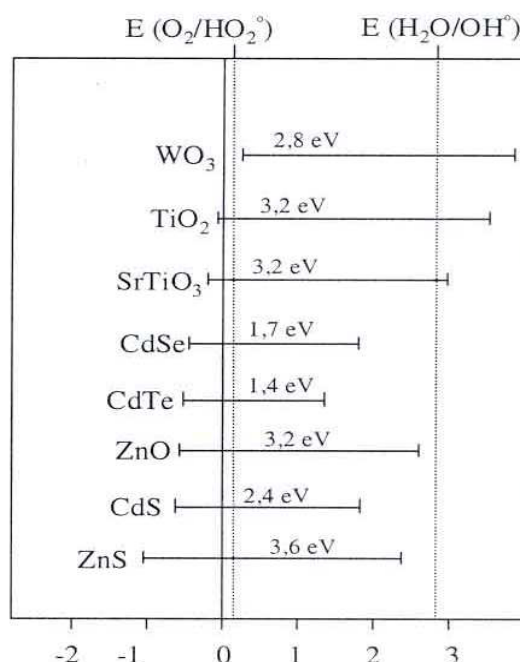
Parallèlement, une lacune ou un électron peut également attaquer directement un contaminant adsorbé. Quant aux espèces oxygénées, dérivées de l'oxygène moléculaire et l'oxygène lui même, elles peuvent se combiner avec des électrons photoexcités de la bande de conduction et les capter, empêchant ainsi l'indésirable recombinaison des lacunes h^+ et des électrons e^- . Donc, pour qu'un semi-conducteur soit un photocatalyseur efficace, les différents processus électroniques d'interfaces mettant en jeu les électrons e^- et les trous h^+ , c'est-à-dire les réactions présentées sur la figure (II.3), doivent entrer en compétition de manière efficace avec les principaux processus de désactivation mettant en jeu la recombinaison des électrons et des lacunes positives.

II.2.4. Semi-conducteurs

a. Ensemble des photocatalyseurs et choix du dioxyde de titane

Le catalyseur doit posséder certaines propriétés afin d'être en mesure de convertir l'énergie lumineuse fournie en énergie chimique. Ainsi les semi-conducteurs possèdent les propriétés adéquates à la réaction. En effet, leur non-stoechiométrie leur confère certaines propriétés électriques. Contrairement aux conducteurs qui possèdent un continuum dans leurs niveaux d'énergie, leur structure électronique est caractérisée par une bande de valence remplie d'électrons et une bande de conduction vide comme les isolants mais contrairement à eux, la différence d'énergie entre ces deux bandes peut être franchie par un électron si suffisamment d'énergie lui est transmise. Ainsi, un photon d'une énergie $h\nu$ supérieure ou égale à la bande interdite (gap) entre la bande de valence et la bande de conduction est absorbé par un semi-conducteur, celui-ci voit un de ses électrons franchir le gap et passer dans l'état d'énergie supérieure, c'est à dire la bande de conduction. Les photocatalyseurs

susceptibles d'être utilisés sont : TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , SrTiO_3 , SnO_2 , et Fe_2O_3 . Tous ont été étudiés mais le semi-conducteur TiO_2 (dioxyde de titane), sous sa forme cristalline anatase, est fréquemment cité comme étant le plus actif pour la photodégradation des polluants organiques. Dans la plupart des cas et surtout pour des hydrocarbures légers, une minéralisation complète des composés organiques est observée (**Zhao et al.**, 2003; **Benoit-Marqué et al.**, 2000; **Kirchnerova et al.**, 2005).



Potentiel relatif à une électrode d'hydrogène standard

Figure.II.4. Situation et largeur de la bande interdite de chaque semi-conducteur comparé aux potentiels des couples de l'eau et de l'oxygène (**Mills**, 1993).

Contrairement à tous les autres semi-conducteurs représentés sur la figure (II.4), le TiO_2 a une bande de valence qui possède un potentiel oxydoréducteur positif élevé ($> E(\text{H}_2\text{O}/\text{OH})$), son pouvoir oxydant sera élevé et favorisera les transferts d'électrons des substances adsorbées ou des anions hydroxyles (OH^-) ou H_2O vers le semi-conducteur. A l'opposé, sa bande de conduction a un potentiel légèrement négatif ($< E(\text{O}_2/\text{HO}_2)$) qui permettra la réduction des protons ou de l'oxygène. La largeur de sa bande interdite est de 3,23 eV pour la phase rutile et 3,02 eV pour la phase anatase.

Le dioxyde de titane est un excellent photocatalyseur. Il est l'un des plus utilisés dans les applications environnementales aussi bien pour la purification de l'air que pour le traitement de l'eau (**D'hennezel et al.**, 1996; **Tsai et al.**, 1997; **Mills et al.**, 1997; **Tryk, et al.**, 2000; **Fujishima et al.**, 2000; **Abu Tariq et al.**, 2007; **Malato et al.**, 2009; **Vincent et al.**, 2009; **Liu et al.**, 2009). Le dioxyde de titane a montré son efficacité dans la destruction de bon nombre de contaminants organiques se trouvant aussi bien dans l'air que dans l'eau, (**Vincent et al.**, 2009; **Kirchnerova et al.**, 2005)

b. Supports catalytiques

Compte tenu des différentes applications de la photocatalyse, un grand nombre de travaux a été mené sur les différentes formes de supports afin de sélectionner le plus

performant pour chaque application (**Sakthivel et al.**, 2002; **Ollis et al.**, 1990; **Bekbölet et al.**, 1996; **Mills et al.**, 1997)

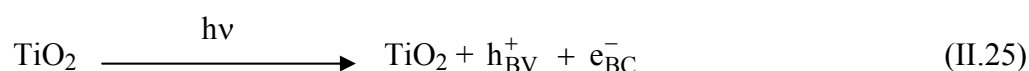
De nombreux travaux en phase liquide ont été effectués en utilisant le photocatalyseur sous la forme de fines particules en suspension. Il s'avère, de plus en plus qu'il est plus simple et pratique de fixer le catalyseur, évitant ainsi tous les inconvénients que peuvent apporter les étapes de séparation solution/catalyseur. Ainsi, la plupart des travaux réalisés en phase gazeuse et une partie non négligeable en phase liquide ont porté sur l'immobilisation du catalyseur sur un support (**Hoffmann**, 1995). Le dioxyde de titane a été fixé sur un grand nombre de surfaces tels que le verre (plaques en pyrex ou quartz, ou fibres) (**Alberici et al.**, 1997; **Hachem et al.**, 2001), sur des fibres optiques (**Peill et al.**, 1998; **Sun et al.**, 2000; **Wang et al.**, 2003), des membranes en céramique (**Messner et al.**, 1983), métalliques (**Tsuru et al.**, 2003, **Candal et al.**, 1999; **Byun et al.**, 2000) ou encore sur des polymères (**Temtchenko et al.**, 1998). Le support doit posséder les caractéristiques suivantes :

- être chimiquement inerte ;
- une transparence aux UV si sa géométrie l'impose ;
- une forte interaction avec les particules de TiO₂ sans affecter leur activité ;
- offrir une grande surface spécifique ;
- avoir éventuellement une bonne capacité d'adsorption des composés devant être dégradés ;
- permettre la conception de réacteurs qui facilitent le processus de transfert de masse.

II.2.5. Mécanisme de dégradation photocatalytique

Afin de mettre en évidence les différents phénomènes catalytiques et photoniques rassemblés lors du procédé de photocatalytique, nous avons représenté les différentes réactions qui peuvent avoir lieu à l'interface solide/liquide ou gaz, au sein du cristal ou en phase homogène. Malgré la concomitance de toutes ces réactions, nous pouvons distinguer plusieurs étapes bien distinctes.

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure ou égale à 411 nm pour le rutile et inférieure ou égale à 385 nm pour l'anatase (**Rajeshwar**, 1995). Un électron passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), créant un site d'oxydation (une lacune h⁺) et un site de réduction (un électron e⁻) (**Turchi et al.**, 1990; **Matthews**, 1993; **Ohtani**, 1994; **Matatov-Meytal**, 1998; **Emeline et al.**, 2007; **Raphaël et al.**, 2009; **Seema et al.**, 2009).

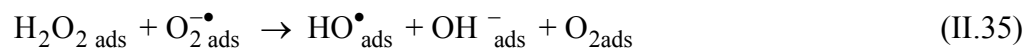
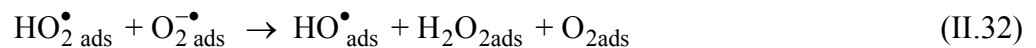


Ces porteurs de charges peuvent se recombiner très rapidement au sein du cristal en s'accompagnant d'un dégagement de chaleur en cas d'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons appropriés, car la durée de vie des paires (e⁻/h⁺) est de quelques nanosecondes. Afin de rendre efficace le procédé photocatalytique, il faut que ces charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Les lacunes h⁺ réagissent avec les donneurs d'électrons ou avec des espèces oxydables tels que l'eau, les anions HO⁻ adsorbés provenant de l'eau et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles (**Okamoto et al.**, 1985; **Galze et al.**, 1992; **Serpone**, 1996; **Safarzadeh –Amiri et al.**, 1996;

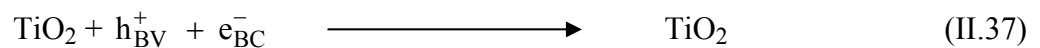
Herrmann, 1999; **Andreozzi et al.**, 1999; **Chiron et al.**, 2000; **Horikoshi et al.**, 2001; **Emeline et al.**, 2001) et R^+ , ce sont des réactions d'oxydation:



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons ou avec des espèces réductrices tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes et par l'intermédiaire de la réaction de formation de H^+ de surface, la recombinaison des charges sera limitée par l'ensemble des réactions (II.29 à 36) formant également des radicaux HO^\bullet (**Tanaka et al.**, 1991; **Bahnemann et al.**, 2007):



Lors des premières 10 nanosecondes, une recombinaison des charges peut avoir lieu au sein du cristal de TiO_2 (**Hoffmann**, 1995). De plus, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, l'annihilation lacune/électron a lieu par recombinaison de surface:



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et surtout de l'oxygène ainsi que de celui des donneurs d'électrons (tels que R et HO^-) dans le processus photocatalytique. Afin de limiter la rapide recombinaison de surface du couple lacune/électron, la présence de donneur ou d'accepteur préadsorbés avant l'illumination du photocatalyseur TiO_2 semble nécessaire pour capter la lacune et l'électron.

En effet, des travaux concernant la photoadsorption de l'oxygène sur le TiO_2 (**Kirchnerova et al.**, 2005; **Blake**, 2001; **Serpone et al.**, 1989; **Guillard et al.**, 1993; **Al-Ekabi et al.**, 1993; **Legrini et al.**, 1993) indiquent que l'espèce présente à température

ambiante, sous irradiation UV, est le dioxygène adsorbé. La concentration en cette espèce à la surface du solide est susceptible de dépendre, entre autre, de la quantité du rayonnement, de la pression du gaz ainsi que de la surface de TiO_2 exposée à l'irradiation UV.

Les effluents liquides potentiellement polluants ont des origines aussi bien domestiques, industrielles qu'agricoles. Un grand nombre de procédés ont été conçus pour lutter contre la contamination des eaux de rivières et des nappes phréatiques de ces produits toxiques mais peu d'entre eux éliminent le caractère polluant de ces effluents, et si tel est le cas, c'est au prix d'une importante consommation en énergie. Par contre la photocatalyse avec le semi-conducteur dioxyde de titane (TiO_2) permet grâce à son activation photonique UV ($< 385 \text{ nm}$), (**Datye et al.**, 1995; **Ohno et al.**, 2001) de minéraliser pratiquement la totalité des polluants organiques récalcitrants en H_2O , CO_2 et acides minéraux à température ambiante pour la plupart d'entre eux. Le TiO_2 a été choisi parmi l'ensemble des semi-conducteurs pour ses propriétés adéquates. Divers réacteurs ont alors été conçus et plusieurs supports étudiés afin d'optimiser le procédé à travers tous les paramètres le régissant tels que la température, la structure cristalline du TiO_2 , la concentration du polluant, etc. Du fait de ce type d'activation photonique, ce procédé peut utiliser le rayonnement solaire. Par conséquent des études sont aussi réalisées sur des réacteurs solaires susceptibles de capter et éventuellement de concentrer les rayons solaires.

La connaissance du comportement de chaque polluant face au procédé de photocatalyse est essentielle car elle nous renseigne sur les composés intermédiaires (qui peuvent être plus nuisibles que le composé initial) mais également sur la cinétique qui conditionne fortement le dimensionnement des réacteurs.

II.3. Réacteurs photochimiques

II.3.1. Les différents réacteurs photochimiques

Avec l'essor que connaît la photocatalyse avec ses diverses applications dans le domaine du traitement des effluents liquides contaminés et des composés organiques volatils (COVs), l'exigence de la réaction photochimique rend le choix du réacteur photochimique difficile car la configuration géométrique du photo-réacteur est déterminée de telle façon à ce que la source lumineuse irradie l'échantillon dans des conditions optimales, (**Cassano et al.**, 1998, **Dijkstra et al.**, 2003; **Peral et Ollis**, 1992). Ainsi, une étude préliminaire approfondie est nécessaire afin de choisir de façon judicieuse les deux parties essentielles constituant l'appareillage photochimique:

- Le réacteur photochimique;
- La source lumineuse.

L'irradiation peut être normale ou parallèle à la surface du réacteur, il est donc nécessaire de déterminer le chemin optique de la lumière qui atteint le réacteur, car c'est l'un des facteurs les plus importants affectant l'absorption lumineuse par le mélange réactionnel.

Parmi les formes les plus courantes des photoréacteurs de laboratoire dans lesquels est monté un système d'irradiation lumineuse, nous citons les photoréacteurs:

1. à immersion;
2. annulaires;
3. multi-lampes;
4. elliptiques;

5. à film de catalyseur;
6. à plaques.

❖ Le photoréacteur à immersion est le plus simple, il est utilisé dans la majorité des laboratoires et des pilotes industriels. C'est un réservoir agité dans lequel des particules solides de catalyseur sont en suspension dans l'eau. Une ou plusieurs lampes sont immergées dans la suspension (figure.II.5). Ce système a l'avantage de pouvoir travailler en continu avec une efficacité photonique très grande. L'inconvénient majeur est qu'il se forme un dépôt sur les systèmes lumineux immergés empêchant ainsi l'irradiation du mélange réactionnel. Dans ce cas, le nettoyage du réacteur est nécessaire et l'arrêt de la réaction est impératif.

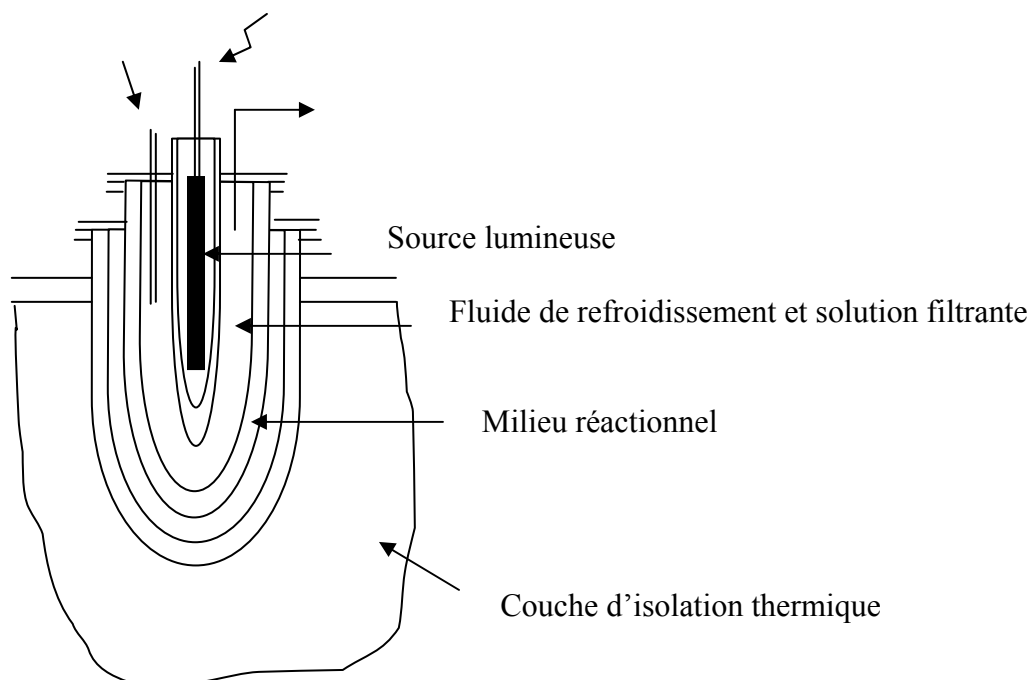


Figure.II.5. Photoréacteur à immersion.

❖ Dans le photoréacteur annulaire la zone de réaction est délimitée par deux cylindres coaxiaux. La lampe est placée dans l'axe de symétrie. Ce système permet d'opérer en continu et en discontinu. Pratiquement tous les photons émis par la lampe peuvent agir dans le milieu réactionnel. Si l'épaisseur de la solution est faible, il est possible d'ajouter un miroir autour du réacteur afin d'augmenter la quantité de photons dans le milieu réactionnel, (figure.II.6).

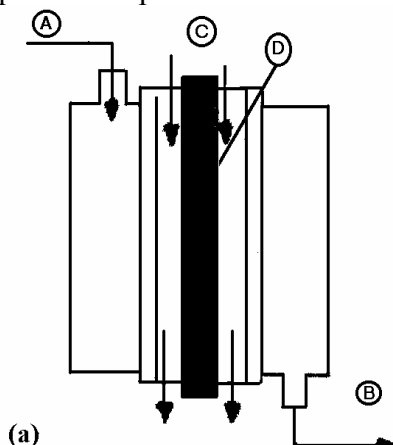


Figure.II.6. Photoréacteur annulaire: à débit constant: A) arrivée de réactants; B) sortie des produits; C) liquide de refroidissement; D) lampe.

❖ Le photoréacteur multi-lampes est de forme cylindrique (tubulaire), il est entouré de plusieurs lampes. Cette géométrie est souvent utilisée lorsque les lampes sont fluorescentes car elles ont une puissance très faible. Généralement, les surfaces réfléchissantes sont paraboliques et les lampes sont placées au centre des réflecteurs (**Wang et al.**, 2003; **Sanchez et al.**, 1999), (figure.II.7).

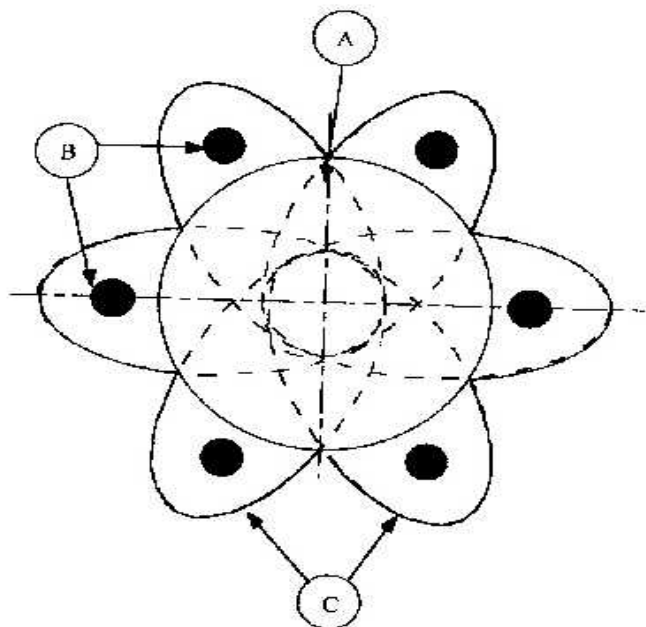


Figure.II.7. Photoréacteur multi -lampes : A) réacteur tubulaire, B) lampes, C) réflecteurs paraboliques.

❖ Le photoréacteur elliptique est de forme cylindrique et la lampe est placée au centre d'un cylindre réfléchissant elliptique. Dans cette géométrie, la majeure partie des photons arrive sur le réacteur après réflexion sur la surface réfléchissante. Il a été montré que l'énergie n'est pas uniforme dans le photo-réacteur, et que l'intensité dépend des paramètres de l'ellipse (**Braun et al.**, 1985), (figure.II.8).

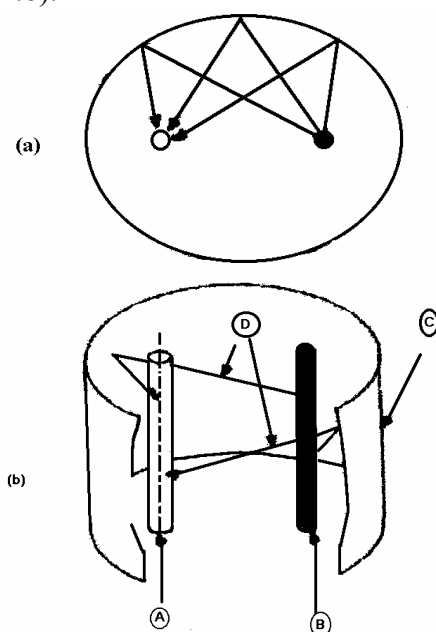


Figure.II.8. Photoréacteur elliptique. (a) vue de dessus. (b) vue en perspective, A) réacteur cylindrique, B) lampe, C) réflecteurs elliptiques, D) propagation des photons.

❖ Le photoréacteur à film de catalyseur est formé d'un cylindre, il est enrobé d'un film mince de catalyseur dans la paroi interne où circule la solution, la lampe est placée au centre du réacteur (figure.II.9).

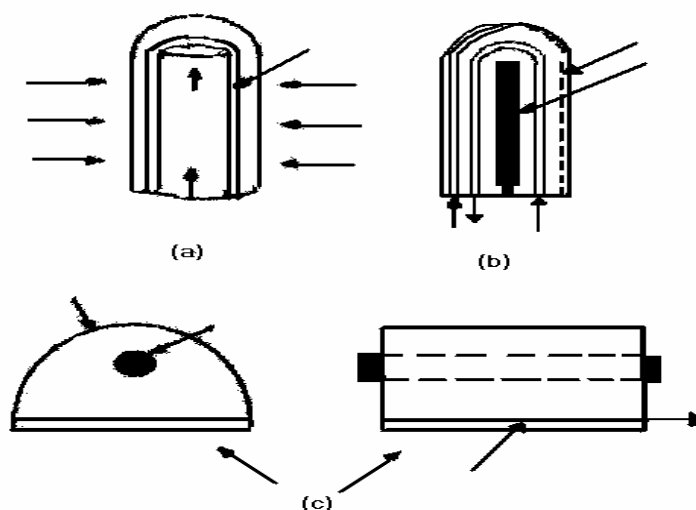


Figure.II.9. Photoréacteur à film de catalyseur. (a) photoréacteur à irradiation extérieure (positive). (b) photoréacteur à irradiation intérieure (négative). (c) photo-réacteur à film mince.

❖ Le photoréacteur à plaques ou à supports plans est constitué de deux plaques parallèles, l'entrée et la sortie de la solution sont perpendiculaires au sens du déplacement du liquide. L'irradiation se fait face aux plaques (figure.II.10.a). Ce type de réacteur est assez pratique au niveau entretien mais encombrant. (Say *et al.*, 2000) ont disposé ces supports plans parallèlement les uns à côté des autres, analogue à la géométrie d'un radiateur comme le montre la figure (II.10.b) avec un dépôt de TiO_2 sur les plaques. Cette géométrie semble fonctionner avec une faible perte de charge et un faible impact sur les problèmes de transfert de matière.

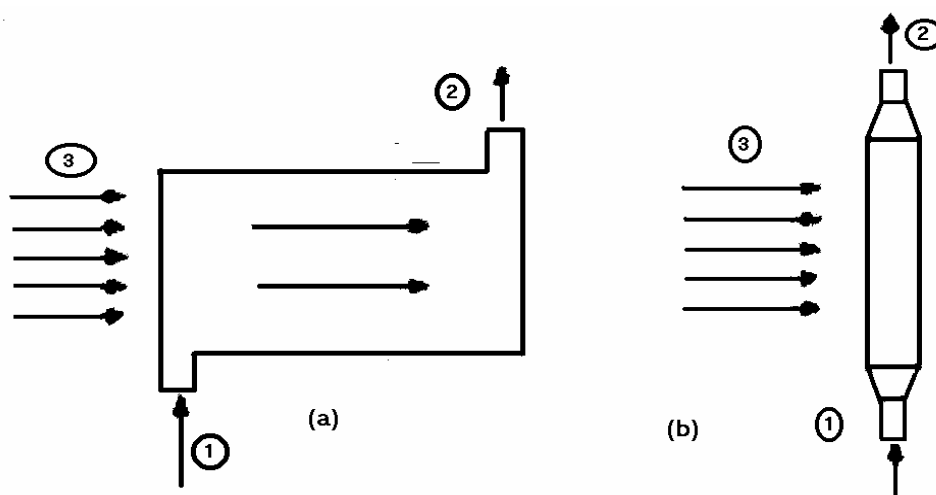


Figure.II.10. Photoréacteur à plaques. (a) vue de face. (b) vue de coté, 1) entrée de la solution, 2) sortie de la solution, 3) irradiation lumineuse.

❖ le photoréacteur à supports plans (Figure II.11) est un réacteur qui possède en général un catalyseur plan perpendiculaire au flux qui le traverse. Cette géométrie nécessite de posséder un support à grande surface spécifique sinon les dimensions du réacteur dépendront fortement

de la surface apparente du support. Ce type de réacteur est assez pratique au niveau entretien mais peu rentable au niveau encombrement (Say *et al.*, 2000) ont disposé ces supports plans parallèlement les uns à côté des autres, analogue à la géométrie d'un radiateur comme le montre la figure II.11 avec un dépôt de TiO_2 sur les plaques. Cette géométrie semble fonctionner avec une faible perte de charge et un faible impact sur les problèmes de transfert de matière.

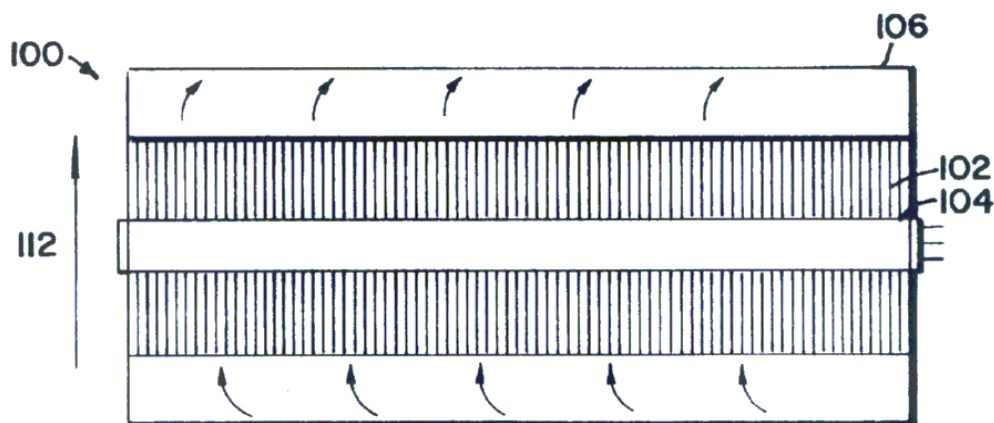


Figure.II.11. Coupe longitudinale (100) d'un réacteur photocatalytique compact muni de supports plans (102) disposés parallèlement autour d'un tube fluorescent (104). Le flux liquide traverse les supports selon la direction et le sens de l'axe (112). L'ensemble est placé dans une chambre photocatalytique (106), (Say *et al.*, 2000).

❖ Le réacteur solaire (figure II.12) est un réacteur semi-industriel. Le dioxyde de titane est déposé en général sur des plaques de verre disposées au sein d'un réacteur de façon à collecter les rayonnements solaires. Utilisé plus fréquemment en phase liquide, ce réacteur est positionné de façon à obtenir un film ruisselant de l'effluent à traiter le long des plaques de verre. Cependant, les effets de développements techniques dans ce domaine sont récents et l'efficacité des réacteurs solaires reste encore à démontrer (Braun *et al.*, 1985; Malato S., 2002).



Figure.II.12. Réacteurs solaires plans.

❖ Le réacteur tubulaire à collecteur parabolique: le flux de polluant circule à travers un tube transparent au rayonnement UV placé au niveau du foyer d'un collecteur parabolique (figure II.13) concentrant le rayonnement lumineux solaire sur les parois du tube où est déposée une

couche de TiO_2 . Comparé au réacteur solaire plan, ce type de photocatalyseur réduit considérablement la surface de catalyseur exposée ce qui permet de diminuer les dimensions du circuit ainsi que d'avoir un meilleur contrôle sur les effluents contaminés (Malato *et al.*, 2009; Zapata *et al.*, 2010).



Figure.II.13. Réacteur tubulaire à collecteur parabolique.

II.3.2. Sources lumineuses

II.3.2.1. Irradiation solaire

Le soleil est un énorme réacteur qui envoie en moyenne à la surface de la Terre $1,5 \cdot 10^{18}$ KWA par an, ce qui représente approximativement 28000 fois la consommation mondiale annuelle. Les radiations hors de l'atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 200 et 50 000 nm qui est réduite entre 300 et 3000 nm lorsqu'elles atteignent la surface, à cause de l'absorption par les différents composés atmosphériques (ozone, oxygène, dioxyde de carbone, ...). Les radiations qui atteignent la terre sans être absorbées ou dispersées sont appelées radiations directes. Les radiations qui atteignent la terre en étant dispersées sont appelées radiations diffuses, et la somme des deux représente la radiation globale. La figure 6 représente les différents domaines de rayonnement classés suivant les longueurs d'onde.

Le rayonnement solaire est un rayonnement électromagnétique composé essentiellement de :

- ◆ **lumière visible** de longueur d'onde comprise entre 400nm et 800 nm,
- ◆ **rayonnement infrarouge (IR)** de longueur d'onde supérieure à 800nm,
- ◆ **rayonnement ultraviolet (UV)** de longueur d'onde inférieure à 400 nm et représentant environ 3,5 à 8% (Hulstrom *et al.*, 1985), du flux global et composé de trois domaines :

- **le domaine UV-A** (315-400 nm), qui est le type de rayonnement le moins nuisible. Il représente 95 % des ultraviolets solaires qui arrivent à la surface de la terre. Quand il est artificiel, on l'appelle souvent lumière noire, car il est utilisé pour exciter des matériaux fluorescents pour émettre une lumière visible qui apparaît dans le noir.

- **Le domaine UV-B** (280-315 nm) est typiquement le plus destructeur, car l'énergie du rayonnement émis est suffisante pour créer des dommages aux tissus biologiques. Il

représente 5 % des UV solaires. Ce domaine de rayonnement est connu pour provoquer des cancers de la peau. Il peut être complètement absorbé par l'atmosphère.

- **Le domaine UV-C** (100-280 nm) est complètement absorbé par l'atmosphère. Quand les photons UV-C entrent en collision avec l'oxygène de l'air, l'énergie est suffisante pour former l'ozone. Les lampes UV-C sont utilisées pour le traitement de l'eau car le rayonnement permet de détruire les bactéries.

Les radiations hors de l'atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 200 nm et 50000 nm qui est réduite entre 300 nm et 3000 nm lorsqu'elles atteignent la surface, à cause de l'absorption par les différents composés atmosphériques (ozone, oxygène, dioxyde de carbone,...). Les radiations qui atteignent la terre sans être absorbées ou dispersées sont appelées radiations directes. Les radiations qui atteignent la terre en étant dispersées sont appelées radiations diffuses, et la somme des deux représente la radiation globale.

Les différents domaines de rayonnement classés suivant les longueurs d'onde sont présentés sur la figure (II.14.)

Le dioxyde de titane sous forme anatase communément utilisé dans les procédés de photocatalyse nécessite une énergie d'activation de l'ordre de 3,02 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde lumineuse inférieure ou égale à 400 nm. L'utilisation des photons provenant du domaine des UV-A semble donc suffisante pour amorcer le procédé de photocatalyse.

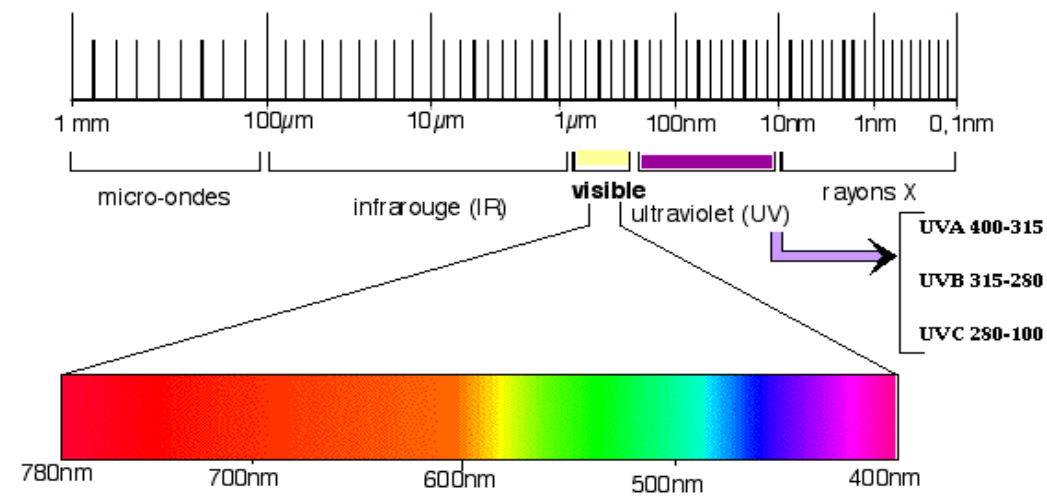


Figure.II.14. Différents domaines de rayonnement du spectre de la lumière

II.3.2.2. Irradiation artificielle

La source de lumière est un facteur très important dans l'élaboration de réacteurs photochimiques. Différentes lampes permettent la production des radiations pour différents domaines de longueur d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus.

Il y a quatre types de sources de radiation (**Augugliaro et al.**, 1997):

- les lampes à arc: l'émission est obtenue par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon;

- les lampes fluorescentes: l'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, déposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre. Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche UV. Il est évident que le spectre d'émission dépend de la nature de la substance fluorescente utilisée. La puissance de ces lampes est relativement faible (environ 150 W);

- les lampes incandescentes: l'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique;

- les lasers: ils sont fréquemment utilisés en photochimie et dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités. Mais leur utilisation en photocatalyse est trop coûteuse et leurs propriétés ne sont pas mises en valeur dans ce domaine.

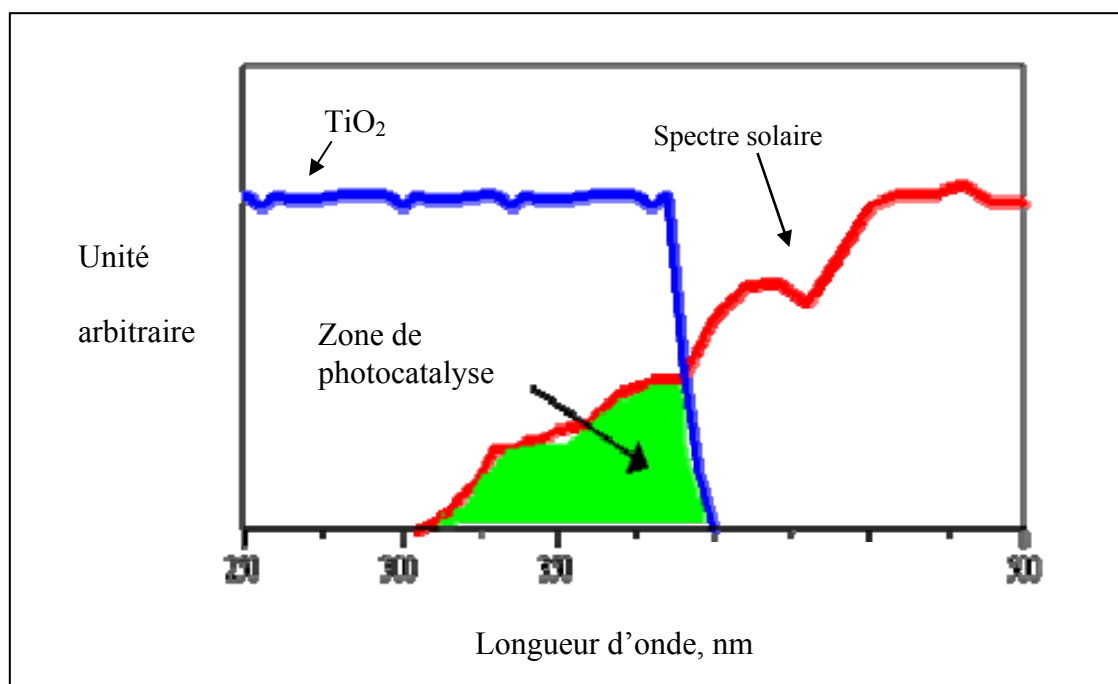


Figure.II.14. Spectre d'absorption de TiO₂ (Anatase)

En photocatalyse, les lampes à arc ainsi que les lampes fluorescentes (**Yatmaz et al.**, 2001; **Maeda et al.**, 1999; **Candal et al.**, 1999; **Byrne et al.**, 1998) sont fréquemment utilisées pour différentes raisons: en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

II.4. Etude cinétique de la photocatalyse. Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

La détermination des vitesses de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres sur ces cinétiques sont importantes pour la conception et l'optimisation des systèmes de photodégradation. Les constantes de vitesse de réaction du modèle de Langmuir-Hinshelwood

sont utilisées pour comparer les vitesses de réaction sous différentes conditions expérimentales. Une fois que les constantes k_r et K ont été évaluées, la disparition du réactant peut être estimée si tous les facteurs restent constants.

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est utilisé pour la description du processus cinétique de minéralisation, il permet aussi de confirmer que la réaction se déroule à la surface des particules de catalyseurs, ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- l'adsorption des espèces obéit au modèle d'adsorption de Langmuir: adsorption en monocouche, une surface homogène, aucune interaction entre les molécules adsorbées;
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, celle-ci est donc limitante;
- la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) a été initialement développé pour décrire les réactions gaz-solide (**Satterfield**, 1970). Ce modèle a été employé pour décrire les réactions solide-liquide (**Ollis**, 1985; **Hagen**, 2006; **Gaya et al.**, 2008). Dans ce modèle, la vitesse (r) de la réaction de décomposition du substrat est proportionnelle à la fraction de surface couverte par le substrat (θ).

$$(r) = -\frac{dC}{dt} = k_r\theta \quad (\text{II.38})$$

En considérant l'équation de Langmuir

$$\theta = \frac{KC}{(1+KC)} \quad (\text{II.39})$$

$$(r) = -\frac{dC}{dt} = k_r\theta = \frac{k_rKC}{\left(1 + KC + K_s C_s + \sum_{i=1}^n K_i C_i\right)} \quad (\text{II.40})$$

Où i est le nombre d'intermédiaires formés durant la dégradation ;
 s : le solvant.

La photodécomposition conduit à des intermédiaires qui peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur. La concentration de ces intermédiaires varie en fonction de leur vitesse de minéralisation.

La concentration du solvant qui est généralement de l'eau est très grande par rapport à celle du soluté ($C_s \gg C$) et pratiquement constante, la partie recouverte par l'eau est toujours identique, et en supposant qu'il n'y a qu'un seul composé qui se dégrade, l'équation (II.40) se réduit à :

$$(r) = -\frac{dC}{dt} = k_r\theta = \frac{k_rKC}{(1+KC)} \quad (\text{II.41})$$

Sachant que k_r est la constante de vitesse réelle de dégradation du substrat, qui, évidemment dépend de plusieurs paramètres (**Fernández et al.**, 1995), tels que la quantité de catalyseur, le flux photonique, la quantité d'oxygène en présence dans la solution, etc. K est la constante d'équilibre d'adsorption de L-H ou la constante de Langmuir. Dans la photocatalyse, la valeur de K est obtenue de façon empirique à partir de l'étude cinétique en présence de

l'irradiation UV, celle-ci est meilleure que celle obtenue dans le noir (**Pedro et al.**, 2006) par le tracé de l'isotherme d'adsorption. C est la concentration du substrat organique à l'instant t. Cette équation peut être intégrée pour donner:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r K t \quad (\text{II.42})$$

Où C_0 est la concentration initiale du substrat ;
t : le temps d'irradiation ;

L'équation cinétique précédente est d'ordre zéro lorsque la concentration C_0 (mole/L) est relativement élevée, $>5 \times 10^{-3}$ (**Hermann**, 1999), $KC \gg 1$, cas où la vitesse de réaction sera maximale. Lorsque la solution est très diluée, C (mol/l) $<10^{-3}$ (**Hermann**, 1999), le terme KC devient $\ll 1$, le dénominateur de l'équation (II.41) égal à 1, et la cinétique se réduit à une réaction de pseudo premier ordre.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r k C = k_{app} C \quad (\text{II.43})$$

Où k_{app} est la constante de vitesse apparente d'une réaction de pseudo-premier ordre. L'équation (II.43) peut être intégrée selon l'équation (II.44) d'où :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} \times t \quad (\text{II.44})$$

La constante de vitesse apparente (k_{app}) est déterminée par la pente de la courbe obtenue en représentant $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ en fonction du temps t.

Aux fortes concentrations, l'équation (II.43) peut être simplifiée et réduite à une cinétique d'ordre zéro, sa forme intégrale est donnée par l'équation (II.45):

$$(C_0 - C) = k_r t \quad (\text{II.45})$$

II.4.1. Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood

Afin de déterminer les constantes cinétiques, la linéarisation de l'équation (II.41) aboutit à:

$$\begin{aligned} \text{Si pour } C=C_0 \Rightarrow r = r_0 \\ r_0 = k_r K C_0 / (1 + K C_0) \Rightarrow \frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_0 K C_0} \end{aligned} \quad (\text{II.46})$$

II.4.2. Détermination du temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction est l'une des indications les plus utiles pour évaluer la vitesse d'une réaction chimique

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K C}{(1 + K C)} \quad (\text{II.47})$$

Pour les conditions initiales ($t=0, C=C_0$), la forme intégrée de l'équation (II.47) donne:

$$t = \frac{1}{k_r K} \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{1}{k_r} (C_0 - C) \quad (\text{II.48})$$

Pour $t=t_{1/2}$ et $C=C_0/2$ l'équation (II.48) devient :

$$t_{1/2} \text{ (estimé)} = \frac{1}{k_r K} \ln(2) + \frac{1}{k_r} \times \left(\frac{C_0}{2}\right) \quad (\text{II.49})$$

Par ailleurs, le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre un peut également être calculé à partir de l'équation (II.50) :

$$t_{1/2} \text{ (calculé)} = \frac{\ln(2)}{k_{app}} \quad (\text{II.50})$$

Cette étude bibliographique a montré que les traitements industriels sont encore à l'heure actuelle responsables de la majorité des rejets ponctuels de pollution organique dans le milieu naturel, auxquels s'ajoutent les pollutions du secteur agricole et des rejets urbains (domestiques). Ces eaux polluées par des matières organiques sont la plupart du temps directement rejetées vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets composés de pesticides et donc de produits phytosanitaires posent un problème sanitaire des plus sérieux car un grand nombre d'entre eux est toxique et non biodégradable. L'aspect cancérigène s'exprime pour la plupart d'entre eux, par leurs métabolites résultant de la digestion enzymatique dans les parois intestinales des mammifères. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les pesticides réclament des traitements spécifiques. Mais les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de polluants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. Cependant lorsqu'une approche semble prometteuse, les investissements ou les coûts de fonctionnement deviennent prohibitifs pour une application à grande échelle, tel est le cas lors de l'utilisation du procédé d'oxydation par l'ozone et la chloration, ils sont certes assez efficaces dans certains domaines mais ils ne sont pas souhaitables à cause de leur forts coûts en équipement et fonctionnement, ainsi que la génération d'une pollution secondaire à partir du chlore résiduel.

Une technique de traitement adaptée aux polluants organiques doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation de produits cancérigènes. Les procédés classiques tels que l'adsorption, les traitements chimiques ou biologiques ainsi que la floculation ne répondent pas à cette attente car ils sont pour la plupart non destructifs. Les procédés d'oxydation avancés (POAs) répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants capables de minéraliser en milieu aqueux les composés organiques biorécalcitrants grâce aux radicaux hydroxyles générés in situ par ces différents POAs. Ces radicaux sont des entités qui présentent un fort pouvoir oxydant et une

très grande réactivité vis-à-vis de la plupart des composés organiques. L'attaque de ces radicaux sur les polluants organiques initie un mécanisme radicalaire conduisant à une minéralisation totale.

Le traitement photocatalytique s'inscrit comme la plus récente des méthodes de dépollution (POAs), c'est un processus hétérogène qui emploie des semi-conducteurs tel que le dioxyde de titane qui est le plus utilisé car il présente une très bonne stabilité, n'est pas toxique et peu coûteux, (procédé de type $\text{TiO}_2/\text{U.V.}$) qui absorbe à une longueur d'onde inférieure à 385 nm, et des lampes à rayonnement UV qui émettent à une longueur d'onde inférieure à 400 nm.

Les rayons ultraviolets réagissent avec le photocatalyseur afin de former des radicaux hydroxyles qui détruisent rapidement les liaisons chimiques des contaminants, la cinétique de cette réaction est plus rapide que la cinétique d'une réaction d'oxydation traditionnelle utilisant des oxydants tels que l'oxygène ou l'ozone.

CHAPITRE III

INSTRUMENTATION ET METHODOLOGIE

III.1. Dispositif expérimental

Afin d'évaluer l'activité photocatalytique de dégradation des polluants étudiés ainsi que les conditions opératoires optimales sous lesquelles la minéralisation du contaminant sera complète, un montage fonctionnant en continu en circuit fermé a été conçu (figure III.1). Ce dispositif est principalement constitué d'un réacteur hélicoïdal, d'un réservoir contenant le mélange réactionnel et d'une pompe qui assure la circulation du fluide. Ce dispositif permet de traiter des volumes de 8 litres grâce à un réservoir placé en amont d'une pompe centrifuge de type PENTAX PM 60 permettant la circulation et l'homogénéisation de la solution à traiter. En aval de la pompe se trouvent une vanne et un by-pass utilisés pour régler le débit du mélange réactionnel désiré.

III.1.1. Photoréacteur

Le photoréacteur utilisé est en pyrex, de forme hélicoïdale d'une capacité de 0,5 litre. Le pyrex permet de filtrer les radiations émises par les rayonnements UV, telles que celles provoquant la formation de l'ozone, ainsi cette matière ne laisse passer que les rayons lumineux ayant des longueurs d'ondes supérieures à 300 nm. Ce photoréacteur est constitué de 23 spires avec un diamètre intérieur de 7 mm et une longueur totale de 6,5 m, ce type de réacteurs, (de forme hélicoïdale), s'enroulant autour d'un support cylindrique de longueur égale à 50 cm possède l'avantage d'offrir une grande surface d'exposition pour le catalyseur, de plus, deux types d'illumination peuvent être adoptés: un tube fluorescent au centre de l'axe ou des lampes réparties autour du réacteur.

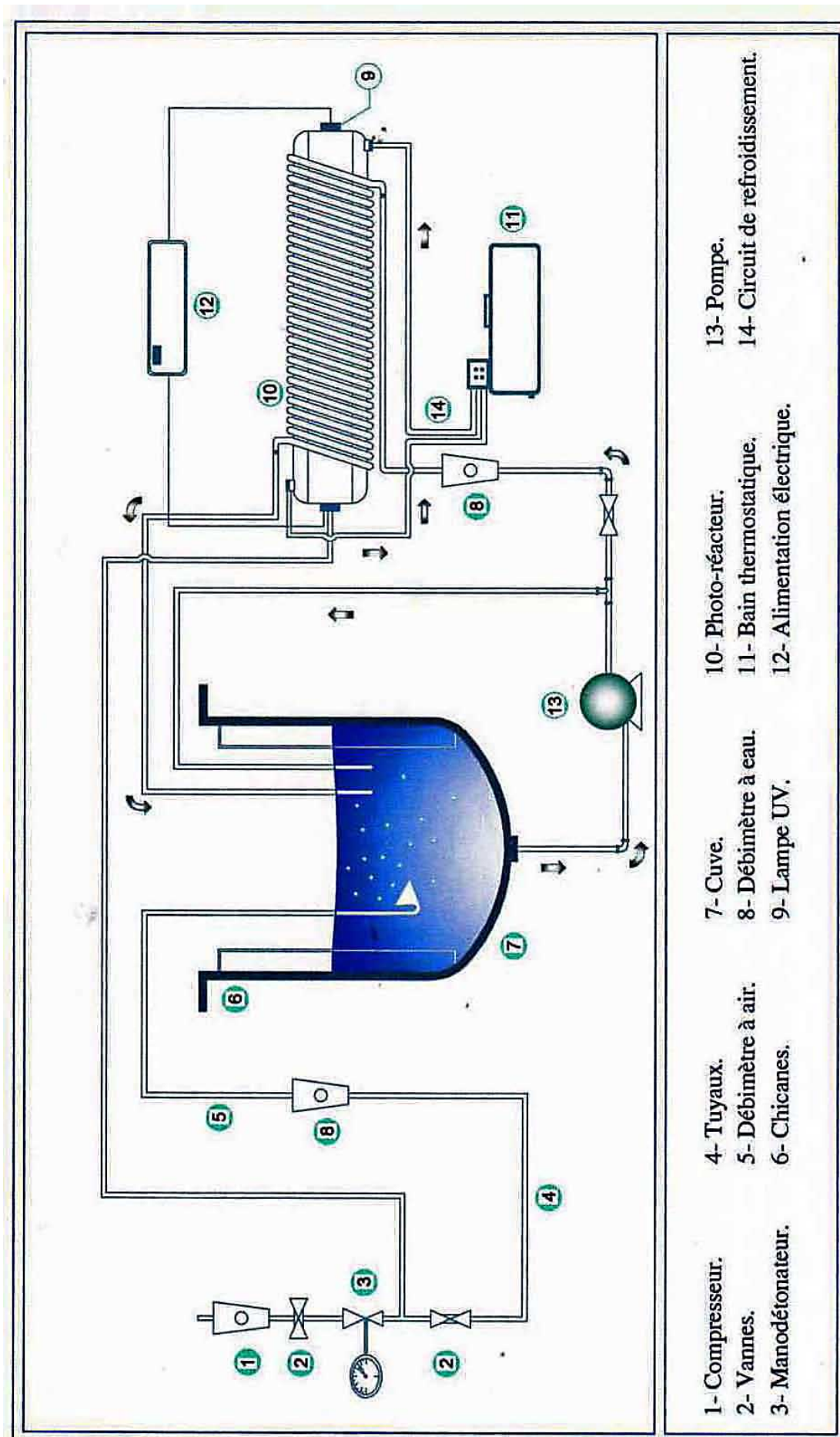
La source d'irradiation (tableau III.3), qui se présente sous forme d'un tube fluorescent est positionnée au niveau de l'axe central du réacteur sur toute sa longueur afin d'assurer une illumination uniforme de la surface et un maximum d'échange d'énergie entre le mélange réactionnel et la source d'irradiation. Un compartiment tubulaire est placé entre la lampe et le photoréacteur, il permet l'écoulement de l'eau de refroidissement. Le photoréacteur est recouvert d'un film de papier aluminium afin de minimiser les pertes en radiations. La pompe permet d'établir la recirculation du mélange réactionnel entre le réacteur et le réservoir comme le montre la figure (III.1).

Le photoréacteur ainsi que le réservoir ont été recouverts d'un tissu noir afin d'isoler le mélange réactionnel des radiations de la lumière du jour.

Deux débitmètres à flotteur sont utilisés: le premier en amont du réacteur photochimique qui permet de contrôler le débit du mélange à l'entrée du réacteur, le second débitmètre est utilisé pour régler le débit d'air injecté dans la solution afin d'en assurer un apport suffisant à la bonne dégradation photocatalytique.

III.1.2. Photocatalyseur

Le photocatalyseur utilisé est le dioxyde de titane TiO_2 commercialisé par la société Degussa sous le nom P25 sous forme de poudre blanche. Ce dernier a été choisi pour sa grande efficacité dans les processus de photodégradation. Ses propriétés physico-chimiques



- 1- Compresseur.
- 2- Vannes.
- 3- Manodétendeur.
- 4- Tuyaux.
- 5- Débitmètre à air.
- 6- Chicane.
- 7- Cuve.
- 8- Débitmètre à eau.
- 9- Lampe UV.
- 10- Photo-réacteur.
- 11- Bain thermostatique.
- 12- Alimentation électrique.
- 13- Pompe.
- 14- Circuit de refroidissement.

Figure III.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

sont rassemblées dans le tableau (III.1), **Klar et al.**, (1999); **Jacobs et al.**, (1999); **Tahiri et al.**, (1996).

Tableau III.1. Propriétés physico-chimiques du TiO₂ Degussa P25.

Etat physique	Poudre blanche
Composition (%)	80% anatase, 20% rutile
Masse volumique (g/cm ³)	3,8
Taille des cristaux (nm)	21-30
Surface spécifique (m ² /g)	50-55
Porosité	Non poreux
pH en solution aqueuse à charge zéro	5,5-6,5

III.1.3. Réactifs et produits utilisés

Les différentes solutions étudiées ont été préparées avec de l'eau distillée, le pH de la solution a été ajusté par addition de solutions d'acide chlorhydrique (HCl 0,1 M) ou de soude (NaOH 0,1M). Tous les produits chimiques ont été utilisés sans aucun prétraitement.

La liste des molécules modèles et les pesticides utilisés est présentée dans le tableau III.2 avec leurs principales caractéristiques physiques.

Tableau III.2. Propriétés physiques des polluants étudiés.

(Source: PPDB, Pesticides Properties DataBase, Agriculture and Environmental Research Unit, University of Hertfordshire, U.K., 2010 et EU Pesticides Database, 2010).

Polluant	Phénol	Acide salicylique	Isoproturon	Méthomyl (Lannate)	Chlorotoluron	Diazinon
Formule brute	C ₆ H ₅ OH	C ₇ H ₆ O ₃	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS
Masse molaire (g/mole)	94,11	138,12	206,09	162,20	212,70	304,35
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20 °C	90	2,2	0,07	55,00	0,074	0,060

III.1.4. Méthodes de mesures et d'analyse

a) Concentration des polluants

L'évolution de la concentration des polluants en fonction du temps a été déterminée par la mesure de la densité optique des solutions à l'aide d'un spectrophotomètre U.V-Visible, modèle Lambda 25 à double faisceaux de type Perkin Elmer couplé au logiciel d'acquisition UVWINLAB. La gamme de longueurs d'ondes du spectrophotomètre varie entre 200 et 1100 nm. Pour l'analyse des concentrations résiduelles des différents polluants, nous avons procédé à un défilement des longueurs d'ondes entre 200 nm et 300 nm. Les spectres sont représentés en annexe 1, l'absorption maximale des différents polluants est donnée dans le tableau (III.3).

Les courbes d'étalonnage représentant la densité optique de la solution en fonction de la concentration en polluant sont données en annexe I.

Le phénol et l'acide salicylique ont été choisis comme polluants organiques modèles car ils contiennent un cycle aromatique, et une fonction OH, comme de nombreux polluants organiques retrouvés dans les eaux, mais conservent une structure relativement simple.

b) Mesure du Débit et du pH

Le débit du mélange réactionnel est mesuré à l'aide d'un débitmètre à flotteur. La courbe d'étalonnage est représentée en Annexe 1. Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque inolab multilevel 1 équipé d'une électrode combinée de marque WTW (pH électrode Sentix 41 Store in 3 mol/L KCl) et ajusté à l'aide des solutions acides ou basiques: HCl (0,1 N) ou NaOH (0,1 N).

c) Structure du dioxyde de titane

• Analyse par diffraction des RX et par infrarouge

Des analyses par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X ont été effectuées afin de voir l'influence de la photodégradation sur la structure du dioxyde de titane.

Une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée afin de vérifier et de sonder les changements éventuels de la structure du catalyseur avant et après réaction. La méthode B.E.T a aussi été effectuée pour déterminer la surface spécifique du TiO₂.

III.2. Protocole expérimental

Le réservoir est rempli d'une solution aqueuse de polluant avec une concentration initiale donnée et un volume donné. Une quantité de catalyseur a été rajoutée. Le débit de recirculation est réglé en utilisant la vanne de by-pass située en aval de la pompe ainsi que la vanne montée sur le rotamètre.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de la baisse en concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption atteint. L'étape d'adsorption se déroule dans l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint.

La seconde partie de l'expérience concerne l'étape de photodégradation qui commence après avoir allumé la lampe UV. Les échantillons (3 ml de solution), une fois prélevés, sont filtrés sur filtres Millipore Millex PVDF 0,45µm ou 0,2 µm puis analysés par spectrophotométrie. A la fin de chaque expérience, l'installation est rincée immédiatement pendant deux périodes de 15 minutes sous irradiation UV puis 30 minutes de plus en éteignant la lampe afin d'éviter le dépôt de particules de TiO₂ au niveau des conduites et du réacteur.

III.3. Choix des pesticides étudiés

Bien que plusieurs pesticides de différentes classes soient utilisés dans l'agriculture, il est impossible, dans le cadre d'une telle étude, d'effectuer les différentes évaluations sur

l'ensemble des produits. Les connaissances actuelles du devenir environnemental et biologique de ces produits ainsi que les possibilités analytiques imposent certaines limites.

Une première évaluation de l'ensemble des produits étudiés a été faite à partir des bilans d'utilisation et ce, afin de sélectionner des produits qui répondent aux critères principaux qui sont la connaissance suffisante des propriétés pharmacocinétiques du produit et la connaissance suffisante du devenir environnemental (persistance, dégradation, etc.), les tableaux (III.2 et 3) résument les différentes molécules étudiées, leurs structures moléculaires et les conditions opératoires.

Tableau III.3. Conditions opératoires.

Polluant	Phénol	Acide Salicylique	Isoproturon (50% w/w)	Lannate (25% w/w Méthomyl)	Chlorotoluron (50% w/w)	Diazinon (600 g /L)
C ₀ Polluant (mg/L)	2,5 à 25	2,5 à 25	2,5 à 25	2,5 à 20	10 à 100	5 à 45
Débit Q (L/min)	0,07 à 0,26	0,022 à 0,23	0,23	0,14 à 0,26	0,074 à 0,36	0,168 à 0,337
Volume réactionnel (L)	3	3	3	3	1,5	0,50
Puissance des lampes UV (W)	Philips HPA 400W/S Philips TLD15W/05	Philips HPA400W/S Philips LD15W/05	ETS Germany18W	Philips HPA400W/S	Philips TLD 18 Watt/08	Philips TLD 18 Watt/08
C ₀ en TiO ₂ (g/L)	0,1 à 1	0,1 à 0,5	0,1 à 0,4	0,2 à 0,8	0,2 à 1,0	0,05 à 0,4
Température (°C)	32	28 – 32	27	32	23	34
pH	3 - 7; libre (6,7 à 7,2)	3 – 9 ; libre (6,7 à 7,3)	3 – 9 ; (libre : 6,83)	Libre (6,7 à 7,2)	3 – 11 ; libre (5,88 à 6,1)	3 – 11 ; libre (6,5 à 6,8)
Longueur d'onde d'analyse (nm)	269-270	295-298	240	234,6	240,23	247,98

CHAPITRE IV

ETUDE HYDRODYNAMIQUE DU RÉACTEUR PHOTOCATALYTIQUE

IV.1. Introduction

Le réacteur tubulaire, grâce à sa géométrie particulière a une hydrodynamique très bien définie qui permet de travailler en régime laminaire tout en obtenant une DTS étroite par le développement d'un profil de type piston. L'avantage de maintenir un régime laminaire se trouve dans la limitation des pertes de charge, largement inférieures à celles provoquées par un régime turbulent.

Le réacteur développé au cours de cette étude, présentant des propriétés analogues aux réacteurs tubulaires, doit être pourvu des mêmes caractéristiques hydrodynamiques (régime laminaire, DTS étroite et faibles pertes de charge). En effet, l'utilisation d'un réacteur avec un rapport longueur/diamètre considérable ($\sim 10^3$) devrait assurer un flux forcé, de type écoulement piston, dans la direction axiale. Cependant, les réacteurs réels dévient toujours plus ou moins de l'idéalité. Ces déviations peuvent être détectées grâce à des mesures de distribution des temps de séjour. Afin d'identifier et de classer le réacteur hélicoïdal conçu dans le Laboratoire des Phénomènes de Transport, une étude hydrodynamique a été réalisée afin de caractériser les écoulements en son sein.

Si l'on considère que le réacteur a un diamètre hydraulique de 7 mm, traversé par un débit liquide de 168,5 mL/min, le nombre de Reynolds équivaut à ~ 500 (ce qui correspond à une vitesse linéaire de 0,073 m/s). Dans une conduite droite, la limite du régime intermédiaire entre l'écoulement laminaire et turbulent selon **Perry et al.**, (1997) étant égale à $Re = 2100$, il est évident que l'écoulement dans le réacteur hélicoïdal est laminaire.

Même si cette limite est abaissée à cause des turbulences provoquées par les extrémités du réacteur, comme **Rouge**, [2001] l'a démontrée, (turbulence émergeant à $Re = 100$ au lieu de 2100), il faudrait travailler à des débits considérables, de l'ordre de 10L/min, afin de provoquer un écoulement turbulent.

Les réacteurs réels ayant un comportement qui s'écarte du comportement idéal par la présence de légers tourbillons et turbulences, impliquant des fluctuations du profil de vitesse. Ce phénomène est représenté par le concept de dispersion axiale.

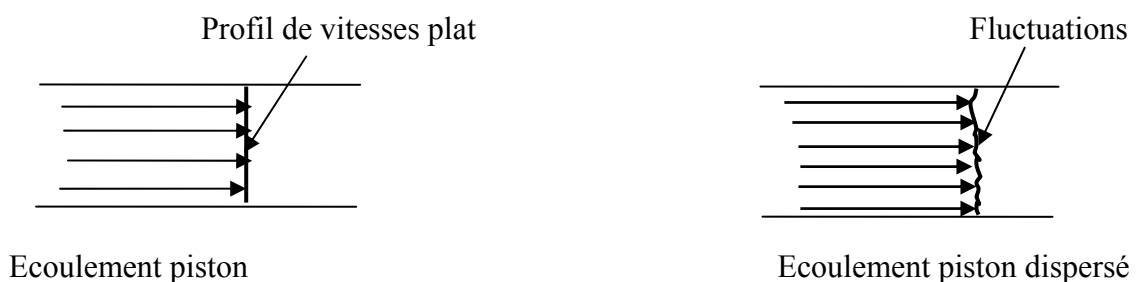


Figure IV.1. Représentation du modèle de dispersion (**Levenspiel**, 1999).

Cet effet est décrit par la loi de Fick modifiée: le coefficient de diffusion moléculaire est substitué par celui de la dispersion axiale.

$$J = -D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (IV.1)$$

La dispersion axiale est due à l'action combinée de la convection et de la diffusion moléculaire radiale, (**Fogler**, 1992). Le coefficient de la dispersion axiale peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$D_{ax} = D + \frac{u^2 d_{tube}^2}{192 D} \quad (IV.2)$$

Où :

- D : le coefficient de diffusion;
- u : la vitesse du fluide;
- D_{ax} : le coefficient de dispersion axiale;
- d : diamètre du réacteur.

Pour caractériser les écoulements dans un réacteur de type piston (tubulaire), un nombre adimensionnel a été défini: c'est le nombre de Bodenstein, il représente le rapport entre le transfert total et le transfert par diffusion axiale.

$$Bo = \frac{L u}{D_{ax}} \quad (IV.3)$$

L étant la longueur du réacteur.

Pour un écoulement piston, $Bo \longrightarrow \infty$ et $D_{ax} \longrightarrow 0$.

En supposant le cas où la dispersion axiale est du même ordre de grandeur que la diffusion moléculaire ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), le nombre de Bodenstein est évalué à plusieurs centaines. **Levenspiel** (1999) considère un écoulement piston pour un nombre de Bodenstein supérieur à 100, dans le cas du réacteur étudié, pour le débit de 168,5 mL/min, correspondant à une vitesse linéaire de 0,073 m/s, la valeur du nombre de Bodenstein est de: $Bo \# 4,75 \cdot 10^8$.

IV.2. Théorie de la distribution des temps de séjour

La théorie de la distribution des temps de séjour (DTS) fut initiée en 1953 par Dankwerts et repose sur le suivi statistique des particules, afin d'étudier et caractériser les réacteurs réels.

Cette fonction de distribution facilement accessible par l'expérience, donne une information plus globale sur la circulation du fluide dans le réacteur que les équations hydrodynamiques classiques de mécanique des fluides. Villermaux en 1995 a attribué la notion de la distribution des temps de séjour uniquement aux réacteurs chimiques, avec un sens large au terme réacteur, et qui englobe toute portion d'espace traversée par des éléments mobiles qui séjournent pendant un temps variable. De plus, elle peut s'appliquer à des réacteurs de géométries complexes et pour différentes natures de fluides.

Dans un réacteur réel, les molécules qui pénètrent à un instant donné, ne sortent pas toutes ensemble. Il existe donc une distribution des temps de séjour t_s , cette distribution notée $E(t_s)$ dépend de l'hydrodynamique de l'écoulement et de la géométrie du réacteur. Elle a donc une influence sur les performances chimiques (sélectivité, rendement, etc.) des réacteurs. Elle est définie telle que $E(t_s).dt_s$ est la fraction du débit de sortie qui contient des molécules d'âge compris entre t_s et $t_s + dt_s$, Levenspiel, (1972).

$E(t_s)$ est la densité de probabilité du temps de séjour t_s dans le débit de sortie et par conséquent:

$$\int_0^{\infty} E(t_s).dt_s = 1 \quad (\text{IV.4})$$

De plus :

$$\int_0^t E(t_s).dt_s = \left[\begin{array}{l} \text{fraction de t traceur ayant} \\ \text{séjourné dans le réacteur} \\ \text{pendant un temps inférieur à t} \end{array} \right] = F(t) \quad (\text{IV.5})$$

$F(t)$ représente la courbe des fractions cumulées, c'est la fraction du fluide comprise entre 0 et 1 ayant séjourné dans le réacteur pendant un temps inférieur à t_s . $E(t_s)$, appelée courbe des densités de fréquence, représente quant à elle, théoriquement, la DTS.

Par extension :

$$\int_t^{\infty} E(t_s).dt_s = \left[\begin{array}{l} \text{fraction de t traceur ayant} \\ \text{séjourné dans le réacteur} \\ \text{pendant un temps supérieur à t} \end{array} \right] = 1 - F(t) \quad (\text{IV.6})$$

Le principe général de détermination consiste à injecter dans le système dynamique étudié un traceur dont on détecte la présence et de mesurer la concentration au cours du temps. Il est donc bien évident que le choix du traceur est crucial et doit respecter les contraintes essentielles suivantes: le traceur doit être utilisable en petite quantité, mesurable en continu, très soluble dans le milieu et facilement détectable. Il doit, en outre, rester stable à la température d'utilisation, non réactif, non volatil, non polluant à l'environnement dans lequel il est utilisé et au phénomène étudié, et il ne doit en particulier pas subir d'interactions avec le milieu.

IV.3. Mesure de la distribution des temps de séjours (DTS) par conductimétrie

Les mesures de la DTS par conductimétrie sont basées sur l'utilisation d'un traceur dont la concentration peut être déduite d'une mesure de conductivité du milieu. Ces variations de conductivité peuvent être provoquées par la présence d'un électrolyte minéral (LiCl, NaCl, KCl,...).

La technique consiste à réaliser une perturbation de concentration sur les molécules du traceur à l'entrée du système et à suivre les variations de la concentration en sortie.

Notons que l'introduction d'un traceur risque de modifier le régime d'écoulement en raison des problèmes physiques liés aux différences de températures, de densité, de viscosité, de diffusivité entre la solution de traceur et le flux étudié. Afin de s'affranchir de cet inconvénient, il est plus judicieux de diluer la solution d'injection dans l'eau alimentant le réacteur.

L'utilisation de cette méthode présente quelques avantages :

- la méthode est simple, rapide et facile à appliquer ;
- la réponse peut être présentée sous forme de numérisation des signaux analogiques.

Les performances du réacteur sont mises en évidence en comparant le temps de séjour \bar{t}_s au temps de passage τ :

- Si $\bar{t}_s < \tau$: existence d'un volume mort ou stagnant ;
- Si $\bar{t}_s > \tau$: existence d'un court circuit ;
- Si $\bar{t}_s = \tau$: réacteur de type piston.

IV.4. Principe

La détermination expérimentale de la distribution des temps de séjour est obtenue par l'utilisation d'un traceur (molécules facilement repérables grâce à une propriété physique ou chimique particulière). En plus des hypothèses d'un écoulement en régime permanent et stable, elle nécessite que les conditions suivantes soient remplies :

- une entrée et une sortie;
- pas de diffusion ni de mélange en retour dans les sections d'entrée et de sortie ;
- écoulement incompressible.

La dispersion des temps de séjour est essentielle à prendre en compte lors du dimensionnement d'un réacteur puisqu'elle conditionne en partie les performances de celui-ci.

Ainsi, en régime permanent, à un temps donné, un échantillon prélevé en sortie du réacteur contient un mélange de fractions de fluide ayant séjourné pendant des temps différents dans le réacteur et donc ayant atteint un niveau de transformation différent. Suite à cette problématique, l'étude de la distribution des temps de séjour au sein des réacteurs réels, développée par Danckwerts et Levenspiel à partir de 1950 est une approche globale reposant sur la description statistique du devenir des différentes fractions d'un fluide circulant dans un réacteur quelconque (**Villermaux**, 1982 et 1993).

Dans le cas d'une injection de type injection dans un réacteur, le relevé expérimental de la courbe de concentration $C(t)$ permet d'établir la courbe DTS où la fonction $E(t)$ est définie par :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (\text{IV.7})$$

En général, deux types d'injections sont utilisés, (**Faure et al.**, 2008; **Fogler H.S.**, 1992):

1. **injection échelon**: l'entrée passe brusquement de la concentration nulle à la concentration C_0 , on mesure en sortie la concentration $C_E(t)$. La concentration du traceur en sortie du réacteur est mesurée et peut être divisée par la concentration initiale C_0 (en général connue).
2. **injection impulsion**: cette méthode consiste à injecter une quantité donnée de traceur à l'entrée du système. Le temps d'injection ne doit pas dépasser de 1 à 2% du temps de passage dans l'appareil et le débit du traceur ne doit pas dépasser 2 à 5% du débit entrant dans le système.

IV.5. Protocole expérimental de la détermination des temps de séjour

Afin de suivre l'évolution de la DTS, pour un débit volumique donné, une masse d'un traceur représenté par l'électrolyte (KCl, 1N) est introduite à l'entrée du réacteur à raison d'un mL par une injection impulsion.

La conductivité spécifique a été mesurée à la sortie du réacteur à l'aide d'un conductimètre de type WTW, série Inolab® Cond 720, avec une sonde de type Tetra® Con 325/pt. L'enregistrement des variations de la conductivité a été réalisé en utilisant un enregistreur. Les résultats obtenus se présentent sous forme de courbes de conductivité en fonction du temps, un étalonnage du conductimètre a été effectué au préalable afin de tracer la courbe correspondant à la concentration du traceur en fonction du temps.

A partir des données récoltées nous avons calculé le temps de séjour moyen \bar{t}_s . Les concentrations sont obtenues en utilisant la courbe d'étalonnage de l'annexe 1. La figure (IV.2) représente l'évolution temporelle de la concentration du traceur.

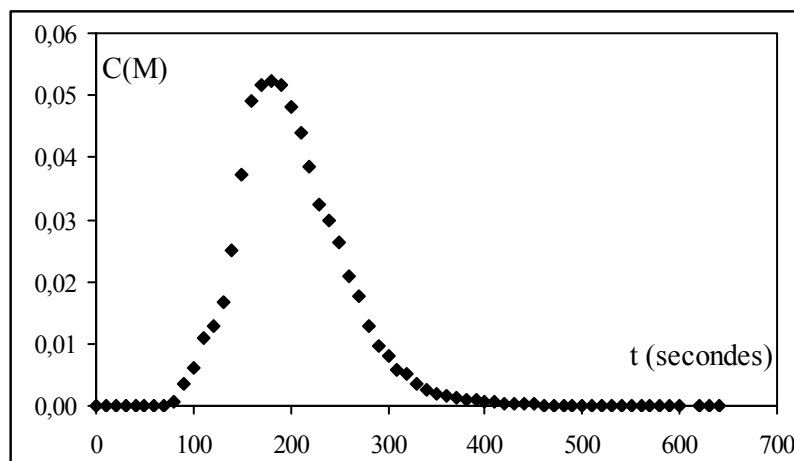


Figure IV.2. Evolution temporelle de la concentration du traceur $Q=168,46$ mL/min.

Nous remarquons qu'au niveau de la courbe de la figure (IV.2), il n'y a que le pic du traceur qui apparaît avec l'existence d'un retard en début de courbe dû à la longueur du réacteur (6,5 m) et d'une très faible asymétrie, théoriquement, plus cette déviation est importante, plus l'écoulement tend vers celui d'un réacteur parfaitement agité. Cette courbe nous laisse supposer la non existence d'un court circuit (ce dernier apparaissant en général sous forme de pic situé avant celui du traceur), de plus, l'asymétrie des courbes peut s'expliquer par une mauvaise distribution de l'écoulement dans le réacteur dû aux connexions à l'entrée et à la sortie de ce dernier.

Afin de vérifier la validité des résultats obtenus, une comparaison a été faite entre la masse réelle du traceur injectée et celle calculée expérimentalement à partir des courbes de restitution du traceur. Les résultats présentés dans le tableau (IV.1) montrent une bonne concordance entre la valeur de la masse expérimentale et celle calculée, la perte en masse du marqueur estimée à 8,7 % peut être due aux erreurs de manipulation et de mesure.

Tableau IV.1. Comparaison entre la masse réelle et calculée du traceur.

Débit (ml/min)	Masse expérimentale (g)	Masse réelle (g)	% Erreur
168,3	0,08156	0,07448	8,68

Le tableau (IV.2) regroupe les différents résultats obtenus pour les temps de séjour et de passage calculés pour le débit considéré. Nous remarquons sur le tableau (IV.2) que le temps de séjour moyen est quelque peu supérieur au temps de passage dans le réacteur, cette inégalité peut provenir de la mauvaise estimation du volume du réacteur.

Tableau IV.2. Tableau récapitulatif des paramètres de la DTS.

Débit (mL/min)	τ (s)	\bar{t}_s (s)	σ^2 (s ²)
168,3	178,25	201,56	43362,04

Aussi, il n'est pas impossible que cette différence soit liée à la précision des mesures du temps de passage et au calcul du temps de séjour. Notons qu'un réacteur ayant une longueur appréciable est moins sensible aux turbulences créées par les connexions à l'entrée et à la sortie du réacteur. Toutefois, les données et les moyens disponibles ne nous permettent pas de le vérifier.

IV.6. Fonctions de distribution des temps de séjour- Modélisation des écoulements non idéaux

A partir de l'évolution temporelle de la concentration du traceur $C(t)$ obtenue expérimentalement, nous avons représenté les différentes fonctions, la fonction de distribution des temps de séjour $E(\theta)$, la fonction cumulative $F(\theta)$ et la distribution d'âge interne $I(\theta)$ en fonction du temps réduit θ , avec $\theta = t/t_s$. Le tracé des courbes est représenté sur la figure (IV.3).

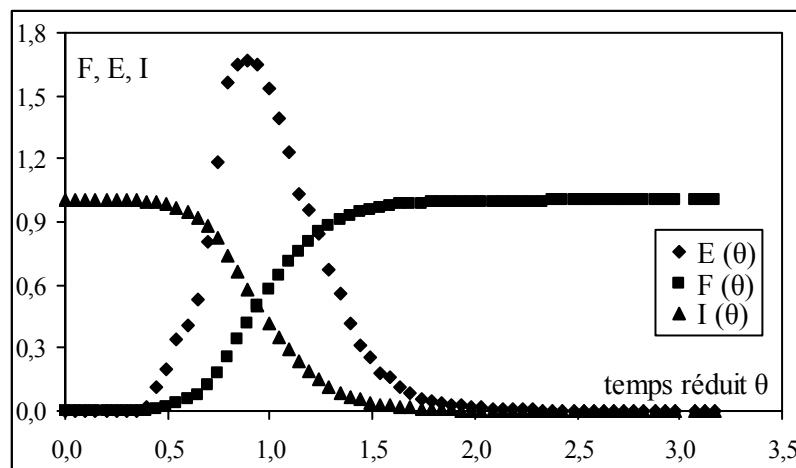


Figure IV.3. Courbes de distribution du temps de séjour, des fréquences cumulées. (Q=168,3mL/min).

La fonction de distribution des temps de séjour permet de visualiser le dysfonctionnement du réacteur, car les réacteurs réels dévient plus ou moins de l'idéalité. Ainsi, dans le cas du réacteur étudié, nous constatons que la distribution des temps de séjour est assez étroite, ce qui nous laisse supposer que la dispersion est négligeable par rapport au transfert axial et que le profil d'écoulement est de type piston.

IV.7.Conclusion

La méthode du traceur a permis de caractériser le mode d'écoulement dans le réacteur hélicoïdal. Ce dernier, formé d'un tube d'une longueur égale à 6,5 mètres enroulé autour d'un cylindre peut être considéré comme proche d'un réacteur piston.

Les mesures de distributions des temps de séjour du réacteur hélicoïdal ont permis de montrer que le réacteur a un comportement très proche de l'écoulement piston avec un nombre de Bodenstein de l'ordre de 10^8 . La distribution de temps de séjour est donc assez étroite.

Cette étude est une indication indispensable pour l'établissement des bilans de matière nécessaires à l'étude cinétique. Connaissant les lois cinétiques il sera alors possible de dimensionner plus précisément le réacteur dans des conditions de fonctionnement déterminées.

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, notre intérêt s'est porté sur l'étude de la dégradation photocatalytique de plusieurs molécules organiques ayant une structure chimique plus ou moins complexes. Ces composés organiques appartiennent à la catégorie des pesticides, ceux-ci ont été choisis à cause de leur utilisation assez répandue dans notre pays. Comme insecticides, notre choix s'est porté sur le méthomyl appartenant à la classe des carbamates et le diazinon, lui, appartenant à la classe des organophosphorés. Comme herbicides, nous nous sommes intéressées à l'isoproturon et au chlorotoluron qui appartiennent à la famille des phénylurées. Le phénol et l'acide salicylique ont été choisis, l'un parce qu'il est utilisé en synthèse organique et entre dans la composition de différents produits chimiques et que l'on retrouve souvent dans les eaux résiduaires (OMS, 1994), et l'autre est considéré comme un produit de dégradation du phénol. Le phénol est aussi considéré comme une matière première pour la fabrication de l'acide salicylique (Salaices *et al.*, 2004). La photodégradation de ces molécules organiques a été réalisée dans un réacteur hélicoïdal en utilisant des lampes UV de différentes puissances (tableau III.3) en présence d'un semi-conducteur très réactif: le dioxyde de titane (TiO_2), de type Degussa P25 (Datye *et al.*, 1995). Une étude paramétrique a été réalisée afin de vérifier l'influence de certains paramètres sur la cinétique de dégradation. Le choix de ces polluants est basé sur leur toxicité assez élevée en raison de leur structure chimique par la présence de cycles aromatiques, ainsi que leur pouvoir réfractaire à la biodégradation. Lors de cette étude, l'acide salicylique a été choisi comme molécule modèle.

Cette étude a été précédée de tests préliminaires, indispensables à la détermination des conditions optimales, à savoir, la source de prélèvement des échantillons, le procédé le plus performant parmi ceux intervenant dans la Photocatalyse, c'est-à-dire, l'adsorption et sa durée, la photolyse et la photocatalyse proprement dite.

Sachant que les eaux résiduaires contiennent une multitude de produits chimiques et de surcroît des produits phytosanitaires non biodégradables, nous nous sommes intéressées par la suite à l'étude de la codegradation de deux polluants afin de déterminer les différentes interactions pouvant exister entre eux et de choisir la meilleure procédure pour l'élimination des deux polluants.

V.1. Influence de la source de prélèvement des polluants: cas du phénol

L'effet de la source de prélèvement de l'échantillon dépend du type de réacteur (selon qu'il soit ouvert parfaitement agité, ou piston), il peut donc influencer la vitesse de la réaction. Pour cela, des essais ont été effectués sur le phénol à un débit de 0,23 L/min, une concentration en polluant de 10 mg/L, une concentration en TiO_2 1 g/L et une lampe d'une puissance de 400 watts.

Des prélèvements ont été effectués à deux endroits différents: l'un au niveau de la sortie du réacteur et l'autre au niveau du réservoir. Comme le montrent les courbes illustrées sur la figure (V.1) représentant la concentration résiduelle en polluant en fonction du temps d'irradiation, l'élimination du phénol a été très importante et rapide puisqu'elle a atteint un taux de 100 % au bout de 150 minutes. De plus, pour les deux points de prélèvement, les deux courbes sont superposables ce qui permet de déduire que le lieu de prélèvement de l'échantillon n'a pas d'influence sur le taux de conversion du phénol obtenu. Ceci est dû à une bonne homogénéisation de la solution.

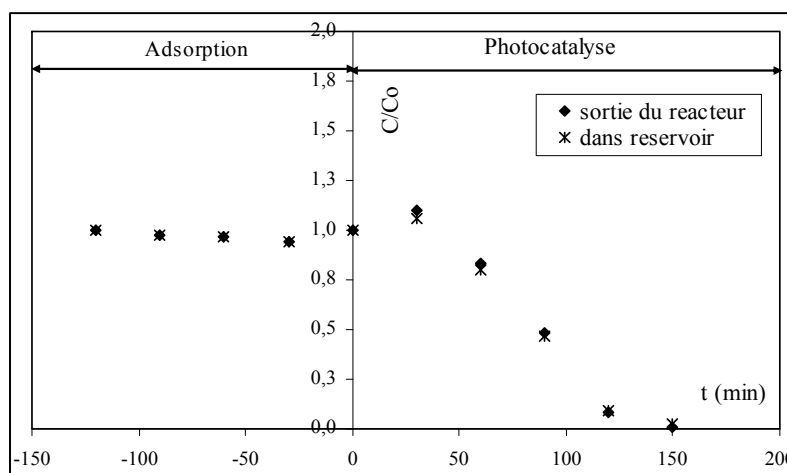


Figure.V.1. Évolution temporelle de la concentration résiduelle en phénol pour deux sources de prélèvement. $C_{0(\text{phénol})}=10$ mg/L, $C_{\text{TiO}_2}=1$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $P=400$ W, $T=32^\circ\text{C}$.

De plus, l'étude hydrodynamique développée au chapitre IV a montré que le réacteur hélicoïdal pouvait être assimilé à un réacteur piston, ce qui conforte nos résultats.

V.2. Mise en évidence du processus photocatalytique

Afin d'évaluer l'importance des différents procédés sur l'élimination des polluants, des expériences ont été réalisées sur deux pesticides, le chlorotoluron et le diazinon, ces derniers ont été soumis séparément à une adsorption, une photolyse et à une photocatalyse. La concentration en polluant est de 10 mg/L, la puissance lumineuse étant de 18 watts. Une étude comparative des différents procédés pour chacun des deux pesticides a été effectuée à travers le calcul du taux d'abattement en fin de processus.

a – Influence des différents procédés sur l'élimination du chlorotoluron

Lors de cette étude, le chlorotoluron a été soumis aux différents procédés: une adsorption où la solution de polluant est mise en contact avec catalyseur (ce dernier intervient uniquement comme adsorbant) sans aucun apport de photons; une photolyse, le polluant est mis en contact d'une radiation lumineuse en l'absence de catalyseur, et une photocatalyse où les différents intervenants sont rassemblés à savoir le catalyseur et la radiation lumineuse ultraviolette. Les courbes représentant l'évolution de la concentration réduite en chlorotoluron en fonction du temps sont illustrées sur la figure (V.2). Celles-ci montrent qu'il existe une certaine diminution de la concentration réduite en chlorotoluron au cours du temps pour les différents procédés. La détermination du taux d'abattement après un temps de contact de 7 heures montre que pour le procédé d'adsorption la perte en chlorotoluron est assez faible et la valeur atteinte est de 16%, alors que pour la photolyse elle est de 48%. Par contre, pour la photocatalyse le taux d'abattement atteint 73%.

Ces résultats confirment que le procédé photocatalytique est le plus performant avec un taux de dégradation dépassant 73%. L'activité chimique a bien été observée sur les deux derniers procédés ce qui confirme d'une part l'activité catalytique du dioxyde de titane et d'autre part celle du flux lumineux UV, l'efficacité du procédé photocatalytique n'est plus à mettre en doute.

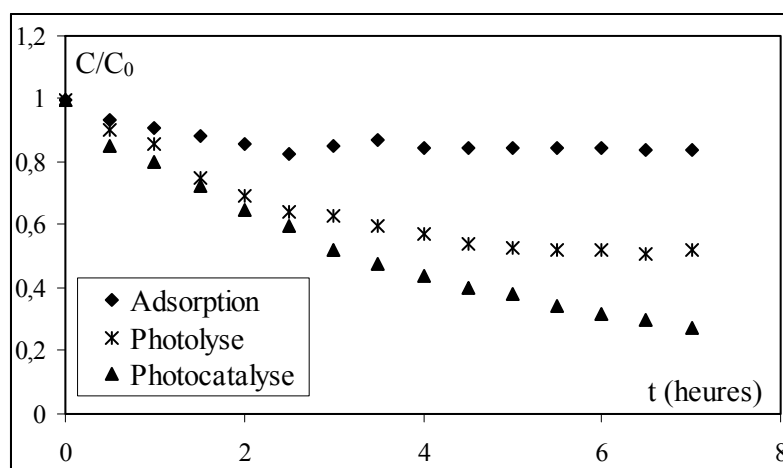


Figure.V.2. Évolution temporelle de la concentration réduite du chlorotoluron pour les différents procédés. $C_0 = 10$ mg/L, $T = 23^\circ\text{C}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2$ g/L, $Q = 0,23$ L/min, pH libre.

Il est intéressant de constater que même si le procédé de photocatalyse est précédé d'un phénomène d'adsorption, il suffit qu'il y ait une faible quantité de soluté adsorbée pour que le phénomène de photocatalyse soit déclenché.

b – Influence des différents procédés sur l'élimination du diazinon

L'élimination du diazinon a été étudiée à différentes conditions expérimentales: (i) dans le noir en présence de TiO_2 (adsorption), sous irradiations UV, en l'absence de TiO_2 (photolyse) et sous irradiations UV en présence de TiO_2 . Les courbes représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite en diazinon sont illustrées dans la figure (V.3). Ces courbes montrent qu'il existe une importante diminution de la concentration réduite pour les différents procédés; ainsi, au bout de 6 heures d'exposition du polluant le taux d'abattement lors de l'adsorption a atteint une valeur de 76,7%; celui correspondant à la photolyse a été de 69,5% et lors de la photocatalyse ce taux a atteint 95%. Il est à remarquer que dans le cas du diazinon, une très forte adsorption a été observée, le polluant a été adsorbé à 76,7% après un temps d'équilibre d'adsorption d'une durée de 3 heures, ce taux très élevé dépassant même le taux obtenu lors de la photolyse est assez remarquable, car contrairement au diazinon, les autres pesticides étudiés ne présentaient qu'une faible affinité vis à vis du dioxyde de titane.

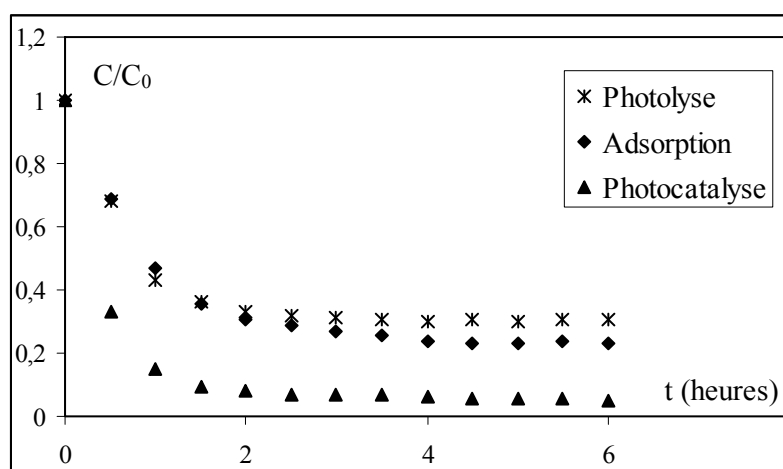


Figure.V.3. Evolution temporelle de la concentration réduite du diazinon pour les différents procédés. $C_0 = 10$ mg/L, $C_{\text{TiO}_2} = 0,3$ g/L, $Q = 0,202$ L/min, pH libre, $P = 18$ W.

Au vu des résultats obtenus, le procédé UV/TiO₂ s'avère être le plus performant pour l'élimination des pesticides par un phénomène d'oxydation en présence de radicaux hydroxyles. Mais il est nécessaire de souligner que tout phénomène de photocatalyse est gouverné par le phénomène d'adsorption. **Sakkas et al.**, (2005) ont montré que l'élimination du diazinon pouvait être favorisée par une irradiation UV provenant d'une lampe à arc de xénon de 1500 W, en présence d'une suspension TiO₂ (Degussa P25), mais la photolyse et l'adsorption n'ont pu réduire le diazinon qu'à un taux de 15%. De plus, **Kouloumbos et al.**, (2003) ont montré que la dégradation totale d'une solution de diazinon à une concentration initiale de 20 mg/L en présence de TiO₂ en suspension à raison de 0,5 g/L, irradiée avec 4 lampes d'une puissance de 15 watts chacune est atteinte au bout de 30 minutes. Par contre, la photolyse du diazinon a produit une dégradation de 10%.

Une étude effectuée par **Feigenbrugel** en 2005 sur trois pesticides (le dichlorvos, le diazinon et la fenpropidine) en utilisant le procédé de la photolyse directe (rayonnement solaire) en phase gazeuse, a montré, que de la même façon que pour le dichlorvos, le diazinon semble peu sensible aux irradiations solaires, ce qui est en accord avec les résultats de **Le Person et al.**, (2005); **Sakkas et al.**, (2005). Ces résultats ne sont pas contradictoires avec le spectre UV en phase aqueuse de ce composé qui montre qu'il absorbe assez peu entre 280 et 320 nm, sachant que la photolyse directe en présence de rayonnements solaires n'est possible que pour des longueurs d'onde supérieures à 290 nm. Or, les pesticides absorbent souvent à des longueurs d'ondes plus faibles, **Floesser et al.**, (2001).

V.3. Effet de la durée d'adsorption du polluant sur la photodégradation du polluant en présence du dioxyde de titane. Cas du chlorotoluron

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière le solvant et le soluté, manifeste une tendance à s'adsorber à la surface du solide. Il y a compétition en surface entre les deux adsorbats (solvant et polluant), chaque composé adsorbé dépend de sa nature chimique, de sa concentration, de la température et de son affinité vis-à-vis des sites actifs. Dans les phénomènes d'adsorption, l'adsorption du solvant peut être négligée devant celle du soluté, (**Gregg et al.**, 1967).

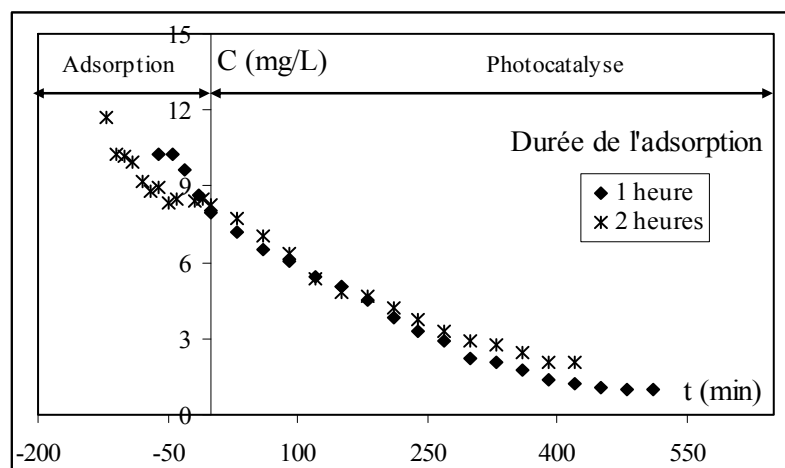


Figure.V.4. Évolution temporelle de la concentration en chlorotoluron pour deux temps d'adsorption. $C_{0(\text{chlorotoluron})} = 10 \text{ mg/L}$, $T=23^\circ\text{C}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,2 \text{ g/L}$, $Q = 0,23 \text{ L/min}$.

L'effet du temps d'adsorption, sur la surface du TiO₂, sur la photocatalyse du chlorotoluron a été étudié pour deux temps de contact (1 et 2 heures), sachant qu'en général l'équilibre

d'adsorption des produits organiques sur différents adsorbants est atteint au bout de 30 à 60 minutes. La concentration initiale en polluant est de 10 mg/L et la concentration de la suspension en catalyseur est égale à 0,2 g/L.

Les courbes illustrées sur la figure (V.4) représentent l'évolution temporelle de la concentration en chlorotoluron pour deux temps d'adsorption. L'observation des deux courbes montre que, pour les deux durées d'adsorption, les quantités dégradées lors de la photocatalyse sont très rapprochées et importantes quelque soit le temps d'irradiation; le taux dégradé atteint les 90% au bout de 7 heures d'irradiation, de plus, il a été constaté que la quantité de chlorotoluron adsorbée est assez faible, comparé au diazinon. Ce résultat a permis de fixer le temps d'équilibre d'adsorption à 1 heure pour tous les polluants étudiés, où le même phénomène a été observé.

V.4. Influence de l'étape d'adsorption sur la dégradation des polluants: cas du diazinon

Afin de vérifier l'effet de l'étape d'adsorption sur la photodégradation du diazinon, nous avons représenté deux cinétiques de photocatalyse, l'une en tenant compte de l'étape d'adsorption et l'autre en photocatalyse directe (c'est-à-dire en faisant abstraction de l'étape d'adsorption). Les courbes de la figure (V.5) représentant la concentration réduite du diazinon en fonction du temps montrent que dans les deux cas le diazinon se dégrade de façon importante et l'abattement dépasse les 90%.

De plus, les courbes montrent que l'étape d'adsorption influe très légèrement sur le taux dégradé pendant les deux premières heures d'irradiation. Bien que le procédé de photocatalyse soit toujours précédé d'un phénomène d'adsorption, nous avons constaté qu'il était possible de s'affranchir de l'étape d'adsorption proprement dite, et d'allumer la lampe UV en même temps que la mise en marche de la pompe de recirculation, car la même conversion a été obtenue pour les deux cas.

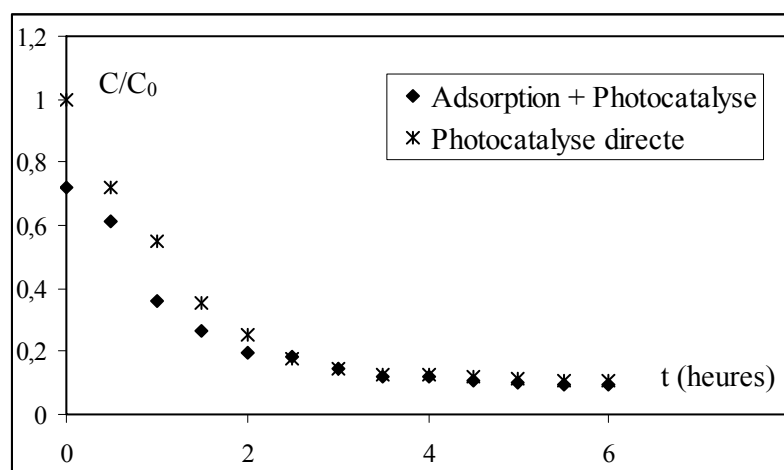


Figure.V.5. Évolution temporelle de la concentration réduite du diazinon pour les deux procédés. $C_0=22$ mg/L, $C_{TiO_2}=0,15$ g/L, $Q=0,292$ L/min, pH: libre.

Des travaux antérieurs ont montré que lorsque l'étape d'adsorption était prise en compte et l'équilibre atteint, la cinétique de dégradation du polluant présentait une cloche au début de l'irradiation, cette forme découlerait de la formation d'une quantité considérable de produits intermédiaires absorbant à la même longueur d'onde que le polluant, il est donc conseillé, lorsque l'analyse est effectuée par spectroscopie UV/visible de procéder directement à la photocatalyse sans passer par la période d'adsorption proprement dite.

Qourzal et al., (2008) ont montré que pour le 2-naphthol, les procédés de photolyse et d'adsorption étaient très faibles et que la combinaison des deux procédés (la photocatalyse) conduisait à une dégradation totale du 2-naphthol au bout de 3 heures d'irradiation.

V.5. Étude paramétrique

Cette étude a porté sur différents pesticides (isoproturon, méthomyl, chlorotoluron et diazinon), un composé entrant dans la fabrication d'un bon nombre d'entre eux (phénol) et un produit pharmaceutique (acide salicylique) vu leur large utilisation.

Dans cette étude nous nous sommes intéressées à l'effet de différents paramètres sur la dégradation des polluants organiques, à savoir:

- le débit de recirculation de la solution;
- la puissance lumineuse;
- la concentration initiale en polluant;
- la quantité de catalyseur utilisée;
- le pH de la solution;
- l'effet des ions Ca^{2+} ;
- l'effet de certains oxydants ;
- les performances de différents types de TiO_2 utilisés.

V.5.1. Influence du débit de recirculation de la solution sur la photodégradation du polluant organique

Le débit de recirculation a une grande influence sur la réaction de dégradation des différents polluants puisqu'il intervient directement sur le temps de contact entre les particules de catalyseur (temps de séjour), le polluant et les rayons UV. L'étude de ce paramètre a été effectuée à pH libre, sans ajout d'aucun produit de quelque nature que ce soit.

V.5.1.1. Cas du phénol

Plusieurs procédés ont montré leur efficacité sur la dégradation du phénol (**Salinaro et al.**, 1999, **Blanco-Martínez et al.**, 2009). Ces méthodes sont basées sur les procédés d'oxydation avancés incluant ceux utilisant le peroxyde d'hydrogène (**Brillas et al.**, 1998; **Qiang et al.**, 2003; **Singh et al.**, 2008; **Gaya et al.**, 2008), les ions ferriques (**Al-Hayek et al.**, 1990; **Guélou et al.**, 2003 et **Bremner et al.**, 2006) ou le dioxyde de titane (**Al-Ekabi et al.**, 1988; **Wei et al.**, 1991; **Vione et al.**, 2005; **Abecassis-Wolfovich et al.**, 2005; **Beata et al.**, 2006; **Hosseini et al.**, 2007). L'avantage de ces procédés consiste en la minéralisation totale des contaminants organiques quelque soit leur structure (simple ou complexe). De nos jours, le procédé le plus efficace pour le traitement des eaux contaminées par des composés organiques est la photocatalyse hétérogène, cette dernière consiste en l'excitation de particules de TiO_2 en suspension se trouvant en présence de molécules biorécalcitrantes par un rayonnement UV.

Afin d'étudier l'influence du débit de recirculation et par conséquent l'effet du temps de séjour de la solution dans le réacteur hélicoïdal, la photodégradation du phénol a été étudiée en faisant varier les débits (0,07 à 0,23 L/min) et deux puissances d'irradiations (15 et 400 W) à pH libre. Les courbes des figures (V.6, 7 et 8) représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite en phénol C/C_0 pour les différents débits étudiés montrent d'une part, que l'activité photocatalytique du dioxyde de titane ainsi que la réduction du phénol est

beaucoup plus importante lorsque la solution est soumise à une irradiation plus puissante et à un débit plus faible (**Okamoto et al.**, 1985) et d'autre part que le taux de conversion du phénol est beaucoup plus faible (2%) lorsqu'il est soumis à une irradiation de 15 W contrairement à celle obtenue à 400 W où le taux éliminé dépasse les 99,8 % (**Blake**, 2001).

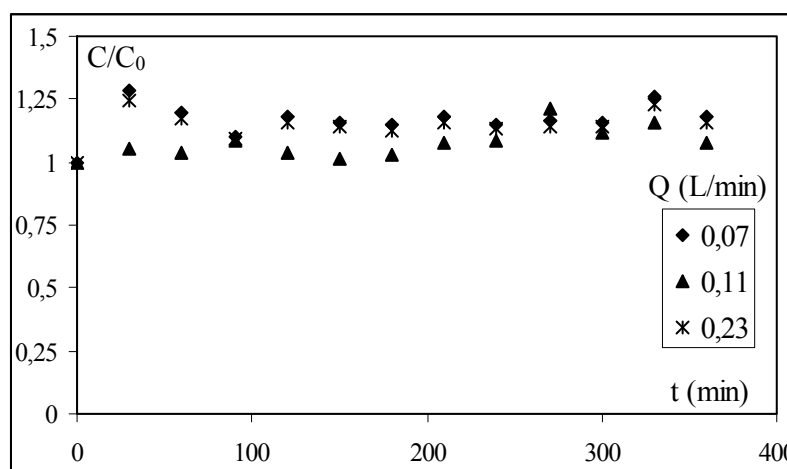


Figure.V.6. Évolution temporelle de la concentration réduite en phénol pour différents débits. $P = 15W$, $C_{0(\text{phénol})}=10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=1 \text{ g/L}$, $T=32^\circ\text{C}$.

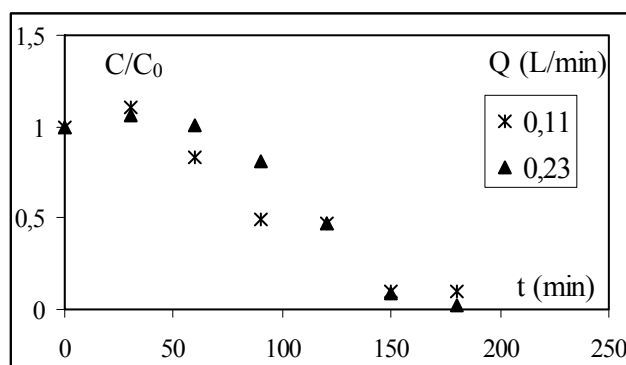


Figure.V.7. Évolution temporelle de la concentration réduite en phénol pour différents débits. $P= 400W$, $(C_{0(\text{phénol})}=10 \text{ mg/L}$, $CC_{\text{TiO}_2}=1 \text{ g/L}$, $T=32^\circ\text{C}$).

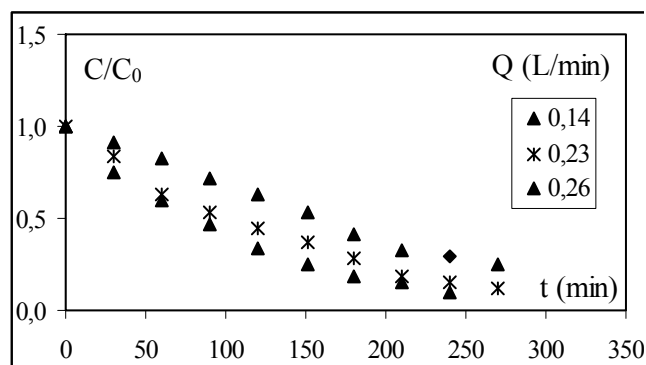


Figure.V.8. Évolution temporelle de la concentration réduite en phénol pour différents débits. $P= 400W$, $C_{0(\text{phénol})}=10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,2 \text{ g/L}$, $T=32^\circ\text{C}$).

Pour une concentration en TiO_2 de 0,2 g/L, l'élimination du phénol à pH libre se déroule de façon plus lente (figure V.8) ceci s'explique par la diminution du nombre de sites actifs et de radicaux HO^\bullet générés par la réaction de photolyse et de photocatalyse des molécules d'eau. L'évolution temporelle de la concentration en phénol pour différents débits allant de 0,07 à 0,23 L/min montre que pour les débits très faibles ($Q < 0,23 \text{ L/min}$), un dépôt de catalyseur a été observé sur les parois internes du réacteur et dans les tuyaux de recirculation, Ce phénomène peut être expliqué par la très faible vitesse d'entraînement des particules de TiO_2 ainsi que les pertes de charge dues aux conditions d'adhérences ce qui gêne la bonne recirculation de la solution et limite le bon fonctionnement du réacteur.

L'allure des courbes obtenues est de forme exponentielle laissant prédire que la cinétique de dégradation du phénol est de pseudo- premier ordre.

Les constantes cinétiques apparentes de pseudo-premier ordre déterminées par régression linéaire à partir de la représentation de $-\ln(-dC/dt)$ en fonction de $\ln(C)$ sont illustrées dans le tableau (V.1) pour les différents débits. L'observation des constantes cinétiques de la réaction photocatalytique présentent une nette augmentent avec la diminution du débit de recirculation de la solution dans le réacteur photochimique. Ce résultat était prévisible car la dégradation des composés organiques est fonction du temps d'exposition à la lumière UV. Afin d'éviter tout dépôt du catalyseur sur les conduites, il nous est apparu plus judicieux d'utiliser un débit de 0,23 L/min même si la constante cinétique était plus élevée pour 0,14 L/min. De plus, le taux de dégradation est également fonction du débit. Le meilleur taux de conversion (97 %) du phénol a été obtenu pour un débit de 0,23 L/min qui sera considéré comme optimum pour la suite des expériences.

Tableau.V.1. Constantes cinétiques et taux de dégradation du phénol pour différents débits et concentrations en TiO_2 pour une irradiation de 400W.

$C_{(\text{TiO}_2)}$ (g/L)	Débit (L/min)	k_{app} (min^{-1})	Taux de dégradation (%)
1,0	0,11	$2,34 \pm 0,02$	97,3
	0,23	$1,70 \pm 0,02$	99,8
0,2	0,14	$0,0092 \pm 0,0008$	93,0
	0,23	$0,0075 \pm 0,0007$	97,0
	0,26	$0,0049 \pm 0,0006$	75,0

Une étude réalisée par **Guittoneau et al.** (1990), sur la photodégradation des chloronitro-benzènes, a montré que l'augmentation du temps d'exposition aux rayonnements UV se traduit par un accroissement des entités radicalaires hydroxyles HO^\bullet responsables de la photodégradation des composés organiques, ce qui améliore l'efficacité du procédé photochimique.

V.5.1.2. Cas de l'acide salicylique

L'effet du débit de recirculation du mélange réactionnel a été également étudié sur la molécule modèle: l'acide salicylique pour une série de débits allant de 0,022 à 0,23 L/min à deux puissances d'irradiations.

Les figures (V.7 et 8) représentant la concentration réduite en acide salicylique en fonction du temps d'irradiation pour différents débits, montrent que d'une part, la dégradation photocatalytique augmentait avec l'augmentation du flux lumineux apporté par les rayonnements ultraviolets, et d'autre part qu'il existe un débit optimum correspondant à 0,23 L/min où le taux d'acide salicylique dégradé atteint les 100 % au bout de 4 heures pour une puissance de radiations de 400 W.

L'observation de la figure (V.9) où les radiations lumineuses sont assez faibles et ne dépassent pas 15 W montre qu'au bout de 6 heures d'irradiation, le taux de dégradation atteint seulement 16 %, ce taux dénote l'avantage d'utiliser des puissances d'irradiation plus importantes pour aboutir à des éliminations de polluants conséquentes comme le montre le tableau (V.2), où l'on constate qu'il suffit d'exposer l'acide salicylique pendant 4 heures à une irradiation de 400 W pour qu'il soit totalement éliminé, il est évident que la relation entre la quantité de radicaux hydroxyles formés et le flux lumineux auquel est soumis le catalyseur

n'est pas à mettre en doute (Oturan *et al.*, 1992, 2001; Themann *et al.*, 2001; Diez *et al.*, 2001).

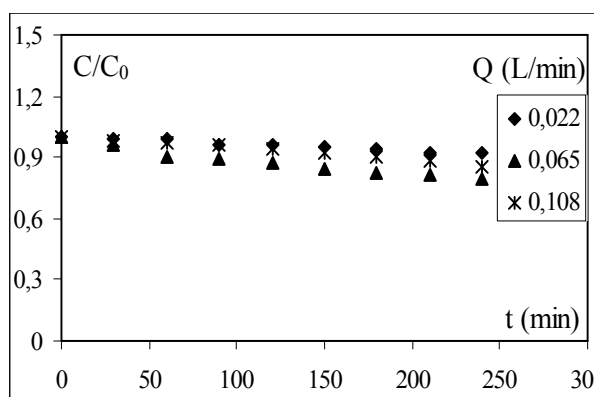


Figure.V.9. Évolution temporelle de la concentration réduite en acide salicylique pour différents débits. (C_0 (Polluant) = $7,24 \cdot 10^{-2}$ mM, C_{TiO_2} = 1 g/L, T = 28°C, P= 15 W).

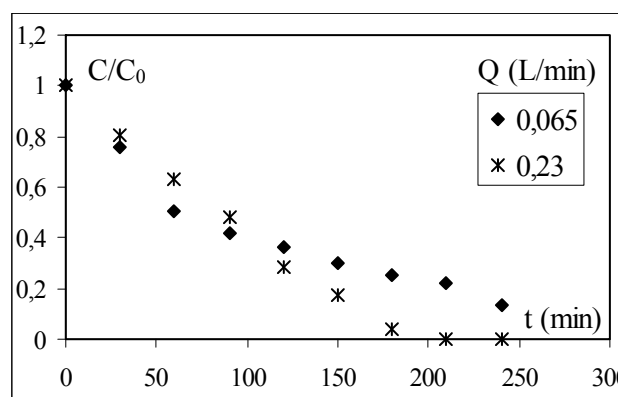


Figure.V.10. Évolution temporelle de la concentration réduite en acide salicylique pour différents débits. (C_0 (Polluant) = $7,24 \cdot 10^{-2}$ mM, C_{TiO_2} =0,5 g/L, T=30°C, P = 400W).

L'allure des courbes obtenues est de forme exponentielle laissant prédire que la cinétique de dégradation du phénol est de pseudo- premier ordre.

Tableau.V.2. Valeurs des constantes cinétiques et des taux de dégradation de l'acide salicylique pour différents débits. P = 400W.

Débit (L/min)	0,065	0,23
X (%) (t = 240 min)	87	100
k_{app} (min ⁻¹)	$0,0880 \pm 0,0001$	$0,01330 \pm 0,00002$

Les constantes cinétiques apparentes déterminées par régression linéaire et représentées sur le tableau (V.2) montrent que la vitesse de la réaction photocatalytique augmente avec le temps de passage de la solution dans le réacteur photochimique, car en augmentant le temps d'exposition de la solution réactionnelle aux rayonnements UV, la production des entités radicalaires hydroxyles (HO[•]) responsables de la photodégradation des composés organiques augmente, ce qui provoque l'amélioration de l'efficacité du procédé photochimique (Guillon *et al.*, 1988). Ces résultats confirment le choix porté sur le débit de 0,23 L/min où le taux de dégradation apparaît plus important.

V.5.1.3. Cas du méthomyl

La photodegradation du méthomyl a été réalisée à différents débits (0,20 à 0,26 L/min) avec une puissance d'irradiation de 400 watts, une concentration en catalyseur de 0,2 g/L et une concentration initiale en polluant de 2,5 g/L.

Au vu des résultats illustrés sur la figure (V.11), représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite en méthomyl, il apparaît que la photodégradation du méthomyl est favorisée par de faibles débits (Okamoto *et al.*, (1985). Les courbes montrent que les débits

supérieurs à 0,23 L/min ralentissent la cinétique de dégradation, ceci peut être dû à la grande vitesse de circulation de la solution qui a pour conséquence de diminuer le temps d'exposition de la solution aux rayons lumineux. Pour les débits inférieurs à cette valeur, le même phénomène qu'avec le phénol a été remarqué, (dépôt du TiO_2 sur les parois du réacteur et dans les conduites de circulation). Le choix du débit reste identique à celui utilisé dans le cas du phénol (0,23 L/min).

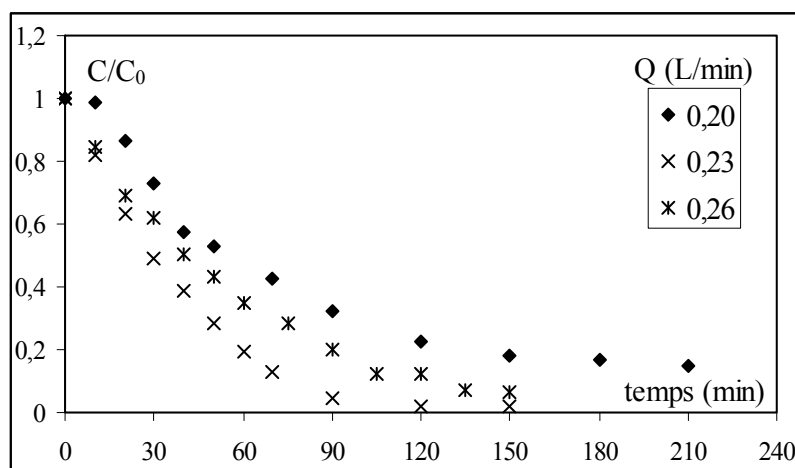


Figure.V.11. Évolution temporelle de la concentration réduite en méthomyl
 $C_{0 \text{ méthomyl}} = 2,5 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, $P = 400 \text{ W}$, $T = 32^\circ \text{C}$.

Les courbes obtenues montrent que la photodégradation du méthomyl suit une cinétique de pseudo premier ordre, les constantes cinétiques apparentes ont été déterminées par régression linéaire.

Comme illustré sur le tableau (V.3), l'étude a montré que la valeur de la constante de vitesse apparente augmentait avec la diminution du débit de recirculation et le temps de demi-réaction diminuait avec la diminution du débit de recirculation.

Tableau.V.3. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction, vitesses initiales et taux de dégradation après 150 minutes d'irradiation pour les différents débits.

Débit (L/min)	$k_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$	$r_0 \cdot 10^7 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2	$t_{1/2} (\text{min})$	Taux de dégradation (%)
0,20	$0,0120 \pm 0,0009$	$1,85 \pm 0,03$	0,98	58	85
0,23	$0,0240 \pm 0,0010$	$3,70 \pm 0,01$	0,97	29	98
0,26	$0,0180 \pm 0,0012$	$2,77 \pm 0,03$	0,99	38	93

Ainsi, les temps de demi-réaction calculés montrent que le temps requis pour que la moitié du substrat soit éliminée est optimal pour un débit de 0,23 L/min où le taux photodégradé atteint la valeur de 98 % avec une vitesse initiale maximale de $3,70 \cdot 10^{-7} \text{ M/min}$.

Les résultats obtenus lors de cette étude montrent que les meilleurs taux de dégradation et constante de vitesse apparente sont obtenus avec un débit de 0,23 L/min.

V.5.1.4. Cas du chlorotoluron

Afin de bien comprendre l'effet du débit de recirculation de la solution sur le taux de dégradation du chlorotoluron dans le réacteur hélicoïdal, différents débits variant entre 0,074 et 0,36 L/min ont été étudiés pour une concentration initiale en chlorotoluron de 10mg/L, une puissance de la lampe de 18W et un pH libre (5,88 - 6,1).

Les courbes illustrées sur la figure (V.12) représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite C/C_0 du chlorotoluron pour les différents débits étudiés. Les courbes montrent que la dégradation est défavorisée pour les plus faibles débits ($Q < 0,23$ L/min), cette faible dégradation est due à une faible vitesse d'entraînement des particules solides (TiO_2) ce qui se traduit par un dépôt de catalyseur sur les parois internes du réacteur ainsi que sur les conduites.

Le meilleur taux de dégradation est obtenu pour un débit égal à 0,23 L/min. Pour les débits élevés, le temps de passage dans le photoréacteur est faible d'où une diminution du temps de contact entre la solution et le catalyseur se traduisant par une durée d'irradiation faible, ce qui a pour effet de défavoriser la dégradation du polluant.

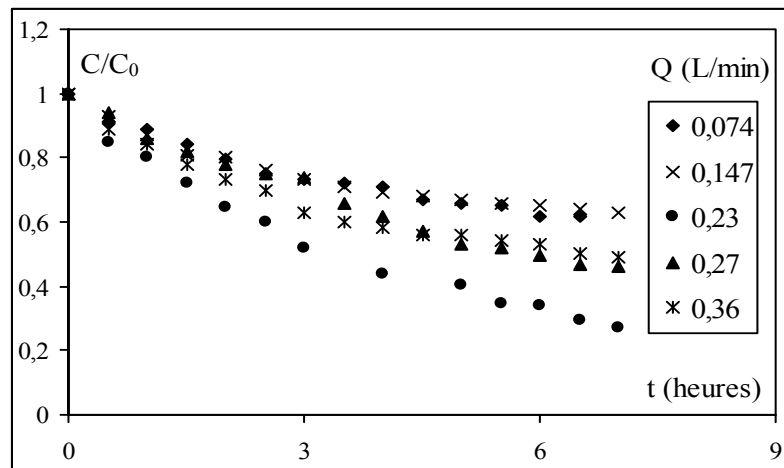


Figure.V.12. Évolution temporelle de la concentration réduite en chlorotoluron pour différents débits. $C_{0(\text{chlorotoluron})} = 10$ mg/L, $C_{TiO_2} = 0,2$ g/L, $P = 18$ W, $T = 23^\circ\text{C}$.

L'allure des courbes de la figure (V.12) est de forme exponentielle laissant prédire que la cinétique de dégradation du chlorotoluron est du pseudo-premier ordre. La vitesse de dégradation obtenue à partir de la représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps confirme que la réaction est de pseudo-premier ordre.

Le tableau (V.4) rassemble les valeurs des constantes de vitesse apparentes obtenues par régression linéaire, les vitesses initiales et les temps de demi-réaction calculés à partir des équations (II.49 et 50) pour chaque débit étudié.

Nous remarquons d'après les résultats présentés sur le tableau (V.4) que les meilleurs taux de dégradation (72,5%) et constantes de vitesses apparentes sont obtenus pour un débit de recirculation 0,23 L/min. Pour les études qui suivront, ce débit sera considéré comme optimum.

Tableau.V.4. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction, taux d'abattement après 7 heures d'irradiation et vitesses initiales de la photodégradation du chlorotoluron pour différents débits de recirculation.

Débit (L/min)	$k_{app} 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2	$r_0 10^{+5}$ (mMmin^{-1})	$t_{1/2}$ estimé (min)	$t_{1/2}$ calculé (min)	Taux de dégradation (%)
0,074	$1,350 \pm 0,004$	0,89	$7,050 \pm 0,002$	513,6	513,4	38,4
0,147	$1,300 \pm 0,005$	0,81	$5,640 \pm 0,001$	533,4	533,2	36,9
0,230	$3,160 \pm 0,005$	0,99	$13,630 \pm 0,003$	219,4	219,4	72,5
0,270	$1,950 \pm 0,004$	0,98	$11,280 \pm 0,001$	355,6	355,5	53,3
0,360	$1,950 \pm 0,004$	0,89	$8,460 \pm 0,002$	355,6	355,5	50,8

V.5.1.5. Cas du diazinon

Afin de déterminer l'influence du débit de recirculation de la solution sur la dégradation du diazinon dans le réacteur hélicoïdal, différents débits ont été étudiés à la température ambiante (34 ± 2 °C) en maintenant les conditions expérimentales suivantes:

- concentration initiale en diazinon: 22 mg/L;
- concentration en TiO_2 : 0,15 g/L
- puissance de la lampe: 18 W;
- pH libre (6,5 -6,8).

Les résultats illustrés dans la figure (V.13) présentent la variation temporelle de la concentration réduite en diazinon en fonction du temps pour différents débits.

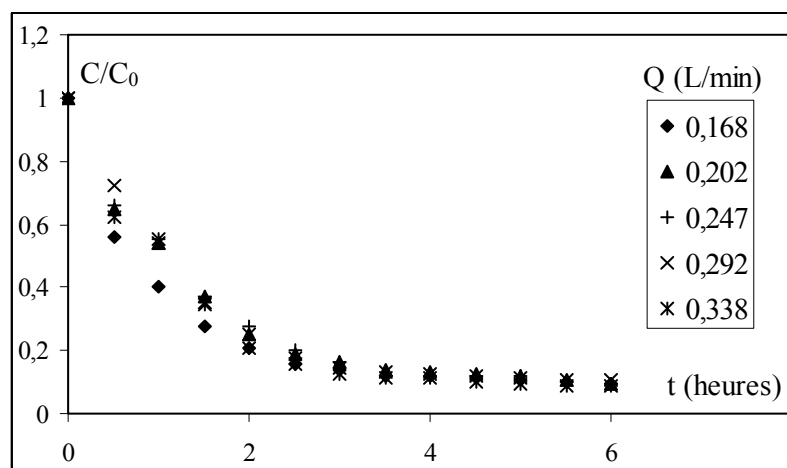


Figure.V.13. Évolution temporelle de la concentration réduite en diazinon pour différents débits. $C_0=22$ mg/L, $C_{\text{TiO}_2}=0,15$ g/L, lampe 18 W, $T=34^\circ\text{C}$, pH: libre.

Les courbes illustrées sur la figure (V.13) confirment que la photodégradation du diazinon par le procédé TiO_2/UV est très efficace, ainsi, le taux éliminé dépasse 90%.

La figure (V.13) montre que pour la gamme des débits de recirculation choisie, il n'apparaît aucune différence dans le processus de photodégradation du diazinon, ainsi, pour les cinq débits les courbes se confondent, et les taux de dégradation après 6 heures

d'irradiation varient très légèrement, la différence ne dépasse pas 2%. Notons que pour ces valeurs de débits, l'élimination du diazinon a atteint un taux maximum de 91% (tableau V.5).

L'allure des courbes de la figure (V.13) est de forme exponentielle laissant prédire que la cinétique de dégradation du diazinon est de pseudo-premier ordre.

Le tableau (V.5) rassemble les valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales calculées à partir de l'équation (II.50) et temps de demi-réaction du diazinon pour les différents débits étudiés.

Tableau.V.5. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux de dégradation et temps de demi-réaction pour les différents débits. $C_0=22$ mg/L, $C_{TiO_2}=150$ mg/L, lampe 18 W, $T=34$ °C, pH: libre.

Débit (L/min)	$k_{app} \times 10^{+2}$ (min ⁻¹)	R ²	$r_0 \times 10^{+4}$ (mM/min)	$t_{1/2}$ (min)	Taux de dégradation (%)
0,168	1,4±0,3	0,971	10,5±0,03	49,5	90,8
0,202	1,1±0,2	0,992	7,72±0,03	63,0	91,6
0,247	1,0±0,2	0,992	7,26±0,03	69,3	90,4
0,292	1,1±0,2	0,996	8,00±0,03	63,0	89,2
0,338	1,2±0,2	0,975	8,58±0,03	57,8	91,1

Nous remarquons d'après les résultats présentés sur le tableau (V.5) que le meilleur taux de dégradation (91,6%) est obtenu avec un débit de recirculation 201,96 mL/min, pour les études qui suivront ce débit sera considéré comme optimum.

V.5.2. Influence de la puissance lumineuse sur la photodégradation de quelques polluants

L'activité photocatalytique du dioxyde de titane Degussa P25 a été évaluée dans différents domaines spectraux

V.5.2.1. Cas du phénol

L'intensité lumineuse est considérée comme l'un des paramètres les plus importants contrôlant la vitesse de photodégradation du polluant. Afin de comparer le comportement chimique du phénol vis-à-vis des différentes sources lumineuses, deux systèmes d'irradiation ont été utilisés. Le premier système consiste en une lampe de type Philips HPA 400W/S et l'autre de type Philips TLD15W/05. Les distributions spectrales de ces deux lampes ont une émission dans l'UV avec des pics à 365 nm. L'étude de photodégradation a été effectuée à pH libre en maintenant des concentrations initiales de 10 mg/L en phénol, et 1 g/L en TiO₂ avec un débit de 0,23 L/min.

La figure (V.14) montre que la cinétique de dégradation du phénol sous une irradiation d'une puissance de 400 W et beaucoup plus importante et rapide que celle obtenue pour une puissance de 15 watts, le taux de dégradation passe de 99,2 % pour le premier cas à 3 % pour la plus faible puissance. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du flux photonique atteignant la surface des particules de catalyseur provoquant ainsi la formation d'un plus grand nombre de radicaux HO[•], réactifs indispensables à la réaction de dégradation

du phénol. En diminuant l'intensité lumineuse, le nombre de photons actifs diminue et limite le processus photocatalytique.

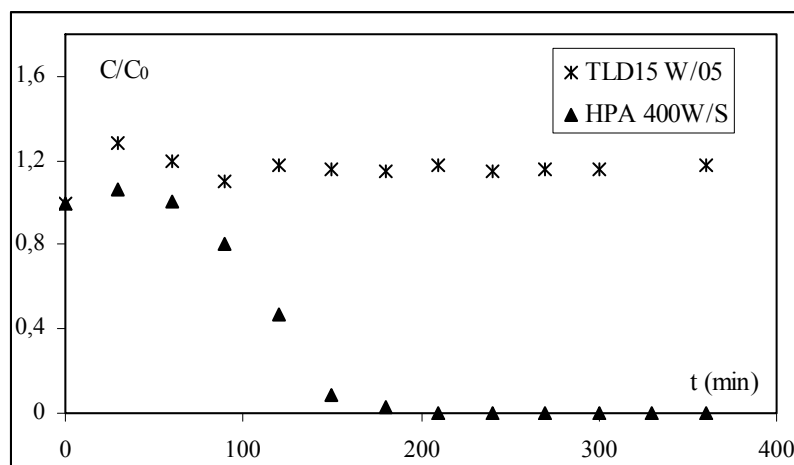


Figure.V.14. Évolution temporelle de la concentration réduite en phénol pour deux puissances d'irradiation. $C_{(\text{phénol})}=10 \text{ mg/L}$, $C_{(\text{TiO}_2)}=1 \text{ g/L}$, $Q=0,23 \text{ L/min}$, $T=32^\circ\text{C}$.

L'observation des courbes de la figure (V.14) montre que la conversion du phénol dépend de l'intensité lumineuse, ainsi, l'augmentation du flux lumineux de 15 à 400 watts accroît le taux d'élimination du phénol de façon remarquable. Pour une puissance de 400 watts, la conversion atteint 100% au bout de 4 heures, alors que pour une puissance de 15 watts, l'élimination ne dépasse pas 15% même après un temps d'irradiation assez long. Comme nous l'avons déjà énoncé, ces résultats s'expliquent en se basant sur la quantité de photons libérée dans le mélange réactionnel, pour de grandes puissances lumineuses, les photons sont présents en quantité excessive générant ainsi plus d'espèces réactives et donc une destruction massive du polluant. Il est donc évident qu'une grande activité du catalyseur s'obtient avec un flux lumineux intense (**Okamoto^{a,b} et al.**, 1985; **Wei et al.**, 1999).

V.5.2.2. Cas de l'acide salicylique

Pour évaluer l'influence de la puissance lumineuse sur l'efficacité de la réaction de photocatalyse sur les molécules organiques telles que l'acide salicylique, des expériences ont été menées avec les mêmes puissances que celles utilisées pour le phénol, c'est-à-dire deux lampes UV de puissances de 15W et 400W, la concentration initiale en acide salicylique est de $7,24 \cdot 10^{-2} \text{ mM}$, une concentration en TiO_2 égale à $0,5 \text{ g/L}$ et un débit volumique de $0,23 \text{ L/min}$.

Les courbes représentant la concentration résiduelle en acide salicylique en fonction du temps d'irradiation pour les deux puissances lumineuses sont illustrées dans la figure (V.15). Ces courbes montrent une forte dégradation photocatalytique de l'acide salicylique sous une irradiation de 400 watts.

En effet, il a été constaté, que l'acide salicylique se dégrade complètement au bout de 240 min d'irradiation pour la lampe à 400 watts, contrairement à celle de 15 watts où la dégradation n'est que de 30%.

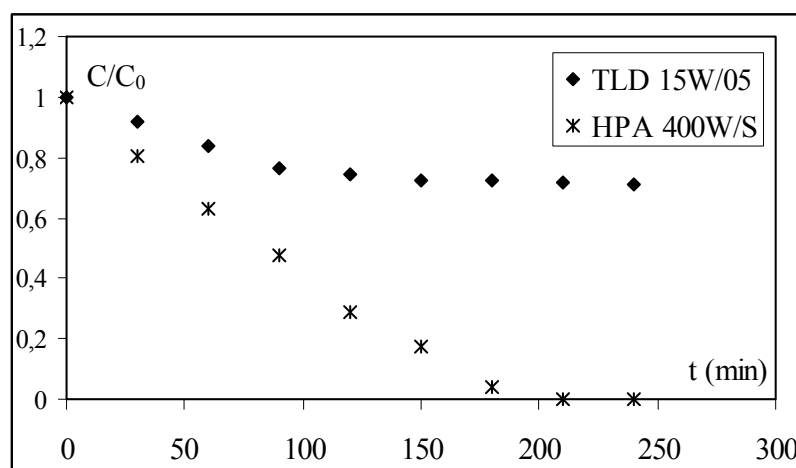


Figure.V.15. Évolution temporelle de la concentration réduite en acide salicylique pour différentes puissances d'irradiation. $C_{0(\text{polluant})} = 7,24 \cdot 10^{-2}$ mM, $C_{\text{TiO}_2} = 0,5$ g/L, $Q = 0,23$ L/min, $T = 30^\circ\text{C}$.

Ces résultats peuvent être expliqués par les radiations faibles émises par la lampe à 15 W et donc la faible absorption des rayons par le catalyseur. Une étude effectuée par **Symons et al.**, (1989) sur la photodégradation du (1,1,1) trichloroéthène à l'aide de deux lampes UV (100 et 400 W), a montré qu'une réduction de 93 % du polluant est obtenue au bout de 25 minutes d'irradiations à l'aide de la lampe à 400 W contre une réduction de 40 % du polluant pour un même temps d'irradiation avec une puissance de lampe de 100 watts et cela dans les mêmes conditions opératoires.

V.5.3. Influence de la concentration initiale en polluant sur la photodégradation

Afin de limiter les pertes de rendement liées à la concentration, il convient donc de dimensionner le réacteur en agissant sur la surface du catalyseur d'une part et sur la concentration en polluant d'autre part. Pour ce faire, une série de tests à différentes concentrations s'avère nécessaire afin de trouver un compromis entre vitesse de dégradation, capacité du réacteur photocatalytique et quantité de catalyseur.

Le but de cet essai est d'analyser l'influence de la concentration initiale en polluant dans l'eau à traiter sur l'efficacité du procédé photocatalytique. En effet, comme une certaine quantité d'UV peut être absorbée par les molécules de polluant plutôt que par la surface du TiO_2 , il est clair que l'efficacité de la photocatalyse dépend de la concentration en polluant, il est donc plausible de penser que la photodégradation diminue avec l'augmentation de la concentration en polluant. Plusieurs explications de ce comportement peuvent être envisagées. En premier lieu, la photogénération de trous h^+ et/ou de radicaux HO^\bullet à la surface du catalyseur pourrait être réduite à cause du recouvrement des sites actifs par le polluant. Une autre explication voudrait que l'absorption d'une quantité significative de rayons UV par les molécules de polluant plutôt que par la surface du TiO_2 , diminue l'intensité du rayonnement absorbé au niveau du catalyseur, réduisant de ce fait l'efficacité de la réaction photocatalytique. Il est donc évident de conclure que lorsque la concentration initiale en polluant augmente, la surface du catalyseur requise pour la dégradation augmente également.

V.5.3.1. Cas du phénol

Afin d'étudier la cinétique de dégradation du phénol par le système TiO_2/UV , il est indispensable de connaître l'influence de la concentration initiale en polluant sur la vitesse de dégradation. L'étude de l'oxydation photocatalytique du phénol a été menée à différentes concentrations pour un débit de recirculation de 0,23 L/min et une concentration en catalyseur égale à 0,2 g/L (conditions optimales déterminées précédemment). Toutes les expériences ont été effectuées sous une intensité lumineuse constante de 400 watts. Les courbes représentant les concentrations réduites en phénol en fonction du temps d'irradiation sont illustrées sur la figure (V.16).

Les courbes de la figure (V.16) ainsi que les valeurs du tableau (V.6) montrent que 56 à 99% du phénol ont été éliminés par le procédé étudié et pour des concentrations initiales variant de 2,5 à 25 mg/L, à pH libre et pour une irradiation de 400 watts.

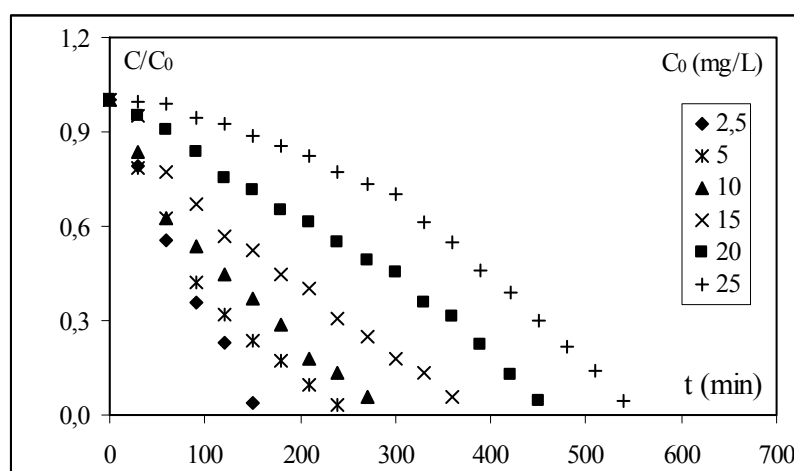


Figure.V.16. Évolution temporelle de la concentration en phénol pour différentes concentrations initiales en phénol. $C_{\text{TiO}_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ\text{C}$, $P = 400$ W.

Comme le montrent les courbes de la figure (V.16), le fait que le phénol s'adsorbe très peu à la surface du catalyseur laisse supposer qu'il ne réagit pas avec les radicaux hydroxyles dans son état adsorbé mais réagit chimiquement à la surface du catalyseur (Wei *et al.*, 1991; Santos *et al.*, 1999). Le temps nécessaire pour une dégradation complète du phénol augmente avec l'augmentation du polluant, par conséquent, la meilleure dégradation est obtenue pour la plus faible concentration en phénol, correspondant à 2,5 mg/L avec une efficacité atteignant 99% laquelle est obtenue au bout de 2 heures d'irradiation. Pour les autres concentrations, le temps nécessaire pour atteindre ce même taux (99%) est beaucoup plus long et augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

Lorsque la concentration en phénol augmente dans la solution, une partie des photons libérés par les radiations lumineuses pourrait être interceptée par les molécules de phénol avant d'atteindre la surface du catalyseur, il est évident que du fait de la diminution du nombre de photons absorbé par le catalyseur, la quantité éliminée en phénol diminue aussi.

Dans les procédés photocatalytiques, il a été démontré que la formation, la migration et la réaction des radicaux photogénérés avec les composés organiques sont des réactions consécutives, par conséquent, la vitesse de la réaction peut être déterminée par l'un des processus (équations V.2 à 6).



Les courbes de la figure (V.16) montrent que la quantité de phénol dégradée augmente avec la diminution de la concentration initiale en phénol et que la cinétique est bien du pseudo- premier ordre pour des concentrations en phénol inférieures à 20 mg/L. Par contre, la cinétique devient d'ordre zéro (équation II.45) pour les concentrations de 20 mg/L et 25 mg/L. Ainsi pour une concentration de 20 mg/L, la constante de vitesse k_r est de $0,0021 \pm 0,0003 \text{ mmol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$ et la vitesse initiale est de $4,45 \cdot 10^{-4} \pm 10^{-4} \text{ mmol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$.

Tableau.V.6. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction, taux de dégradation en fin de réaction et vitesses initiales de la photodégradation du phénol pour les faibles concentrations.

$C_{\text{phénol}}$ (mg/L)	$k_{\text{app}} \cdot 10^{+2}$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \cdot 10^{+4}$ $\text{mM} \cdot \text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ (min)	Taux de dégradation (%)
2,5	$1,20 \pm 0,09$	0,97	$3,190 \pm 0,001$	58	96
5,0	$1,00 \pm 0,06$	0,99	$5,319 \pm 0,002$	71	97
10,0	$0,63 \pm 0,07$	0,99	$7,979 \pm 0,001$	109	97
15,0	$0,42 \pm 0,04$	0,98	$7,979 \pm 0,001$	164	94

Comme le montre le tableau (V.6), les valeurs des constantes apparentes obtenue par régression linéaire en supposant que les réactions de dégradation sont de pseudo-premier ordre diminuent avec l'augmentation de la concentration (Matthews, 1988; Wei *et al.*, 1991). Cette diminution est provoquée par les produits intermédiaires générés par la réaction photocatalytique du phénol, entravant ainsi la dégradation du phénol lui-même en produisant une grande quantité d'intermédiaires qui par la suite s'adsorbent à la surface du catalyseur, empêchant le phénol de s'adsorber et freinant par la même occasion la vitesse de dégradation du polluant. Il est intéressant aussi de mentionner qu'une compétition d'adsorption à la surface des particules de catalyseur entre les radicaux HO^\bullet générés par les sites actifs HO^- et les molécules de phénol adsorbées qui réagissent avec les radicaux peuvent provoquer les mêmes effets. Lorsque la concentration en phénol est élevée, le nombre de sites actifs diminue du fait de l'adsorption d'une quantité aussi faible soit-elle en phénol, sachant que l'intensité des radiations est constante, le nombre de radicaux HO^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$ formé à la surface du catalyseur est aussi constant, l'attaque de ces radicaux sur les molécules diminue et par

conséquent l'efficacité de la photodégradation diminue également. La présence de ces radicaux et leur rôle lors de l'oxydation dépend aussi bien des caractéristiques de la surface du catalyseur que de la composition de la solution. Les résultats expérimentaux ont montré que la réaction d'oxydation du phénol avec les radicaux hydroxyles se produisant en présence des particules de TiO_2 est la réaction dominante, (**Peiró et al.**, 2001; **Wu et al.**, 2001; **Barakat et al.**, 2005; **Andrade et al.**, 2006).

Des études réalisées par **Hosseini et al.**, (2007) sur la photodégradation du phénol sur différents supports de TiO_2 (TiO_2 /perlite, TiO_2 déposé sur du verre, et TiO_2 en suspension) ont confirmé que les molécules de phénol réagissaient avec les radicaux hydroxyles pour former un intermédiaire qui donnera par la suite le radical phénoxy, ce radical peut aussi former différents autres intermédiaires ou réagir avec le radical hydroxyle et former d'autres entités plus hydroxylées tels que le catéchol, l'hydroquinone la benzoquinone ou l'hydroxyle hydroquinone (**Calza et al.**, 2001). Il est important de souligner que la photolyse ainsi que l'adsorption sont négligeables devant la photodégradation.

V.5.3.2. Cas de l'acide salicylique

L'effet de la concentration initiale en acide salicylique sur le procédé photocatalytique a été étudié pour un débit optimal de 0,23 mL/min, une concentration en TiO_2 de 0,2 g/L, un pH libre (6,7-7,3) et une puissance d'irradiation de 400 watts. Les concentrations initiales en acide salicylique variaient de $1,81 \cdot 10^{-2}$ à $1,81 \cdot 10^{-1}$ mM.

La figure (V.17) représentant l'évolution de la concentration en acide salicylique en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations initiales, montre que l'activité du procédé TiO_2/UV s'observe même aux charges polluantes considérées comme fortes (0,181 mM).

L'allure des courbes montre que la cinétique est du pseudo-premier ordre, sauf pour la concentration correspondant à 0,181 mM, où la concentration résiduelle varie linéairement avec le temps d'irradiation ce qui laisse présager que la réaction est d'ordre zéro.

Par ailleurs, d'après le tableau (V.7) et pour un temps d'irradiation de 300 minutes, le taux de dégradation atteint 100 % pour une concentration initiale de 0,0181 mM, et un taux de 93,6 % pour une concentration initiale de 0,1086 mM.

Pour une concentration de 0,181 mM en acide salicylique, considérée comme étant une concentration élevée, la cinétique devient d'ordre zéro, le taux de conversion atteint 63,4% au bout de 300 minutes d'irradiation, avec une constante cinétique $k_r = 2,67 \cdot 10^{-4} \text{ mM min}^{-1}$.

Bahnemann et al., (2007) ont expliqué ce phénomène en supposant qu'au cours de l'oxydation, de moins en moins de surface de catalyseur est recouverte des molécules de polluants, puisqu'elles se décomposent en même temps à la surface. Une étude réalisée par **Dorion C.** (1996) a montré que la cinétique de dégradation de l'acide salicylique sur du dioxyde de titane déposé sur une plaque en verre, était d'ordre zéro pour des concentrations élevées. Par contre, l'ordre un a été obtenu pour les faibles concentrations.

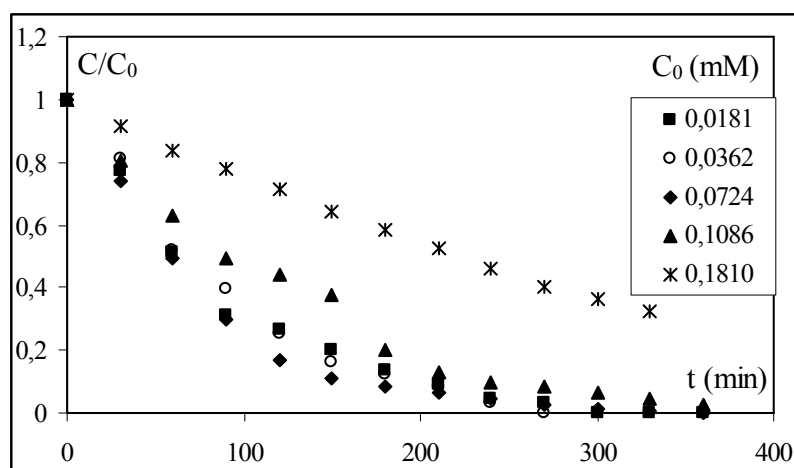


Figure.V.17. Évolution temporelle de la concentration résiduelle en acide salicylique pour différentes concentrations initiales en acide salicylique.

$C_{TiO_2} = 0,2 \text{ g/L}$, $Q = 0,23 \text{ L/min}$, $T = 30^\circ\text{C}$, pH (libre), $P = 400\text{W}$.

Une autre étude effectuée par **Ouldmane** (1998) sur l'acide salicylique, a montré que la cinétique de la réaction de dégradation est du premier ordre dans le domaine des faibles concentrations alors qu'elle devient d'ordre zéro dans le domaine des fortes concentrations, et ce pour un réacteur à lit fixe. Il en est de même pour **Regazzoni et al.**, (1998), qui ont observé un ordre zéro dans le domaine des fortes concentrations.. De plus, **Matthews R.W.** (1987 et 1988) avait également obtenu l'ordre un pour la dégradation de l'acide salicylique sur le TiO_2 pour de faibles concentrations.

Tableau.V.7. Valeurs des constantes cinétiques et taux de conversion lors de la photodégradation de l'acide salicylique.

C_0 (mM)	$K_{app} 10^2$ (min^{-1})	X % après 5 heures d'irradiation
0,0181	1,321	100
0,0362	1,19	99,92
0,0724	1,011	99,02
0,1086	0,90	93,62

D'après les constantes cinétiques, déterminées par régression linéaire à partir des courbes de la figure (V.17) et d'après le tableau (V.7), l'efficacité du procédé photocatalytique diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant.

Les valeurs des constantes de vitesse apparentes représentées dans le tableau (V.7) augmentent avec la diminution de la quantité en polluant utilisée, les meilleurs résultats sont obtenus avec une solution d'une concentration de 0,0181 mM en acide salicylique. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'aux fortes concentrations, les quantités d'oxygène et de radicaux HO^\bullet dans la solution ne sont pas suffisantes pour l'oxydation du polluant, de plus, l'oxygène est fortement chimisorbé en raison de sa forte affinité électronique (0,43 eV pour O_2 et 1,46 eV pour O) par suite du grand nombre d'électrons libres existant dans le catalyseur (recombinaison trous/électron) (**Pichat et al.**, 1982). Ce phénomène est aussi dû à une quantité de lumière UV plus faible par mole de polluant présent en solution.

V.5.3.3. Cas de l'isoproturon

L'étude cinétique de la dégradation de l'isoproturon par le système TiO_2/UV nécessite la connaissance de l'influence de la concentration initiale en polluant sur la vitesse de photodégradation. L'étude de l'oxydation photocatalytique de l'isoproturon a été menée à différentes concentrations (de 2,5 mg/L à 25 mg/L) pour un débit de recirculation de 0,23 L/min, un pH libre et une concentration en catalyseur égale à 0,2 g/L. Toutes les expériences ont été effectuées sous une intensité lumineuse constante de 18 watts de type (ETS Germany).

La figure (V.18) représente l'évolution de la concentration réduite en isoproturon en fonction du temps d'irradiation pour les différentes concentrations initiales. Les courbes montrent que la dégradation de l'isoproturon est améliorée avec la diminution de la concentration en polluant, bien qu'elles soient très faibles pour les concentrations supérieures à 2,5 mg/L.

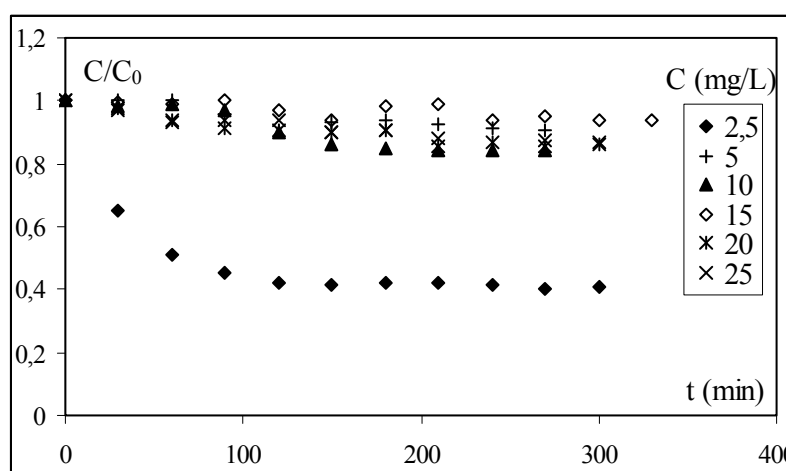


Figure.V.18. Évolution temporelle de la concentration réduite en isoproturon pour différentes concentrations initiales en isoproturon. $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, $Q = 0,23 \text{ L/min}$, $P = 18 \text{ W}$, $T = 27^\circ\text{C}$.

Comme illustré sur le tableau (V.8), les taux de conversion montrent que dans la gamme des concentrations étudiées, 12 à 54,55% d'isoproturon ont été éliminés par le procédé TiO_2/UV , néanmoins, il est à remarquer que pour les concentrations initiales en polluant dépassant 10 mg/L, le taux ne dépassait pas les 15%. D'autre part, les valeurs des constantes cinétiques apparentes de vitesses de l'isoproturon déterminées en considérant que la vitesse de dégradation est de pseudo-premier ordre, diminuent avec l'augmentation de la concentration initiales en isoproturon, des résultats similaires ont été obtenus pour le même pesticide par **Mangalampalli et al.**, (2008) **et par Tapalov et al.**, (1999), lors d'une étude de la photocatalyse d'autres pesticides.

Tableau.V.8. Taux de conversion et constantes cinétiques apparentes de vitesses obtenus pour les différentes valeurs de concentrations en isoproturon. $Q = 0,23 \text{ L/min}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, $T = 27^\circ\text{C}$, $t_{\text{(irradiation)}} = 270 \text{ min}$.

C_0 (mg/L)	2,5	5	10	15	20	25
X (%)	54,6	34,6	12,1	14,0	13,6	12,9
$K_{\text{app}} 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,896	0,786	0,684	0,652	0,572	0,536

Comme il a été souvent mentionné, la dégradation photocatalytique des polluants organiques récalcitrants dépend principalement de la formation de radicaux hydroxyles (**Herrmann**, 1999), au vu des courbes obtenues et représentée dans la figure (V.18), il est probable que pour les concentrations en isoproturon supérieures à 2,5 mg/L, la production en radicaux HO[•] ne soit pas suffisante pour oxyder la totalité des molécules de substrat adsorbées à la surface du catalyseur et d'autre part, il est possible de considérer, comme cela a été suggéré par **Mangalampalli et al.**, (2008), qu'il s'établit un équilibre entre l'adsorption des molécules d'isoproturon et la génération des radicaux sur les sites actifs, ce qui représente une compétition entre ces deux processus.

V.5.3.4. Cas du méthomyl

Afin de déterminer la concentration initiale optimale en méthomyl, des expériences ont été réalisées à différentes concentrations initiales en méthomyl (équivalentes en Lannate à 2,5; 5; 10; 15 et 20 mg/L), l'oxydation photocatalytique du méthomyl a été étudiée en maintenant un débit de 0,23 L/min, une concentration en TiO₂ de 0,2 g/L, et une puissance d'irradiation de 400 watts. La figure (V.19) représente l'évolution temporelle de la concentration réduite en méthomyl. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation du méthomyl est d'autant plus rapide que la concentration diminue. Un taux de dégradation supérieur à 98% a été atteint pour les différentes concentrations initiales dans les conditions citées ci-dessus, ce taux a été obtenu au bout d'un temps d'irradiation inférieur à 4 heures pour les concentrations initiales ne dépassent pas 3,5 mg/L. Notons que le temps nécessaire pour obtenir une dégradation totale du polluant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Pour la concentration initiale en méthomyl de 5 mg/L, la dégradation totale n'a été obtenue qu'au bout de 8,5 heures.

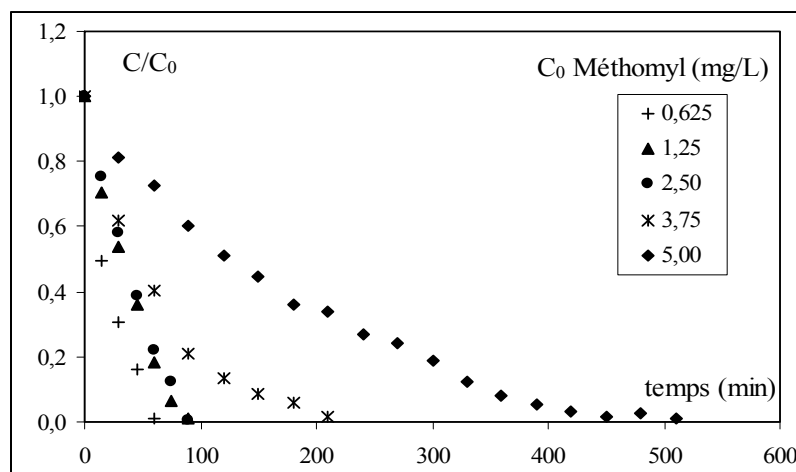


Figure.V.19. Évolution temporelle de la concentration réduite en méthomyl.
 $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $P=400$ watts, pH libre, $T=32^{\circ}C$.

Bien que le méthomyl s'adsorbe légèrement sur le dioxyde de titane (moins de 10%), cette quantité étant suffisante pour déclencher le processus de photocatalyse. Vu les résultats obtenus à travers la figure (V.19), il est assez probable que lorsque la concentration initiale en méthomyl augmente, une quantité croissante s'adsorbe à la surface du catalyseur, et de ce fait, le nombre de sites actifs libres disponibles pour l'adsorption des ions hydroxyles qui a leur tour généreraient les radicaux hydroxyles est réduit et freine le processus de photodégradation, (**Zhu et al.**, 2004; **Muneer et al.**, 2005). Il est aussi probable qu'avec l'augmentation de la concentration en polluant, les photons seront interceptés par les

molécules et il n'y a qu'une partie qui pourrait atteindre la surface du semi-conducteur. Ainsi, l'absorption des photons par le catalyseur sera réduite, réduisant par la même occasion la dégradation du méthomyl.

Les courbes représentées dans la figure (V.19), laissent présager des cinétiques de pseudo-premier ordre, ainsi, le tableau (V.9) rassemble les valeurs des constantes cinétiques, les vitesses initiales, les temps de demi-réaction et les taux de dégradation pour les différentes concentrations initiales en méthomyl.

Comme le montre le tableau (V.9), la vitesse initiale de dégradation du méthomyl croît avec l'augmentation de la concentration initiale, cette augmentation s'explique par le fait qu'au temps initial, le polluant se trouve seul dans la solution et donc la surface du catalyseur en est totalement recouverte, il n'y a donc pas de compétition entre lui et les produits de dégradation qui, ne pourront se former qu'après un certain temps, donc plus la concentration en méthomyl est importante plus la vitesse augmente.

Tableau.V.9. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales et taux de conversion à $t = 8,5$ heures de dégradation du méthomyl pour les différentes concentrations initiales.

$C_{\text{méth}}$ (mg/L)	$k_{\text{app}} \cdot 10^3$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \cdot 10^3$ $\text{mM} \cdot \text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ calculé (min)	Taux de dégradation (%)
0,625	$40,50 \pm 0,01$	0,99	$3,85 \pm 0,02$	17	100
1,25	$25,40 \pm 0,03$	0,96	$7,71 \pm 0,01$	27	100
2,50	$20,10 \pm 0,01$	0,99	$15,41 \pm 0,01$	34	100
3,75	$16,30 \pm 0,02$	0,99	$23,12 \pm 0,02$	43	100
5,00	$5,70 \pm 0,01$	0,98	$30,83 \pm 0,01$	122	98

Le tableau (V.9) indique aussi que les valeurs des constantes cinétiques de pseudo-premier ordre diminuent avec l'augmentation de la concentration en méthomyl, ces résultats sont la conséquence directe de la présence des produits intermédiaires générés durant le processus photocatalytique, car ces derniers sont d'autant plus importants que la concentration en méthomyl est importante et par la suite s'adsorbent en quantité de plus en plus importante ce qui freine l'adsorption du polluant lui-même et donc fait baisser la vitesse de dégradation du polluant (**Rabindranathan et al.**, 2003; **Qamar et al.**, 2006; **Mahalakshmi et al.**, 2007).

V.5.3.5. Cas du chlorotoluron

La concentration en polluant étant un facteur important dans les procédés de traitement de l'eau, il est donc important d'étudier son effet sur le procédé photocatalytique. L'étude de l'influence de la concentration initiale en chlorotoluron sur la cinétique de photodégradation a été réalisée pour différentes concentrations (10, 40, 60, 80, 100 mg/L) en maintenant la concentration en TiO_2 constante et égale à 0,2 g/L, un débit de recirculation de 0,23 L/min, une puissance d'irradiation de 18 watts et un pH libre. Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure (V.20).

L'observation des courbes de la figure (V.20) représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite en chlorotoluron montre que lorsque la concentration initiale diminue

la photodégradation du chlorotoluron augmente. Le passage d'une concentration de 100 mg/L à 10 mg/L provoque une augmentation de dégradation d'un facteur de 2. La diminution de la concentration initiale en polluant conduit à une meilleure dégradation en maintenant les conditions opératoires constantes. L'allure des courbes cinétiques suggère une cinétique de pseudo-premier ordre.

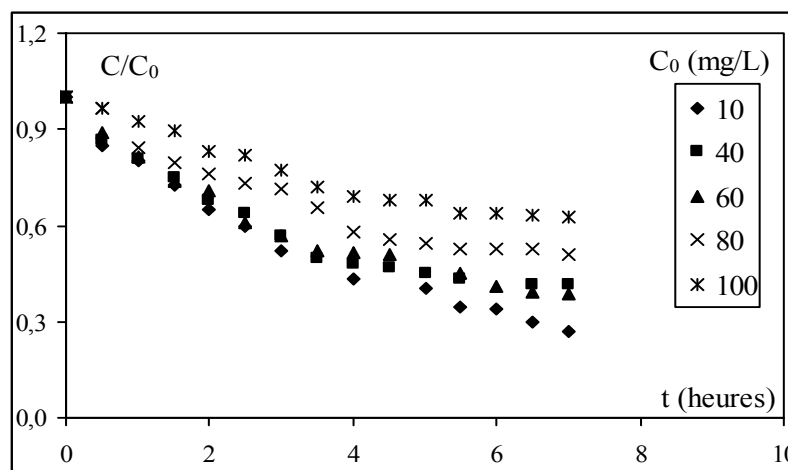


Figure.V.20. Évolution temporelle de la concentration réduite du chlorotoluron pour différentes concentrations initiales en polluant. $C_{TiO_2}=0,2g/L$, $Q=0,23 L/min$, $T=23^{\circ}C$, $P= 18watts$, pH libre.

Les constantes apparentes de vitesses relatives à chaque concentration ont été déterminées par régression linéaire à partir du tracé de l'évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps en considérant que les cinétiques de photodégradation sont de pseudo-premier ordre, comme le montrent les courbes de la figure (V.20).

Le tableau (V.10) regroupe les valeurs des constantes de vitesse apparentes, des vitesses initiales ainsi que les temps de demi-réaction et le taux de dégradation après 7 heures d'irradiation. La constante de vitesse apparente diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en chlorotoluron lorsque tous les autres paramètres sont maintenus constants. Ceci s'explique par une diminution des interactions entre les molécules lors de leur passage à l'état adsorbé sur les sites actifs. Le même résultat a été obtenu par **Bahnemann et al.** (2007) pour le chlorotoluron à des concentrations variant entre 2,5 et 10 mg/L.

Tableau.V.10. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction, vitesses initiales et taux de dégradation après 7 heures d'irradiation pour différentes concentrations en chlorotoluron.

C_0 (mg/L)	$k_{app} 10^{+1}$ (h^{-1})	R^2	$r_0 10^{+5}$ ($M.h^{-1}$)	$t_{1/2}$ estimé (h)	$t_{1/2}$ calculé (h)	Taux de dégradation (%)
10	$1,89 \pm 0,02$	0,989	$8,89 \pm 0,02$	3,8	3,7	73
40	$1,85 \pm 0,01$	0,999	$3,48 \pm 0,02$	3,8	3,7	57
60	$1,82 \pm 0,01$	0,997	$5,13 \pm 0,01$	3,9	3,8	40
80	$1,35 \pm 0,02$	0,998	$5,08 \pm 0,01$	5,2	5,1	50
100	$0,84 \pm 0,02$	0,999	$3,95 \pm 0,01$	8,3	8,1	37

D'après les valeurs du tableau (V.10), la vitesse initiale diminue avec l'augmentation de la concentration en substrat. De plus la constante de vitesse apparente diminue avec la diminution de la concentration initiale en chlorotoluron, cette constante cinétique double lorsque la concentration en substrat passe de 100 mg/L à 10 mg/L. L'observation des temps de demi-réaction calculés et estimés obtenus à partir des équations (II.49 et 50) montre qu'il n'existe presque pas d'interactions entre les molécules de chlorotoluron adsorbées et les produits intermédiaires, puisque les valeurs sont très rapprochées pour une même concentration initiale.

V.5.3.6. Cas du diazinon

Il est également important pour évaluer les performances de la photocatalyse d'étudier la vitesse de dégradation photocatalytique pour différentes concentrations initiales en substrat. Pour cette raison, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en diazinon sur la vitesse de décomposition du substrat en considérant les différentes concentrations (5,2; 10,1; 14,4; 23,4; 34,6; 44,9 mg/L) en diazinon en maintenant la concentration en TiO₂ constante et égale à 0,3 g/L, un débit de recirculation de 0,202 L/min, un pH libre et sous une irradiation UV de 18 watts.

La figure (V.21) représentant la concentration réduite en diazinon en fonction du temps d'irradiation montre que la dégradation du substrat est assez rapide pour toute la gamme de concentrations choisie. Néanmoins, il apparaît une légère augmentation de la décomposition du substrat lorsque la concentration diminue. Ce comportement peut être expliqué par la constance du nombre de sites actifs, et la diminution des interactions entre les molécules lors de leur passage à l'état adsorbé sur les sites actifs, **Daneshvar et al.**, (2007), Lorsque la concentration du diazinon augmente, de plus en plus de molécules s'adsorbent sur la surface du catalyseur, et la surface de catalyseur nécessaire à la dégradation doit augmenter aussi. Sachant que la concentration en TiO₂ reste constante dans cette étude, le nombre de radicaux HO[•] et O₂^{•-} générés à la surface du catalyseur ne peut pas augmenter comme l'intensité des radiations, et le temps de photocatalyse. Par conséquent, l'efficacité de la dégradation du substrat diminue avec l'augmentation de la concentration initiale, (**Bahnemann et al.**, 2007).

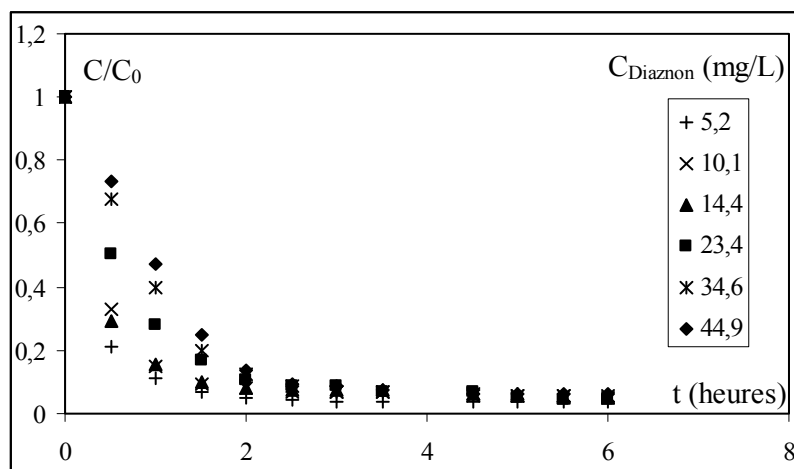


Figure.V.21. Évolution temporelle de la concentration réduite du diazinon pour différentes concentrations initiales en polluant. $C_{\text{TiO}_2}=0,30$ g/L, $Q=0,202$ L/min, $P= 18$ W, $T=34^\circ\text{C}$, pH libre.

Des études réalisées par **Chakrabarti et al.**, (2004) ainsi que **Shankar et al.**, (2004) sur la photodégradation du diazinon ont montré que le taux de dégradation du substrat diminuait avec l'augmentation de la concentration et ont attribué ce phénomène à la non disponibilité des sites actifs sur la surface de catalyseur, ce qui provoquait la diminution du nombre de radicaux hydroxyles formés.

Comme le montre la figure (V.21), les courbes obtenues et représentant la disparition du diazinon ont une allure exponentielle ce qui suggère une réaction de pseudo-premier ordre, cette cinétique est en accord avec le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood où la vitesse de la réaction est proportionnelle au taux de recouvrement θ et aux faibles concentrations (**Sakkas et al.**, 2005).

D'autre part, une étude effectuée par **Kouloumbos et al.**, (2003) sur la détermination des produits intermédiaires de la photodégradation du diazinon ($C_{12}H_{22}N_2O_3PS$) a montré que les radicaux hydroxyles provoquent une désulfuration des molécules de diazinon en formant divers produits, parmi lesquels se trouvent principalement le 2-isopropyl-6-méthyl-pyrimidin-4-ol (IMP), le diéthyl-thiophosphate, le diazoxon ($C_{12}H_{22}N_2O_4P$), l'hydroxydiazoxon ($C_{12}H_{22}N_2O_5P$), l'aldéhyde de diazinon, l'hydroxydiazinon ($C_{12}H_{22}N_2O_3PS$), l'hydroxyéthyl dérivé du diazinon, le méthyle cétone diazinon, le 2-hydroxydiazinon ($C_{12}H_{22}N_2O_4PS$) et le 2-hydroxydiazoxon ($C_{12}H_{22}N_2O_5P$).

Le tableau (V.11) regroupe les valeurs des constantes de vitesse apparentes, des vitesses initiales, les temps de demi-réaction et le taux de dégradation après 6 heures d'irradiation.

Les valeurs du tableau (V.11) montrent que la vitesse initiale en diazinon augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. De plus la constante de vitesse apparente augmente avec la diminution de la concentration initiale en diazinon.

Tableau.V.11. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux de dégradation et temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en diazinon

C_0 (mg/L)	$k_{app} \times 10^{+2}$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^{+4}$ (mM/min)	$t_{1/2}$ (min)		X (%)
				calculé	estimé	
5,2	3,90±0,04	0,973	6,77±0,14	17,77	17,09	96,64
10,1	2,80±0,02	0,988	9,29±0,11	24,75	19,88	94,96
14,4	2,80±0,01	0,982	13,27±0,06	24,75	22,39	95,02
23,9	2,20±0,01	0,995	17,32±0,06	31,50	27,92	95,79
34,6	1,70±0,01	0,985	19,36±0,06	40,77	34,12	94,68
44,9	1,50±0,01	0,984	22,16±0,07	46,20	40,09	93,79

L'observation des valeurs des coefficients de corrélation obtenus lors de la détermination des constantes cinétiques par régression linéaire, montre que la dégradation du diazinon est bien représentée par une cinétique de pseudo-premier ordre. Les valeurs des constantes de vitesses apparentes en présence d'une concentration constante en TiO_2 (0,2 g/L) diminuent avec l'augmentation de la concentration en polluant. Comme il a été démontré par plusieurs auteurs (**Matouq et al.**, 2008), la photodégradation des polluants organiques ne

forme pas instantanément du CO₂ (minéralisation), mais il se forme des espèces intermédiaires (réaction radicalaire) ayant une durée de vie plus ou moins longue, ces dernières sont d'autant plus nombreuses que la concentration en polluant est importante. Ainsi, elles peuvent interférer dans le processus d'adsorption du diazinon et ralentir la vitesse d'élimination de ce dernier. Selon **Sakkas et al.**, (2005), lors de la minéralisation du diazinon il se forme une grande quantité d'ions SO₄²⁻, NO₃⁻ alors que les ions PO₄³⁻, même s'ils sont nombreux, ils restent fortement adsorbés sur la surface du catalyseur.

Une étude réalisée par **Basfar et al.**, (2007), a montré que pour de grandes intensités irradiantes, l'élimination du diazinon est plus importante, et que l'élimination du diazinon est plus rapide lorsque la concentration initiale est faible. Les travaux de **Wei et al.**, (2009), ont montré que l'efficacité de dégradation du diazinon tend à diminuer avec l'augmentation de la concentration initiale.

V.5.4. Influence de la concentration en TiO₂ sur la photodégradation des différents polluants

Le dioxyde de titane TiO₂ est le photocatalyseur le plus utilisé lors de la dégradation des micropolluants organiques. C'est un semi-conducteur qui absorbe la lumière à une longueur d'onde inférieure à 400 nm. Il possède une grande stabilité, de bonnes performances et un prix intéressant.

Afin d'étudier l'influence du photocatalyseur sur la dégradation et la minéralisation de divers polluants organiques, plusieurs concentrations en dioxyde de titane en poudre ont été choisies tout en maintenant une concentration en polluant, un débit de recirculation, une puissance d'irradiation constants et un pH libre. Pour une intensité lumineuse donnée, il existe une quantité optimale de catalyseur, au delà de laquelle les performances de la photocatalyse n'est pas affectée, (**Herrmann**, 1999; **Chong et al.**, 2010). En effet, pour une puissance d'irradiation donnée, il existe une quantité précise de catalyseur ayant un nombre de sites actifs suffisant pour que tous les photons émis, d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite du catalyseur soit utilisé, au delà de cette charge aucun effet apparent n'est observé sur le phénomène de la photocatalyse.

V.5.4.1. Cas du phénol

La présente étude est consacrée à l'analyse de l'effet de la quantité du TiO₂ utilisée sur la cinétique de la photodégradation du phénol. Pour ces expériences, des concentrations de TiO₂ allant de 0,1 à 1 g/L sont utilisées. La figure (V.22) représente l'évolution temporelle de la concentration réduite en phénol pour une concentration initiale de 10 mg/L en phénol, un débit de recirculation de 0,23 L/min et une puissance d'irradiation de 400W.

Comme illustré sur la figure (V.22), l'effet de la quantité de TiO₂ Degussa P25 sur l'élimination du phénol est assez remarquable, confirmant ainsi le rôle des sites actifs sur le processus photocatalytique, et la dégradation du polluant organique. L'efficacité de la décomposition du phénol augmente avec la concentration en catalyseur, ainsi, les courbes de la figure (V.22) et les valeurs des constantes cinétiques rassemblées dans le tableau (V.12) révèlent que la vitesse de réaction augmente avec la quantité de catalyseur utilisée et la dégradation est importante. La valeur la plus élevée du taux de conversion a été obtenue avec une concentration de 1g/L de TiO₂ (99,15 %) après 3 heures d'irradiation, les valeurs des constantes cinétiques de vitesses augmentent avec la quantité de catalyseur utilisée.

En analysant de façon plus précise les courbes, il s'avère qu'une concentration en dioxyde de titane de 0,2 g/L donne un taux d'abattement en phénol très proche de celui

obtenu avec une concentration en dioxyde de titane de 1g/L. De plus, ce taux est atteint après 4 heures d'irradiation, d'où l'utilisation de cette concentration pour le reste de notre étude. De plus, nous avons remarqué que pour un taux d'élimination de 97 % de polluant, le temps est plus court pour les quantités en catalyseur correspondant à 0,2; 0,5 et 1g/L, ce qui diminue le coût du traitement de l'eau.

L'augmentation de l'efficacité du processus photocatalytique lors de l'augmentation de la concentration en semi-conducteur découle principalement des propriétés optiques de ce dernier, de plus, la surface active (nombre de sites actifs) augmente avec l'augmentation de la concentration en catalyseur, ce qui par conséquent présente une plus grande surface illuminée par les photons et donc la formation de radicaux hydroxyles et superoxydes augmente dans le même sens. Notons qu'une grande quantité de catalyseur inhibe la pénétration de la lumière UV du fait de la formation d'agrégats à ces fortes concentrations et de l'opacité créée empêchant ainsi la lumière UV d'accéder à tous les sites actifs, (**Kavita et al.**, 2004), d'où la nécessité de la détermination de la quantité de catalyseur optimale à utiliser.

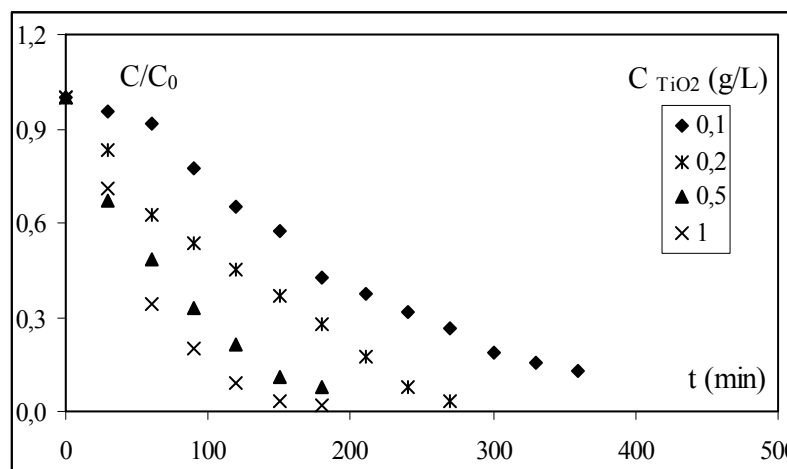


Figure V.22. Évolution temporelle de la concentration réduite en phénol pour différentes concentrations en catalyseur (TiO₂). C_(phénol) = 10 mg/L, Q = 0,23 L/min, P = 400W, T = 32°C.

Une étude effectuée par **Bahnemann et al.**, (2007) sur la photodégradation de différents polluants organiques (tebuthiuron, propachlor, chlorotoluron et autres) a montré que l'augmentation des doses de TiO₂ lors du procédé photocatalytique engendre l'augmentation du taux d'abattement des polluants organiques, et qu'une importante quantité de la phase active (TiO₂) peut piéger plus de radicaux hydroxyles et donc augmenter le taux d'élimination des polluants. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par **Qamar et al.**, (2005) et **Kavita et al.**, (2004).

Dans tous les cas étudiés, les courbes cinétiques sont caractérisées par une diminution de la concentration du phénol avec une allure exponentielle laissant prédire une cinétique de pseudo-premier ordre.

Le tableau (V.12) rassemble les valeurs des constantes cinétiques, des vitesses initiales, des temps de demi-vie ainsi que le taux de conversion du phénol pour différentes concentrations en dioxyde de titane. Le tableau montre que la dégradation du phénol s'achève au bout de 4 heures. Cependant les courbes de la figure (V.22) montrent que pour toute la gamme de concentrations étudiée (0,2 à 1,0 g/L), la quantité de phénol éliminée est presque la même. Il est donc plus judicieux d'opérer à une concentration de 0,2 g/L, puisque l'objectif de

cette étude est d'établir un procédé performant et peu coûteux pour le traitement d'une eau contaminée par des micropolluants biorécalcitrants (**Herrmann**, 1999).

Tableau.V.12. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales pour différentes concentrations en TiO_2 .

C_{TiO_2} (g/L)	$k_{\text{app}} \cdot 10^{+3}$ (min^{-1})	$r_0 \cdot 10^{+4}$ $\text{mM} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	Taux de dégradation à $t = 4 \text{ h}$, (%)
0,1	$5,0 \pm 0,8$	$5,320 \pm 0,001$	0,95	133	87
0,2	$7,5 \pm 0,7$	$7,979 \pm 0,001$	0,98	92	97
0,5	$14,0 \pm 0,1$	$14,894 \pm 0,001$	0,99	50	97
1,0	$22,0 \pm 0,2$	$23,404 \pm 0,002$	0,98	32	98

Lors de cette étude, comme figuré dans le tableau (V.12), les constantes cinétiques de pseudo-premier ordre sont proportionnelles à la concentration du catalyseur, cette proportionnalité indique que l'oxydation du polluant est bien une photocatalyse hétérogène (**Herrmann**, 1999; Zhang *et al.*, 2000).

V.5.4.2. Cas de l'acide salicylique

Afin d'optimiser la concentration de la suspension de TiO_2 , il est nécessaire d'étudier l'influence de la quantité de catalyseur sur l'efficacité du procédé photocatalytique sur la dégradation de l'acide salicylique. L'évolution temporelle de la concentration réduite a été suivie dans un intervalle de teneurs en catalyseur allant de 0,1 à 0,5 g/L, une concentration initiale en acide salicylique maintenue à 10 mg/L ($7,24 \cdot 10^{-2}$ mM), un débit de recirculation fixé à 0,23 L/min, une puissance irradiante de 400 watts et un pH libre.

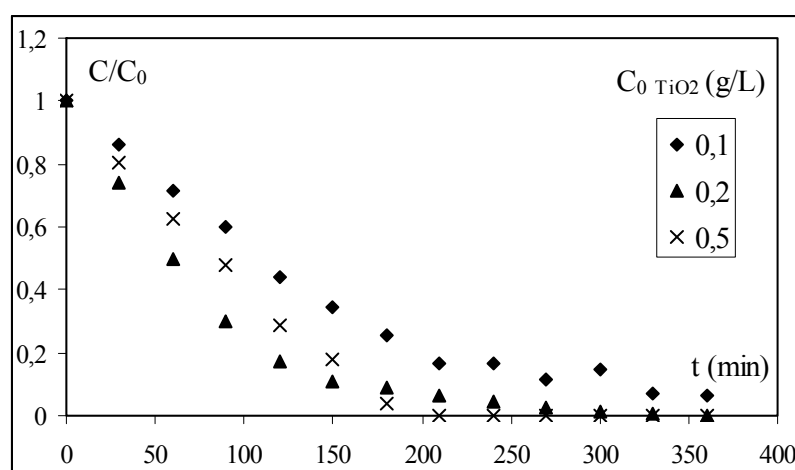


Figure.V.23. Évolution temporelle de la concentration relative en acide salicylique pour différentes quantités de catalyseur. $C_{0(\text{Polluant})} = 7,24 \cdot 10^{-2}$ mM, $Q = 0,23$ L/min, $T = 30$ °C, $P = 400$ W.

Les courbes illustrées sur la figure (V.23) ainsi que le tableau (V.13), montrent que la quantité de catalyseur utilisée a une grande influence sur la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique, en effet une dégradation complète a été observée au bout de 210 minutes pour une quantité de 0,5 g/L de catalyseur, contre une dégradation de 93,68 % et 83,49 %

pour les quantités respectives de 0,2 g/L et 0,1 g/L de catalyseur, plus la quantité de catalyseur augmente, plus la photodégradation est performante. Cependant, les quantités dégradées sont très proches pour les concentrations de 0,2 g/L et 0,5g/L, il est donc plus judicieux, eu égard aux raisons économiques, d'utiliser une quantité de 0,2 g/L de catalyseur pour le traitement de l'acide salicylique. Il est à noter que la dégradation de l'acide salicylique est totale pour un temps d'irradiation de 5 heures pour les concentrations en TiO₂ de 0,2 et 0,5 g/L.

L'allure exponentielle des courbes représentées sur la figure (V.13) laisse présager des réactions de pseudo-premier ordre. Les constantes cinétiques obtenues par régression linéaire à partir de la représentation mathématique $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps et illustrées sur le tableau (V.13) montrent qu'elles présentent une valeur optimale pour la concentration en TiO₂ de 0,2 g/L.

Tableau V.13. Valeurs des constantes cinétiques et vitesses initiales de dégradation de l'acide salicylique pour différentes quantités de catalyseur.

Quantité en TiO ₂ (g/L)	0,1	0,2	0,5
$k_{app} 10^3(\text{min}^{-1})$	$7,50 \pm 0,03$	$15,00 \pm 0,01$	$13,30 \pm 0,02$
Taux de dégradation X (%) à t =210 min.	83,49	93,68	100

D'après le tableau (V.13), l'observation de l'évolution des constantes cinétiques laisse supposer que la vitesse de dégradation de l'acide salicylique croît avec la concentration initiale en TiO₂ jusqu'à la valeur 0,2 g/L, puis décroît légèrement jusqu'à une concentration de 0,5 g/L. L'augmentation de la constante cinétique, l'efficacité de la photodégradation peut être due à l'augmentation de la surface du semi-conducteur et donc du nombre de sites actifs disponibles pour la réaction d'oxydation. Cependant, lorsque le dioxyde de titane est en excès, le nombre de sites actifs peut demeurer constant car les rayons UV seront dispersés et ne pourront pas traverser la solution qui devient opaque, de plus, la formation d'agglomérats de particules provenant des interactions particule-particule, diminue la surface de catalyseur (**Gaya et al.**, 2008). Par conséquent, une concentration de 0,2 g/L en TiO₂ a été choisie comme concentration optimale de photocatalyseur pour les expériences ultérieures concernant l'acide salicylique.

V.5.4.3. Cas de l'isoproturon

Dans un réacteur statique ou dynamique, la vitesse de la réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur utilisée, ce qui indique que le système catalytique est vraiment hétérogène (**Muneer et al.**, 1999). Pour cela, l'évolution temporelle de la concentration en isoproturon a été suivie. La teneur de TiO₂ variait de 0,1 g/L à 0,4 g/L, la concentration en isoproturon a été maintenue à 2,5 mg/L, le débit de recirculation à 0,23 L/min et la puissance de la lampe à 18 watts.

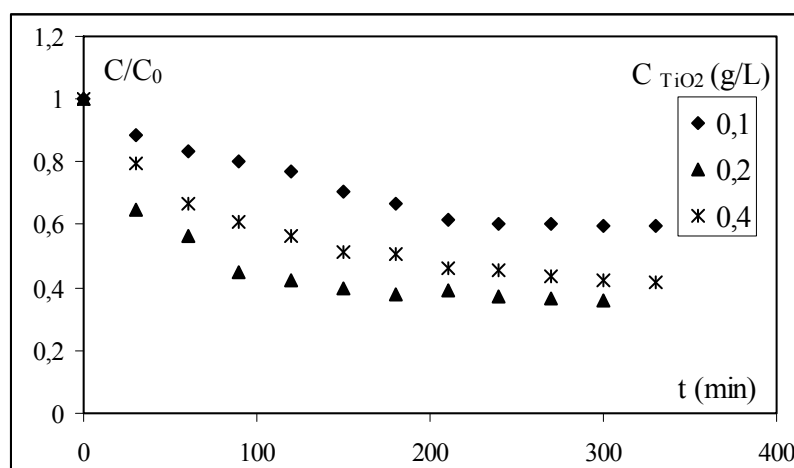


Figure.V.24. Évolution temporelle de la concentration réduite en isoproturon pour différentes concentrations en TiO₂. C_{0(isoproturon)}=2,5 mg/L, Q=0,23 L/min, T=27°C.

L'évolution temporelle de la concentration résiduelle de l'isoproturon à différentes concentrations en dioxyde de titane est représentée sous forme de courbes sur la figure (V.24). Comme attendu, la vitesse de dégradation semble augmenter avec l'augmentation de la concentration en TiO₂ ce qui est caractéristique de la photocatalyse hétérogène, ces résultats confirment ceux obtenus par différents auteurs (**Qamar et al.**, 2005; **Bahnemann et al.**, 2007; **Singh et al.**, 2007) où lorsque l'oxydation est menée en statique, sous agitation ou en dynamique, la vitesse initiale de la photocatalyse est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur ce qui indique la présence d'une réaction hétérogène. Le tableau (V.14) rassemblant les constantes cinétiques de la réaction de pseudo-premier ordre et le taux d'abattement pour un temps d'irradiation de 150 minutes, montre que la constante cinétique augmente pour une concentration en TiO₂ de 0,1 g/L jusqu'à 0,2 g/L puis diminue jusqu'à une concentration de 0,4 g/L. Il est évident qu'au vu de ces résultats, qu'il existe une concentration optimale où l'efficacité de la photocatalyse est maximale. Cette concentration limite dépend de la géométrie du réacteur et des conditions opératoires, il est indispensable que toute cette concentration soit entièrement exposée aux rayons lumineux afin d'avoir un rendement optimal. Lorsque la concentration du catalyseur est très élevée, les particules, par leur nombre, augmentent la turbidité de la solution et le chemin optique des photons s'en trouve entravé, ce qui fait diminuer l'efficacité de ce procédé. Ainsi, dans toutes les applications où le procédé photocatalytique est mis à contribution, il est indispensable de déterminer la concentration optimale de photocatalyseur afin d'éviter l'excédent en photocatalyseur et ainsi permettre à toutes les particules se trouvant en suspension d'absorber de façon efficace les photons lumineux et ainsi augmenter l'efficacité de l'oxydation des molécules organiques récalcitrantes ainsi que celle des sous produits.

Tableau.V.14. Valeurs des constantes cinétiques et taux de conversion pour différentes concentrations en TiO₂.

C _{TiO2} (g/L)	0,1	0,2	0,4
X (%) (t=150 min)	29,7	56,8	48,6
K _{app} 10 ³ (min ⁻¹)	0,896 ± 0,001	5,140 ± 0,010	2,300 ± 0,020

Pour une concentration en isoproturon de 2,5mg/L et trois concentrations différentes en TiO_2 , les courbes de la figure (V.24) révèlent que la dégradation est importante pour des concentrations en TiO_2 (0,2 g/L et 0,4 g/L) et à partir d'un temps $t = 180$ minutes, la dégradation s'arrête, cette limite dépend de la géométrie et des condition de travail du photoréacteur (Muneer *et al.*, 1999).

Les résultats du tableau (V.14) montrent que la quantité de semi-conducteur (TiO_2) utilisé a une grande influence sur la vitesse d'oxydation de l'isoproturon et la meilleure dégradation est obtenue à $C_{\text{TiO}_2}=0,2$ g/L pour laquelle le rendement $X=56,8\%$.

V.5.4.4. Cas du méthomyl

L'effet de la quantité de catalyseur utilisée dans le processus de photodégradation a été étudié en utilisant des solutions de concentrations différentes en TiO_2 allant de 0,1 à 0,8 g/L. La concentration initiale en méthomyl a été maintenue à 2,5 mg/L, le débit de recirculation de la solution à 0,23 L/min et une puissance d'irradiation de 400 watts.

Les courbes de la figure (V.25), représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite en méthomyl montrent que l'efficacité de la photodégradation augmente avec l'augmentation de la concentration en dioxyde de titane jusqu'à une concentration de 0,8 g/L.

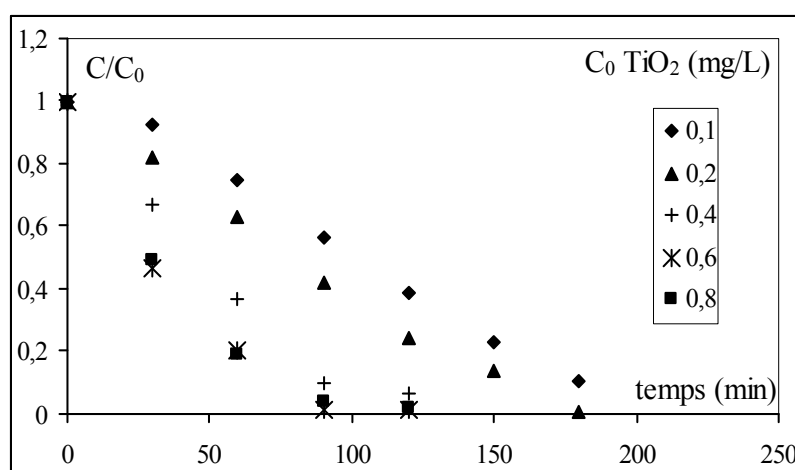


Figure.V.25. Évolution temporelle de la concentration réduite en méthomyl pour différentes concentrations en catalyseur. $C_{0 \text{ méth}}=2,5$ mg/L, $Q=0,23$ L/min, $P = 400$ W, $T=32^\circ\text{C}$.

Cette augmentation de l'efficacité s'explique par l'augmentation des sites actifs du semi-conducteur, notons par ailleurs que la concentration optimum n'a pas été atteinte à cette concentration, car dans ce cas la turbidité de la solution empêcherait le passage des radiations UV vers les sites actifs, et causerait ainsi une diminution des performances du procédé UV/ TiO_2 .

Les courbes représentées dans la figure (V.25) montrent que pour les concentrations supérieures ou égales à 0,2 g/L en semi-conducteur, l'évolution temporelle de la concentration en méthomyl présente une allure exponentielle, ce qui laisse prédire que la réaction photocatalytique est de pseudo-premier ordre. Par contre, pour la concentration en TiO_2 de 0,1 g/L, la cinétique est d'ordre zéro, avec une constante cinétique apparente égale à $0,0133$ $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ avec un coefficient de corrélation égal à ($R^2 = 0,99$).

Tableau.V.15. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales pour les différentes concentrations en TiO₂.

C _{TiO₂} (g/L)	k _{app} 10 ⁺² (min ⁻¹)	R ²	r ₀ .10 ⁺⁴ mM.min ⁻¹	t _{1/2} (min)	Taux de dégradation après 2 heures d'irradiation (%)
0,2	0,99 ± 0,01	0,97	1,53 ± 0,01	69,7	60
0,4	1,93 ± 0,01	0,98	2,97 ± 0,01	35,75	93
0,6	2,73 ± 0,02	0,97	4,21 ± 0,01	25,3	99
0,8	2,73 ± 0,01	0,98	4,21 ± 0,02	25,3	99

L'effet de la concentration du semi-conducteur sur la vitesse de dégradation est significatif, comme le montre le tableau (V.15). Les valeurs des constantes cinétiques apparentes en présence de 0,2 g/L et 0,6 g/L sont égales à 0,99 10⁻² et 2,73 10⁻² min⁻¹ respectivement, confirmant ainsi l'influence positive de l'augmentation du nombre de sites actifs sur la surface des particules de TiO₂ sur le processus cinétique. La photocatalyse étant un phénomène de surface, il est évident que les paramètres cinétiques dépendent de la surface réelle exposée aux rayonnements UV. Il est important de souligner que pour les concentrations en TiO₂ égales à 0,6 et 0,8 g/L, les valeurs des constantes de vitesse sont égales, laissant prévoir que pour des concentrations supérieures ou égales à cette valeur, la vitesse de la réaction deviendrait constante et indépendante de la concentration en TiO₂, cette limite correspondrait à la quantité maximum en catalyseur dont la surface a été totalement exposée et irradiée par les rayons UV (**Herrmann**, 1999; **Devipriya et al.**, 2005).

V.5.4.5. Cas du chlorotoluron

Dans le processus photocatalytique, la concentration en photocatalyseur (TiO₂) est un paramètre important pouvant affecter le taux de dégradation des polluants. La cinétique de dégradation ainsi que la vitesse en sont fortement influencées. La concentration optimale du catalyseur utilisée dans la littérature pour le TiO₂ Degussa P25 est de l'ordre de 0,1 à 5,0 g/L, selon la nature du contaminant et de la géométrie du photoréacteur (**Geminez et al.**, 1999; **Perecherancier et al.**, 1995). Des quantités de TiO₂ allant de 0,2 à 1,4 g/L ont été utilisées, pour une concentration en polluant égale à 10 mg/L, un pH libre (5,88-6,1), une puissance de 18 watts et un débit de recirculation de 0,23 L/min.

Les courbes de la figure (V.26) représentent l'évolution de la concentration réduite du chlorotoluron en fonction de la quantité de catalyseur, ces dernières montrent que le taux de dégradation du chlorotoluron augmente avec l'augmentation de la concentration en catalyseur, jusqu'à une limite de concentration où le phénomène devient inverse, à ce niveau, la réaction de photooxydation atteint son optimum. Ainsi, lorsque la concentration en catalyseur passe de 0,2 g/L à 0,9 g/L, le taux d'élimination du polluant passe de 73 % à 87 %, au delà de cette valeur, le taux régresse jusqu'à 72 %, la vitesse de la réaction décroît comme le montrent clairement les constantes cinétiques représentées dans le tableau (V.16). Ce phénomène est dû, d'une part à la formation d'agrégats qui diminuent le nombre de sites actifs et d'autre part à l'effet écran qui empêche l'irradiation de toutes les particules de TiO₂. Des études effectuées par différents chercheurs (**Saqui** *et al.*, 2003); **Chun et al.**, 2000) ont montré que les vitesses des réactions photocatalytiques hétérogènes sont proportionnelles à la quantité de catalyseur utilisée.

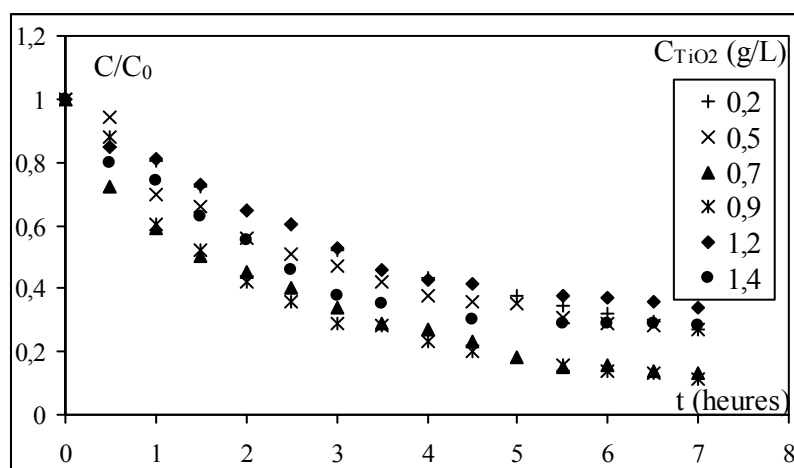


Figure V.26. Évolution temporelle de la concentration réduite en chlorotoluron pour différentes concentrations en catalyseur. $C_0 = 10$ mg/L, $Q = 0,23$ L/min, $T = 23^\circ\text{C}$, $P = 18$ W.

Il est cependant indispensable de déterminer la concentration optimale à utiliser dans tout processus photocatalytique, afin d'éviter tout excès en catalyseur, et d'assurer un maximum d'efficacité d'absorption des photons, car comme cela a été souligné précédemment, un excès en catalyseur formerait un écran vis-à-vis du mélange et provoquerait une réduction de la pénétration des rayons UV vers la surface (Parra *et al.*, 2001).

Les courbes de la figure (V.26) présentent toutes une allure exponentielle, ce qui laisse prédire une cinétique de pseudo-premier ordre.

Tableau V.16. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesse initiales pour les différentes concentrations en TiO_2 .

C_{TiO_2} (g/L)	$k_{\text{app}} 10^3$ (min^{-1})	R^2	$r_0 10^5$ ($\text{mM} \cdot \text{min}^{-1}$)	$t_{1/2}$ estimé (min)	$t_{1/2}$ calculé (min)	Taux de dégradation (%)
0,2	$3,160 \pm 0,005$	0,99	$13,630 \pm 0,003$	219,4	219,4	73
0,5	$3,500 \pm 0,005$	0,97	$18,800 \pm 0,003$	198,1	198,0	73
0,7	$5,620 \pm 0,007$	0,98	$21,630 \pm 0,007$	123,4	123,3	84
0,9	$5,800 \pm 0,009$	0,98	$28,210 \pm 0,001$	119,5	119,5	87
1,2	$3,670 \pm 0,001$	0,97	$16,450 \pm 0,007$	188,9	188,9	66
1,4	$2,830 \pm 0,006$	0,96	$11,750 \pm 0,003$	245,0	244,9	72

Les constantes de vitesses obtenues par régression linéaire et représentées dans le tableau (V.16) montrent que la constante de vitesse augmente avec la concentration en catalyseur jusqu'à la valeur 0,9 g/L puis décroît. Il en est de même pour les vitesses initiales, ceci confirme qu'il existe bien une valeur optimale de la concentration en catalyseur, qu'il ne faut pas dépasser pour obtenir un rendement maximum de dégradation du polluant. Des travaux effectués par Bahnemann *et al.*, (2007) sur le chlorotoluron ont confirmé nos résultats, ainsi, la vitesse et la constante apparente de dégradation augmentaient dans le même sens que la quantité de catalyseur. Les valeurs des temps de demi-réaction calculées d'après une réaction d'ordre un et estimées par la transformation du modèle de Langmuir-

Hinshelwood sont représentées dans le tableau (V.16), il est intéressant de constater que les valeurs obtenues par les deux équations sont très rapprochées, ce qui conforte l'hypothèse de l'adsorption du polluant sur le photocatalyseur avant toute dégradation.

V.5.4.6. Cas du diazinon

Lors du processus photocatalytique, les vitesses initiales de réaction sont directement proportionnelles à la masse du catalyseur, selon **Herrmann**, (1998), au-delà d'une certaine valeur, les vitesses de réaction atteignent un plateau. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photoréacteur. Les caractéristiques microstructurales (taille des grains, porosité) et optiques (coefficient d'absorption) jouent également un rôle primordial. Les limites de vitesse d'oxydation correspondent à la quantité maximale de TiO_2 pour laquelle toutes les particules -c'est-à-dire toute la surface exposée-, sont totalement irradiées, **Sarantopoulos**, (2007).

L'étude de l'influence de la concentration du semi-conducteur sur la photodégradation du diazinon a été réalisée pour des concentrations en TiO_2 variant entre 0,05 et 0,4 g/L, la concentration initiale en polluant a été maintenue à 23 mg/L, un pH libre (6,5-6,8), une puissance d'irradiation de 18 watts et un débit de 0,202 L/min. La figure (V.27) représente l'évolution de la concentration réduite en diazinon en fonction du temps d'irradiation pour les différentes concentrations en catalyseur.

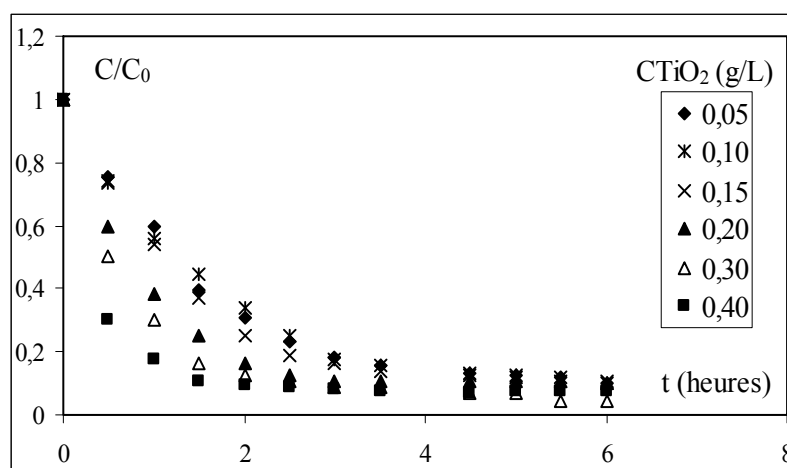


Figure V.27. Évolution temporelle de la concentration réduite du diazinon ($C_0=23$ mg/L, $Q=0,202$ L/min, pH libre, $T=34^\circ\text{C}$).

Les courbes de la figure (V.27) montrent que quelle que soit la concentration en catalyseur, le diazinon est presque totalement dégradé, néanmoins, une observation plus poussée montre que le taux éliminé augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur d'une valeur de 90 % à 96 %, correspondant à la concentration en TiO_2 de 0,3 g/L, au-delà de cette valeur, le taux de dégradation diminue et atteint 93% pour la concentration de 0,4 g/L. Comme cela a été souligné pour les différents polluants étudiés précédemment, l'augmentation de la concentration ne peut pas se faire indéfiniment car à des concentrations assez élevées, certaines particules de TiO_2 provoquent un effet écran vis-à-vis de la lumière UV et réduisent ainsi la formation de radicaux hydroxyles responsables de la réaction d'oxydation du polluant, ces résultats ont été confirmés pour différentes molécules organiques étudiées entre autres par **Sarantopoulos**, (2007); **Daneshvar et al.**, (2007) et **Rahman et al.**, (2005). D'autres études ont montré que le dioxyde de titane Degussa P25 présentait la

meilleure activité pour l'oxydation de divers composés organiques (**Muneer et al.**, 1999; **Muneer^{a,b} et al.**, 2001; **Faisal et al.**, (2007)).

Les études réalisées par **Sakkas et al.**, (2005) et **Kouloumbos et al.**, (2003), ont montré que la concentration en semi-conducteur influait sur le taux de dégradation du diazinon, et que le taux de dégradation en polluant augmentait avec l'augmentation de la concentration de TiO₂, pour des concentrations inférieures à 0,5 g/L, de même **Wu et al.**, (2009) a obtenu des résultats similaires pour le terbufos (un organophosphoré) à des concentrations variant entre 0,1 et 2 g/L.

D'autres études réalisées par **Modestov et al.**, (1998); **Sakkas et al.**, (2005), ont montré que la dégradation du diazinon avec le TiO₂ en suspension était plus efficace par rapport au TiO₂ immobilisé.

Les courbes représentées sur la figure (V.27) ont une allure exponentielle, elles prédisent donc une cinétique de pseudo-premier ordre. Les constantes apparentes des vitesses relatives à chaque concentration ont été déterminées par régression linéaire à partir du tracé de l'évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps.

Le tableau (V.17) regroupe les valeurs des constantes de vitesses apparentes, des vitesses initiales ainsi que les temps de demi-réaction et le taux de dégradation après 6 heures d'irradiation. L'observation des valeurs des vitesses initiales et des constantes cinétiques montre que celles-ci augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale en dioxyde de titane et le taux de dégradation après 6 heures d'irradiation est presque le même pour les différentes concentrations de TiO₂ étudiées, il atteint 96 % après six heures d'irradiation.

Tableau.V.17. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux de dégradation après 6 heures d'irradiation et temps de demi-réaction pour les différentes concentrations en TiO₂. C₀(diazinon)=23 mg/L, Q=0,202 L/min, T= 34°C, pH libre.

C _{TiO2} (g/L)	k _{app} ×10 ⁺² (min ⁻¹)	R ²	r ₀ ×10 ⁺⁴ (mM/min)	t _{1/2} (min)	X %
0,05	0,9 ± 0,2	0,995	6,70 ± 0,20	77,01	90
0,10	0,9 ± 0,2	0,997	6,67 ± 0,23	77,01	90
0,15	1,0 ± 0,2	0,989	7,02 ± 0,27	69,31	90
0,20	1,4 ± 0,3	0,986	10,30 ± 0,10	49,51	90
0,30	2,0 ± 0,1	0,995	15,06 ± 0,30	34,65	96
0,40	2,7 ± 0,2	0,932	21,35 ± 0,11	25,67	93

Une étude effectuée par **Zhang et al.**, (2000) confirme l'influence de la concentration du catalyseur (TiO₂) sur la cinétique de dégradation de l'estrone et 17β-estradiol. En fait, pour qu'une réaction photocatalytique puisse avoir lieu, il faut qu'il y ait à la fois assez de sites actifs disponibles sur le catalyseur et assez de photons actifs capables d'atteindre ces sites actifs sur lesquels sont adsorbés les composés à oxyder. Le dioxyde de titane a montré son efficacité sur plusieurs molécules organiques biorécalcitrantes tels que les phénols (**Al-Ekabi et al.**, 1988; **Wei et al.**, 1991; **Vione et al.**, 2005; **Abecassis-Wolfovich et al.**, 2005; **Hosseini et al.**, 2007), les colorants (**Singh et al.**, 2008; **Karkmaz et al.**, 2004), les pesticides (**Kingsley K.**, 1973; **Blake**, 2001; **Pecchi et al.**, 2001; **Muneer et al.**, 2004; **Matouq et**

al., 2008; **Malato et al.**, 2009; **Chong et al.**, 2010) et les produits pharmaceutiques (**Calza et al.**, 2006; **Madhavan et al.**, 2010; **Yang et al.**, 2010).

Des études récentes ont montré que le dioxyde de titane de type Degussa P25 présentait la meilleure activité lors de la photocatalyse d'une large gamme de composés organiques (**Muneer et al.**, 1999; **Muneer^a et al.**, 2001; **Muneer^c et al.**, 2001). Cette activité peut s'expliquer par la composition du dioxyde de titane, puisque ce dernier est constitué de nano-cristallites ayant une structure rutile dispersée dans une matrice anatase. La faible largeur de la bande interdite du rutile (3,0 eV) permet de capter plus facilement les photons, générant ainsi plus de paires électrons/trous, les électrons sont transférés de la bande de conduction du rutile vers les pièges de la phase anatase, empêchant par ce processus la recombinaison des paires électrons-trous de l'anatase (**Faisal et al.**, 2007), les trous h^+ de l'anatase peuvent ainsi migrer vers la surface de la particule et réagir plus efficacement avec les composés organiques (**Hurum et al.**, 2003).

Les résultats obtenus sur la photodégradation des différents composés organiques montrent que le dioxyde de titane Degussa P25 possède une très grande activité photocatalytique. Sa forte capacité à oxyder les matières organiques s'explique par le fort pouvoir oxydant des radicaux hydroxyles ($E_0 = 2,8$ V); avec comme référence une électrode normale d'hydrogène), ce pouvoir oxydant est le plus élevé comparé aux différents oxydants conventionnels tels que l'ozone ($E_0 = 2,07$ V), le peroxyde d'hydrogène ($E_0 = 1,78$ V), le chlore ($E_0 = 1,6$ V), etc., il est par conséquent capable de réagir avec la majorité des composés organiques aromatiques. Les polluants organiques, contaminant les eaux souterraines et de surface, sont généralement non biodégradables et ne peuvent être décomposés facilement par les méthodes conventionnelles, le procédé photocatalytique s'avère donc être une technique prometteuse pour l'élimination de ce type de polluant pour des concentrations de l'ordre de quelques centaines de ppm.

V.6. Stabilité du dioxyde de titane durant la photocatalyse

V.6.1. Analyse par spectroscopie infrarouge

Un photon ne peut être absorbé que si son énergie est égale à l'énergie d'une transition au sein de la molécule absorbante. En analyse infrarouge, ce sont les transitions vibrationnelles qui sont observées. La règle de sélection en infrarouge est qu'un photon n'est absorbé que si le moment dipolaire de la molécule est modifié lors de sa vibration. Ceci permet de distinguer non seulement les espèces adsorbées, mais aussi de déterminer le lieu d'adsorption de ces espèces. Le but principal recherché lors de l'utilisation de l'analyse par spectroscopie infrarouge en photocatalyse est la détermination des espèces adsorbées.

Afin de vérifier la stabilité du catalyseur, nous avons procédé à une analyse infrarouge du dioxyde de titane Degussa P25, avant photocatalyse et après une irradiation d'une durée de 7 heures. Les deux spectres infrarouges représentés sur la figure (V.28) ne présentent aucun changement remarquable au niveau des liaisons chimiques, ce qui montre que les propriétés de TiO_2 n'ont pas varié après cette durée d'exposition au polluant et aux rayons UV.

Il est important de souligner que les pics apparaissant dans les deux spectres ne montrent aucune augmentation des amplitudes, ce qui laisse présager que les produits de

dégradation ne se sont pas fixés à la surface du catalyseur mais ont plutôt été totalement désorbés.

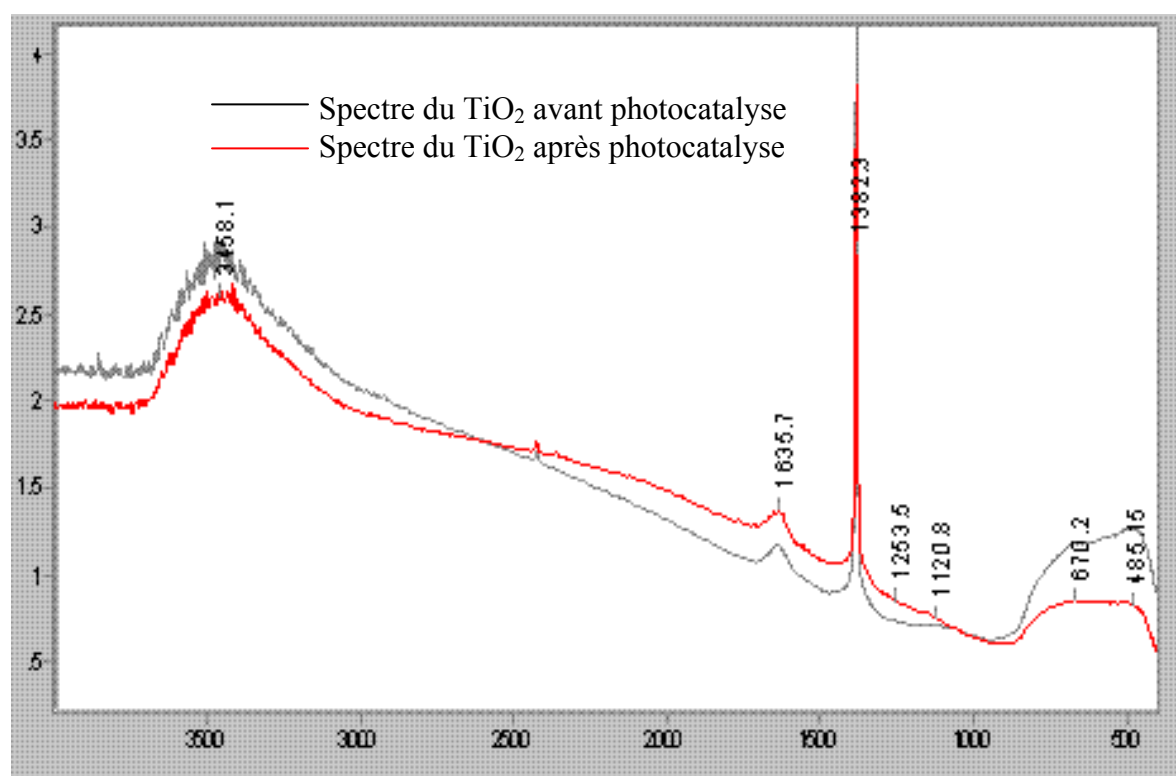


Figure.V.28. Spectres infrarouges du dioxyde de titane (Absorbance en ua (unité atomique) en fonction du nombre d'onde en cm^{-1}).

V.6.2. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité vis-à-vis des phases cristallisées permet de rendre compte de la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité. L'application de cette technique à l'étude de la poudre de TiO_2 permet de caractériser sa structure (**Hosseini et al.** 2007). Les figures (V.29 et 30) représentent les diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de TiO_2 Degussa P25 obtenus avant utilisation et 7 heures après photocatalyse. Les diagrammes montrent que la photocatalyse n'influe pas sur la cristallographie et la répartition des différentes faces de la poudre. De plus, aucune phase secondaire n'est détectée, ce qui montre que le composé avec sa structure cristalline est stable en phase aqueuse.

La forme cristalline identifiée par rapport au spectre de référence fourni par la base de données de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) est bien la forme du TiO_2 Degussa P25. Les spectres présentent seize raies, certaines correspondent à la structure anatase et d'autres à la structure rutile, leur identification par rapport aux spectres de référence de l'anatase et du rutile (ICDD) montre qu'ils correspondent aux mêmes raies de l'anatase synthétique et du rutile.

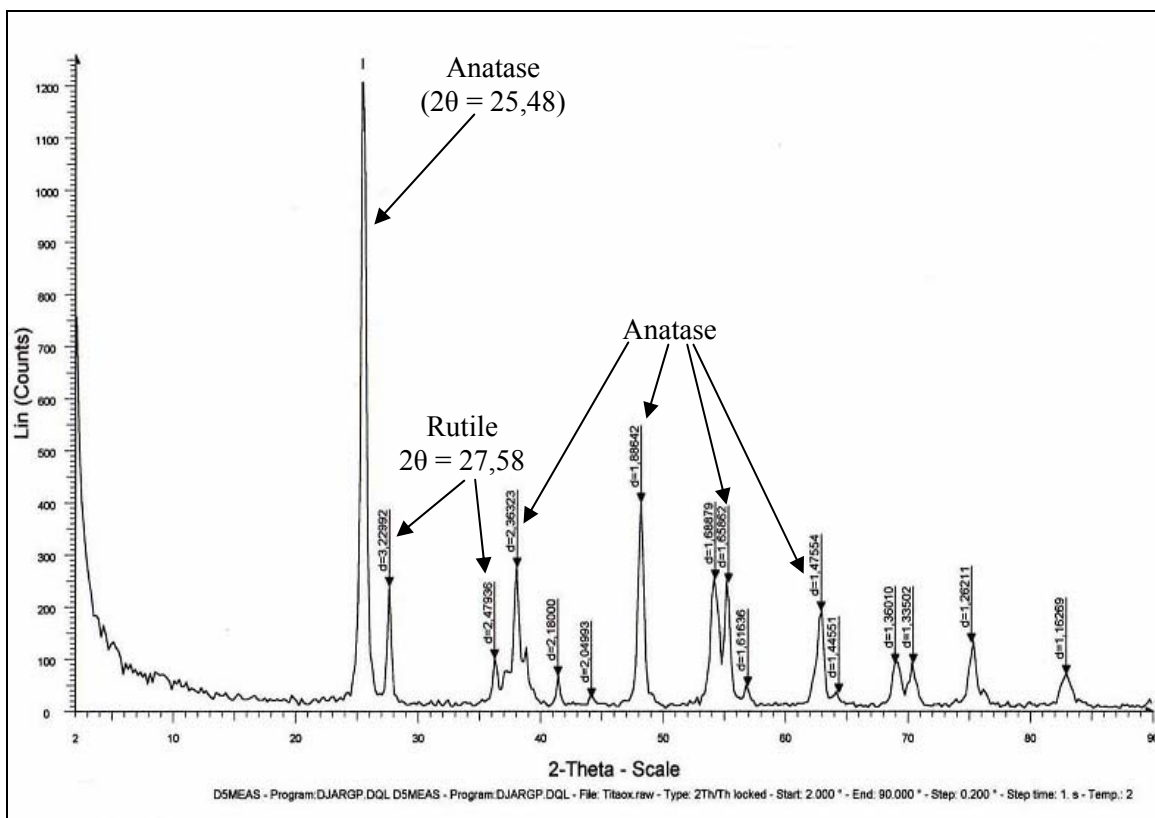


Figure.V.29. Analyse par diffraction des rayons X du dioxyde de titane avant la photocatalyse.

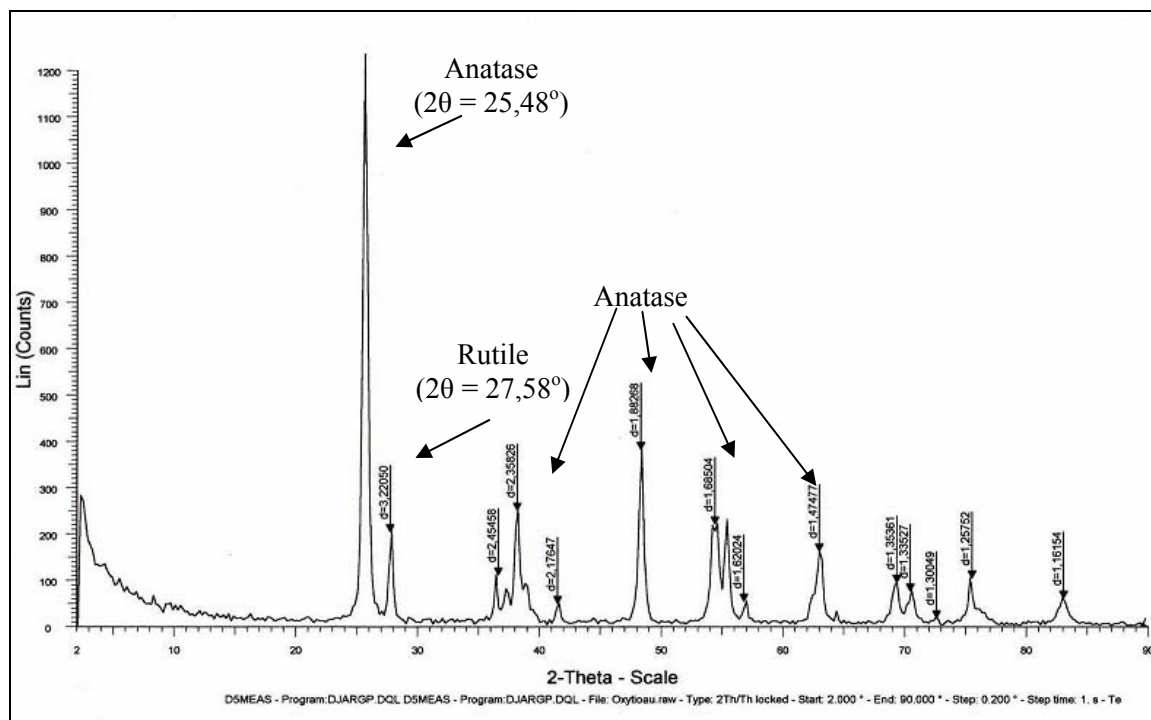


Figure.V.30. Analyse par diffraction des rayons X du dioxyde de titane après 7 heures d'irradiation.

L'observation des diagrammes montre la présence d'un pic intense et fin à $2\theta = 25,48$ degrés, correspondant à la réflexion du plan (101) de la phase allotropique anatase de TiO_2 .

D'autres pics moins intenses apparaissent à $2\theta = 38$; 48; 54 et 63 degrés. Les pics correspondant à la structure rutile sont représentés par les pics situés à $2\theta = 27,58$; 36; 41,5 et 54,25 degrés.

En conclusion, les deux spectres ne présentent aucun changement remarquable, et aucune impureté n'a été détectée à la surface du dioxyde de titane Degussa P25, ce qui montre que les propriétés du dioxyde de TiO_2 ne varient pas après 6 heures de photodégradation, et qu'aucun dépôt ne persiste à la surface du catalyseur, ce qui nous laisse supposer que la photodégradation du polluant a atteint la minéralisation complète.

V.6.3. Analyse par Microscopie Électronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface, (Samake, 2008).

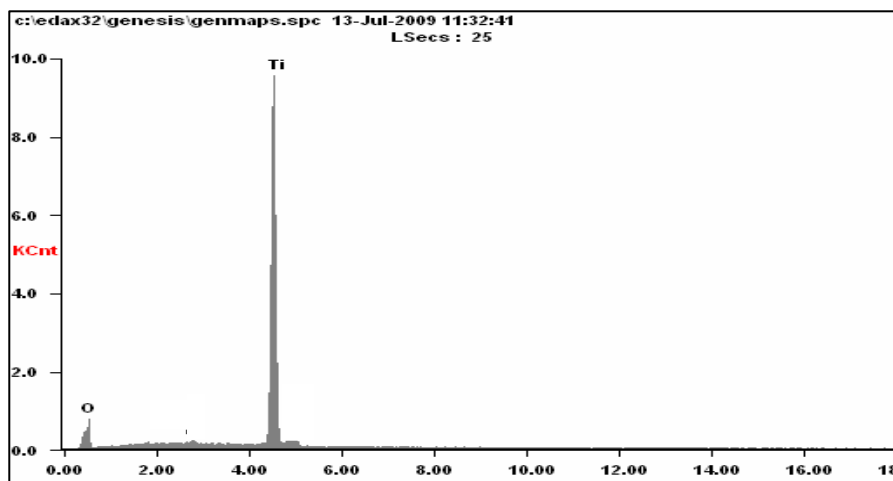


Figure.V.31. Spectre MEB du TiO_2 avant traitement photocatalytique.

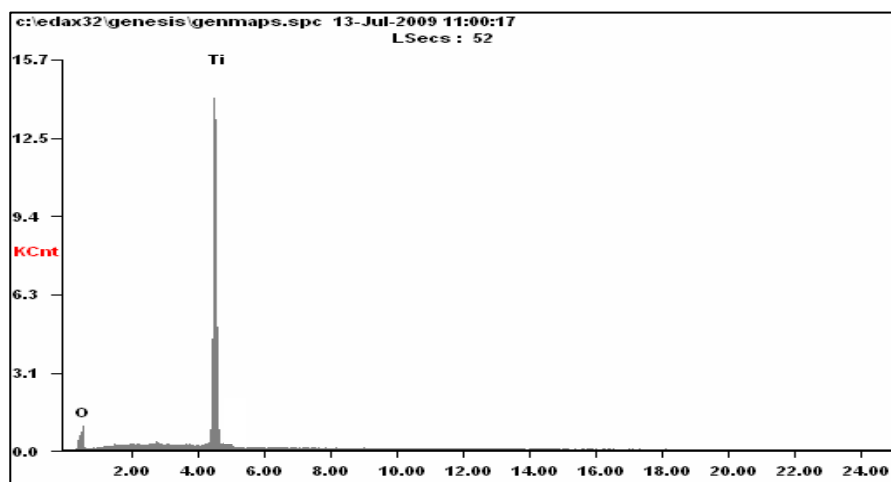


Figure.V.32. Spectre MEB du TiO_2 après traitement photocatalytique.

Le tableau (V.18) présente la composition chimique du dioxyde de titane avant et après 6 heures d'irradiations, les valeurs du pourcentage atomique en oxygène et en titane sont très proches avant et après photocatalyse, ce qui nous laisse supposer que toutes les particules adsorbées sont photocatalysées, donc pas de dépôt de polluant sur le catalyseur après traitement photocatalytique.

Tableau.V.18. Composition chimique de TiO₂ avant et après photocatalyse.

	TiO ₂ avant photocatalyse		TiO ₂ après photocatalyse	
	% massique	% atomique	% massique	% atomique
O	32,92	58,73	37,45	64,05
Ti	66,93	41,12	61,99	35,46

V.7. Mesure de la conductivité

La conductimétrie permet de mesurer les variations (consommation ou production) d'espèces chargées tels que les ions inorganiques générées au cours de la réaction. La figure (V.33) représente l'évolution de la conductivité spécifique pour différentes concentrations initiales en diazinon en fonction du temps. Les courbes montrent la présence d'ions inorganiques spécifiques à la composition du produit à dégrader et qui étaient initialement absents. Ces ions permettent de suivre la photominéralisation du polluant pendant le processus de photodégradation.

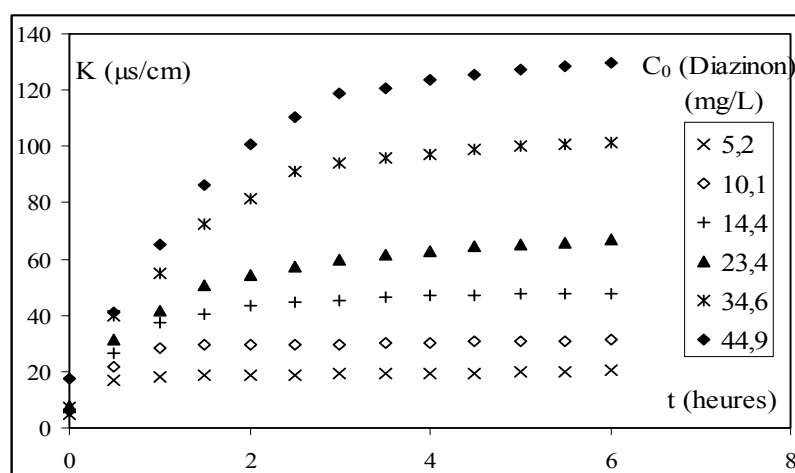


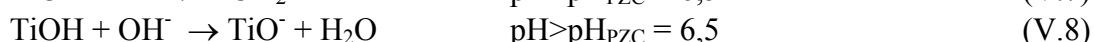
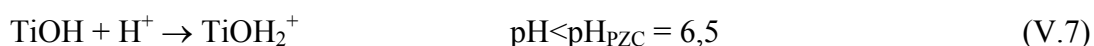
Figure.V.33. Évolution temporelle de la conductivité spécifique du diazinon pour différentes concentrations initiales en diazinon. C_{TiO₂}=0,30 g/L, Q=0,202 L/min, T=34°C, pH libre.

Les études réalisées par **Sakkas et al.**, (2005) ont montré que la plupart des atomes de carbone ont été transformés en CO₂ au bout de 360 minutes, les taux de libération des ions sulfates et phosphates ont atteint une valeur maximale au bout de 45 minutes d'irradiation avec une minéralisation en SO₄²⁻ et PO₄³⁻. De plus, la minéralisation des atomes d'azote a provoqué la formation de NH₄⁺, qui à son tour s'est oxydé en NO₃⁻.

Par ailleurs, la mesure de la conductivité spécifique du milieu est également un indicateur du rendement de dégradation photocatalytique et donc de l'efficacité du procédé.

V.8. Influence du pH sur la photodégradation des différents polluants

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du dioxyde de titane ainsi que la taille des agrégats (**Tamura et al.**, 1996; **Haque et al.**, 2007; **Bahnemann et al.**, 2007; **Gaya et al.**, 2008; **chong et al.**, 2010). Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Zéro Charge (pH_{PZC}), pour le dioxyde de titane de type Degussa P25, le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse expérimentale, il vaut environ $6,0 \pm 0,5$. Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée (tableau V.19). En effet, si le milieu est alcalin, le pH est supérieur au pH_{PZC} , la surface du photocatalyseur est chargée négativement. Pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC} , le milieu est acide et la surface du photocatalyseur est chargée positivement, comme le montrent les réactions (V.7 et 8) :



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, le pH optimum se situe à proximité du pH_{PZC} du TiO_2 .

Tableau.V.19. distribution des espèces chimiques en fonction du pH

pH	Espèce chimique
<3	$\text{TiOH}_2^+ \geq 20\%$
$3 < \text{pH} < 10$	$\text{TiOH} \geq 80\%$
$\text{pH} > 10$	$\text{TiO}^- \geq 20\%$

Des travaux antérieurs ont montré que le dioxyde de titane possède une activité oxydante très élevée à de faibles pH, mais un excès d'ions H^+ à des pH très faibles peut ralentir le processus de photocatalyse (**Su et al.**, 2006). L'effet du pH sur la photodégradation des composés organiques ainsi que l'adsorption sur le dioxyde de titane a été largement étudié (**Mrowetz et al.**, 2006; **Wang et al.**, 2007; **Faisal et al.**, 2007). Un changement du pH peut aboutir à une nette amélioration de l'efficacité de la photooxydation des polluants organiques en présence de TiO_2 sans pour autant affecter l'équation de la vitesse de la réaction, (**Tunesi et al.**, 1991, **Shourong et al.**, 1997; **Mansilla et al.**, 2006).

V.8.1. Cas du phénol

Le pH d'une solution a un effet dominant sur la réaction de photocatalyse, ceci principalement à cause de différentes propriétés, tels que l'état de surface du semi-conducteur du point de vue charge électrique, la dissociation des molécules de phénol, la taille des agrégats formés et le potentiel de la bande interdite qui sont fortement dépendants du pH (**Wei et al.**, 1991; **Terzian et al.**, 1995).

L'étude de la dégradation du phénol a été réalisée à différents pH (3, 7 et pH_{libre} : 6,7-7,2). Le pH de la solution a été ajusté par addition d'une solution d'acide nitrique (HNO_3) ou d'hydroxyde de potassium (KOH). La concentration initiale en phénol était de 10 mg/L, celle

du catalyseur de 0,2 g/L, le débit de recirculation a été maintenu à sa valeur optimale $Q=0,23$ L/min et la puissance de la lampe irradiante à 400 watts.

Au cours de l'étude de la cinétique de dégradation du phénol à pH libre, la solution a fait apparaître un changement de couleur tout le long de la réaction. Il était donc intéressant de suivre l'évolution temporelle de ce pH, nommé pH libre, c'est-à-dire sans aucun rajout ni d'acide ni de base.

Lors de la réaction de photodégradation du polluant, la coloration de la solution passait du rose au rouge vif, puis se terminait par une décoloration en fin d'expérience. Ce changement de couleur met en évidence la formation de produits intermédiaires de la réaction de nature acide. En effet, **Scheck et al.**, (1995) ont détecté en plus de 1,2 dihydroxybenzène et 1,4 dihydroxybenzène, de l'acide oxalique, de l'acide fumarique, de l'acide maléique, et principalement de l'acide formique. Ces composés représentent une faible toxicité par rapport à celle du phénol.

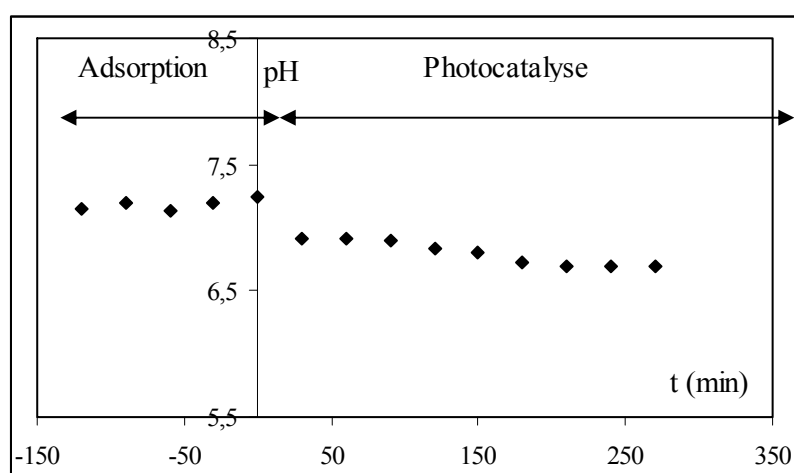


Figure.V.34. Évolution temporelle du pH de la solution.
 $C_{0\text{phé}} = 10$ mg/L, $C_{(\text{TiO}_2)} = 0,2$ g/L, $Q = 0,23$ L/min, $T = 32^\circ\text{C}$.

Selon **Mantzavinos et al.**, (1996), les produits organiques acides sont les composés les plus difficiles à dégrader. Il en est de même pour les produits intermédiaires formés, tels que les aromatiques (hydroquinone, benzoquinone et catéchol) qui résultent de la réaction des radicaux hydroxyles avec le phénol durant l'étape initiale de la photocatalyse, puis se transforment par la suite en produits polaires tels que les aldéhydes et les acides carboxyliques, la concentration de ces derniers augmente de façon très rapide. Les produits intermédiaires aromatiques disparaissent de la solution quelques minutes après la photodégradation du phénol. De plus, la concentration des produits acides, après avoir atteint un maximum, décroît durant la photocatalyse et le phénol est minéralisé en CO_2 et en H_2O (**Okamoto et al.**, 1985).

Il est à noter que durant les deux heures d'adsorption, aucun changement de couleur n'a été observé et la solution est restée limpide durant toute la période d'adsorption, ce qui laisse supposer que l'adsorption est un phénomène physique.

La courbe de la figure (V.34) représente l'évolution temporelle du pH de la solution en phénol. Celle-ci montre que le pH reste constant pendant la période d'adsorption ($\text{pH} = 7,2$). Dès l'allumage de la lampe UV, enclenchant ainsi le processus de la photocatalyse, le pH commence à diminuer graduellement pendant les 4 premières heures, qui peut s'expliquer par

la formation de produits acides parmi les produits intermédiaires de la réaction. Au delà de ce temps, le pH se stabilise.

Les courbes de la figure (V.35) représentent l'évolution temporelle de la photodégradation du phénol à différents pH: pH acide (pH=3); pH libre (pH=6,7-7,2) et pH basique (pH=9). Les taux d'abattement ainsi que les valeurs des constantes de vitesse obtenues à partir des résultats expérimentaux et présentés dans le tableau (V.20) montrent que le meilleur taux de dégradation a été réalisé à pH libre (98,96%). A pH acide (pH=3), le taux de dégradation est aussi important (96,5%), par contre à pH=9, le taux de dégradation ne dépasse pas 20%.

L'effet du pH sur l'efficacité de la photodégradation dans les procédés d'oxydation avancés, selon plusieurs auteurs (**Wang et al.**, 2000; **Pichat et al.**, 1999; **Tunesi et al.**, 1991), est l'un des facteurs majeurs influençant la vitesse de dégradation des polluants organiques (**Pera-Titus et al.**, 2004).

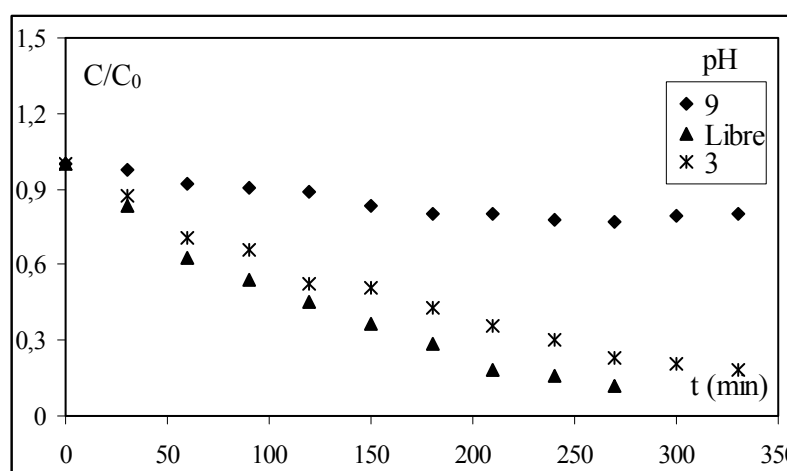


Figure.V.35. Évolution temporelle de la concentration réduite en phénol à différents pH. $C=10$ mg/L, $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $P = 400$ W, $T=32^\circ C$.

Ainsi, le phénol se décompose de façon remarquable à pH acide plutôt qu'à un pH basique, **Okamoto et al.**, (1985) ainsi que **Serpone et al.**, (1996) ont montré qu'un pH = 3 était l'optimum pour la décomposition du phénol, et ce dernier a été dégradé au bout de 5 heures d'irradiation. D'autre part, lors de l'étude, il a été constaté que le pH final obtenu était identique au pH initial ce qui laisse supposer que le phénol a complètement été décomposé et minéralisé, avec comme produits finaux de dégradation: le CO_2 , H_2O et les acides minéraux. A pH = 9, le phénol ne se dégrade que légèrement et le taux de conversion ne dépasse pas la valeur de 30%, en effet, les pH élevés retardent la formation des radicaux HO^\bullet ce qui ralentit encore plus la vitesse de dégradation du polluant.

Comme il a été expliqué précédemment (§ V.8), la charge de surface du TiO_2 affectée par le pH de la solution constitue une explication plausible de la faible dégradation du phénol. En effet, la valeur du pH basique est assez loin du pH_{PZC} du TiO_2 ($6,0 \pm 0,5$) et la surface de l'oxyde est chargée négativement, il s'établit donc des réactions de répulsion entre les ions OH^- apportés par la base rajoutée et la surface du catalyseur, sachant que les radicaux hydroxyles peuvent être générés par la réaction (V.3), la répulsion entre l'ion hydroxyle et la surface chargée négativement peut influencer significativement les propriétés d'adsorption/désorption. Des études réalisées par **Lewa et al.**, (1998) ont montré que le

dioxyde de titane formait des agglomérats importants à pH = 9 ce qui rendait difficile la filtration et l'analyse des solutions.

Tableau.V.20. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, temps de demi-réaction et taux d'abattement obtenues à t = 270 minutes pour différentes valeurs de pH.

pH	$k_{app} \cdot 10^{+3}$ (min^{-1})	$r_0 \cdot 10^{+4}$ $\text{mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	Taux de dégradation (%)
3	$5,10 \pm 0,01$	$5,426 \pm 0,001$	0,99	136	93
Libre	$7,50 \pm 0,02$	$7,979 \pm 0,001$	0,98	92	97
9	$0,70 \pm 0,01$	$0,745 \pm 0,001$	0,97	990	20

Le tableau (V.20) montre que la vitesse de la réaction évolue dans le sens des pH suivants: $\text{pH}_{\text{libre}} (6,7-7,2) > \text{pH} = 3 > \text{pH} = 9$, cette évolution peut s'expliquer par le fait que le processus photocatalytique relatif au phénol peut être causé non seulement par les radicaux hydroxyles mais aussi par un transfert direct des électrons ainsi que les réactions en surface. Les valeurs montrent que les constantes cinétiques les plus faibles sont obtenues à un pH basique, il est donc plus intéressant de procéder à la photodégradation du phénol à pH libre, c'est-à-dire dans les conditions naturelles.

V.8.2. Cas de l'acide salicylique

En présence d'eau, les particules de TiO_2 sont associées à des groupements hydroxyles (équations (V.7) et (V.8)), cependant, Si le pH varie, ces groupements sont capables de donner ou d'arracher des protons ou des électrons. Ce phénomène peut avoir un effet considérable sur la dégradation photocatalytique, il est donc important d'étudier l'effet du pH sur la cinétique de photodégradation des composés organiques. L'étude de l'influence du pH sur la photodégradation de l'acide salicylique a été réalisée pour une gamme de pH variant de 3 à 9, l'ajustement de la solution a été effectuée par ajout d'acide nitrique (HNO_3) ou d'hydroxyde de potassium (KOH), les courbes obtenues sont représentées sur la figure (V.36).

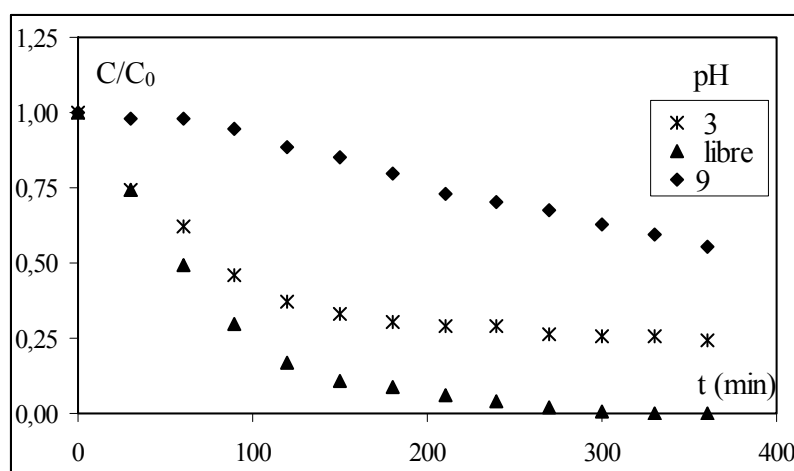


Figure.V.36. Évolution temporelle de la concentration réduite en acide salicylique pour différents pH. $C_{0(\text{polluant})} = 7,24 \cdot 10^{-2} \text{ mM}$, $C_{(\text{TiO}_2)} = 0,2 \text{ g/L}$, $Q = 0,23 \text{ L/min}$, $T=30^\circ\text{C}$, $P = 400\text{W}$.

Comme cela a été constaté pour le phénol, les courbes représentant l'évolution temporelle de l'acide salicylique à différents pH, montrent que la dégradation de l'acide salicylique par les radicaux hydroxyles générés par la réaction photocatalytique progresse plus rapidement pour une gamme de pH entre 3 et un pH libre (6,7-7,3). Les constantes cinétiques apparentes pour les pH acide libre, déterminées par régression linéaire et représentées dans le tableau (V.21) sont respectivement pour un pH égal à 3 et un pH libre de: 0,0049 et 0,015 min^{-1} pour des taux de conversion respectifs de 74,26 % et 99,73 %, alors que pour un pH basique correspondant à 9, la décomposition de l'acide salicylique est assez lente et suit une cinétique d'ordre zéro, la constante cinétique atteint la valeur de 0,0013 min^{-1} (avec $R^2 = 0,986$) pour un taux de dégradation ne dépassant pas 40,5 %.

Tableau.V.21. Valeurs des constantes cinétiques et taux de dégradation de l'acide salicylique pour différentes valeurs de pH.

pH	3	Libre (6,7 - 7,3)	9
$K_{\text{app.}} \cdot 10^{+3} (\text{min}^{-1})$	$4,90 \pm 0,01$	$15,00 \pm 0,01$	$1,30 \pm 0,04$
Taux de dégradation (%) à $t = 330 \text{ min}$	74,26	99,73	40,50

Des résultats similaires ont été obtenus pour les composés aromatiques : Formaldéhyde et l'hexamine par le procédé Electro-Fenton par différents auteurs, (**Qiang et al.**, 2003; **Chou et al.**, 1998; Do et **Chen**, 1994).

Il est donc évident que le pH optimal de dégradation de l'acide salicylique correspond à un pH libre et la cinétique de pseudo-premier ordre de la réaction d'hydroxylation de l'acide salicylique aux pH non basiques est confirmée dans cette expérience.

Sur la base des résultats obtenus lors de ces expériences, la diminution de la dégradation de l'acide salicylique avec l'augmentation du pH peut être interprétée en supposant que deux différentes réactions peuvent avoir lieu aux différents pH. Comme suggéré par **Tunesi et Anderson**, (1991), le transfert d'électrons et l'attaque indirecte des radicaux hydroxyles sont les mécanismes prédominants aux différents pH. Ainsi, aux faibles pH, la surface du dioxyde de titane étant chargée positivement, l'ion salicylate peut facilement s'adsorber chimiquement, les atomes d'oxygène des ions salicylates étant de forts donneurs d'électrons sont capables d'interagir directement avec les trous h^+ de la bande de valence. Pour les pH basiques, la surface du catalyseur étant chargée négativement, l'adsorption des ions salicylates est fortement réduite, puisqu'il s'établit une répulsion électrostatique entre l'anion salicylate ($pK = 2,914$) et la surface du dioxyde de titane ($pH_{pzc} = 6$). L'augmentation de la distance entre l'anion salicylate et la surface du catalyseur freine le transfert direct des charges et par conséquent limite le taux d'adsorption de l'ion, il est donc probable que la décomposition de l'acide salicylique se fait par attaque des radicaux hydroxyles formés sur d'autres sites du semi-conducteur.

V.8.3. Cas de l'isoproturon

La littérature s'accorde sur le fait que la valeur du pH est de loin le facteur le plus influent dans le processus de photocatalyse UV/TiO₂. Pour cela, des expériences ont été réalisées afin de trouver une valeur de pH où la réaction de photodégradation de l'isoproturon serait fortement accélérée.

L'interprétation de l'effet du pH sur le procédé photocatalytique est assez complexe car il peut intervenir de différentes façons: il peut intervenir dans les interactions électrostatiques entre la surface du semi-conducteur, les molécules de solvant, le substrat et les radicaux chargés et formés durant la photocatalyse. L'état ionisé de la surface du photocatalyseur peut passer de la charge positive en milieu acide à la charge négative en milieu alcalin.

Ainsi, l'évolution de la dégradation de l'isoproturon a été observée à pH = 3, à pH = 9 et à pH libre, c'est-à-dire à pH = 6,83 (sans rajout ni d'acide ni de base). La solution à traiter est maintenue au pH de consigne et circule pendant 6 heures dans le réacteur photocatalytique. La valeur du pH est maintenue constante à l'aide d'une solution de HCl (0,1N) ou de NaOH (0,1N). Afin d'évaluer les effets des différents milieux sur les performances de la photocatalyse, une étude cinétique a été réalisée pur une concentration initiale en isoproturon égale à 2,5 mg/L.

Les courbes de la figure (V.37), représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite en isoproturon, montrent que bien que la dégradation soit assez faible pour les différents pH compte tenu de la puissance de lampe utilisée (15 watts), il a été constaté une diminution assez remarquable de la concentration réduite en polluant pour le pH libre et donc la meilleure dégradation a été obtenue pour ce pH libre. Il n'est toutefois pas possible d'établir une corrélation entre le pH et l'intensité de dégradation puisqu'à pH 3 celle-ci est presque équivalente à celle de la solution à pH 9.

Des études antérieures, mais souvent controversées, portant sur l'effet du pH sur la réaction photochimique ont montré l'existence d'un pH optimum.

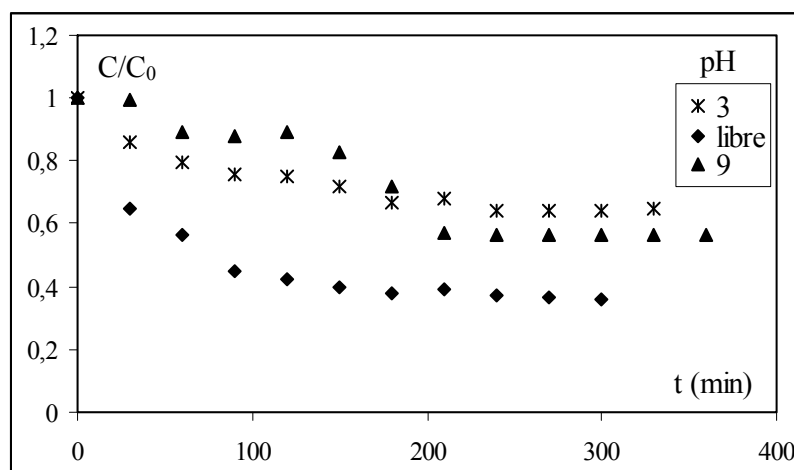


Figure.V.37. Évolution temporelle de la concentration réduite en isoproturon pour différentes valeurs de pH. $C_0=2,5$ mg/L, $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $P=15$ W, $T=27^\circ$ C.

Il est intéressant de souligner que l'efficacité de la photodégradation de l'isoproturon se fait dans le sens croissant des pH suivants: $pH_{libre} > pH 9 > pH 3$, ce qui signifie que la dégradation est beaucoup plus efficace lorsque la réaction se déroule à pH libre. Au bout de

90 minutes d'irradiation, la décomposition du polluant a atteint la valeur de 58% dans les conditions neutres alors qu'elle a atteint 12 et 22% respectivement pour le milieu basique et acide. Au vu de ces résultats, il est certain que la production des radicaux hydroxyles se fait selon différents mécanismes dépendant chacun du pH du milieu réactionnel, ce qui se traduit par différentes vitesses de formation du radical hydroxyle.

Une étude effectuée par **Haque et al.**, (003) a montré que l'efficacité optimale de la dégradation de l'isoproturon et sa minéralisation était plus rapide à un pH compris entre 3 et 5 pour une concentration en TiO_2 égale à 1g/L, une concentration en isoproturon de 0,5 mM et une puissance d'irradiation de 125 watts assurée par une lampe à mercure à basse pression. Les vitesses de photodégradation étaient légèrement élevées à pH acide, qui décroissaient lentement avec l'augmentation du pH.

Tableau.V.22. Taux de conversion obtenus pour différentes valeurs de pH après 90 minutes d'illumination.

pH	3	6,83	9
X %	22	58	12
Kapp 10^3 (min^{-1})	2,11± 0,03	2,90± 0,01	1,29± 0,02

L'isoproturon est oxydé en solution aqueuse à pH variant de 3 à 9. En supposant une cinétique de pseudo-premier ordre confirmée par des coefficients de régression linéaires supérieurs à 97 %, les constantes cinétiques calculées ainsi que les taux de dégradation sont reportées en fonction du pH dans le tableau (V.22).

D'après les conditions expérimentales et les résultats illustrés dans le tableau (V.22), le meilleur taux de dégradation a été obtenu à pH libre.

V.8.4. Cas du chlorotoluron

Le pH joue un rôle prépondérant dans le processus photocatalytique, car il fait intervenir des réactions complexes. Le point de charge zéro (pcz) ou point isoélectrique pour le TiO_2 Degussa P25 se situe à un pH variant de 5,5 à 6,5 (**Terzian et al.**, 1995). Ainsi à des pH acides la surface du catalyseur se charge positivement comme le montre l'équation (V.7). Par contre, à des pH basiques supérieurs à 6,5; la surface est de charge négative comme le montre l'équation (V.8), il est donc évident que la surface du catalyseur sera soit protonée soit déprotonée selon qu'elle soit en milieu acide ou basique, (**Piscopo et al.**, 2001). Des études réalisées par Sun *et al.*, (2006) ont montré que le dioxyde de titane de type Degussa P25 avait une activité oxydante très importante à de faibles pH, mais qu'un excès d'ions H^+ , à de très faibles pH, peut diminuer la vitesse de la réaction.

Lors de cette étude les expériences ont été réalisées avec des solutions en chlorotoluron de 10 mg/L, une concentration en TiO_2 de 0,2 g/L et à des pH variant de 3 à 11 et à pH libre (5,88 – 6,1). Le pH de la solution a été ajusté par addition d'acide chlorhydrique (HCl 0,1N) ou de soude (NaOH 0,1N).

Les courbes de la figure (V.38) représentent la variation des concentrations réduites du chlorotoluron en fonction du temps pour différents pH. Ces courbes montrent que dans la majorité des pH étudiés, qu'ils soient acides ou basiques, la cinétique de la photodégradation est très lente. Par contre la dégradation est favorisée par un pH libre (5,88 – 6,1) et un pH 6 c'est-à-dire dans le domaine du point de charge zéro. Le comportement des molécules de

chlorotoluron vis à vis du semi-conducteur montre que le pH a un effet significatif sur les propriétés d'adsorption et de désorption du catalyseur, comme mentionné par **Chen et al.**, (1998), il est probable qu'il ait un effet direct sur les particules de TiO_2 elles mêmes.

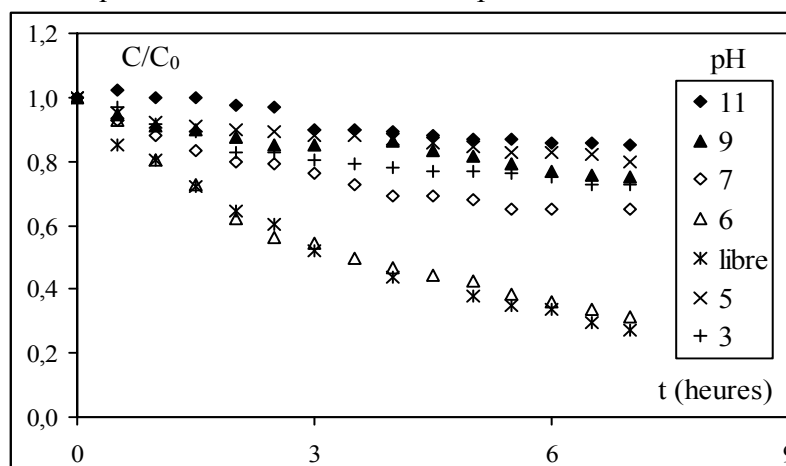


Figure.V.38. Évolution temporelle de la concentration réduite en chlorotoluron à différents pH. $C_0=10$ mg/L, $C_{\text{TiO}_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=23^\circ\text{C}$.

Les constantes apparentes des réactions de photodégradation et des vitesses initiales ainsi que les valeurs des constantes de vitesses de dégradation du chlorotoluron en fonction du pH de la solution sont regroupées dans le tableau (V.23).

Tableau.V.23. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction, vitesses initiales et taux de dégradation calculés après 7 heures d'irradiations.

pH	$k_{\text{app}} 10^{-3}$ (min^{-1})	R^2	$r_0 10^{+5}$ ($\text{mM} \cdot \text{min}^{-1}$)	$t_{1/2}$ estimé (min)	$t_{1/2}$ calculé (min)	Taux de dégradation (%)
3	$0,56 \pm 0,07$	0,82	$2,64 \pm 0,03$	1238,3	1237,8	27
5	$0,88 \pm 0,05$	0,80	$4,05 \pm 0,08$	790,8	787,7	20
6	$2,95 \pm 0,05$	0,96	$14,10 \pm 0,03$	235,1	235,0	69
Libre (5,88-6,1)	$3,17 \pm 0,01$	0,99	$19,60 \pm 0,03$	219,4	219,4	73
7	$1,30 \pm 0,05$	0,99	$6,58 \pm 0,07$	533,4	533,2	35
9	$0,73 \pm 0,04$	0,87	$2,65 \pm 0,04$	948,9	949,5	25
11	$0,42 \pm 0,03$	0,89	$1,86 \pm ,002$	1651,0	1650,4	15

Comme le montrent les valeurs du tableau (V.23), lorsque le pH de la solution passe du "basique" à "l'acide", une nette augmentation de la dégradation est obtenue et la vitesse initiale de photodégradation la plus élevée est enregistrée à pH libre. Ainsi, pour un pH égal à 3 le taux d'abattement est de 27 %, alors que pour un pH libre, le taux a atteint 73 %. De plus, pour les pH basiques, lorsque le pH passe de 7 à 11, le taux d'abattement du chlorotoluron décroît de 35 à 15 %. L'observation des valeurs des temps de demi-réaction montre qu'il n'existe presque aucune différence entre celles calculées à partir des équations (II.49) et celles obtenues par l'équation (II.50), ce résultat laisse supposer qu'il n'existe aucune interaction ou

compétition entre les molécules de chlorotoluron adsorbées et les molécules des produits formés.

A pH acide, le temps de demi-réaction du polluant est de 20,6 heures pour un pH égal à 3, et de 3,6 heures pour un pH libre. Pour les pH basiques, le temps de demi-réaction à un pH égal à 11 est de 27,5 heures alors que pour un pH égal à 7, le temps de demi-réaction est de 9 heures, il est donc clair que le chlorotoluron se dégrade mieux entre un pH égal à 6 et un pH libre.

Les vitesses initiales de dégradation du chlorotoluron en fonction du pH augmentent lorsque le pH se rapproche du pH libre, aussi bien côté acide que côté basique, ce comportement peut s'expliquer par la simultanéité de plusieurs types de dégradation pour ce polluant, dépendant du pH du milieu réactionnel.

Plusieurs travaux controversés ont été publiés sur l'effet du pH sur la photodégradation de différents composés organiques ((**Hoffmann et al.**, 1995) et plusieurs études ont montré que les variations des vitesses de réactions étaient plutôt insignifiantes sur une large gamme de pH (**Pelizzetti et Minero** 1993 et 1994; **Serpone et al.**, 1995; **Shourong et al.**, 1997; **Emeline et al.**, 2000; **Gaya et al.**, 2008). D'autre part, pour des substrats chargés, l'efficacité du procédé photocatalytique était fortement lié au pH, aussi, est-il important de mentionner que le pH influe de façon significative sur les propriétés adsorptives du dioxyde de titane, (**Mrowetz et al.**, 2006; **Wang et al.**, 2007).

Des études réalisées par **Benitez et al.**, (2006) sur l'oxydation photochimique de quatre herbicides parmi lesquels se trouve le chlorotoluron à deux pH 2 et 9, ont montré que le pH avait un faible effet sur la dégradation la décomposition du chlorotoluron. Par contre, **Bahnemann et al.**, (2007) ont constaté que la dégradation photocatalytique du chlorotoluron est favorisée par un pH acide et plus le pH augmentait plus la vitesse de la réaction diminuait.

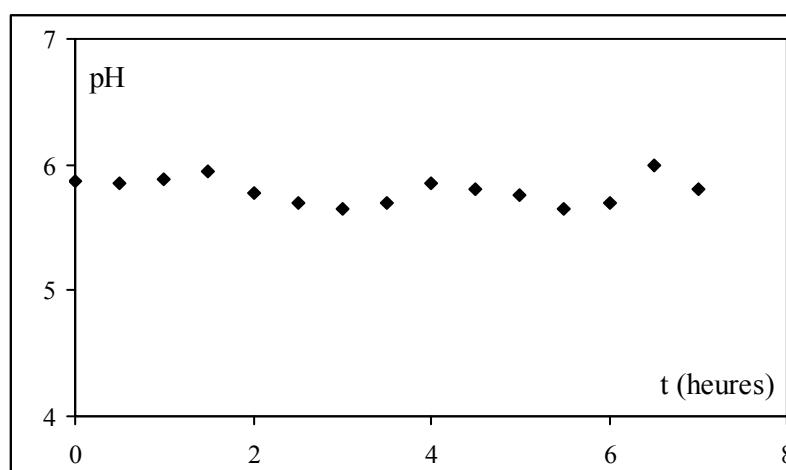


Figure.V.39. Évolution du pH de la solution au cours du temps
 $C_{0(\text{chlorotoluron})} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{(\text{TiO}_2)} = 0,2 \text{ g/L}$, $Q = 0,23 \text{ L/min}$, $T = 23^\circ\text{C}$

La figure (V.39) représente l'évolution temporelle du pH libre de la solution au cours de la dégradation du chlorotoluron. Le pH de la solution se situe dans l'intervalle de valeurs 5,88 et 6,1. Nous constatons que le pH de la solution est un pH acide et qu'il n'y a pas une grande variation de cette grandeur au cours du processus photocatalytique, il est probable que lors de la photocatalyse, les produits aussi bien intermédiaires que finaux présentent une acidité très faible.

V.8.5. Cas du diazinon

Les pesticides organophosphorés tels que le diazinon sont particulièrement responsables de la pollution de l'environnement car ils sont plus toxiques vis-à-vis des volatils et des mammifères comparés aux pesticides chlorés (**Reynolds et al.**, 1989; **Foster et al.**, 1992; **Ku et al.**, 1998). Par conséquent, l'étude du transport et de la dégradation des organophosphates est très importante bien que ces composés soient connus pour être rapidement dégradés dans l'environnement naturel. La majorité des travaux traitant la décomposition des organophosphates en solution aqueuse se sont basés sur la molécule mère. Cependant l'étude temporelle de la dégradation et de la formation des produits organiques pendant et à la fin de la dégradation a été rarement effectuée (**Ku et al.**, 1998).

Le diazinon appartenant à la classe des insecticides organophosphorés formulé en 1950 (**Bruce et al.**, 1955) a été largement utilisé dans une grande variété de cultures et dans les habitations pour lutter contre les insectes nuisibles se trouvant dans les sols ainsi que les insectes suceurs et les acariens, il est aussi utilisé comme ectoparasiticide pour animaux.

Comme il a été souligné précédemment, le paramètre le plus important régissant les réactions photocatalytiques se déroulant à la surface des particules de catalyseur est le pH du milieu, c'est un paramètre déterminant aussi bien pour la stabilité du polluant en phase aqueuse que pour la charge de surface et la taille des agrégats du catalyseur TiO_2 .

Pour des valeurs différentes du pH correspondant au point de zéro charge, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au point isoélectrique pH_{PZC} du TiO_2 , la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC} , comme le montrent les équilibres représentés par les équations (V.7) et (V.8), (**Piscopo A.**, 2002; **Dauby et al.**, 2008).

La figure (V.40) représente l'évolution du pH libre de la solution durant la période de dégradation. La courbe obtenue montre une diminution brutale du pH de 6,5 à 2,5 lors de la photocatalyse, ce pH se stabilise au bout de 120 minutes. Cette chute de pH montre la présence certaine de produits de dégradation intermédiaires acides formés lors de la photodégradation du diazinon, qui s'adsorbent très fortement sur le catalyseur. Ainsi, pour une concentration initiale en diazinon de 10 mg/L, plus de 70 % du réactif a été adsorbé dès les premières minutes de contact. Au delà des 120 minutes montre que le pH devient constant et se stabilise pour une valeur égale à 2,5. Cette stabilité peut être un indicateur de la minéralisation totale du diazinon en ions CO_2 , H_2O , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} et NO_3^- , selon **Ku et al.**, (1998) et **Sakkas et al.**, (2005).

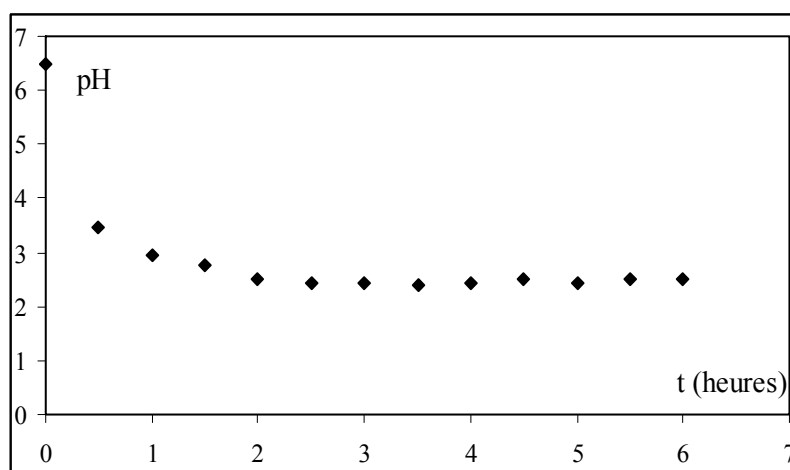


Figure.V.40. Évolution du pH de la solution au cours du temps

$$(C_0=10 \text{ mg/L}, C_{\text{TiO}_2}=0,30 \text{ g/L}, Q=0,202 \text{ L/min}, T=34^\circ\text{C})$$

Afin de bien visualiser l'effet du pH sur la photodégradation du diazinon, et d'établir la relation qui existe entre la décomposition du diazinon et le pH de la solution dans le procédé UV/TiO₂, des expériences ont été réalisées avec des solutions initiales de 10 mg/L, une concentration en TiO₂ de 0,3 g/L et à des pH variant de 3 à 11 et pH libre. Une première série d'expériences a été réalisée en ajustant le pH tout le long de la photocatalyse (pH ajusté), une deuxième série a été réalisée en fixant au départ le pH (pH non ajusté) par ajout d'acide chlorhydrique (HCl 0,1N) ou de soude (NaOH 0,1N).

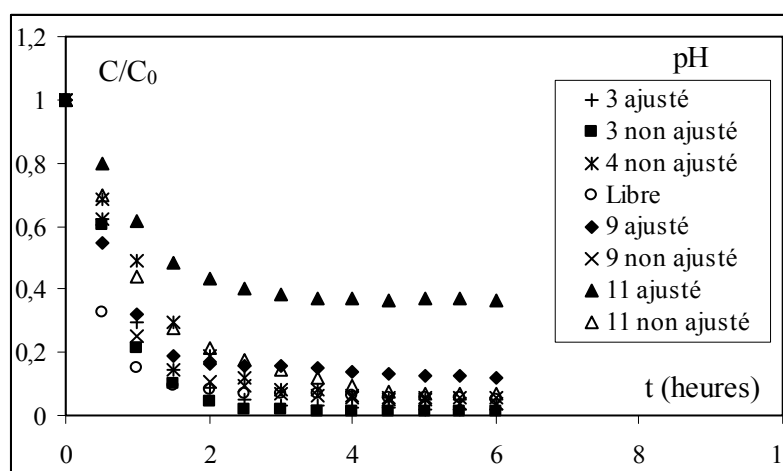


Figure.V.41. Évolution temporelle de la concentration réduite en diazinon à différents pH. $C_0=10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,30 \text{ g/L}$, $Q=0,202 \text{ L/min}$

Les courbes représentées sur la figure (V.41) montrent que toutes les solutions en diazinon soumises aux pH acides ou basiques avec un ajustement soit le long de la photodégradation soit au début uniquement présentent un taux d'abattement dépassant 90 %. Néanmoins, le tableau (V.24) montre que l'ajout régulier de la base pour des pH=9 et 11 ralentit la vitesse de la réaction et le taux d'abattement régresse respectivement à 88 et 63%. Le comportement du diazinon vis à vis du pH laisse supposer que la molécule présente différentes formes ioniques à différents pH. **Gal et al.**, (1992) ont noté une distribution partielle des charges entre les liaisons P=S pour le parathion sous irradiation UV. L'étude de **Ku et al.**, (1998) sur la photolyse du diazinon a montré que le pourcentage des espèces chargées positivement et négativement peut varier d'un pH à un autre, de plus ces chercheurs ont proposé un modèle de "protonation" du diazinon à pH acides, où lors de l'excitation photonique, l'ion hydrogène (H^+) est additionné à l'atome de soufre, car ce dernier peut supporter une plus forte densité électronique que l'atome d'azote au niveau du noyau de triazine comme le montre la figure (V.42), il est à remarquer que vu le pKa du diazinon (2,4) l'espèce dominante est la forme chargée positivement, alors que la forme neutre se retrouve à pH basique et neutre (**Ku et al.**, 1998).

Vu les résultats obtenus lors de notre étude, la dégradation du diazinon aux différents pH peut s'expliquer par une forte réactivité des deux formes dans le procédé TiO₂/UV, néanmoins pour les pH 9 et 11 ajustés, la diminution de l'efficacité de la décomposition du diazinon peut s'expliquer par une inhibition de la photocatalyse due à un apport considérable d'ions OH⁻, ces derniers ne pouvant réagir totalement avec les trous h⁺ pour générer les

radicaux hydroxyles, vont neutraliser la structure positive du diazinon, et ainsi ralentir le processus photocatalytique.

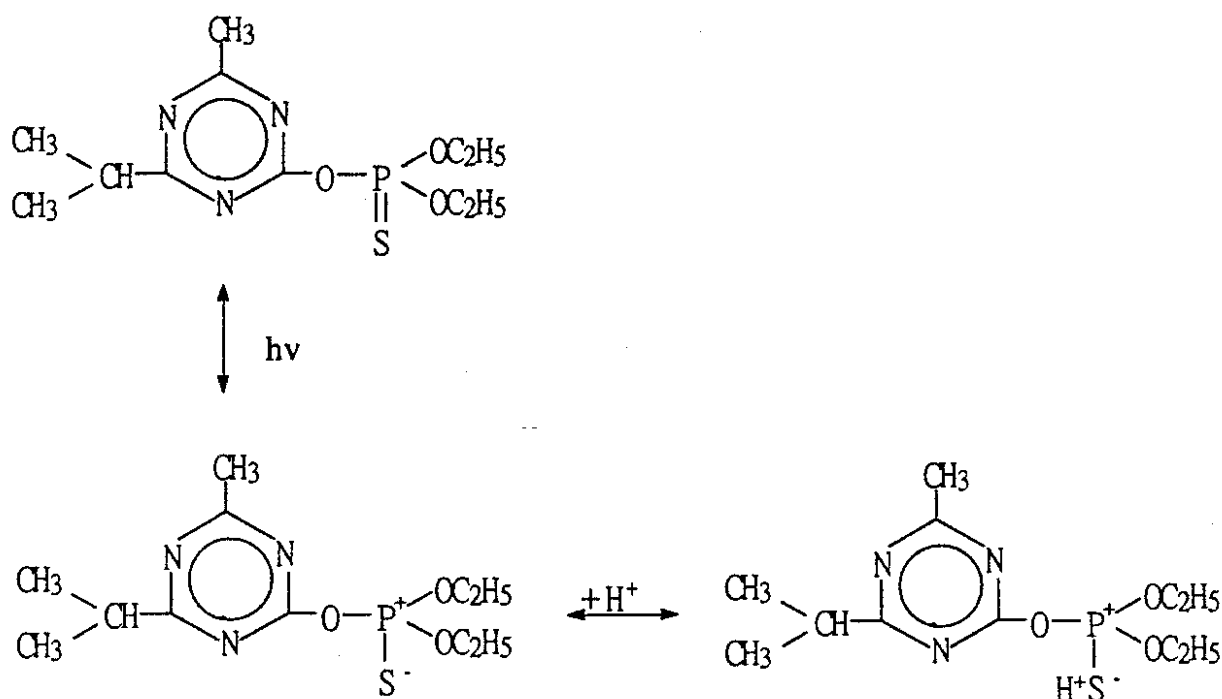


Figure.V.42. Procédure d'attaque de la molécule de diazinon en milieu acide selon Ku *et al.*, (1998).

Une étude réalisée par **Evgenidou** *et al.*, (2005), a montré que l'attraction et la répulsion électrostatique entre la surface du catalyseur et les molécules organiques, augmente ou diminue le taux de photodégradation. Il s'est avéré que l'attraction était plus grande à des pH basiques et les molécules atteignaient facilement la surface du catalyseur.

D'Oliveira *et al.*, (1990), ont supposé que l'efficacité du pH peut être attribuée à la capacité d'adsorption, qui est plus grande pour un pH acide, ce qui permet d'obtenir un rendement plus élevé. Ainsi, les pH acides favorisent la génération des radicaux HO^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$ et réalisent une efficacité importante de photodégradation.

L'étude réalisée par **Shemer** *et al.*, (2006), sur la photolyse du diazinon en présence de H_2O_2 montre que la dégradation est favorisée à $\text{pH}=10$, et que le meilleur taux de dégradation est similaire à $\text{pH}=4$ et 7 . Par contre, la photolyse directe du diazinon est lente à $\text{pH}=4$, et aucun effet significatif n'a été décelé pour les $\text{pH}=7$ et 10 . Des résultats semblables ont été obtenus par **Drufovka** *et al.*, (2008).

Les résultats obtenus par **Daneshvar** *et al.*, (2007) ont indiqué que le taux de dégradation du diazinon en présence de ZnO augmentait avec le pH jusqu'à $\text{pH}=5,2$. Notons que pH_{PZC} de ZnO est d'environ 9 .

Le tableau (V.24) rassemble les valeurs des constantes apparentes des réactions de photodégradation du diazinon, des vitesses initiales et des taux de dégradation du diazinon.

Tableau V.24. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales de dégradation, taux de Dégradation (après 6 heures d'irradiation), temps de demi-réaction pour les différents pH de la solution. $C_0=10$ mg/L, $C_{TiO_2}=0,30$ g /L, $Q=0,202$ L/min, $T=34^\circ\text{C}$.

pH	$k_{app} \times 10^{+2}$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^{+4}$ (mM/min)	$t_{1/2}$ (min)	X%
3 ajusté	2,00±0,02	0,988	6,61±0,01	34,7	98
3 non ajusté	2,40±0,01	0,980	7,95±0,01	28,9	99
4 non ajusté	1,30±0,01	0,996	4,50±0,03	53,3	96
Libre (6,5-6,8)	2,80±0,02	0,988	9,33±0,01	24,8	95
9 ajusté	1,80±0,03	0,999	6,12±0,04	38,5	88
9 non ajusté	2,10±0,01	0,983	6,96±0,06	33,0	95
11 ajusté	0,80±0,03	0,998	2,65±0,01	86,6	63
11 non ajusté	1,30±0,02	0,995	4,31±0,04	53,3	93

Les valeurs illustrées dans le tableau (V.24), montrent que la vitesse initiale de dégradation du diazinon dépend du pH de la solution, ainsi, un taux d'abattement du polluant de 99 % a été obtenu pour un pH 3 non ajusté. Cependant il faut souligner que, pour les autres pH, le taux dépassait 90%, et les plus faibles taux, bien que les valeurs soient assez significatives étaient respectivement de 63 et 88 % (pH11 et 9 ajustés). Les demi-vies du diazinon varient en fonction du pH. La plus faible valeur de taux d'abattement obtenue est de 86,6 minutes (pH = 11 ajusté) et 28,9 minutes pour un pH = 3 non ajusté. L'interprétation de l'influence du pH sur le processus photocatalytique s'avère être une tâche difficile, car il peut jouer plusieurs rôles en intervenant au sein des molécules ou encore au niveau de la surface du catalyseur.

Le pH optimal de 3 a été obtenu également pour d'autres composés (**Brillas et al.**, 1998; **Chou et al.**,1999; **Qiang et al.**, 2003), il correspond au pH pour lequel la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles est optimale (équations (II.34) et (II.35)): pH = 2,8 (**Pignatello J.J.**, 1992; **Yunfu et Pignatello**, 1992; **Hustert et al.**, 1992; **Pignatello et Baehr**, 1994).

Les résultats de l'étude de l'influence du pH sur les différents composés organiques, dans le procédé TiO_2/UV , ont montré que le comportement de ces composés diffère vis à vis d pH. Ainsi, pour le phénol, l'acide salicylique, l'isoproturon et le chloroturon, un pH libre est considéré comme pH optimum, puisqu'il a permis d'atteindre un taux d'abattement dépassant 90%, alors que pour le diazinon, tous les pH étudiés y compris le pH libre décomposaient le produit sauf pour le pH 11 ajusté où la dégradation est ne dépasse pas un taux d'abattement de 63%.

D'autre part, pour le chlorotoluron, le pourcentage dégradé est identique aussi bien pour les pH acides que pour les pH basiques, alors que pour le phénol un pH égal à 9 le taux de décomposition était assez faible (20%).

Il est donc évident que le pH du milieu réactionnel joue un rôle prépondérant dans le processus photocatalytique, car non seulement il fait intervenir des réactions complexes, mais les réactions limitantes peuvent se dérouler soit à la surface du catalyseur soit à l'interface (**Pichat et al.**, 1996; **Gaya et al.**, 2008; **Chong et al.**, 2010).

V.9. Influence de la température sur la photodégradation des composés organiques

Les réactions photocatalytiques ne requièrent pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique, comme cela a été démontré par **Pichat et al.**, 1999. L'énergie d'activation est très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 20 à 80°C. Dans cet intervalle, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse puisque sa contribution énergétique à l'excitation électronique du TiO₂ est faible.

Toutefois, en dehors de cet intervalle, la température a un effet négatif sur les propriétés d'adsorption/désorption et peut de ce fait influencer indirectement les performances du processus (**Piscopo et al.**, 2001; **Modestov et al.**, 1998). Ainsi, une augmentation de la température favorise la recombinaison des porteurs de charges (h⁺ et e⁻) et le processus de desorption des espèces adsorbées, ce qui diminue l'activité du processus photocatalytique. Ces résultats sont en conformité avec l'équation d'Arrhenius, dans laquelle la constante de vitesse apparente devrait augmenter linéairement avec le terme exp(-1/T), (**Tunesi et al.**, 1987; **Fu et al.**, 1996; **Evgenidou et al.**, 2005; **Soares et al.**, 2007; **Gaya et al.**, 2008).

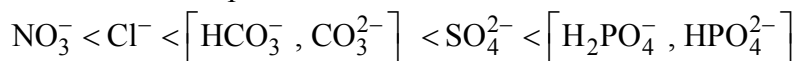
Enfin, d'autres considérations industrielles peuvent être prises en compte, en effet, si la température de travail était élevée, les matériaux utilisés pour les installations devraient être résistants à la chaleur et la concentration en oxygène dans l'eau diminuerait. En effet, pour une augmentation de 10°C à 35°C, la solubilité de O₂ chute de 11,27 mg/L à 6,93 mg/L (**Vesilind**, (1996), ce qui a pour effet de réduire la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène. En outre, l'absence de production de chaleur au cours de la réaction est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de refroidir après le traitement photocatalytique. En conclusion, la température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation ce qui permet de travailler à température ambiante (optimum entre 20°C et 80°C), d'où des économies d'énergie considérables (**Doucet**, 2007, **Pichat et al.**, 1999). **Fox et Dulay** (1993), soulèvent que pour la dégradation d'alcools aliphatiques, la variation de la température ne semble pas influencer sur la vitesse de dégradation.

V.10. Effet des ions Ca²⁺ sur la photodégradation du polluant

Les eaux naturelles et les eaux provenant des rejets industriels sont souvent chargées d'ions métalliques dissous tels que les ions Na⁺, K⁺, Mg⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Co²⁺ et Ni²⁺, (**Butler et al.**, 1993).

Plusieurs études ont été effectuées sur l'effet de ces ions sur l'efficacité du processus photocatalytique, ainsi, **Qourzal et al.**, (2008) ont remarqué que les ions Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺ et Ni²⁺, n'avaient aucun effet négatif apparent sur l'efficacité de la photodégradation du 2-naphtol. **Chen et al.**, (1997), quant à eux, ont montré que l'adsorption de certains ions inorganiques était en compétition avec le dichloroéthane, ils ont montré que les ions suivants sont des ralentisseurs des réactions aussi bien lors de l'adsorption que lors de la photocatalyse,

et les ont classés en fonction de leur effet inhibiteur, c'est à dire de leur affinité vis à vis du TiO_2 et leur compétition avec le dichloroethane lors de l'adsorption, l'ordre est le suivant :



Néanmoins, comme l'eau de consommation en Algérie est très dure, elle peut contenir des concentrations en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , assez élevées, il est important d'évaluer leurs effets sur le processus photocatalytiques afin de prendre les décisions convenables en amont, à savoir utiliser une autre techniques d'élimination de ces ions avant de procéder à la photodégradation des composés organiques biorécalcitrants.

V.10.1. Effet des ions Ca^{2+} sur la photodégradation du chlorotoluron

Afin d'étudier leur influence sur la photodégradation du chlorotoluron gamme de concentrations en CaCO_3 allant de 2,5 à 20 mg/L correspondant à des concentrations en Ca^{2+} variant entre 0,625 et 5 mg/L a été choisie, tout en maintenant constantes les conditions opératoires suivantes : C_0 (chlorotoluron)=10 mg/L, C_{TiO_2} = 0,2 g/L, Q = 0,23 L/min, pH libre (5,88-6,1).

Les courbes de la figure (V.43) représentent l'évolution de la concentration réduite en chlorotoluron en fonction du temps pour les différentes concentrations en ions calcium.

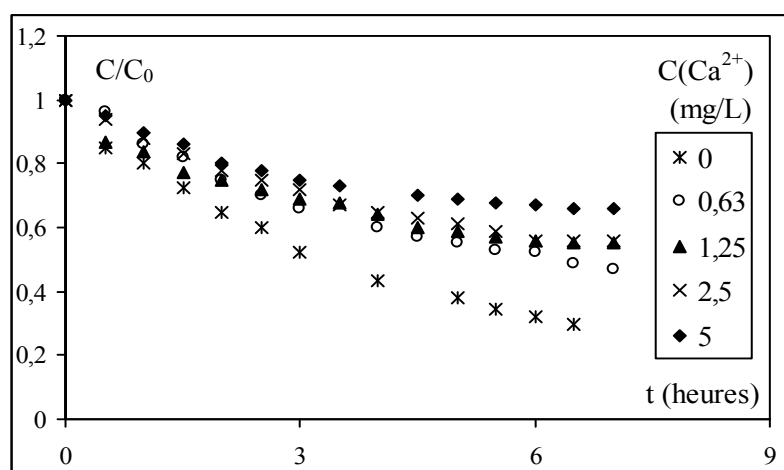
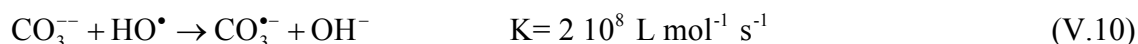
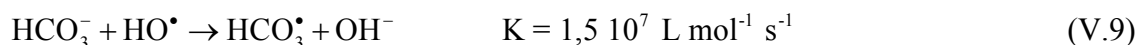


Figure.V.43. Évolution temporelle de la concentration réduite en Chlorotoluron pour différentes concentrations en Ca^{2+} . C_0 (chlorotoluron)=10 mg/L, C_{TiO_2} =0,2g/L, Q =0,23L/min, T =23°C, pH libre)

L'observation des courbes de la figure (V.43) montre que l'augmentation de la concentration en ion Ca^{2+} défavorise de façon remarquable la photodégradation du chlorotoluron. Ainsi, une concentration en Ca^{2+} de 5 mg/L (rapport massique (Ca^{2+} / chlorotoluron) = 0,5), réduit au bout de 7 heures la quantité de moitié, comme illustré dans le tableau (V.25). Le taux d'abattement du chlorotoluron chute respectivement de 9% et 54 % lorsque la solution est mise en présence d'une concentration de 0,63 et 5mg/L en Ca^{2+} . Cet écart peut s'expliquer par l'encombrement stérique provoqué par ces ions qui ralentissent le phénomène d'adsorption. De plus, ce phénomène peut être expliqué par d'éventuelles réactions entre l'ion Ca^{2+} et les produits intermédiaires lors de l'étape de propagation.

Comme le montrent les résultats obtenus au cours de cette étude, la présence des bicarbonates de calcium conduit à une diminution de l'efficacité du procédé photocatalytique, vis à vis du composé organique à détruire. Cet effet est également observé avec d'autres

systèmes oxydants faisant intervenir des espèces radicalaires (**Zellner et al.**, 1995; **Herrmann et al.**, 1997), résulte des propriétés que possèdent en particulier les ions carbonates et bicarbonates à piéger les radicaux hydroxyles, (**Guillonnet**^b *et al.*, 1988; **Legrini et al.**, 1993). Cette consommation de radicaux hydroxyles par les pièges à radicaux diminue la concentration en radicaux disponibles pour réagir avec les molécules organiques selon les réactions (V.9 et 10):



Compte tenu des réactions compétitives entre les molécules organiques à dégrader, les diverses espèces minérales réactives et les radicaux hydroxyles, l'effet inhibiteur dépend des concentrations des ions bicarbonates et des composés organiques à dégrader. Néanmoins, cet effet inhibiteur peut être réduit en utilisant du peroxyde d'hydrogène à une forte concentration afin de générer plus de radicaux hydroxyle et compenser ceux qui auront réagi avec les ions bicarbonates.

Marinas et al., (2001), ont étudié l'effet de la présence du calcaire sur la dégradation du formétanate pur, un insecticide-acaricide appartenant au groupe des carbamates, à un pH= 8, il s'est avéré que les cinétiques de dégradation de l'insecticide n'étaient pas affectées par CaCO₃ et que l'hydrolyse du formétanate avait été plutôt favorisée par ce composé.

Les constantes apparentes de vitesse relatives à chaque concentration de Ca²⁺ ont été déterminées par régression linéaire à partir du tracé de l'évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps.

Comme illustré dans le tableau (V.25), les valeurs des constantes cinétiques de décomposition du chlorotoluron semblent diminuer avec l'augmentation de la concentration en ions Ca²⁺, ce qui confirme l'effet de compétition des deux composés lors de l'adsorption. L'observation de la courbe de la figure (V.44), représentant l'évolution de la vitesse initiale de décomposition du chlorotoluron en fonction de la concentration initiale en ions Ca²⁺, montre que cette vitesse décroît de façon brutale pour les concentrations en cations inférieures à 0,625 mg/L, puis tend à se stabiliser pour une concentration supérieure à 3 mg/L. Ce résultat confirme encore une fois l'hypothèse de l'existence d'une compétition d'adsorption entre le polluant et ces ions.

Tableau.V.25. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction, vitesses initiales et taux de dégradation du chlorotoluron

C _{Ca2+} (mg/ L)	k _{app} 10 ⁺³ (min ⁻¹)	R ²	r ₀ 10 ⁺⁵ (mMmin ⁻¹)	t _{1/2} estimé (min)	t _{1/2} calculé (min)	Taux dégradé (%)
0	3,170±0,001	0,99	13,630±0,002	219,4	219,4	72,5
0,625	1,930±0,002	0,96	7,990±0,001	359,3	359,1	50,
1,250	1,700±0,001	0,81	7,520±0,001	407,9	407,7	44,5
2,500	1,600±0,003	0,93	6,580±0,001	433,4	433,2	43,5
5,000	1,180±0,001	0,81	6,110±0,001	587,6	587,4	33,4

L'observation de ces résultats obtenus démontre clairement l'importance du choix des paramètres optimums de dégradation afin d'obtenir une vitesse de dégradation élevée, laquelle est essentielle pour toutes les applications des procédés d'oxydation photocatalytiques.

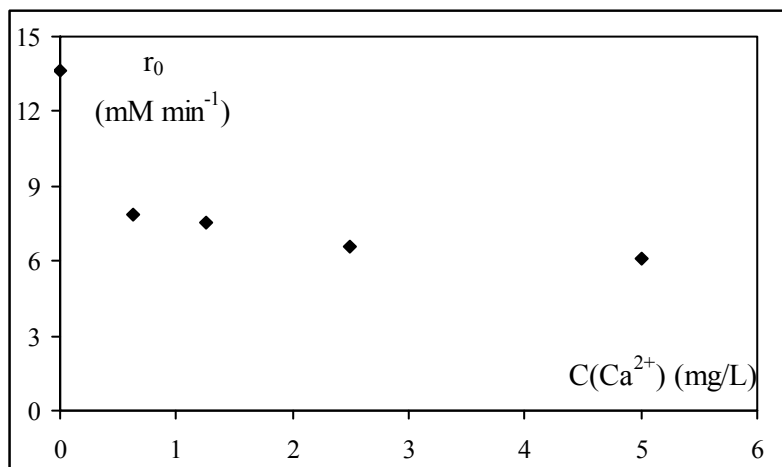


Figure.V.44. Évolution de la vitesse initiale de photodégradation du chlorotoluron en fonction des concentrations en Ca^{2+} .

Sachant que les eaux naturelles ainsi que les eaux provenant des rejets industriels contiennent en général des ions Ca^{2+} , le procédé photocatalytique serait une alternative des plus prometteuse pour la décontamination des eaux réelles en particulier les eaux souterraines, dans lesquelles des pesticides d'origine agricole ont été détectés à condition d'éliminer au préalable les ions calcium afin d'éviter de ralentir le processus de dégradation.

V.10.2. Effet des ions Ca^{2+} sur la photodégradation du diazinon

La présence du calcaire est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels. Ces ions affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photocatalytiques. Pour mettre en évidence l'effet de cette substance sur la photodégradation du diazinon, une gamme de concentration de l'ion Ca^{2+} allant de 5 à 60 mg/L a été choisie. Les autres conditions opératoires ont été maintenue constantes: C_0 (diazinon)=10 mg/L C_{TiO_2} =0,30 g/L, Q =0,202 L/min, pH libre (6,5-6,8). La figure (V.45) présente l'évolution temporelle de la concentration réduite du diazinon en fonction du temps pour les différentes concentrations en ions Ca^{2+} .

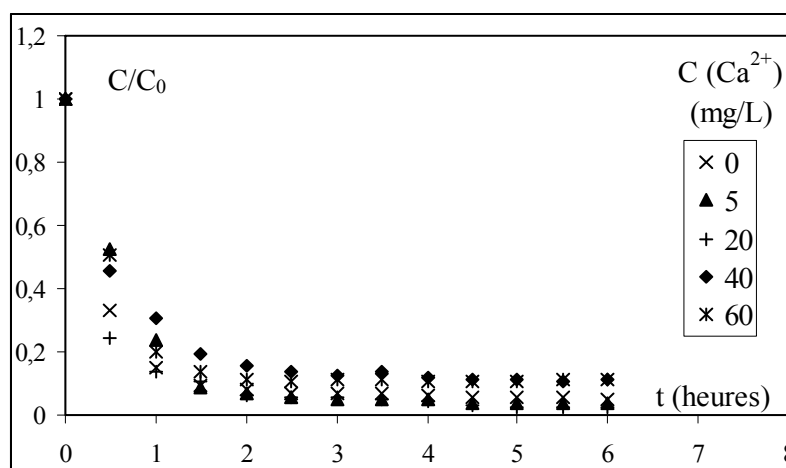


Figure.V.45. Évolution temporelle de la concentration réduite du diazinon pour différentes concentrations en Ca^{2+} . $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,30 \text{ g/L}$, $Q = 0,202 \text{ L/min}$, $T = 34^\circ\text{C}$, pH libre.

Les courbes représentées dans la figure (V.45) montrent que pour de faibles concentrations en Ca^{2+} , ces ions ont un effet négligeable, au delà de la concentration de 20 mg/L , une légère diminution de la photodégradation du polluant a été constatée. A cette concentration, il s'établit une certaine compétition entre les molécules du polluant et les ions Ca^{2+} vis-à-vis des sites actifs.

Ce phénomène peut être expliqué aussi par les effets résultant des transferts ions-radicaux, les ions bicarbonates (HCO_3^-) et carbonates (CO_3^{2-}) étant présents en concentrations assez élevées dans l'eau, **Dauby et al.**, (2008), ils constituent des pièges à radicaux. Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques, **Guivarch**, (2004). Les réactions les plus fréquemment proposées sont celles citées par **Buxton et al.**, (1988) et **Guitonneau^b et al.**, (1988):



Les équations (V.11) et (V.12) proposées par **Buxton et al.** (1988) montrent que les radicaux HO^\bullet réagissent avec les ions bicarbonates (HCO_3^-) et carbonates (CO_3^{2-}) pour former des ions hydroxyles, ces derniers, à leur tour, réagiront avec les trous h^+ pour donner des radicaux HO^\bullet selon la réaction (II.27). D'après les résultats obtenus, il est presque certain que le ralentissement de la photodégradation du diazinon en présence des ions Ca^{2+} , ne peut s'expliquer que par la compétition qui existerait entre les différents composés existant dans la solution.

Les constantes apparentes de vitesses relatives à chaque concentration de Ca^{2+} ont été déterminées par régression linéaire à partir du tracé de l'évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps et représentées dans le tableau (V.26).

Tableau.V.26. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction, vitesses initiales et taux de dégradation du diazinon. $C_0=10\text{mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,30\text{ g/L}$, $Q=0,202\text{ L/min}$, $T=34^\circ\text{C}$, pH libre.

C (Ca^{2+}) (mg/L)	$k_{\text{app}} \times 10^{+2}$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^{+4}$ (mM/min)	$t_{1/2}$ (min)	X (%)
0	2,80±0,02	0,988	9,20±0,01	24,6	95,0
5	2,60±0,02	0,987	8,54±0,02	26,5	96,4
20	2,20±0,02	0,933	7,23±0,01	31,4	97,6
40	2,01±0,01	0,960	6,60±0,02	34,3	88,9
60	1,90±0,01	0,923	6,24±0,01	36,3	88,7

L'observation des valeurs des vitesses initiales de dégradation du diazinon montre que celles-ci diminuent légèrement avec l'augmentation de la concentration en ions calcium et les temps de demi-vie augmentent dans le même sens que celles des cations Ca^{2+} .

L'observation de la courbe illustrée dans la figure (V.46) représentant l'évolution de la constante cinétique apparente de pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale en ions calcium montre que la constante cinétique décroît lentement au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en Ca^{2+} , elle se stabilise à partir d'une valeur de 60 mg/L, il est à remarquer que la constante cinétique diminue de 32% par rapport à une cinétique en l'absence des ions Ca^{2+} .

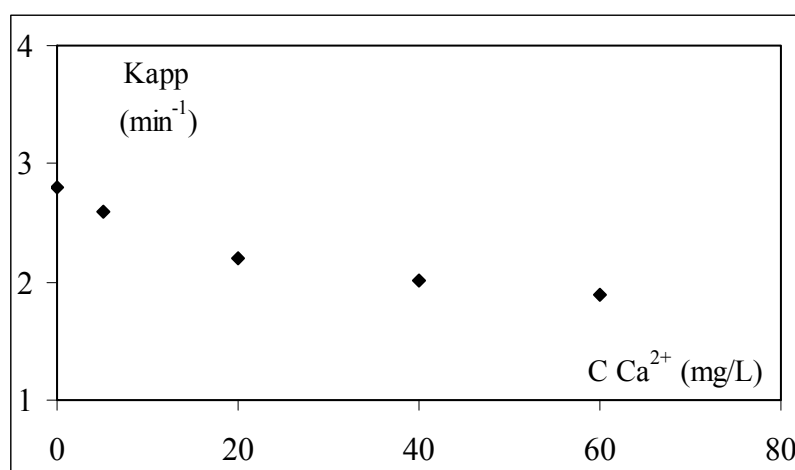


Figure.V.46. Évolution la constante cinétique apparente du diazinon en fonction de la concentration en Ca^{2+} .

V.11. Effet des oxydants sur la photodégradation des polluants organiques

L'un des problèmes indésirables rencontrés en pratique dans l'utilisation du dioxyde de titane comme catalyseur est le phénomène de recombinaison des paires électrons-trous, qui en l'absence de donneurs et d'accepteurs d'électrons adéquats, utilise la plus grande partie de l'énergie véhiculée par les photons et par conséquent limite l'efficacité du procédé photocatalytique.

L'une des stratégies permettant d'inhiber la recombinaison des paires électrons-trous de façon irréversible est l'addition d'accepteurs d'électrons au mélange réactionnel. Ces accepteurs d'électrons pourraient jouer plusieurs rôles: augmenter le nombre d'électrons piégés et donc empêcher les recombinaisons, générer plus de radicaux et d'autres espèces oxydantes, augmenter la vitesse d'oxydation des composés intermédiaires et enfin éviter les problèmes causés par la faible concentration des solutions en oxygène apporté par l'air ambiant, (celui-ci étant le seul oxydant accepteur d'électrons existant en solution et obtenu par absorption de l'air).

Pour les eaux fortement contaminées, où la dégradation des polluants organiques est l'inquiétude majeure, le rajout d'autres additifs est souvent justifié, car il est très important d'augmenter le taux de dégradation et atteindre un taux d'abattement de 100%.

L'oxydation chimique consiste à utiliser le pouvoir oxydant des substances chimiques pour transformer ou détruire les polluants résiduels. Les substances utilisées sont: le permanganate de potassium, l'eau oxygénée, les perchlorates, les persulfates, l'ozone et les halogénures (**Ramade F.**, 2002). Le choix de ces oxydants dépend de plusieurs facteurs, tels que la toxicité du polluant, la vitesse de la réaction photocatalytique en leur absence, la facilité d'élimination des produits secondaires, la simplicité du procédé et le coût (**Noyes R.**, 1991). Cependant, l'examen détaillé des propriétés fondamentales des différents oxydants et la complexité fréquente des eaux à traiter montrent qu'il n'est pas possible d'établir une hiérarchie stricte des oxydants pour la résolution d'un problème précis. L'efficacité d'un oxydant pour un objectif donné ne pourra jamais être isolée du contexte de son utilisation, c'est à dire des autres étapes de la filière de traitement ou de la chaîne d'épuration (**Dore M.**, 1989).

La lampe UV utilisée lors de l'étude de l'effet des oxydants sur la photodégradation des différents composés organiques est une lampe à basse pression de vapeur de mercure, émettant 253,7 nm, de type ETS Germany 18 W. Les additifs utilisés dans cette étude sont supposés ne pas absorber la lumière UV et par conséquent ne possèdent aucun effet filtrant.

V.11.1. Effet des oxydants sur la photocatalyse du phénol

Les réactions d'oxydation du phénol et de ses intermédiaires ont été étudiées non seulement au niveau de la surface du catalyseur mais aussi dans la phase liquide (**Santos et al.**, 2002).

Dans le but de réduire au minimum la concentration des micropolluants biorécalcitrants, plusieurs accepteurs d'électrons tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$), le perchlorate de potassium ($KClO_4$) et le permanganate de potassium ($KMnO_4$) ont été étudiés lors de la photocatalyse de quelques composés organiques. Ces accepteurs d'électrons ont la propriété de générer des espèces réactives telles que HO^\bullet , $O_2^{\bullet-}$ et $SO_4^{\bullet-}$. Les potentiels d'oxydation des différents accepteurs d'électrons, tels que $E(H_2O_2/HO^\bullet) = 800\text{mV}$ et $E(S_2O_8^{2-}/SO_4^{\bullet-}) = 1100\text{mV}$, étant supérieurs à celui de l'oxygène $E(O_2/O_2^{\bullet-}) = -155\text{ mV}$, du point de vue thermodynamique, l'utilisation de ces oxydants dans la photodégradation des polluants organiques devrait être plus efficace que l'oxygène seul (**Faisal et al.**, 2007).

a. Effet du peroxyde d'hydrogène sur la photodégradation du phénol

L'ajout d'accepteurs d'électrons permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron d'une part et de baisser les coûts du procédé TiO_2/UV d'autre part, puisque le

procédé de photodégradation oxydative est combiné avec un procédé chimique (**Gaya et al.**, 2008). L'oxygène joue ce rôle et forme des espèces $O_2^{\bullet -}$ très réactives. Cependant, l'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène, cet oxydant a été utilisé pour l'élimination des phénols, des cyanides, les composés sulfurés et des ions métalliques dans les eaux usées diluées (**Noyes**, 1991). Celui-ci est en effet meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène O_2 comme expliqué ci-dessus. De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles HO^{\bullet} par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H_2O_2 , sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif en fonction du système étudié (**Singh et al.**, 2008).

L'effet du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation photocatalytique du phénol a été étudié pour trois rapports molaires (H_2O_2 /polluant) correspondant à: 1; 2 et 4, en maintenant la concentration initiale en polluant constante égale à 10 mg/L, un débit de recirculation de 0,23 L/min, une concentration en TiO_2 de 0,2 g/L et un pH libre (6,7-7,2).

La figure (V.47) représente l'évolution temporelle de la concentration réduite en phénol pour différents rapports molaires (H_2O_2 / phénol). Les courbes montrent l'importance de l'addition du peroxyde d'hydrogène, puisqu'en l'absence de ce dernier, le phénol n'a été réduit que de 15 %, alors que pour un rapport molaire de 1 c'est-à-dire un nombre de moles de H_2O_2 égal au nombre de moles de phénol, le taux d'abattement a atteint 85 %. Ce rapport semble être l'optimum puisque l'on constate que pour des rapports plus élevés ou plus petits, la photodégradation du phénol est ralentie.

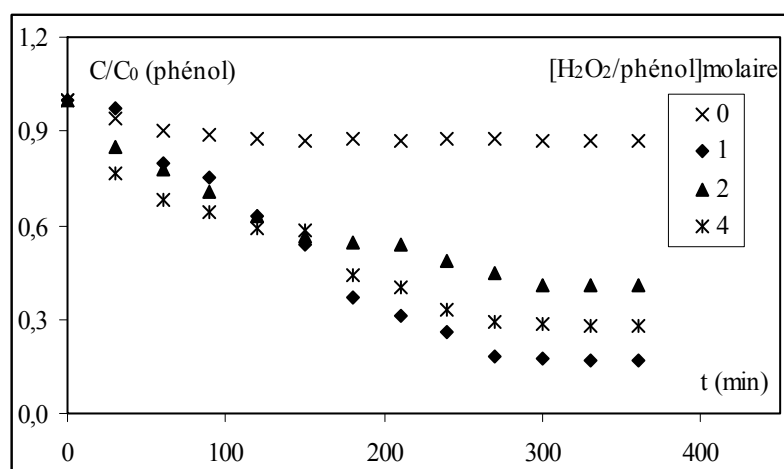
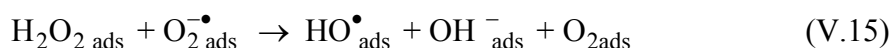
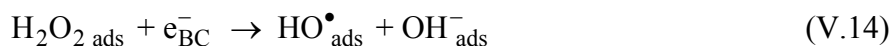


Figure.V.47. Évolution temporelle de la concentration réduite en phénol en fonction des différents rapports molaires H_2O_2 /phénol. C_0 (phénol) = 0,1064 mM, $Q=0,23$ L/min, pH libre (6,7-7,2), C_0 (TiO_2) = 0,2 g/L, lampe de type ETS Germany 18W.

Cette élimination s'explique par le fait que la concentration en radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel étant directement liée à la concentration en H_2O_2 , une augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène conduit à une diminution du temps d'irradiation nécessaire pour obtenir une élimination totale du phénol. Selon plusieurs auteurs (**Qiang et al.**, 2003; **Gaya et al.**, 2008), le peroxyde d'hydrogène, en présence de radiations UV de longueur d'onde inférieure à 365 nm se décompose selon les différentes réactions chimiques (V.13 à 15):





Dans ces trois réactions chimiques (V.13, à 15), dans lesquelles apparaît le peroxyde d'hydrogène, la concentration en radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel est directement liée à la concentration en H_2O_2 . Une augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène conduit donc à une augmentation du nombre de radicaux hydroxyles, en plus de ceux formés par l'excitation directe du dioxyde de titane, ce qui explique ce taux d'élimination important (85 %).

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène à une concentration bien définie conduit à une diminution du temps d'irradiation nécessaire pour obtenir une élimination totale du phénol. **Guittoneau** *et al.*, (1990) ainsi que **Goncharuk** *et al.*, (2010), ont étudié l'effet de la concentration initiale en H_2O_2 sur différents polluants, les résultats expérimentaux ont montré que leur décomposition croît avec l'augmentation de la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène, jusqu'à l'obtention d'une valeur optimale.

Guittoneau^b *et al.*, (1988) ont montré que pour des concentrations assez élevées en H_2O_2 , il s'établit un ralentissement de la réaction photocatalytique provoqué par la recombinaison des radicaux hydroxyles selon la réaction (V.16):



Les radicaux superoxydes ainsi formés sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles HO^{\bullet} .

Le tableau (V.27) représentant les constantes cinétiques du phénol en fonction du rapport molaire (H_2O_2 / phénol) met en évidence l'influence du peroxyde d'hydrogène dans l'accélération du processus photocatalytique et l'existence d'un rapport optimum. Lorsque le rapport molaire passe de 0 à 1, la constante cinétique augmente de 90 %, il est donc évident que la solution est saturée et qu'une augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène au delà de la valeur limite ne sera pas efficace. Des études réalisées par **De Laat** *et al.*, (1994) ainsi que par **Adán** *et al.*, (2009) sur la photodégradation du phénol a montré qu'il existait un rapport molaire optimum entre la concentration du peroxyde d'hydrogène et le polluant pour lequel la concentration des radicaux HO^{\bullet} photogénérés par la surface devient suffisante pour oxyder toute la matière organique présente dans le milieu réactionnel. Il est important de noter que la formation de radicaux hydroxyles, suite à un excès de peroxyde d'hydrogène, peut nuire au processus photocatalytique, car ces radicaux seront en excès par rapport à l'eau et aux molécules d'oxygène se trouvant dans la solution. Le ratio optimum décrit par la littérature peut atteindre la valeur 100, (**Adán** *et al.*, 2006; **Bellobono** *et al.*, 1994). **Tryba** *et al.*, (2006), dans une étude similaire sur la décomposition du phénol, a détecté la formation de radicaux hydroxyles sur la surface du catalyseur et a constaté que pour un certain rapport molaire (H_2O_2 /polluant), la photodégradation du polluant diminuait d'efficacité, ces chercheurs ont attribué la diminution de l'activité photocatalytique du catalyseur à l'épuisement de la concentration en radicaux HO^{\bullet} suite à la réaction (V.14) où ces radicaux hydroxyles sont consommés par le peroxyde d'hydrogène en formant le radical HO_2^{\bullet} . Ce comportement est probablement dû à la capacité inhérente des radicaux hydroxyles

à réagir avec le peroxyde d'hydrogène et engendrer finalement la formation de H₂O et O₂ selon les réactions (V.15 et 16), ce qui inhibe la réaction d'oxydation du phénol.

Tableau.V.27. Valeurs des constantes cinétiques apparentes du phénol en fonction des rapports molaires ($C_{\text{phénol}}/C_{\text{H}_2\text{O}_2}$).

Rapport molaire (H ₂ O ₂ / phénol)	$k_{\text{app}} 10^{+3}$ (min ⁻¹)	R ²
0	0,45±0,01	0,99
1	5,50±0,01	0,99
2	3,00±0,02	0,98
4	4,40±0,01	0,99

L'effet inhibiteur de H₂O₂ observé pour quelques rapports molaires (H₂O₂/polluant) peut survenir par suite des modifications de la surface du dioxyde de titane lors des interactions avec H₂O₂, (**Tryba et al.**, 2006).

Une étude réalisée par **Iisiz et al.**, (1999), sur les mécanismes de décomposition du phénol dans une suspension aqueuse de TiO₂ sous irradiation UV en présence d'accepteurs d'électrons, tels que O₂, H₂O₂ a montré qu'en présence d'oxygène, le phénol se décomposait selon une réaction radicalaire par action des radicaux hydroxyles pour former les dihydroxybenzènes (hydroquinone et catéchol), qui ensuite se décompose en donnant des trihydroxybenzènes. En présence de H₂O₂, le phénol se décomposait par deux procédés radicalaires se déroulant en parallèle l'un faisant intervenir les radicaux HO[•] et l'autre correspondant à une oxydation directe avec les trous h⁺. Pour une concentration élevée en H₂O₂ (0,05 mole/L), les produits dominants sont ceux à chaîne ouverte tels que la benzoquinone, l'hydroquinone et le catéchol, d'autres produits acides à faibles chaînes peuvent se former pour donner de l'acide acétique, de l'acide maléique, de l'acide oxalique, etc., (**Tryba et al.**, 2006). Des études réalisées par **Catalkaya^{a,b} et al.**, (2007), sur la dégradation des colorants rejetés par les industries papetières et du diuron par le procédé Fenton en présence de H₂O₂, ont montré l'existence d'un rapport molaire optimal (H₂O₂/Fe²⁺) égal à 20 qui menait à un taux de dégradation maximal pour les colorants de 84,7%, et à des concentrations inférieures à 10 mg/L en diuron, le taux d'abattement de ce pesticide diminuait avec l'augmentation de la concentration en H₂O₂, la concentration optimale en oxydant était obtenue pour une valeur 150 mg/L. Par ce même procédé, **Solozhenko et al.**, (1995) ainsi que **Casero et al.**, (1997) ont obtenu un rapport molaire (H₂O₂/Fe²⁺) variant entre 20 et 40.

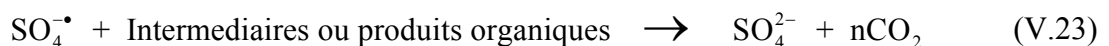
b. Effet du persulfate de potassium (K₂S₂O₈) sur la dégradation du phénol

Depuis que le radical l'hydroxyle paraît jouer un rôle important dans les procédés photocatalytiques, les ions accepteurs d'électrons tels que le peroxyde d'hydrogène, le persulfate du potassium ont été ajoutés dans la solution pour augmenter la formation de radicaux hydroxyles afin d'inhiber la recombinaison de la paire (e⁻/h⁺).

Les concentrations initiales en K₂S₂O₈ choisies pour cette étude ont été fixées à 3,13 mM; 5 mM et 12,5 mM; correspondant à des rapports molaires respectifs de 25/8 mM, 25/5 mM et 25/2 mM.

Les courbes représentant l'évolution de la concentration réduite en phénol en fonction du temps pour les trois concentrations en $K_2S_2O_8$ sont illustrées dans la figure (V.48). Les différents rapports molaires étudiés montrent que le rajout de cet oxydant a amélioré de façon considérable le taux d'abattement du phénol. Ainsi, comme le montre le tableau (V.28), la meilleure dégradation a été obtenue pour une concentration de 3,13 mM en oxydant, avec un taux d'élimination de 88% atteint au bout de 80 premières minutes d'irradiation.

Les travaux réalisés par **Malato et al.**, (1999), sur la dégradation photocatalytique d'un pesticide (le tamarin) ont montré que lorsque la réaction de photodégradation est lente, l'addition d'un oxydant est recommandée pour augmenter sa vitesse. L'ion persulfate a été déjà utilisé sur différents pesticides organophosphorés, (**Grätzel et al.**, 1990), et d'autres composés, (**Malato et al.**, 1996; **Malato et al.**, 1997; **Malato et al.**, 1998; **Minero et al.**, 1996; **Qourzal et al.**, 2008) et **Gaya et al.**, (2008). Ainsi, l'ion persulfate empêcherait la recombinaison des paires électron-trou, en produisant un oxydant plus puissant $SO_4^{\cdot-}$, qui à son tour, génère plus de radicaux HO^{\cdot} , permettant d'oxyder directement le pesticide et les produits intermédiaires selon les réactions (V.16 à .21) (**Hua et al.**, 1995):



De plus des radicaux hydroxyles générés par la réaction des molécules d'eau contenues dans le mélange réactionnel, la réaction (V.21) génère beaucoup plus de radicaux HO^{\cdot} permettant ainsi l'oxydation directe des composés organiques et des intermédiaires. Les réactions (V.22) et (V.23) sont donc des réactions supplémentaires au processus photocatalytique classique, ce qui prouve l'efficacité de l'addition de ce type d'oxydant dans l'amélioration de l'efficacité de l'oxydation des polluants organiques.

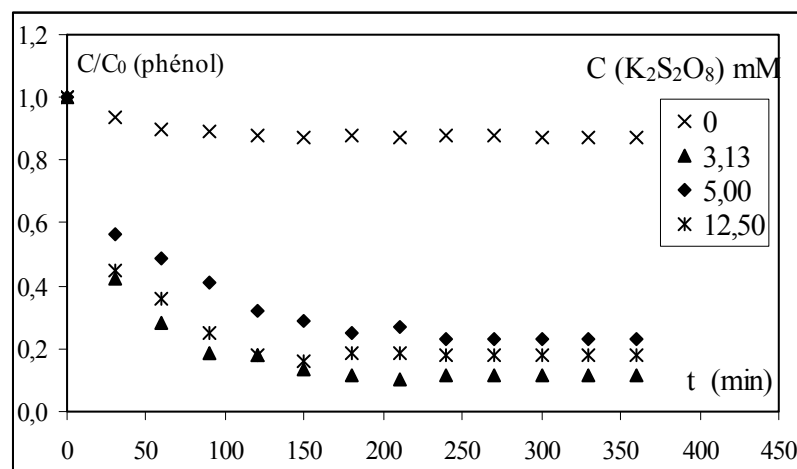


Figure.V.48. Évolution temporelle de la concentration du phénol en présence de $K_2S_2O_8$. $C_0(\text{phénol})=0,1064\text{mM}$, $C_0(TiO_2)=0,2\text{ g/L}$, $Q = 0,23\text{ L/min}$, $pH_{\text{libre}} = 6,89$; $T = 30^\circ\text{C}$, lampe de type ETS Germany 18W.

Les valeurs des constantes de vitesses de pseudo-premier ordre du phénol représentées dans le tableau (V.28), pour les différentes concentrations en persulfate de potassium, montrent que lorsque la concentration en persulfate passe de 0 à 3,13 mM, la constante cinétique augmente d'un facteur égal à 16, dans ce cas, le taux d'abattement dépasse 90 %.

Tableau.V.28. Valeurs des constantes cinétiques apparentes du phénol en fonction des concentrations molaires en $K_2S_2O_8$.

$C_{K_2S_2O_8}$ (mM)	$k_{app} 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2
0	1,20±0,02	0,97
3,13	19,30±0,01	0,99
5,00	6,30±0,01	0,98
12,50	14,00±0,02	0,99

Bien que lors de cette étude, le persulfate de potassium s'avère être un excellent oxydant pour l'augmentation de l'efficacité du procédé photocatalytique, **Wang, et al.**, (1999), en étudiant la dégradation du 2-nitrophénol ont remarqué qu'après une heure d'exposition aux radiations UV, les anions $S_2O_8^-$ retardaient la réaction d'oxydation du composé.

c. Effet du perchlorate de potassium ($KClO_4$) sur la photodégradation du phénol

L'étude de l'influence de la concentration initiale en $KClO_4$ a été menée pour les concentrations suivantes: 3,125 mM, 5mM et 12,5 mM. La figure (V.49) représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite en phénol montre qu'avec une concentration de 3,13 mM, l'oxydant joue le rôle d'inhibiteur de la réaction, contrairement aux concentrations 5 et 12,5 mM où le $KClO_4$ devient très réactif et accélère l'oxydation et le taux d'abattement atteint 82 %. Des résultats similaires ont été obtenus par **Mahesh et al.**, (2004) en utilisant $NaClO_4$. Comme cela a été constaté pour le peroxyde d'hydrogène et le persulfate de potassium, les résultats obtenus pour le perchlorate de potassium présentent aussi un seuil de concentration en $KClO_4$ où la photodégradation est optimale.

Le rôle inhibiteur de cet oxydant s'explique par le fait que les particules de catalyseurs, ayant une surface chargée négativement ($pH_{libre} > pH_{pzc} = 6,5$); cette réaction représentée par l'équation (V.8), provoque une répulsion des ions (Cl^-) et donc, leur adsorption est retardée. **Okamoto et al.**, (1985) ont constaté une compétition entre les ions chlorures (Cl^-) et l'oxygène pour l'électron e^- , donc la formation des radicaux superoxydes $O_2^{\cdot-}$ diminue, et la chaîne de la réaction d'oxydation est bloquée.

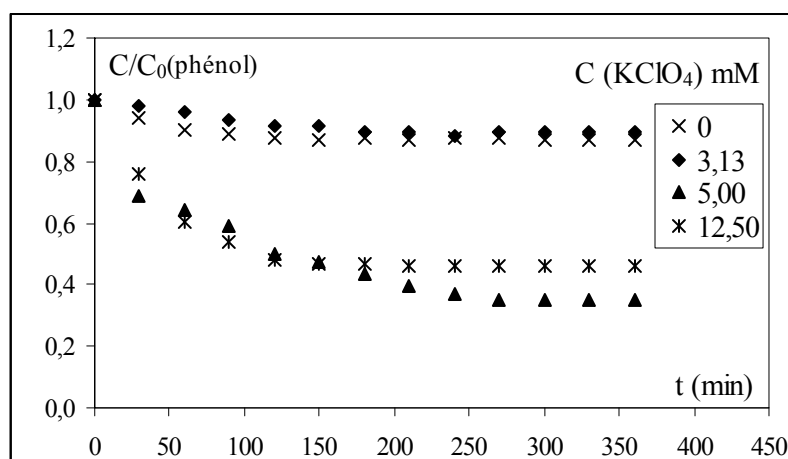


Figure.V.49. Évolution temporelle de la concentration réduite du phénol en présence du perchlorate de potassium. $C_{0(\text{Phénol})}=0,1064$ mM, $C_{(\text{TiO}_2)}=0,2$ g/L, $\text{pH}_{(\text{libre})} = 6,89$; $Q=0,23$ L/min, lampe de type ETS Germany 18W.

Le tableau (V.29) présente les valeurs des constantes cinétiques de pseudo-premier ordre ainsi que les vitesses initiales en fonction de la concentration en KClO_4 . Les vitesses initiales augmentent assez rapidement lorsque la concentration en oxydant passe de 0 à 12,5 mM, ainsi, la vitesse initiale passe de $6,39 \cdot 10^{-5} \text{ mMmin}^{-1}$ en l'absence de l'oxydant à une vitesse de $58,52 \cdot 10^{-5} \text{ mMmin}^{-1}$ pour une concentration de 12,50 mM en perchlorate de potassium. Les constantes de vitesse évoluent dans le même sens que les vitesses initiales. Comme cela a été observé pour les autres oxydants étudiés précédemment, une concentration optimale a été décelée lors de cette étude.

Tableau.V.29. Valeurs des constantes cinétiques apparentes et vitesses initiales du phénol en fonction des concentrations molaires en KClO_4 .

C_{KClO_4} (mM)	$k_{\text{app}} \cdot 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \cdot 10^{+5}$ ($\text{mM} \cdot \text{min}^{-1}$)
0	$0,60 \pm 0,02$	0,99	6,39
3,13	$0,70 \pm 0,01$	0,988	7,45
5,00	$4,90 \pm 0,03$	0,996	52,14
12,50	$5,50 \pm 0,01$	0,988	58,52

d. Effet du permanganate de potassium sur la photodégradation du phénol

Le permanganate de potassium a été utilisé en premier lieu pour la dégradation des phénols (Noyes, 1991), l'oxydation d'une matière organique en présence du KMnO_4 peut se faire selon l'un ou plusieurs des processus suivants (Nakamura *et al.*, 1994):

- abstraction d'un électron : $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + e^-$;
- abstraction d'un atome d'hydrogène des composés organiques pour donner un radical ;
- transfert d'un atome d'hydrogène qui peut se faire quand un état de transition cyclique bien défini peut être excité, ce qui est le cas du phénol.

Plusieurs expériences ont été effectuées afin de déterminer les meilleures conditions opératoires telles que le pH et la concentration initiale en oxydant. Selon la bibliographie,

certain auteurs révèlent l'existence d'un pH optimum se situant aux alentours d'un pH= 3 (Duguet *et al.*, 1987) alors que d'autres préconisent l'utilisation de cet oxydant en milieu basique (Noyes, 1991). L'analyse du KMnO_4 été réalisée par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde égale à 525 nm (Mahesh *et al.*, 2004).

L'oxydation du phénol par le permanganate de potassium a été réalisée à une concentration en oxydant de 1,25 mM, une concentration en phénol de 10 mg/L avec un pH = 3, comme préconisé par la littérature. La cinétique de photodégradation a été suivie pendant 6 heures en l'absence et en présence de l'oxydant. La figure (V.50) représentant la concentration résiduelle du phénol durant l'irradiation de la solution, montre l'effet de KMnO_4 sur la décomposition du phénol. Ainsi, il apparaît que l'ajout du KMnO_4 accélère très fortement la dégradation du phénol et un taux d'abattement dépassant 80% a été obtenu au bout de 3 heures d'irradiation.

Les constantes cinétiques de pseudo-premier ordre ainsi que les vitesses initiales de photodégradation sont rassemblées dans le tableau (V.30). Une comparaison entre les vitesses initiales montre que celles-ci croissent d'une façon remarquable, puisque pour une aussi faible concentration en KMnO_4 la vitesse augmente de plus de 13%.

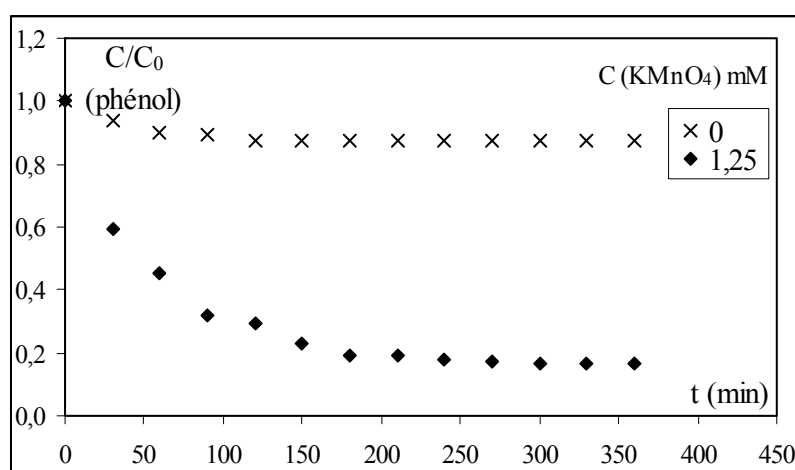


Figure.V.50. Évolution temporelle de la concentration en phénol en présence de KMnO_4 . $C_{0(\text{phénol})}=10$ mg/L, $C_{0(\text{TiO}_2)}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $C_{0(\text{KMnO}_4)}=1,25$ mM, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$, lampe de type ETS Germany 18W.

Tableau.V.30. Valeurs des constantes cinétiques apparentes et vitesses initiales du phénol en fonction des concentrations molaires en KMnO_4 .

C_{KMnO_4} (mM)	$k_{\text{app}} 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2	$r_0 10^{+3}$ mg/L min
0	$0,13 \pm 0,01$	0,986	1,3
1,25	$9,60 \pm 0,01$	0,994	96,00

Les résultats expérimentaux montrent que le permanganate de potassium joue pleinement son rôle d'accélérateur de la réaction photocatalytique pour le phénol en comparaison avec les différents autres oxydants étudiés.

V.11.2. Effet des oxydants sur la photocatalyse de l'acide salicylique

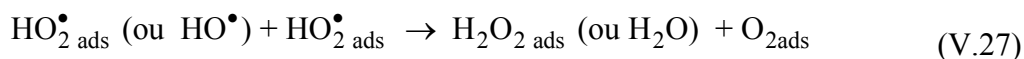
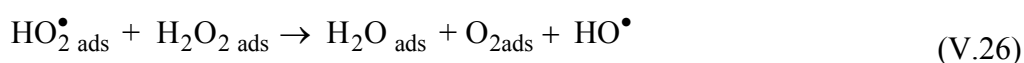
Comme il a été expliqué pour le phénol, la dégradation des composés aromatiques passe par une attaque des radicaux hydroxyles combinés au dioxygène. Aussi, la présence des oxydants dans le milieu réactionnel est primordiale pour le bon déroulement des traitements par procédés photocatalytiques effectués avec ou sans apport d'oxygène, puisque les radicaux HO• seront générés directement par rupture homolytique des liaisons moléculaires de l'oxydant.

La molécule d'acide salicylique a déjà fait l'objet de plusieurs études (**Oturan** et **Pinson**, 1992; **Diez et al.**, 2001; **Themann et al.**, 2001). Son mécanisme de réaction avec les radicaux hydroxyles est déjà connu et sa cinétique établie comme étant de pseudo- premier ordre ($k = 2,2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (**Oturan et al.**, 2000)). L'attaque rapide et non sélective des radicaux hydroxyles sur le noyau aromatique de l'acide salicylique a lieu principalement en position ortho et para et les produits principaux de substitution sont l'acide 2,3 dihydroxybenzoïque (2,3 AcDHB) et le 2,5 AcDHB (**Oturan et Pinson**, 1992 ; **Themann et al.**, 2001).

a. Effet du peroxyde d'hydrogène sur la photodégradation de l'acide salicylique

La photolyse du peroxyde d'hydrogène à des longueurs d'onde inférieures à 365 nm provoque la rupture de la liaison O-O (**Baxendale et Wilson**, 1957), pour donner naissance à des radicaux hydroxyles qui permettent d'initier une succession de réactions en chaîne (**Hunte et Taube**, 1952; **Guillonnet et al.**, 1988).

Les réactions initiées par la présence du peroxyde d'hydrogène soumis à une irradiation de longueur d'onde inférieure à 310 nm sont les suivantes :



Comparativement aux autres oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux, les radicaux HO• possèdent un pouvoir oxydant plus élevé ($E_0 = 2,80 \text{ V}$) et conduisent à des attaques moins sélectives sur les composés organiques. La réactivité du système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$ dépend de la nature du produit organique à décomposer et peut être très nettement défavorisées par la présence de pièges à radicaux tels que les ions bicarbonates et carbonates (**Hoigne et Bader**, 1974; **Guillonnet et al.**, 1988).

Le couple $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ obtenu à partir équations (V.13) et (V.14) représente un intermédiaire réactionnel important dans la chimie aqueuse. En effet, il intervient directement dans la formation des radicaux HO•. Le radical HO_2^\bullet ainsi produit se dissocie ensuite en H^+ et $\text{O}_2^{\bullet-}$ suivant le pH du milieu ($\text{pKa} (\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}) = 4,8$). L'importance du couple $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ est d'autant plus grande qu'il s'agit d'un couple acido-basique ($\text{pKa}=4,8$), **Von Sonntag et al.**

(1993) et que le pH des eaux résiduaires influence fortement le radical libéré. Si le pH de l'eau est supérieur au pKa, alors la libération directe du radical $O_2^{\bullet-}$ peut s'effectuer. Dans ces conditions, la décomposition du radical hydroperoxyle se fait en deux temps : dans un premier temps, la fonction $-OH$ perd son atome d'hydrogène, donnant ainsi un anion qui induit ensuite le départ de la molécule d' O_2 du radical peroxyde, cette réaction est fortement plus rapide que le retour au radical hydroperoxyle (Schuchmann *et al.*, 1997).

La photodégradation de l'acide salicylique a été étudiée pour des rapports molaires (H_2O_2 /acide salicylique) variant entre 0 et 4, pour une concentration initiale en acide salicylique de 10 mg/L, une concentration en catalyseur de 0,2 g/L et un débit de recirculation de 0,23 L/min.

La figure (V.51) représente l'évolution temporelle de la concentration réduite de l'acide salicylique en fonction des différents rapports molaires, les courbes montrent que l'ajout de H_2O_2 accélère la décomposition de l'acide salicylique de façon remarquable, la concentration réduite en polluant diminue faiblement avec l'augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 , comme mentionné dans le tableau (V.31), en l'absence de peroxyde d'hydrogène, le taux d'acide salicylique décomposé ne dépasse pas 20 %, par contre, dès que l'oxydant est rajouté, ce taux augmente jusqu'à 63 % lorsque le nombre de moles de H_2O_2 égale celui de l'acide salicylique.

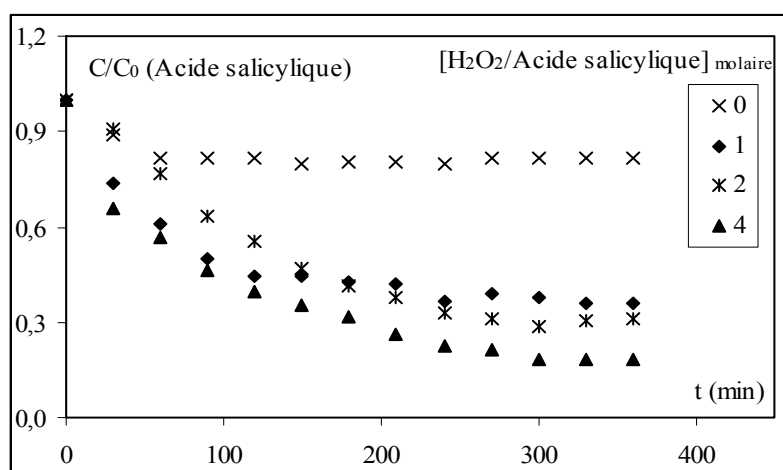


Figure.V.51. Évolution temporelle de la concentration réduite de l'acide salicylique en présence du peroxyde d'hydrogène. C_0 (Acide salicylique) = 10 mg/L, C_0 (TiO_2) = 0,2 g/L; Q = 0,23 L/min, lampe de type ETS Germany 18W.

Tableau.V.31. Valeurs des constantes cinétiques apparentes et taux d'abattement de l'acide salicylique obtenues après 5 heures d'irradiation en fonction des rapports molaires ($C_{H_2O_2}/C_{Acide\ salicylique}$).

Rapport molaire. ($C_{H_2O_2}/C_{As}$)	$k_{app} 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2	X (%)
0	0,90±0,02	0,99	20
1	5,90±0,01	0,97	63
2	4,60±0,01	0,99	72

4	6,90±0,01	0,99	82
---	-----------	------	----

Il est important de noter que pour la gamme des rapports molaires étudiée, (1 à 4), l'élimination de l'acide salicylique se fait lentement, ainsi, en quadruplant le nombre de moles par rapport à l'acide salicylique, le taux d'abattement passe de 63 à 82 %.

De Laat et al., (1994) avaient montré que pour de fortes concentrations en H_2O_2 , il se produisait un ralentissement de la réaction provoqué par la recombinaison des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) selon la réaction (V.16) et que les radicaux superoxydes (HO_2^\bullet) ainsi formés, étaient moins réactifs que les radicaux hydroxyles HO^\bullet .

b. Effet du persulfate de potassium sur la dégradation de l'acide salicylique

Les oxydants minéraux tel que le persulfate de potassium est utilisé comme additif en complément de l'oxygène dissous afin d'améliorer la vitesse de la réaction de photodégradation des substrats organiques en réagissant avec les électrons de la bande de conduction pour former des radicaux intermédiaires très réactifs (**Grätzel et al.**, 1990; **Weavers et al.**, 1997; **Wang et al.**, 1999). Avant d'utiliser tout oxydant, il est nécessaire d'étudier ses effets sur le polluant cible car les paramètres expérimentaux peuvent avoir des retombées négatives sur le procédé photocatalytique, (**Irmak et al.**, 2004).

Les concentrations initiales en $K_2S_2O_8$ choisies pour cette étude sont prises égale à 3,13 mM, 5 mM et 12,5 mM, correspondant à des rapports molaires respectifs de 25/8, 25/5 et 25/2. La concentration initiale en acide salicylique a été maintenue à 10 mg/L, la concentration en catalyseur à 0,2 g/L et le débit de recirculation à 0,3 L/min.

Les courbes de la figure (V.52) représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite de l'acide salicylique en fonction des différentes concentrations en persulfate de potassium. Une comparaison entre les différentes courbes montre que l'oxydant joue un rôle important dans le processus photocatalytique, ainsi, en l'absence de cet oxydant, l'acide salicylique ne se décompose que lentement, le taux d'abattement ne dépassent pas 20 %, par contre, en présence de $K_2S_2O_8$ la décomposition de l'acide est très importante, pour les différentes concentrations étudiées, l'action de l'anion $S_2O_8^{2-}$ semble plutôt bénéfique à la réaction photochimique, une rapide décroissance durant les premières 150 minutes d'irradiation a été observée. Le taux d'abattement en acide salicylique a atteint 90 % pour la concentration de 3,13 mM en $K_2S_2O_8$.

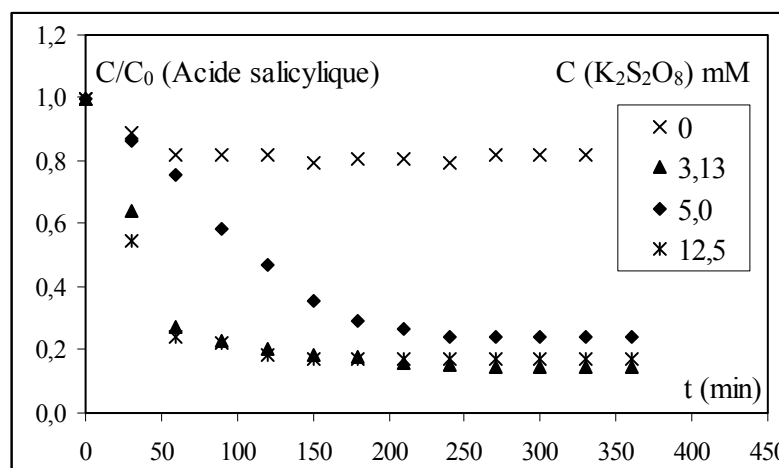


Figure.V.52. Évolution temporelle de la concentration réduite de l'acide salicylique en présence de $K_2S_2O_8$. C_0 (Acide salicylique) = 10mg/L, $C_{(TiO_2)}$ = 0,2 g/L, $pH_{(libre)} = 6,89$; $Q=0,23$ L/min, $T^\circ=30^\circ C$, lampe de type ETS Germany 18W.

Les valeurs des constantes cinétiques de pseudo-premier ordre, déterminées par régression linéaire sont rassemblées dans le tableau (V.32). La vitesse maximale de décomposition de l'acide salicylique correspond à une constante cinétique de $12,90 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Comme cela a été déjà observé pour le phénol, il existe une concentration optimale au delà de laquelle la photodégradation des polluants est ralentie, cet optimum se situe aussi bien pour le phénol que pour l'acide salicylique à une concentration initiale de 3,13 mM.

Le grand pouvoir oxydant des radicaux $\cdot SO_4^{2-}$ est marqué par un grand taux de conversion obtenu lors de la dégradation de l'acide salicylique, et ceci malgré le ralentissement de la réaction qui est du à la réaction de décomposition des anions persulfates représenté par les équations de (V.16 à 21).

Tableau.V.32. Valeurs des constantes cinétiques apparentes de l'acide salicylique pour différentes concentrations en $K_2S_2O_8$.

$C_{K_2S_2O_8}$ (mM)	$k_{app} \cdot 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2
0	$3,50 \pm 0,01$	0,98
3,13	$12,90 \pm 0,01$	0,99
5,00	$6,50 \pm 0,02$	0,98
12,50	$11,90 \pm 0,02$	0,99

c. Effet du perchlorate de potassium sur la photodégradation de l'acide salicylique

L'action du perchlorate de potassium sur la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique a été étudiée pour des concentrations initiales en $KClO_4$ égales à 3,13 mM, 5 mM et 12,5 mM, correspondant à des rapports molaires respectifs de 25/8, 25/5 et 25/2.

La figure (V.53) rassemble les différentes courbes correspondant à la concentration réduite en acide salicylique en fonction du temps pour les différentes concentrations en $KClO_4$. Les courbes correspondant aux concentrations 0 et 3,13 mM en perchlorate de potassium montrent que l'acide salicylique se dégrade faiblement et atteint un taux d'abattement maximum de 20 % alors que pour les concentrations plus élevées en $KClO_4$, c'est-à-dire 5 et 12,5 mM, l'acide salicylique se décompose rapidement dès les deux premières heures d'irradiation, puis se stabilise en formant un palier à une concentration réduite proche de 0,2. Le taux d'abattement est alors proche de 90%.

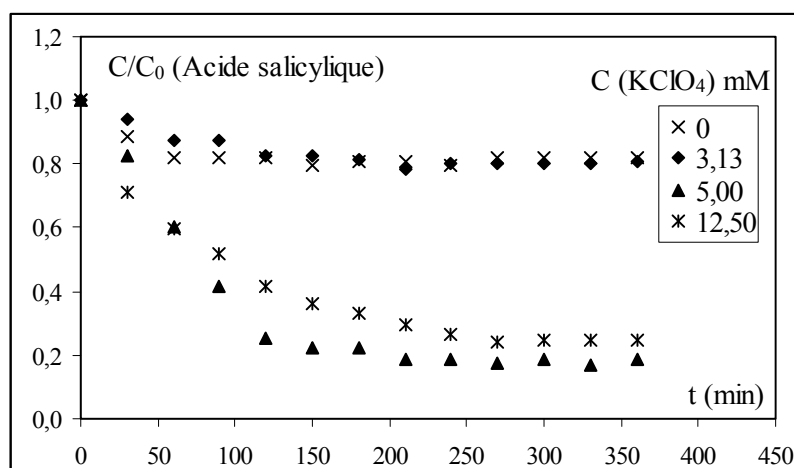


Figure.V.53. Évolution temporelle de la concentration réduite en l'acide salicylique en présence de KClO_4 . C_0 (Acide salicylique) = 10 mg/L, C_0 (TiO_2) = 0,2 g/L; $\text{pH}_{(\text{libre})} = 6,89$; $Q = 0,23$ L/min, lampe de type ETS Germany 18W.

L'action du perchlorate de potassium sur la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique devient apparente à partir d'une concentration initiale située au delà de 3,13 mM, il est donc important de déterminer cette concentration optimale ainsi que les conditions opératoires, pour chaque polluant à décomposer avant de lancer le procédé à grande échelle. L'étude réalisée par (Okamoto *et al.*, 1985), a décelé un effet inhibiteur des ions chlorates alors que l'étude suivante a montré l'effet positif de ces ions sur la photodégradation aussi bien de l'acide salicylique que le phénol, ces observations confirment la nécessité de fixer les conditions opératoires après avoir effectué une étude paramétrique sur le composé ciblé.

Tableau.V.33. Valeurs des constantes cinétiques apparentes et vitesses initiales de l'acide salicylique en fonction des concentrations molaires en KClO_4 .

C_{KClO_4} (mM)	$k_{\text{app}} 10^3$ (min^{-1})	R^2	$r_0 10^3$ ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$)	X (après 6 h d'irradiation) %
0	0,60±0,02	0,99	6,0	20
3,13	0,70±0,01	0,988	7,0	20
5,00	5,70±0,03	0,996	57,0	80
12,50	5,80±0,01	0,988	58,0	73

Les constantes cinétiques et les vitesses initiales de la photodégradation de l'acide salicylique pour les différentes concentrations en KClO_4 montrent que la vitesse initiale maximale d'élimination a été obtenue pour les concentrations de 5 et 2,5 mM en ion perchlorate, néanmoins le meilleur taux d'élimination (80 %) de l'acide salicylique a été obtenu pour la valeur de 5 mM après 6 heures d'irradiation.

d. Effet du permanganate de potassium sur la photodégradation de l'acide salicylique

Le permanganate de potassium, comme le peroxyde d'hydrogène, est considéré comme étant un très fort agent oxydant, c'est un oxydant qui a été utilisé en premier lieu pour le traitement des phénols (Mahesh *et al.*, 2004; El Rifai *et al.*, 2009). Chen *et al.*, (1997), ont

trouvé que lors de l'étude de l'effet des anions sur l'inhibition des réactions photocatalytiques, le cation K^+ était inerte et que seul les anions reliés à celui-ci étaient responsables du phénomène d'inhibition.

Afin d'étudier l'effet des ions permanganates sur la dégradation de l'acide salicylique, plusieurs essais ont été réalisés et deux paramètres ont été testés. Le premier correspondait à faire varier la concentration du permanganate de potassium et le second a porté sur l'effet du pH de la solution sur la dégradation de l'acide salicylique. La concentration initiale en acide salicylique a été maintenue constante et égale à 10 mg/L, le pH a varié du pH libre à un pH = 3, et la teneur en $KMnO_4$ variait de 1,25 mM à 12,5 mM. L'analyse de l'oxydant a été réalisée par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde égale à 525 nm

La figure (V.54) représente l'évolution temporelle de la concentration résiduelle en acide salicylique en fonction du pH et de la concentration initiale en permanganate de potassium.

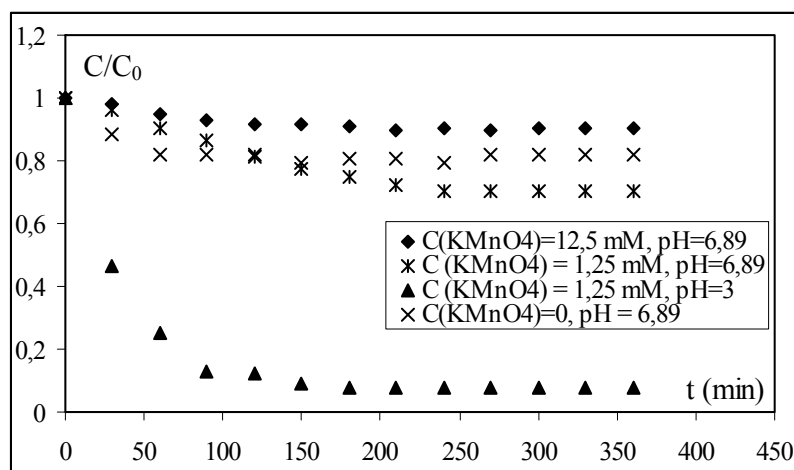


Figure.V.54. Évolution temporelle de la concentration résiduelle de l'acide salicylique en présence du permanganate de potassium. C_0 (Acide salicylique) = 10 mg/L, C_0 (TiO_2) = 0,2 g/L, $Q=0,23$ L/min; $T^\circ=30^\circ C$, lampe de type ETS Germany 18W.

Les courbes obtenues montrent que pour un pH libre (6,89), une concentration initiale élevée en oxydant ralentit la vitesse de la réaction de photodégradation, puisque la courbe de la concentration résiduelle en acide salicylique se trouve au-dessus de celle obtenue sans rajout d'oxydant, par contre pour la concentration de 1,25 mM en oxydant, la décomposition du polluant est un peu plus apparente, ce qui laisse supposer qu'il existe une concentration optimale pour laquelle l'oxydant offre la meilleure efficacité, comme cela a été démontré pour le phénol.

Une étude comparative de l'efficacité de cet oxydant à deux pH différents avec une concentration de 1,25 mM a montré que la meilleure dégradation de l'acide salicylique a été obtenue à un pH acide égal à 3, la concentration résiduelle à ce pH a atteint la valeur de 0,05 correspondant à un taux d'abattement en acide salicylique de 95% obtenu au bout de 2 heures d'irradiation. Ce résultat confirme l'existence d'un pH optimum quant à l'utilisation du permanganate de potassium, ce qui a été par ailleurs cité par plusieurs chercheurs tel que **Duguet et al.**, 1987.

Tableau.V.34. Valeurs des constantes cinétiques apparentes et taux

d'abattement de l'acide salicylique obtenues après 3 heures d'irradiation en fonction des concentrations molaires en KMnO_4 .

C_{KMnO_4} (mM)	pH (solution)	$k_{\text{app}} 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2	X (%)
0	6,89	$3,60 \pm 0,02$	0,978	20
1,25	3	$22,90 \pm 0,01$	0,997	95
1,25	6,89	$1,60 \pm 0,01$	0,989	30
12,5	6,89	$0,80 \pm 0,01$	0,977	10

Le tableau (V.34) rassemble les valeurs des constantes cinétiques de pseudo-premier ordre ainsi que les taux d'abattement en acide salicylique calculé après 4 heures d'irradiation. Une comparaison entre les différentes valeurs des constantes de vitesses fait apparaître que la meilleure cinétique, où la réaction semble la plus rapide correspond à une concentration en KMnO_4 égale à 1,25 mM et un pH de 3, pour ces valeurs, le taux d'abattement a atteint 95%.

Les résultats obtenus montrent que le procédé (UV/ TiO_2 / KMnO_4) en présence d'oxygène réduit le temps global de dégradation de l'acide salicylique de façon plus remarquable comparé au phénol.

V.11.3. Effet du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sur la photocatalyse de l'isoproturon

Afin d'évaluer les effets du peroxyde d'hydrogène sur l'élimination de l'isoproturon par le procédé UV/ TiO_2 , la dégradation photocatalytique du composé a été étudiée à différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène tout en maintenant celle de l'isoproturon constante et égale à 2,5 mg/L. Les rapports molaires ($C_{\text{iso}}/C_{\text{H}_2\text{O}_2}$) choisis sont: 1, 1/2, 1/4, correspondant à $C_0=2,5\text{mg/L}$, $C_{(\text{H}_2\text{O}_2)}=0,0121\text{ mM}$, $C_{(\text{H}_2\text{O}_2)}=0,0246\text{ mM}$, $C_{(\text{H}_2\text{O}_2)}=0,0485\text{ mM}$, la source d'irradiation provient d'une lampe de type ETS Germany 18W.

Les courbes illustrées dans la figure (V.55) représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite de l'isoproturon en fonction des différents rapports molaires ($C_{\text{iso}}/C_{\text{H}_2\text{O}_2}$).

Sous l'effet des rayons UV et du catalyseur, la décomposition de l'isoproturon tend à augmenter avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2 . Le tableau (V.35) montre que le taux d'isoproturon éliminé passe de 30,5 % à 72 % lorsque la concentration en H_2O_2 quadruple. Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration de H_2O_2 a un effet positif sur la vitesse de dégradation de l'isoproturon, ainsi, les constantes cinétiques de pseudo-premier ordre calculées par régression linéaire et présentées dans le tableau (V.35) augmentent dans le même sens que la concentration en peroxyde d'hydrogène. L'efficacité de H_2O_2 pour la photodégradation des polluants organiques s'appuie sur le fait qu'il soit un meilleur accepteur d'électrons comparé à l'oxygène (**Dionysiou et al.**, 2000). L'énergie requise à la réduction de O_2 pour produire des radicaux hydroxyles est de 3 eV, tandis que pour H_2O_2 elle est de 2,2 eV, de plus le peroxyde d'hydrogène peut produire des radicaux HO^\bullet par rupture photolytique.

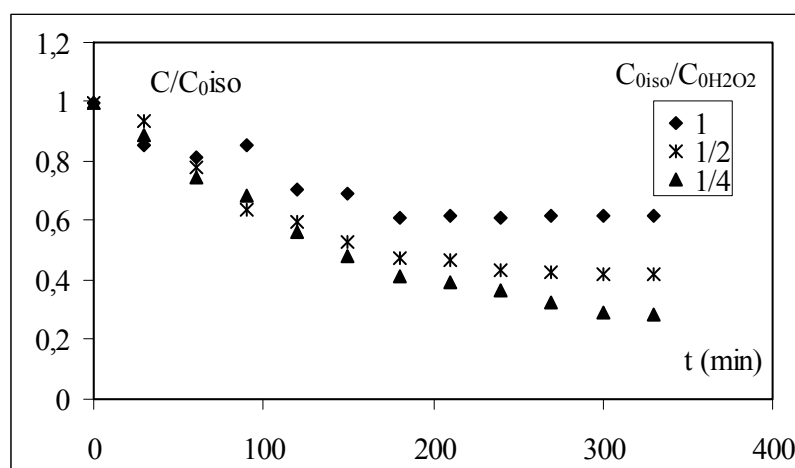


Figure.V.55. Évolution temporelle de la concentration réduite de l'isoproturon pour différents rapports molaires ($C_{\text{iso}}/C_{\text{H}_2\text{O}_2}$). $C_{0\text{ iso}}=2,5$ mg/L, $C_{(\text{TiO}_2)}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=27^\circ\text{C}$, lampe de type ETS Germany 18W.

Le peroxyde d'hydrogène étant un puissant oxydant et un accepteur d'électrons, il agit donc sur les électrons de manière à empêcher la recombinaison des paires électrons-trous en générant des radicaux hydroxyles selon la réaction (V.13) ($\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{HO}^\bullet$) et par conséquent inhibe la recombinaison (e^-/h^+). Aussi, le peroxyde d'hydrogène, sous irradiation UV, se décompose en formant des radicaux hydroxyles: réaction (V.14): ($\text{H}_2\text{O}_2_{\text{ ads}} + e_{\text{BC}}^- \rightarrow \text{HO}^\bullet_{\text{ ads}} + \text{OH}^-_{\text{ ads}}$). Ainsi, le nombre de radicaux hydroxyles générés par la photoréaction est directement proportionnel à la concentration en H_2O_2 (Mahmoodi *et al.*, 2005, 2006; Qourzal *et al.*, 2008; Shafaei *et al.*, 2010).

Tableau.V.35. Constantes cinétiques et taux de conversion obtenus pour différents rapports molaires ($C_0/C_{\text{H}_2\text{O}_2}$). C_0 (isoproturon)=2,5 mg/L, $Q=0,23$ L/min, $T=27^\circ\text{C}$, $t=330$ min.

$C_{\text{iso}}/C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$k_{\text{app}} 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2	X (t=330 min) %
0,25	4,80±0,01	0,994	72,0
0,50	4,2±0,02	0,992	58,0
1,00	3,10±0,01	0,987	38,5

Des travaux antérieurs ont permis de montrer que des composés aromatiques simples (chlorobenzène, chloronitrobenzène, nitrobenzène) pouvaient être dégradés sous irradiation UV à pH= 7,5. La présence de peroxyde d'hydrogène dans les solutions contenant les aromatiques cités précédemment permet de diminuer le temps d'irradiation nécessaire pour obtenir des rendements allant de 50 à 90% d'élimination des composés initiaux (Guittoneau *et al.*, 1988). D'autres études ont prouvé l'efficacité de l'ajout de H_2O_2 pour l'oxydation du parachloronitrobenzène à pH=7,5, et lorsque la concentration initiale en H_2O_2 augmente l'efficacité augmente en raison d'une production de radicaux plus importante (Guittoneau *et al.*, 1990).

Lors de l'étude de la dégradation photocatalytique de l'isoproturon en présence de différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène, un suivi de la concentration résiduelle de

ce dernier a été réalisé. La concentration en oxydant a été suivie par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde de 245 nm.

D'après la figure (V.56), représentant l'évolution de la concentration réduite en peroxyde d'hydrogène au cours de l'irradiation, une réduction de la concentration en oxydant apparaît clairement pour les différents rapports molaires, une diminution remarquable de la concentration réduite en H_2O_2 pour un rapport molaire égal à 1/4 a été observée, cela se traduit par la forte consommation des radicaux HO^\bullet produite par l'oxydant (H_2O_2), ce résultat est concordant avec le taux de dégradation maximum obtenu pour l'isoproturon avec un rapport molaire ($C_{iso}/C_{H_2O_2}$) de 0,25.

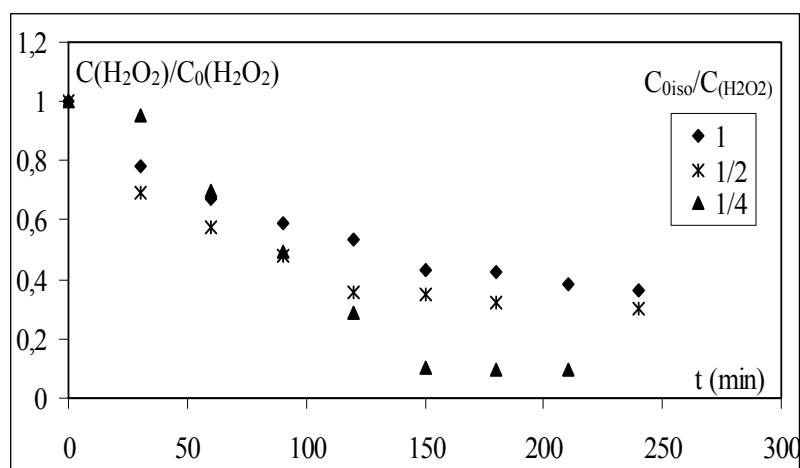


Figure.V.56. Évolution de la concentration réduite en H_2O_2 au cours du temps pour différents rapports molaires ($C_0/C_{(H_2O_2)}$). $C_0=2,5$ mg/L, $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=27^\circ C$. Lampe de type ETS Germany 18W.

Comme illustré dans le tableau (V.36), les résultats montrent que lorsque la concentration en H_2O_2 augmente, la constante cinétique de ce dernier augmente, ce qui indique une forte et rapide consommation du peroxyde d'hydrogène.

Tableau.V.36. Valeur des constantes cinétiques du peroxyde d'hydrogène pour différents rapports molaires ($C_0/C_{H_2O_2}$).

C_0 (isoproturon)=2,5 mg/L, $Q=0,23$ L/min, $T=27^\circ C$, $t= 330$ min.

$C_{0iso}/C_{H_2O_2}$	$k_{app} 10^{+3}$ (min^{-1})	R^2
1,00	$5,80 \pm 0,01$	0,992
0,50	$8,60 \pm 0,02$	0,975
0,25	$14 \pm 0,01$	0,987

En conclusion, les résultats exposés dans cette partie ont démontré d'une part, que les composés organiques biorecalcitrants pouvaient être dégradés et minéralisés par le procédé TiO₂/UV/oxydants pour de larges gammes de concentration en substrat, et d'autre part que les performances du procédé TiO₂/UV/oxydants pouvaient être optimisées par variation des paramètres expérimentaux, les principaux étant le pH du milieu réactionnel, la concentration initiale en catalyseur et en composé organique, la nature de l'oxydant et le rapport molaire ou massique (oxydant/substrat). La présence des oxydants, appelés aussi accepteurs d'électrons, ainsi que l'oxygène dissous dans la solution est un facteur favorable dans la mesure où il permet également de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron.

L'oxygène joue ce rôle et forme des espèces O₂^{•-} très réactives. Cependant, l'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène. Celui-ci est en effet meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène O₂. De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles HO[•] par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H₂O₂, sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif en fonction du système étudié.

En effet, lors de l'étude de la photodégradation des différents composés organiques, les oxydants utilisés ont présenté des affinités différentes vis-à-vis de chacun d'eux, ainsi, pour le phénol, les meilleurs taux d'abattement ont été obtenus en présence de KMnO₄ à pH = 3 et K₂S₂O₈ pour toute la gamme de concentrations étudiée, alors que le peroxyde d'hydrogène présentait une efficacité plus faibles que celles obtenues avec les autres oxydants. Pour l'acide salicylique, les oxydants ayant été les plus efficaces sont : KMnO₄ à pH = 3, K₂S₂O₈ pour toute la gamme de concentrations étudiée et KClO₄ pour une concentration minimale de 5 mM.

Notons que tous les oxydant favorisent la vitesse de dégradation et le taux d'abattement des composés étudiés, leur efficacité peut être classée dans l'ordre suivant : KMnO₄ à pH = 3 > K₂S₂O₈ > KClO₄ > H₂O₂.

Afin d'augmenter l'efficacité et les performances des procédés de photocatalyse hétérogène pour l'élimination des composés présents dans certaines eaux souterraines (faibles concentrations en composés organiques) ou des rejets dans le domaine agricole, il est nécessaire de travailler en présence d'accepteurs d'électrons tels que O₂, H₂O₂, KMnO₄, K₂S₂O₈ et KClO₄ entre autres, afin de diminuer la recombinaison trou/électron et former des radicaux très oxydants. Chacun des oxydants possédant des propriétés caractéristiques, souvent complémentaires, il est important de les connaître pour obtenir une efficacité optimale de ces composés et leurs meilleures intégrations dans la chaîne de traitement.

V.12.1. Étude cinétique. Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) sur la photodégradation des différents polluants

Généralement, la cinétique des composés organiques suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, confirmant le caractère de la catalyse hétérogène du système où la vitesse r varie proportionnellement avec le taux de recouvrement θ , comme expliqué en (II.4), selon les relations (II.38, 39 et 40). Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est valable seulement dans le cas où la lumière réagit uniquement avec le catalyseur. Cela signifie qu'en aucun cas, le composé ainsi que ses intermédiaires éventuels ne doivent absorber la lumière émise par la lampe. Ce modèle considère que les réactions ont principalement lieu à la surface du catalyseur (de façon négligeable en phase homogène dans le gaz), avec l'hypothèse que la

vitesse limitant le procédé est celle qui intervient à la surface du catalyseur (**Minero C.**, 1995). L'oxydation est initiée suivant le mécanisme cité dans le deuxième chapitre:



Ou bien :



(Initiation de l'oxydation à partir des radicaux libres)



Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) a été initialement développé pour décrire les réactions gaz-solide (**Satterfield**, 1970) puis étendu aux réactions solide-liquide (**Ollis**, 1985; **Turchi et al.** (1990); **Emeline et al.** (2000); **Hagen**, 2006; **Gaya et al.**, 2008). Ce modèle cinétique couvre aussi les propriétés d'adsorption du substrat sur la surface du catalyseur.

Dans ce modèle, la vitesse (r) de la réaction de décomposition du substrat est proportionnelle à la fraction de surface couverte par le substrat (θ) d'après l'équation suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta = \frac{k_r KC}{(1 + KC)} \quad (\text{V.32})$$

Où :

r : est la vitesse de dégradation du substrat, ($\text{mmol. L}^{-1} \text{min}^{-1}$);

C : la concentration du substrat organique à l'instant t , (mmol. L^{-1});

k_r : la constante de vitesse réelle de dégradation du substrat, elle dépend de la concentration du catalyseur, du flux photonique, de la quantité d'oxygène en présence dans la solution, etc., ($\text{mmol. L}^{-1} \text{min}^{-1}$);

K : la constante d'équilibre d'adsorption du substrat, ou de L-H ou la constante de Langmuir, (L mmol^{-1}).

La détermination des vitesses de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres sur ces cinétiques sont importantes pour la conception et l'optimisation des procédés de traitement photocatalytiques d'effluents contenant des composés qui présentent une résistance aux traitements classiques. Les constantes de vitesse de réaction du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont utilisées pour comparer les vitesses de réaction sous différentes conditions expérimentales.

L'expression cinétique du modèle de Langmuir-Hinshelwood a été utilisée avec succès par différents auteurs (**Kartal et al.**, 2001, **Mills et al.**, 2006; **Shafaei et al.**, 2010).

L'équation reliant la vitesse initiale de dégradation à la concentration initiale du substrat organique pour les dégradations photocatalytiques hétérogènes a aussi été décrite par Langmuir-Hinshelwood, (**Tang et al.**, 1995; **Chen et al.**, 1998; **Heredia et al.**, 2001; **Konstantinou et al.**, 2002; **Irmak et al.**, 2004; **Son et al.**, 2004), après la linéarisation de l'équation (II.41), elle se présente sous la forme suivante:

Si pour $C=C_0 \Rightarrow r = r_0$

Alors:

$$r_0 = \frac{k_r K C_0}{1 + K C_0} \Rightarrow \frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad (\text{V.33})$$

Où $1/r_0$ est la variable dépendante;

$1/C_0$ la variable indépendante;

$1/k_r$ l'ordonnée à l'origine;

$1/k_r K$ le coefficient angulaire de la droite obtenue en représentant $1/r_0$ en fonction de $1/C_0$.

A partir de ce modèle, la constante d'équilibre d'adsorption de L-H et la constante cinétique sont obtenues en représentant $1/r_0$ en fonction de $1/C_0$, ou bien $1/K_{app}$ en fonction de C_0 , (**Wang et al.**, 2000).

L'applicabilité du modèle de Langmuir-Hinshelwood, pour la dégradation des différents composés organiques étudiés, a été confirmée par les droites obtenues par la représentation de l'inverse de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la concentration initiale en substrat, à partir de l'équation (V.33), la représentation de cette équation est illustrées par la figure (V.57). Les valeurs des constantes cinétiques et des constantes d'équilibre d'adsorption ont été calculées et rassemblées dans le tableau (V.38).

La représentation de $1/r_0$ en fonction de $1/C_0$ pour tous les composés organiques étudiés aboutissant à des droites, confirme les cinétiques obtenues, c'est-à-dire des réactions de pseudo-premier ordre. Les constantes cinétiques et d'équilibre d'adsorption ont été calculées par la méthode de la régression linéaire. Comme le montre le tableau (V.38), les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) étaient toujours supérieures à 0,99. Ces résultats confirment les cinétiques trouvées lors de l'étude expérimentale. De plus, ces résultats confirment que la photodégradation de ces composés se déroule principalement à la surface du dioxyde de titane.

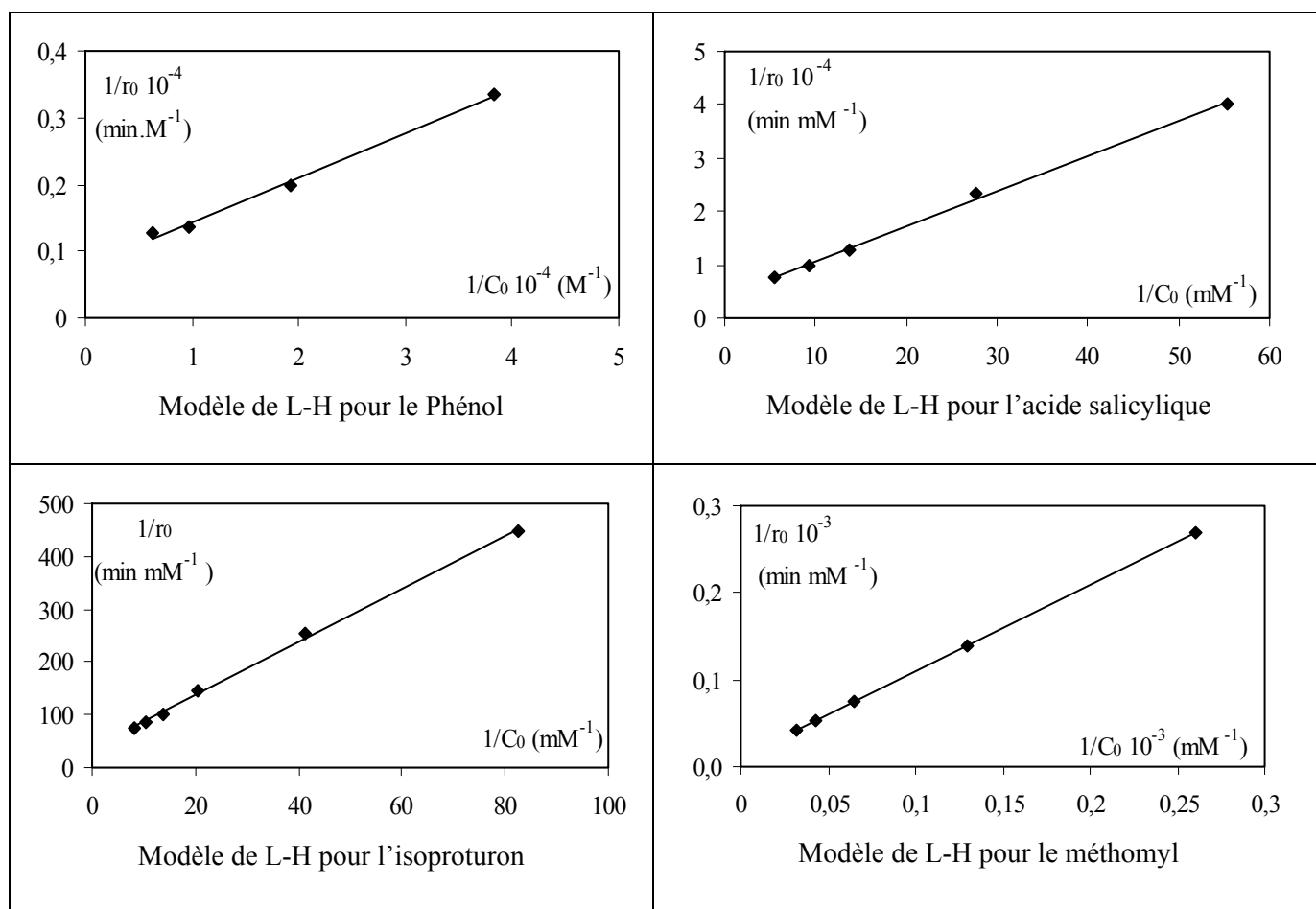
Malato et al., (2009) ainsi que **Chong et al.**, (2010) ont montré que la valeur de la constante d'équilibre d'adsorption obtenue par la linéarisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood était plus petite que celle obtenue lors de sa détermination durant le processus d'adsorption, ceci peut être expliqué par la différence des phénomènes intervenant durant le processus adsorption/desorption lorsque celui-ci se déroule dans le noir, ou sous illumination UV.

La détermination des constantes cinétiques de pseudo-premier ordre ainsi que des constantes d'équilibre d'adsorption a été réalisée avec les conditions opératoires suivantes :

Tableau.V.38. Conditions opératoires pour le modèle Langmuir-Hinshelwood

Composé	Type et puissance de lampe	Q (L/min)	Valeurs du pH_{libre}	$C_0(TiO_2)$
Phénol	Philips HPA 400W/S	0,23	6,7-7,2	0,2
Acide salicylique	Philips	0,23	6,7-7,3	0,2

	HPA 400W/S			
Isoproturon	ETS Germany 18W	0,23	6,83	0,2
Méthomyl	Philips HPA 400W/S	0,23	6,7-7,2	0,2
Chlorotoluron	Philips TLD 18W/08	0,23	5,88-6,1	0,2
Diazinon	Philips TLD 18W/08	0,20	6,5-6,8	0,3



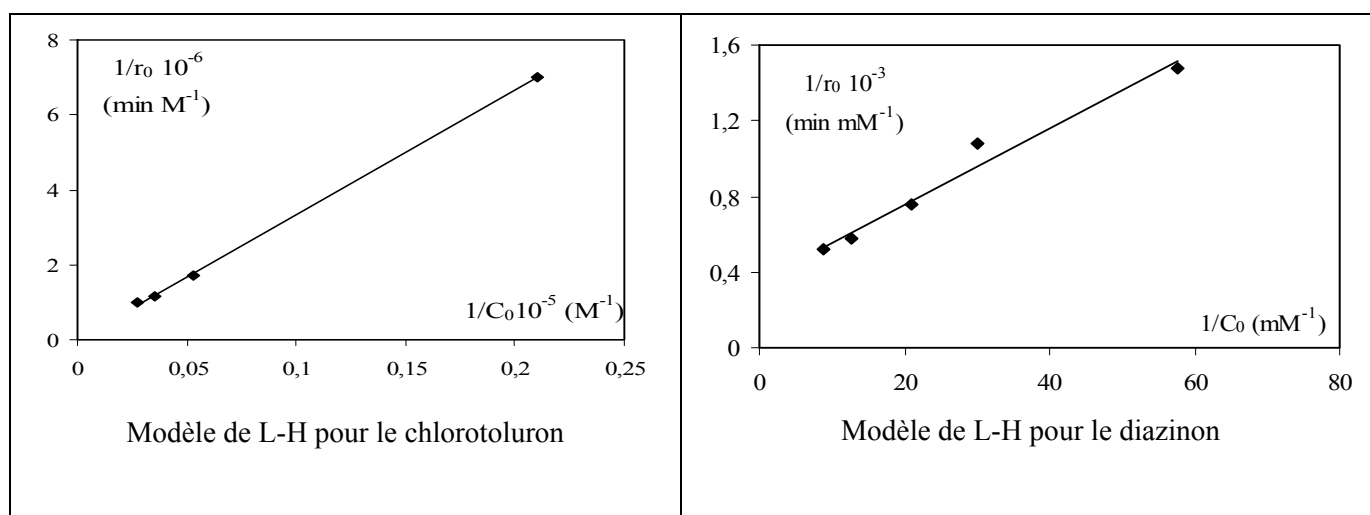


Figure.V.57. Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour les différents polluants.

D'après les valeurs observées dans le tableau (V.38), représentant les constantes cinétiques de la photodégradation et d'équilibre d'adsorption pour les différents composés organiques étudiés, la constante cinétique relative au méthomyl est très élevée comparée à celle du phénol et de l'acide salicylique soumis à une même puissance d'irradiation de 400W. Pour la puissance d'irradiation égale à 18 watts, le chlorotoluron semble se décomposer beaucoup plus rapidement que le diazinon et l'isoproturon.

Tableau.V.39. Constantes cinétiques de réaction et d'adsorption des différents polluants déterminées à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood dans les conditions optimales.

Espèce	k_r (M/min)	K (M^{-1})	R^2
Phénol	$(13,00 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(1,20 \pm 0,01) 10^{-7}$	0,990
Acide salicylique	$(2,67 \pm 0,01) 10^{-7}$	$(6,07 \pm 0,01) 10^{-7}$	0,997
Isoproturon	$(2,67 \pm 0,01) 10^{-5}$	$(7,47 \pm 0,01) 10^{-3}$	0,998
Méthomyl	$(97,09 \pm 0,02)$	$(10,33 \pm 0,01)$	1,00
Chlorotoluron	$(0,49 \pm 0,01)$	$(0,38 \pm 0,01)$	0,999
Diazinon	$(28,32 \pm 0,01) 10^{-4}$	$(17,45 \pm 0,01)$	0,997

Par contre, une comparaison entre les différentes constantes d'adsorption montre que pour une puissance d'irradiation de 18 watts, le diazinon s'adsorbe très fortement sur le dioxyde de titane, comme le montre la figure (V.3), le pourcentage de diazinon adsorbé atteint 60 % de la concentration initiale. L'isoproturon s'adsorbe plus faiblement que chlorotoluron. Il est important de constater que la constante d'équilibre d'adsorption du phénol est très faible, ce qui a été déjà signalé par différents auteurs (**Santos et al.**, 1999), ce qui n'empêche en aucun cas sa décomposition jusqu'à une minéralisation totale par le procédé UV/TiO₂.

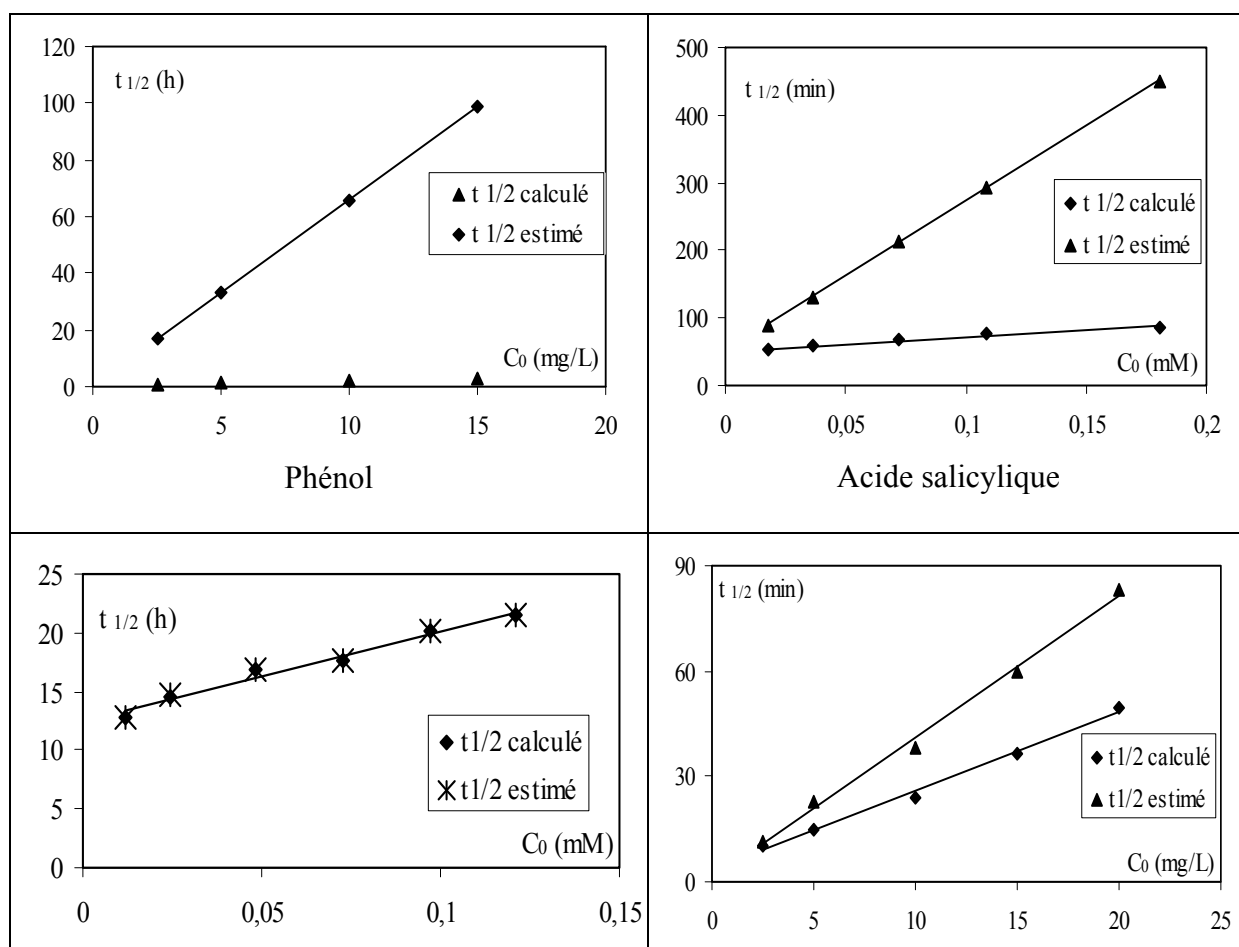
D'après les valeurs des constantes cinétiques et d'équilibre d'adsorption, il est important de souligner que dans les procédés photocatalytiques, la capacité d'adsorption du catalyseur n'est pas automatiquement proportionnelle au taux d'abattement du composé

organique à oxyder. Ainsi, l'efficacité d'un procédé photocatalytique dépend d'autres paramètres liés aux différentes réactions se déroulant durant le processus.

V.12.2. Détermination des temps de demi-réaction pour les différents polluants

La détermination du temps de demi-réaction est un indicateur indispensable pour l'évaluation de la vitesse d'une réaction chimique et ainsi faciliter la conception du réacteur photocatalytique approprié. Les équations (II.49) et (II.50) ont été appliquées pour la détermination des temps de demi-réaction estimés selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood et calculés en considérant que la réaction photocatalytique est de pseudo-premier ordre.

Les courbes illustrées dans la figure (V.58) représentent l'influence de la concentration initiale des différents substrats sur le temps de demi réaction. L'observation des courbes relatives à l'isoproturon et au chlorotoluron montre que les temps de demi-réaction estimés et calculés sont superposés cela pourrait être dû à la minéralisation totale et rapide des produits intermédiaires de la réaction photocatalytique ou à l'absence d'une compétition lors de l'adsorption entre les substrats et ces produits sur la surface du dioxyde de titane. Par contre, pour le phénol, l'acide salicylique, le méthomyl et le diazinon, l'écart entre les deux droites représentant respectivement les temps de demi-réaction calculés et estimés croît avec la concentration initiale en substrat, cette augmentation peut s'expliquer par la saturation des sites actifs par le substrat ainsi que par les produits de la réaction adsorbés ou encore, par la présence des composés intermédiaires qui pourraient s'adsorber à la surface du catalyseur et entrer, en outre, en compétition avec le substrat, provoquant à l'occasion une augmentation des interactions entre les molécules du substrat.



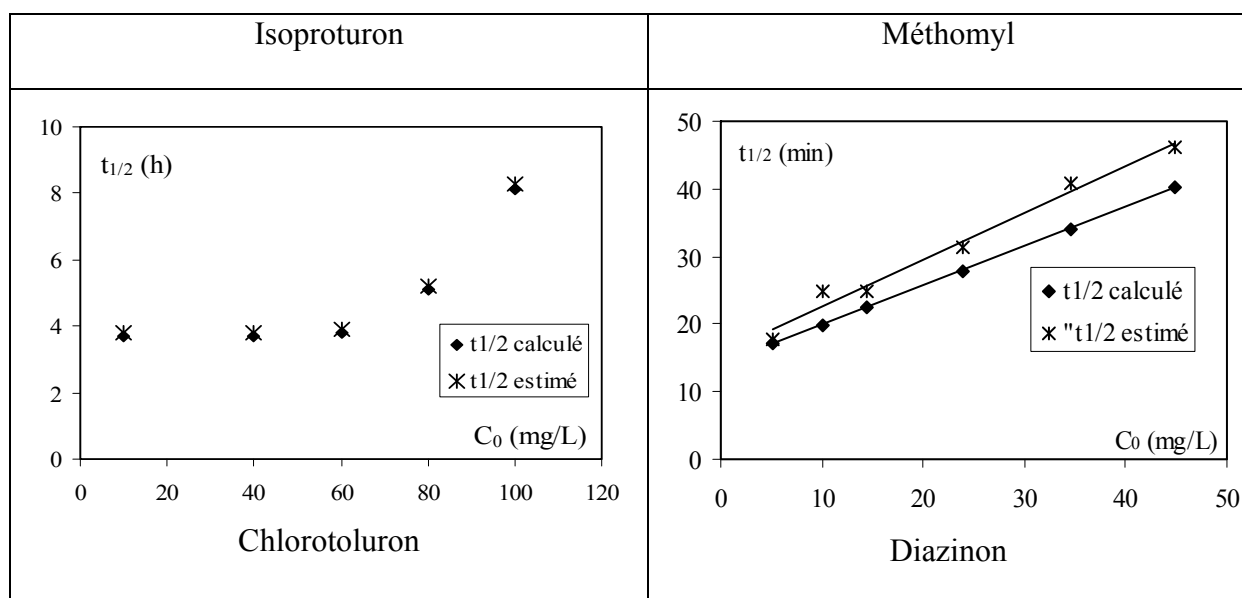


Figure V.58. Évolution des temps de demi-réaction calculés et estimés pour les différents composés organiques étudiés.

L'étude cinétique de la photodégradation des différents composés organiques étudiés a montré que le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrivait convenablement et de façon satisfaisante la dégradation photocatalytique de ces composés, ce qui indique que la décomposition des molécules de substrat se déroule principalement à la surface du catalyseur.

Les temps de demi-réaction calculés et estimés, obtenus pour les molécules organiques étudiées, ont mis en évidence, dans le cas de certaines d'entre elles (le phénol, l'acide salicylique, le méthomyl et le diazinon), une compétition d'adsorption entre les molécules du substrat et les produits intermédiaires, ce qui pourrait ralentir le processus photocatalytique.

Néanmoins, il est important, lors de l'étude cinétique de photodégradation d'un composé organique de tenir compte des effets du flux photonique absorbé par le milieu réactionnel et de la concentration du catalyseur. Ce sont des paramètres importants pouvant être modifiés et soigneusement choisis lors de la conception d'un réacteur.

V.13. Comparaison de l'efficacité des différents types de TiO₂

V.13.1. Influence des caractéristiques physiques du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. En effet, elle dépend fortement du mode de préparation du dioxyde de titane (support, cristallinité, etc.) et des conditions expérimentales (poudre, disposition du support, etc.). En particulier, le TiO₂ peut se présenter sous diverses formes cristallographiques dont les principales sont l'anatase et le rutile.

Généralement, l'anatase est considéré comme étant la forme photoactive, alors que la forme rutile a une faible activité photocatalytique. Sur le marché, la plupart des semi-conducteurs présentent une forme cristalline purement anatase. Cependant, pour différentes raisons qui ne sont pas encore clairement explicitées, un mélange d'anatase et de rutile tel que le TiO₂ Degussa-P25, constitué de 80 % d'anatase et de 20 % de rutile possède la meilleure photoactivité. Cette différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont

significativement différentes entre l'anatase et le rutile. Celles-ci étant beaucoup plus grandes pour le TiO₂ constitué de rutile.

Tableau V.40. Propriétés physico-chimiques des différents TiO₂ commerciaux.

Structure	PC500	DT51	PC105	EL10	Fluka	Degussa P25
État physique	Poudre fine blanche					
Taux massique par rapport à l'anatase (%)	100%	>95	>95	100%	100%	80% anatase 20% rutile
Taille des cristaux (nm)	5-10	9	15-25	>30	30	30
Porosité	Non poreux					
Surface spécifique (m ² /g)	287	-	85	-	10	50 - 55
pH en solution aqueuse	5-7,5	2-5	3,5-5,5	-	5,5-6,6	5,5-6,5

Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases. Comme le catalyseur peut être utilisé sous différentes formes (poudres, grains, déposé sur des surfaces à base de fibre de verre, sur des tissus, des plaques métalliques, de la cellulose), plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent également être considérés :

- la surface hydroxylée du catalyseur : les groupements hydroxyles à la surface du TiO₂ favorisent l'adsorption de O₂ ;
- la taille des particules: des petites particules présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse, elles favorisent les interactions photons/catalyseur/polluants ;
- la surface spécifique du catalyseur: une grande surface spécifique augmente les interactions catalyseur/polluants.

V.13.1. a. Adsorption du diazinon par les différents types de catalyseurs

Cette étude a pour objectif de vérifier la capacité d'adsorption du diazinon sur les différents échantillons de TiO₂. Elle permet aussi de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption et d'accéder ainsi à la quantité maximale d'adsorption.

La cinétique d'adsorption a été réalisée avec une solution aqueuse de diazinon à une concentration initiale de 10 mg/L, la suspension de TiO₂ était de 0,3 g/L, et le débit de recirculation était de 201,96 mL/min. La solution a été maintenue sous agitation afin d'homogénéiser la solution et de maintenir les particules de TiO₂ en suspension. Le volume du mélange réactionnel était de 500 mL.

Pour effectuer les analyses des échantillons par spectrophotométrie UV, des prélèvements de 3 mL ont été effectués toutes les 30 minutes, la suspension est centrifugée à une vitesse de 3500 tours/min pendant 3 minutes, afin de séparer les particules de dioxyde de titane de la solution limpide, cette dernière est filtrée à l'aide de filtres millipore Milieux PVDF 0,2 µm afin d'éliminer toute trace de TiO₂.

Les courbes de la figure (V.59) représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en diazinon (a) et de la quantité de diazinon adsorbée par gramme

d'adsorbant (b) pour les différents types de catalyseurs. La figure (V.59.a) montre que les cinétiques d'adsorption du diazinon sur les différents types de TiO_2 sont très rapides, ce substrat s'adsorbe très fortement sur le TiO_2 quelque soit son taux en anatase bien que tous les adsorbants étudiés ne soient pas poreux.

Ainsi, le taux d'adsorption atteint 80% pour tous les types d'adsorbants, néanmoins, l'observation minutieuse des courbes montre que le P25 adsorbe légèrement moins que DT51 et encore moins que le Millennium Inorganic PC500. Le classement par ordre d'affinité croissante entre le diazinon et le TiO_2 est le suivant : $\text{P25} < \text{DT51} < \text{EL10} < \text{Fluka} < \text{PC500}$.

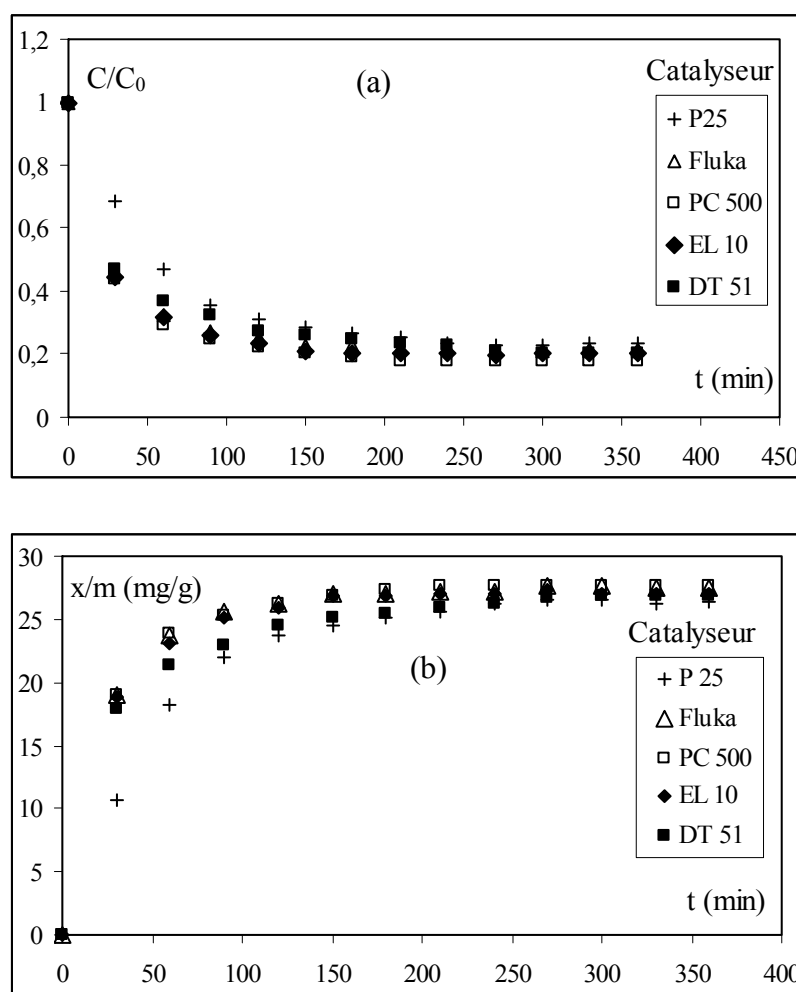


Figure V.59. Évolution de la quantité du diazinon adsorbée au cours du temps. a) concentration relative, b) masse de diazinon par unité de masse d'adsorbant. $C_0 = 10$ mg/L, $C_{\text{TiO}_2} = 0,3$ g/L, $Q = 201,96$ mL/min, $T = 24^\circ\text{C}$, pH libre.

Les courbes de la figure (V.59.b) montrent que la quantité de diazinon adsorbée en fonction du temps pour différents échantillons de TiO_2 augmente très rapidement pendant les premières 25 minutes, où plus de 60 % de diazinon ont été adsorbés. Au delà de ce temps, la vitesse d'adsorption devient plus lente jusqu'à atteindre au bout de 150 minutes un palier représentant l'équilibre entre les molécules de diazinon adsorbées et celles restant en solution, le pourcentage adsorbé à l'équilibre atteint la valeur de 70 %.

Les temps d'équilibre et les taux d'adsorption pour les différents types de TiO_2 sont regroupés dans le tableau (V.40).

Tableau V.41. Paramètre d'adsorption du diazinon sur les différents échantillons de TiO₂.

TiO ₂	Temps d'équilibre d'adsorption (min)	% d'adsorption après 6 heures de contact
Degussa P25	180	76,72
Fluka	120	78,53
PC500	120	82,27
EL10	120	79,97
DT51	180	79,57

Les valeurs figurant dans le tableau (V.41) montrent que les capacités d'adsorption des différents catalyseurs sont très proches avec une légère supériorité pour le Millénium Inorganique PC500. Ceci s'explique par la forme pulvérulente du TiO₂, qui est caractérisée par une surface spécifique importante.

V.13.1. b. Photocatalyse

L'activité photocatalytique a été testée sur 5 différents types de catalyseurs commerciaux de dioxyde de titane en poudre, nommés Degussa P25, Fluka, Millennium Inorganic PC500, EL10 et DT51, ces composés diffèrent selon le tableau (V.40), soit par leur taux en anatase, soit par la taille des cristaux, soit encore par leur surface spécifique. Le diazinon a été choisi comme molécule test, d'une part pour sa grande affinité vis à vis des différents catalyseurs, puisque le taux adsorbé atteint 83% comme souligné dans le tableau (V.41), et d'autre part pour sa structure chimique qui représente de façon globale celle des pesticides (lui-même étant un insecticide largement utilisé en agriculture).

L'étude photocatalytique a été réalisée sur les différents catalyseurs avec un débit de recirculation de 201,96 mL/min, une concentration en TiO₂ de 0,3 g/L, une concentration en substrat de 10 mg/L et un pH libre (6,5-6,8).

Les courbes illustrées dans la figure (V.60) représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en diazinon pour les différents TiO₂. les cinétiques de photodégradation du diazinon par les différents catalyseurs semblent suivre une cinétique de pseudo-premier ordre.

L'observation des courbes montre que le substrat étudié est fortement décomposé sur les différents échantillons de TiO₂, néanmoins, sa dégradation est plus rapide lorsqu'il est en présence du Degussa P25 comparée aux autres TiO₂ en poudre. L'efficacité des photocatalyseurs est classée dans l'ordre suivant: P25 > DT51 > PC500 > Fluka > EL10. Plusieurs chercheurs ont trouvé que le dioxyde de titane de type Degussa P25 présentait la meilleure efficacité pour une large gamme de composés organiques, (**Muneer et al.**, 1999 et 2001). **Sarantopoulos**, (2007) et **Thevenet et al.**, (2005) ont montré que le dioxyde de titane PC500 présentait une activité très importante lors de photodégradation de différents polluants car il est constitué de nano particules de TiO₂ dispersés de manière assez homogène dans la phase aqueuse.

L'affinité que présente ce composé vis-à-vis de ce catalyseur comparé aux autres, résulte de l'excellente activité photocatalytique du Degussa P25, attribuée au fait que le P25 étant composé de nano-crystallites de type rutile dispersées dans une matrice anatase (**Hurum**

et al., 2003; **Bahnemann et al.**, 2007; **Singh et al.**, 2007;), la faible bande interdite du rutile capte plus facilement les photons qui génèrent par la suite les paires électrons-trous. Les électrons sont transférés de la bande de conduction du rutile vers les trous h^+ de la phase anatase. La recombinaison des paires e^-/h^+ est ainsi inhibée permettant aux trous de migrer vers la surface de la particule où ils réagissent avec le substrat (**Hurum et al.**, 2003).

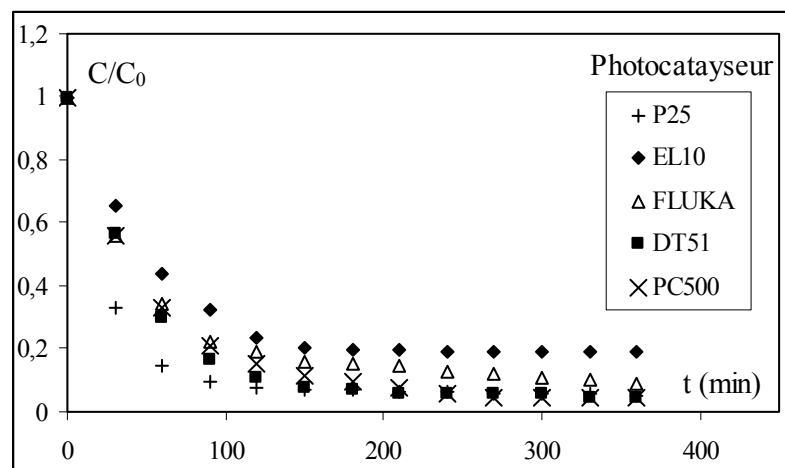


Figure V.60. Évolution temporelle de la concentration réduite du diazinon pour différents échantillons de TiO_2 . $C_0=10$ mg/L, $C_{TiO_2}=0,3$ g/L, $Q=0,202$ mL/min, $T=34^\circ C$, pH libre.

Toutes les courbes représentées dans la figure (V.60) ont une allure exponentielle, ce qui laisse présager que les réactions de photodégradation du diazinon sur les différents catalyseurs sont de pseudo-premier ordre. Le tableau (V.41) rassemble les valeurs des constantes de vitesses, des vitesses initiales et des taux d'abattement du diazinon après 6 heures d'irradiation. Les résultats montrent que la vitesse initiale la plus grande correspond à l'oxydation du diazinon sur le catalyseur de type P25. Les constantes de vitesses sont sensiblement les mêmes, ce résultat est représentatif des courbes obtenues dans la figure (V.60). Il est important de noter que les taux d'abattements du diazinon sur les différents catalyseurs sont très importants, ainsi, pour la majorité des catalyseurs, ce taux atteint 99,5 %, les plus faibles taux sont obtenus avec le TiO_2 de type Fluka et EL10 avec des taux respectifs de 90 % et 82 %.

Une étude comparative du classement des catalyseurs entre l'adsorption et la photocatalyse a montré que le catalyseur présentant la plus faible affinité lors de l'adsorption, c'est-à-dire le P25 était le meilleur catalyseur lors du processus de dégradation, le même constat a été fait pour le DT51. Il est donc évident que l'affinité entre le substrat et le catalyseur et l'efficacité du processus photocatalytique ne se résument pas à la surface spécifique du catalyseur ou à la capacité d'adsorption, mais

Rachel et al., (2002) ont constaté qu'une grande surface spécifique ne semblait pas augmenter les capacités d'un photocatalyseur. En effet, le TiO_2 P25 possède une surface d'environ 55 m²/g alors que pour le TiO_2 millennium 500 elle est de 287 m²/g. Malgré cela, le TiO_2 P25 montre une bien meilleure activité lors de la dégradation de l'acide m-nitrobenzènesulfonique, sel de sodium, l'acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique (**Chiang et al.**, 2004). Selon **Guillard et al.**, (1999) pour la dégradation du 4-chlorophénol, le photocatalyseur TiONA PC10 a une activité double de celle de l'Hombikat UV 100 et que celle du TiLCOM HC 120 est seulement 1,4 fois plus grande que celle du Degussa P25, la

référence en matière de photocatalyseur. De plus, **Mehrvar et al.**, (2002) ont constaté que la dégradation photocatalytique de la même quantité de 1,4 dioxane, nécessitait une concentration en TiO_2 d'environ 1,5 g/L pour le Degussa P25 et de 3,0 à 4,0 g/L pour le TiO_2 Hombikat.]. **Fotou et al.**, (1996) ayant préparé des particules de TiO_2 par méthode sol-gel ont rapporté qu'une phase d'anatase contenant une petite quantité de phase rutile avait une meilleure activité photocatalytique qu'une phase de pure anatase pour la dégradation du phénol.

Tableau. V.41. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, taux de dégradation et temps de demi-réaction pour les différents échantillons de TiO_2 .
 $C_0=10$ mg/L, $C_{\text{TiO}_2}=300$ mg/L, $Q=201,96$ mL/min, $T=34^\circ\text{C}$, pH libre.

TiO_2	$k_{\text{app}} \times 10^{+2}$ (min^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^{+4}$ (mM/min)	$t_{1/2}$ (min)	X (%)
P25	2,90±0,01	0,988	9,54±0,12	23,79	99,95
EL10	1,20±0,02	0,991	3,95±0,01	57,50	82
Fluka	1,80±0,01	0,994	5,92±0,03	38,33	90
DT51	2,00±0,01	0,999	6,58±0,05	34,0	99,95
PC500	1,90±0,01	0,996	6,25±0,03	36,32	99,95

Les résultats de cette étude indiquent clairement que le dioxyde de titane sous ses différentes formes peut dégrader de manière efficace une multitude de composés organiques biorecalcitrants par le procédé photocatalytique (TiO_2/UV) en présence d'oxygène. Il semble qu'une grande surface spécifique du catalyseur, considérée comme un facteur important lors de l'adsorption, ne permet pas une augmentation automatique de la capacité et l'efficacité qu'aura un photocatalyseur à dégrader un composé organique quelconque.

V.14. Étude de la codégradation de mélange de polluants

L'analyse des eaux provenant des rejets industriels a montré qu'ils contiennent un mélange complexe de plusieurs composés chimiques, il est donc important d'étudier les interactions des différentes espèces polluantes afin de prévoir le type de traitement le plus approprié et l'ordre d'élimination de chacune d'elles. A cet effet une étude de codégradation a été réalisée pour les mélanges méthomyl, phénol et chlorotoluron, phénol à des rapports massiques ou molaires différents.

Le procédé photocatalytique est basé sur sa capacité à dégrader la matière organique en solution aqueuse par le biais des radicaux hydroxyles générés par la réaction des molécules d'eau ou des ions hydroxyles avec les trous générés par l'excitation des particules du catalyseur TiO_2 par une lumière UV. Aussi est-il intéressant d'étudier le comportement du système lorsque un composé organique est mis en compétition avec le composé cible dans le milieu réactionnel.

V.14.1. Étude de la codégradation de mélange phénol-méthomyl

Les rejets industriels et urbains ayant des compositions très hétérogènes car ils contiennent un mélange complexe renfermant plusieurs composés chimiques, il est impossible

d'étudier la dégradation d'un constituant en particulier sans prendre en considération les interactions pouvant intervenir entre les différents polluants et composés se trouvant des les eaux usées.

Dans le but de répondre à ce genre de problèmes, une étude a été réalisée sur l'effet des différents rapports massiques (phénol-méthomyl) sur le procédé de photodégradation.

Afin de réaliser cette étude, des solutions, avec des rapports massiques phénol/méthomyl différents, ont été préparées avec les conditions opératoires jugées optimales lors des études précédentes: $C_{TiO_2}=0,2$ g /L, $Q=0,23$ L/min, puissance de lampe 400 watts, pH libre. Le tableau (V.42) rassemble les différentes compositions en phénol et en méthomyl choisies pour cette étude.

Tableau.V.42. Différents rapports massiques choisis pour la photocatalyse du mélange phénol/méthomyl.

$C_{m\acute{e}th}$ (mg/L)	$C_{ph\acute{e}}$ (mg/L)	$C_{ph\acute{e}}/C_{m\acute{e}th}$
2,5	5	0,5
2,5	7,5	3
2,5	10	4
2	10	5
1,25	10	8

Avant de procéder à l'étude de l'oxydation photocatalytique du mélange phénol/méthomyl, des expériences ont été réalisées sur l'adsorption simultanée des deux substrats en l'absence de lumière ultraviolette.

Les courbes illustrées dans la figure (V.61) représentant les concentrations réduites respectives du méthomyl et du phénol lors du processus d'adsorption montrent que les deux composés organiques s'adsorbent très légèrement sur le dioxyde de titane, ainsi, le taux de phénol adsorbé est de 14 % alors que pour le méthomyl ce taux est de 9 %, l'étude séparée de l'adsorption des deux substrats a révélé un taux d'adsorption identique pour chacun des deux correspondant à une valeur de 14 %. Ces résultats révèlent que même s'il existe une petite différence entre ces taux adsorbés et qu'une compétition d'adsorption entre ces deux composés peut exister sur un même type de sites à la surface du catalyseur (**Legrini et al., 1993**), les interactions entre ces deux molécules seront très faibles. Les faibles taux adsorbés confirment que le phénol et le méthomyl ne réagissent pas entre eux quand ils sont présents dans la même solution en l'absence de la lumière ultraviolette comme le montre la figure (V.61).

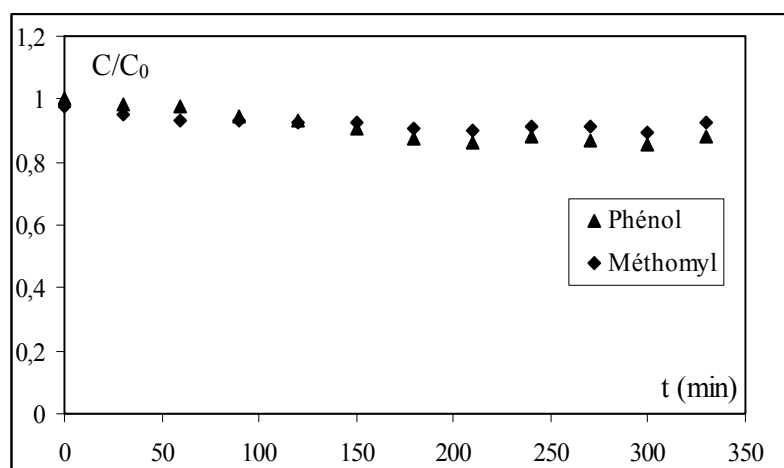


Figure.V.61. Co-adsorption temporelle du mélange méthomyl, phénol.
 $C_{0 \text{ méth}} = 2,5 \text{ mg/L}$, $C_{0 \text{ phé}} = 10 \text{ mg/L}$.

Afin de pouvoir observer les interactions pouvant exister entre deux composés organiques lors de la dégradation photocatalytique, le phénol avec une concentration initiale de 10 mg/L est mis en contact avec le méthomyl à une concentration de 2,5 mg/L (correspondant à 10 mg/L en Lannate). Les courbes représentées sur la figure (V.62) montrent que la dégradation des deux polluants est inhibée par la présence de l'autre polluant. Ainsi, l'oxydation du méthomyl en présence du phénol est très fortement ralentie, puisqu'au bout de 3 heures, le taux d'abattement du méthomyl atteint 28% alors qu'en l'absence du phénol il atteint 100 %, la courbe représentant la concentration réduite en méthomyl présente un plateau au début de la dégradation, celui-ci montre que l'élimination de ce dernier ne débute que lorsque 60 % du phénol sera dégradé.

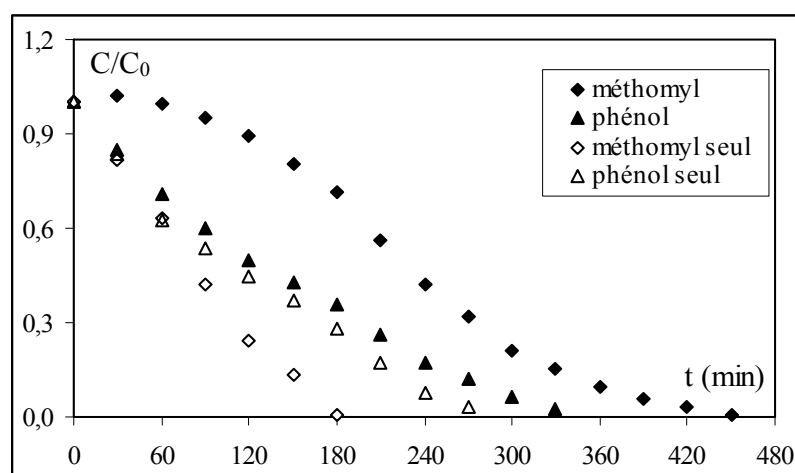


Figure.V.62. Évolution temporelle de la concentration réduite du méthomyl et du phénol.
 $C_{0 \text{ méth}} = 2,5 \text{ mg/L}$, $C_{0 \text{ phé}} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, pH libre.

Le phénol se dégrade à peu près à la même vitesse lorsqu'il est en présence ou en l'absence du méthomyl selon une cinétique de pseudo-premier ordre, ainsi, la constante cinétique calculée pour le phénol seul est de $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et celle obtenue lors de la codégradation de $6,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Pour le méthomyl seul, la constante cinétique est de $10,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Une comparaison entre les constantes cinétiques du phénol dans les deux cas montre que celles-ci ne varient pas de façon importante, alors que pour le méthomyl, la cinétique en

présence du phénol, au vu de la courbe représentée dans la figure (V.62), ne correspond pas à celle d'une réaction de pseudo-premier ordre. Ce résultat montre que la dégradation du phénol n'est que légèrement perturbée par la présence du méthomyl, et que ce dernier ne peut débiter à être éliminé qu'après un certain temps en reprenant progressivement une vitesse de dégradation identique à celle du méthomyl seul.

L'élimination du phénol se faisant en premier lieu peut résulter d'une compétition d'adsorption due à une affinité très importante des sites du TiO_2 pour le phénol et d'un encombrement stérique provoqué par les deux composés, provoquant ainsi, le ralentissement des molécules de méthomyl lors de leur transfert vers la surface du catalyseur. Il est donc important de prévoir l'ordre d'élimination de chaque polluant lorsque le phénol est en excès afin de réduire les coûts engendrés par ce traitement.

V.14.1.1. Effet de la présence du méthomyl sur la photodégradation du phénol

Afin d'étudier l'influence de la présence du méthomyl sur la dégradation du phénol, différentes solutions ont été préparées, où l'un des polluants est en excès par rapport à l'autre.

a) Concentration fixée en méthomyl (2,5 mg/L)

Des solutions de concentrations égales à 5 ; 7,5 et 10 mg/L en phénol ont été préparées, en maintenant une concentration fixe en méthomyl de 2,5 mg/L (correspondant à 10 mg/L en Lannate). Les résultats illustrés sur la figure (V.63) expriment l'évolution temporelle de la concentration réduite en phénol. L'observation des courbes montre que la coexistence du méthomyl avec le phénol influe sur la cinétique de dégradation de ce dernier. Les constantes cinétiques apparentes de pseudo-premier ordre pour les concentrations initiales de 5 ; 7,5 et 10 mg/L en phénol sont respectivement égales à $8,5 \cdot 10^{-3}$; $13 \cdot 10^{-3}$ et $6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, la constante cinétique du phénol lors de sa dégradation en l'absence du méthomyl a été évaluée à $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

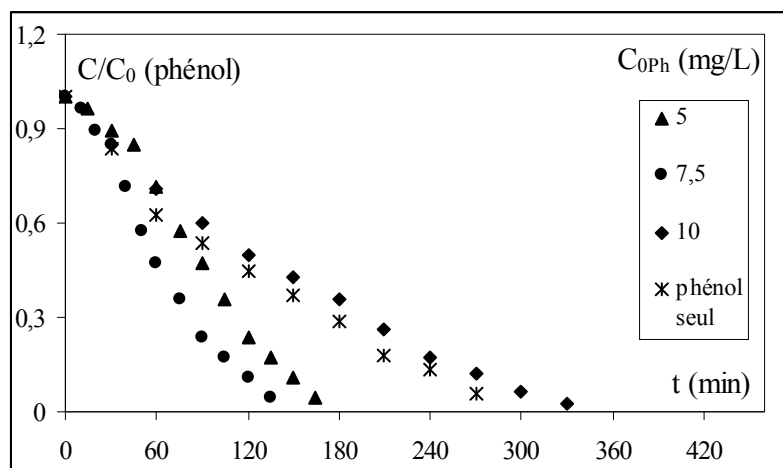


Figure.V.63. Évolution temporelle de la concentration réduite en phénol.

$C_{0\text{ méth}} = 2,5 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, pH libre.

Pour la concentration de 10 mg/L en phénol, la valeur de la constante de vitesse est très rapprochée de celle obtenue lorsque qu'il se dégrade seul, il est donc clair que l'effet du méthomyl sur la dégradation du phénol n'apparaît que pour des concentrations en phénol inférieures à 10 mg/L. Il est à remarquer que quelque soit le rapport massique (phénol/méthomyl), le phénol se dégrade plus rapidement en présence du méthomyl, de plus, au bout de deux heures d'irradiation, les taux d'abattement obtenus pour les concentrations en

phénol de 5 ; 7,5 et 10 mg/L sont respectivement de 76 %; 90 % et 99,9 %, le taux d'abattement du phénol seul pour la même durée d'illumination n'est que de 55%. Il est donc évident que la présence du méthomyl dans les rejets phénoliques n'entrave aucunement la dégradation du phénol, mais favorise plutôt son élimination.

b) Concentration fixée en phénol (10 mg/L)

Afin d'étudier l'effet du méthomyl sur la photodégradation du phénol, différentes concentrations en méthomyl ont été étudiées (1,25 ; 2 ; et 2,5 mg/L) tout en fixant la concentration en phénol à 10 mg/L.

Les courbes de la figure (V.64) et (V.65) représentent l'évolution temporelle des concentrations réduites respectives en phénol et en méthomyl pour les différentes concentrations initiales en méthomyl. Aux temps d'irradiation inférieurs à 90 minutes, les courbes cinétiques du phénol paraissent très rapprochées. La présence des deux composés dans les proportions citées ci-dessus, ralentit simultanément la vitesse d'élimination des deux substrats au début du processus photocatalytique et l'élimination totale du phénol est obtenue au bout de 5 à 6 heures d'irradiation. La valeur moyenne de la constante cinétique de dégradation du phénol dans le mélange est de $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, comparée à la valeur de la constante cinétique en l'absence du méthomyl ($7,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), les proportions choisies pour la codégradation n'influent que légèrement sur l'élimination des deux constituants. Le palier apparaissant au début de l'irradiation, bien qu'il soit plus réduit que précédemment démontre encore une fois la présence des interactions entre les deux composés.

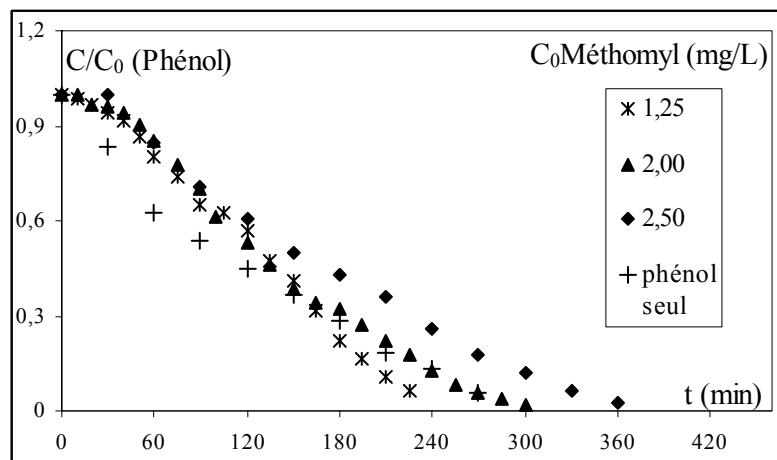


Figure.V.64. Influence de la présence du méthomyl sur la dégradation du phénol
 $C_{\text{phé}}=10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,2 \text{ g/L}$, $Q=0,23 \text{ L/min}$.

Les courbes de la figure (V.65), représentant l'évolution de la concentration réduite en méthomyl, montrent de façon très apparente les interactions existant entre les molécules de phénol et de méthomyl, ainsi, pour une concentration initiale en méthomyl de 2,5 mg/L, le phénol est totalement dégradé au bout de 6 heures d'irradiation (figure V.64), alors que le méthomyl, pour les mêmes concentrations, ne se décompose totalement qu'au bout de 8 heures d'irradiation, la constante de vitesse de dégradation du méthomyl lorsqu'il se trouve seul est de $8,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ et celle du phénol est de $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, les concentrations initiales en méthomyl et en phénol étant respectivement égales à 2,5 et 10 mg/L, la vitesse initiale de photodégradation du phénol est 4 fois plus grande que celle du méthomyl.

Les optimums obtenus lors de la photodégradation du méthomyl correspondent à l'apparition de produits de dégradation intermédiaires absorbant à la même longueur d'onde que le méthomyl.

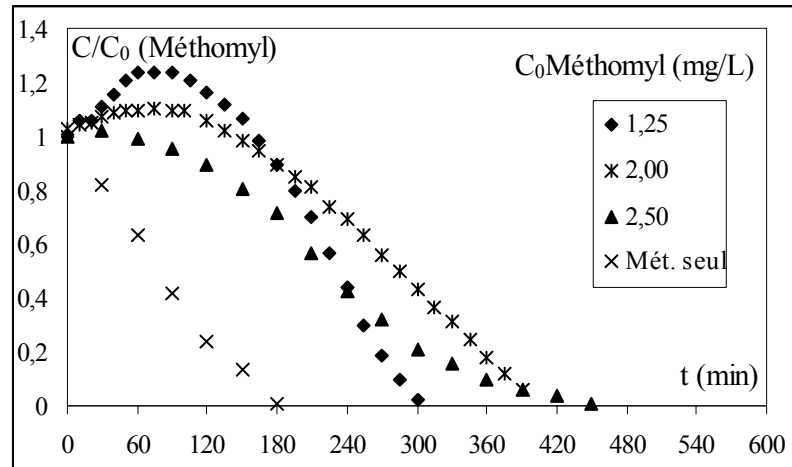


Figure.V.65. Influence de la présence du phénol sur la dégradation du méthomyl
 $C_0 \text{ phénol} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, $Q = 0,23 \text{ L/min}$.

c) concentration fixée en méthomyl

Des solutions de 2,5 mg/L en méthomyl en présence de différentes concentrations en phénol ont été étudiées. Les résultats représentés sur la figure (V.66) montrent que la concentration en phénol influe sur la cinétique de dégradation du méthomyl. Ainsi, lorsque la concentration en phénol augmente, l'élimination du méthomyl est de plus en plus lente, la dégradation du méthomyl est ralentie avec l'augmentation de la concentration. De plus, lorsque le méthomyl est oxydé seul, sa vitesse de dégradation est plus grande et sa décomposition totale est atteinte plus rapidement, les courbes de la figure (V.66) montrent que pour une concentration en phénol de 10 mg/L, le méthomyl est éliminé au bout de 7 heures 30 minutes alors qu'en l'absence du phénol, il s'élimine au bout de 4 heures.

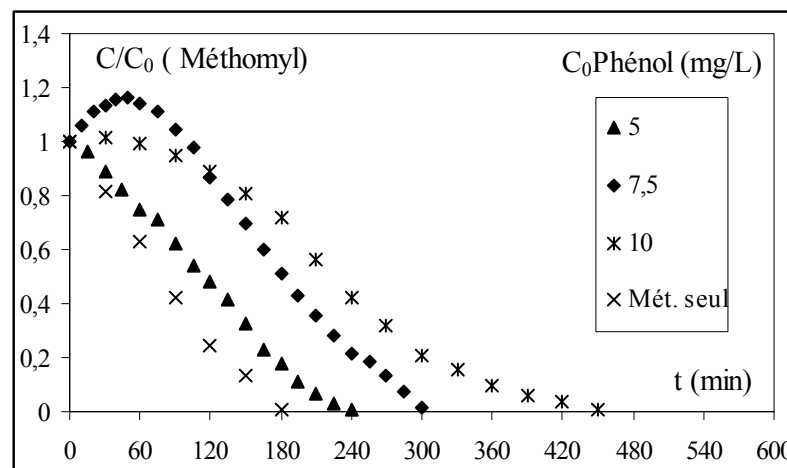


Figure.V.66. Influence de la concentration du phénol sur la dégradation du méthomyl

$$C_{0\text{ méth}} = 2,5 \text{ mg/L}, C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}, Q = 0,23 \text{ L/min.}$$

L'étude de la codégradation du phénol et du méthomyl a montré que quelles que soient les concentrations en phénol et en méthomyl, la photocatalyse hétérogène en présence du dioxyde de titane élimine en grande partie les deux composés. Cette étude a montré que les différents rapports massiques étudiés avaient un grand impact sur la dégradation des deux composés ainsi que sur la vitesse de photodégradation, de plus, la dégradation du phénol et du méthomyl était moindre par rapport à celle obtenue lorsque les deux polluants étaient traités séparément. Une réduction importante de la vitesse de dégradation du méthomyl a été observée par rapport à celle obtenue lorsque le méthomyl était seul. Ceci peut être dû à l'encombrement stérique et à l'affinité très importante du TiO_2 pour le phénol par rapport au méthomyl. Les cinétiques obtenues pour les différentes concentrations confirment que le phénol et le méthomyl suivent une cinétique de pseudo-premier ordre.

V.14.2. Étude de la codégradation d'un mélange chlorotoluron-phénol

Comme cela a été signalé précédemment, les eaux usées contiennent un mélange complexe de composés organiques non biodégradables qu'il faudrait traiter dans des stations d'épuration. A cet effet, et sachant que ces stations ne sont souvent pas équipées d'outils permettant de réduire les micropolluants, une étude portant sur la photodégradation d'un mélange chlorotoluron-phénol à différents rapports molaires a été réalisée dans le but de déceler les interactions pouvant exister entre ces différents polluants.

Différentes concentrations en chlorotoluron ont été expérimentées en présence du phénol. La concentration en phénol a été maintenue constante durant les différentes études.

Le mélange des deux polluants est préparé selon les rapports molaires [chlorotoluron]/[phénol] suivants : 1/4, 1/2, 1/1, 1,5/1, 2/1.

Les expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires optimales obtenues lors de l'étude paramétrique: un débit de recirculation de 0,23 L/min, une concentration en dioxyde de titane de 0,2 g/L et une puissance de la lampe de 18 watts.

V.14.2.1. Étude de la codégradation d'une solution équimolaire

Une solution contenant 10 mg/L de phénol et 22,6 mg/L de chlorotoluron correspondant à une concentration molaire de 0,106 mM a été étudiée.

Les courbes de la figure (V.67) représentant l'évolution temporelle de la concentration des deux polluants en fonction du temps d'irradiation montrent que les deux polluants se dégradent assez lentement lorsqu'ils sont mélangés, de plus le chlorotoluron se dégrade plus facilement lorsqu'il se trouve seul. Il est à noter que le phénol ne commence à se décomposer qu'après 2 heures d'irradiation, c'est-à-dire lorsque 20 % de chlorotoluron a été dégradé. Une fois entamée l'élimination du chlorotoluron, la dégradation du phénol reprend progressivement une vitesse identique à la dégradation du phénol seul. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'une compétition entre les deux molécules où l'affinité entre le chlorotoluron et les sites actifs est plus importante qu'avec le phénol au cours de l'étape d'adsorption.

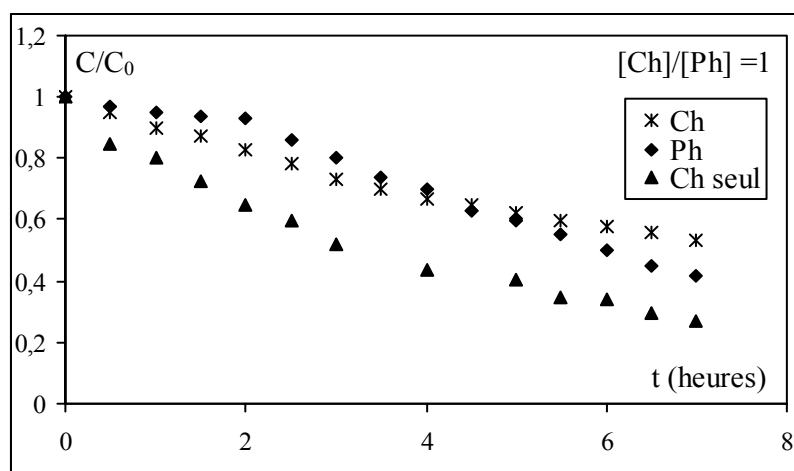


Figure.V.67. Évolution temporelle de la concentration réduite en phénol et en chlorotoluron. $C_{TiO_2} = 0,2$ g/L, $Q = 0,23$ L/min, pH libre, $P = 18$ W.

Le tableau (V.43) rassemble les valeurs des constantes cinétiques de pseudo-premier ordre, vitesses initiales et les taux d'abattement pour un rapport molaire chlorotoluron/phénol égal à 1. L'observation des constantes cinétiques de dégradation du chlorotoluron montre que la constante diminue de moitié lorsque le chlorotoluron est associé au phénol, de plus, le taux d'abattement du substrat est plus important lorsqu'il est dégradé seul.

Tableau.V.43. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, temps de demi-réaction et taux d'abattement après 6,5 heures d'irradiation.

		K_{app} (h^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^{+3}$ (mM/h)	$t_{1/2}$ (h)	X (%)
Rapport molaire [Ch]/ [Ph] = 1	Chlorotoluron	0,09	0,998	9,54	7,67	48
	Phénol	0,05	0,997	5,30	13,8	60
Chlorotoluron seul		0,22	0,999	23,32	3,4	75

V.14.2.2. Influence de la concentration en phénol sur la codégradation du chlorotoluron

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale en phénol sur la dégradation du chlorotoluron, différents rapports molaires ont été choisis.

a) Photodégradation du phénol dans le cas où ce dernier est en excès

Deux rapports molaires $[Ch]/[Ph]$ correspondant aux fractions 1/4 et 1/2 ont été étudiés. Les courbes des figures (V.68 et 69) représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite des deux composés pour les rapports molaires chlorotoluron/phénol de 0,5 et 0,25. Pour des concentrations molaires en excès en phénol les deux polluants se dégradent assez lentement, de plus, la dégradation du chlorotoluron est grandement ralentie lorsque ce dernier est en présence du phénol.

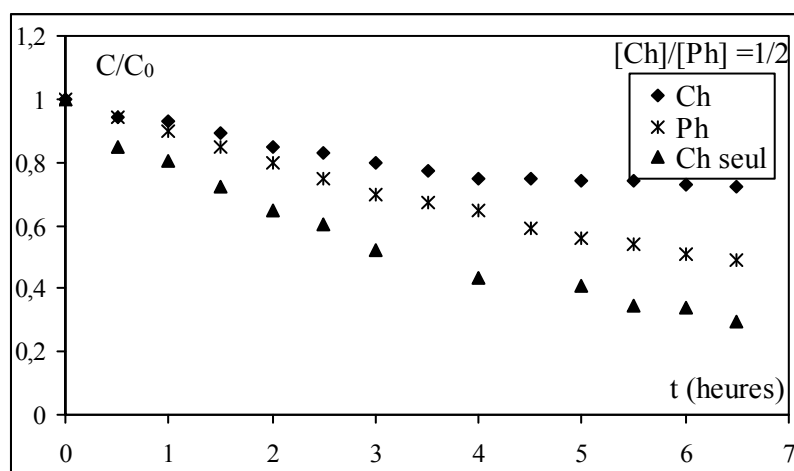


Figure.V.68. Évolution de la concentration réduite en chlorotoluron et en phénol pour un rapport molaire (Chlorotoluron/Phénol)=0,5. $C_{TiO_2} = 0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, pH libre.

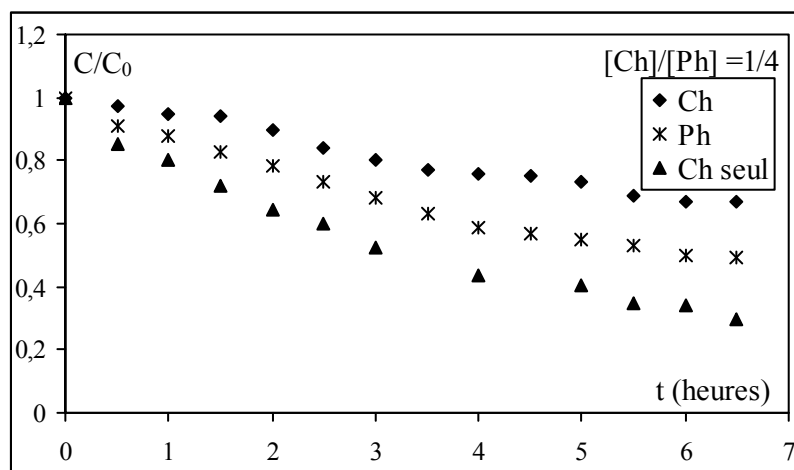


Figure.V.69. Évolution de la concentration réduite en chlorotoluron et en phénol pour un rapport molaire (Chlorotoluron/Phénol)=0,25. $C_{TiO_2} = 0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, pH libre.

Les courbes obtenus montrent que le chlorotoluron se dégrade beaucoup plus rapidement lorsqu'il est seul que mélangé. Pour des concentrations molaires en excès en phénol les deux polluants se dégradent assez lentement par rapport au chlorotoluron seul. Néanmoins, le phénol ne commence à se dégrader que lorsque 40 % du chlorotoluron sont éliminés. La dégradation du chlorotoluron en premier lieu est due à la meilleure affinité chimique de ces molécules sur les sites d'adsorption, cette affinité s'explique par une attraction entre les électrons délocalisés du groupement phényle de la molécule du chlorotoluron et les sites positifs du TiO_2 .

Le tableau (V.44) montre que pour les deux rapports molaires choisis, les vitesses initiales de photodégradation du chlorotoluron varient légèrement alors que pour le phénol, la vitesse initiale est multipliée par 4 lorsque le rapport molaire (chlorotoluron/phénol) passe de 0,5 à 0,25.

Tableau.V.44. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, temps de demi-réaction et taux d'abattement après 6,5 heures d'irradiation.

		K_{app} (h^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^{+3}$ (mM/h)	$t_{1/2}$ (h)	X (%)
Rapport molaire [Ch]/ [Ph] = 0,5	Chlorotoluron	0,075	0,98	4,0	9,2	30
	Phénol	0,116	0,99	12,3	5,9	50
Rapport molaire [Ch]/ [Ph] = 0,25	Chlorotoluron	0,070	0,99	1,86	9,9	35
	Phénol	0,230	0,98	24,4	3,0	50

Bien que la vitesse initiale du phénol augmente considérablement, les taux d'abattement, aussi bien du chlorotoluron que du phénol en fin de photocatalyse, restent constants et assez faibles (30 % pour le chlorotoluron et 50 % pour le phénol), alors que lorsque le chlorotoluron était oxydé seul, son élimination avait atteint 75 %.

b) Photodégradation du phénol dans le cas où le chlorotoluron est en excès

Deux rapports molaires [Ch]/ [Ph] correspondant aux fractions 1,5 et 2 ont été étudiés.

Les courbes des figures (V.70 et 71) représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en polluants. Ces courbes montrent que pour les deux rapports molaires (Chlorotoluron/phénol) correspondant à 1,5 et 2, les deux polluants se dégradent très lentement et beaucoup moins vite que lorsque le chlorotoluron est seul, un excès en chlorotoluron provoque un ralentissement assez remarquable de la dégradation du phénol, ce dernier ne commence à se dégrader que lorsque 50 % du chlorotoluron sont décomposés. Par contre, le chlorotoluron ne semble pas être gêné par la présence du phénol, puisque les deux cinétiques d'oxydation (en présence et en l'absence du phénol) n'en sont pas très affectées.

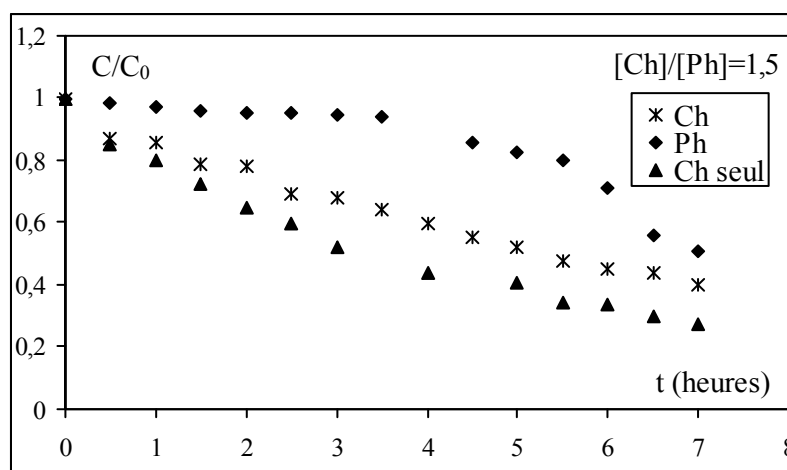


Figure.V.70. Évolution de la concentration réduite en chlorotoluron et en phénol pour un rapport molaire (Chlorotoluron/Phénol)= 1,5. $C_{TiO_2} = 0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, pH libre.

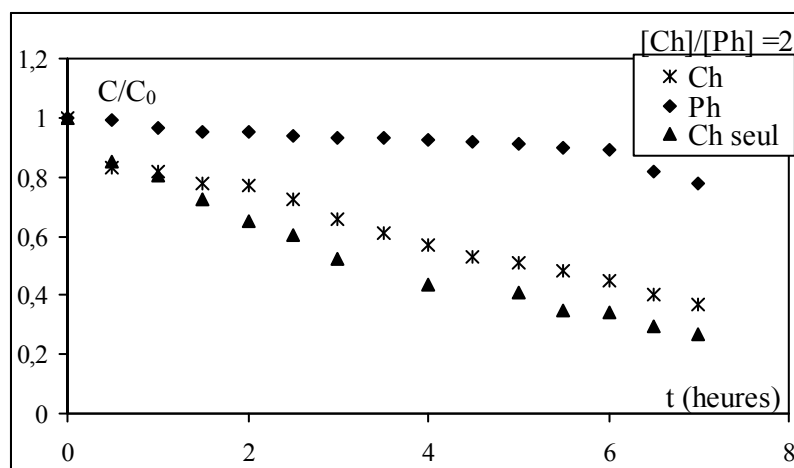


Figure.V.71. Évolution de la concentration réduite en chlorotoluron et en phénol pour un rapport molaire (Chlorotoluron/Phénol)= 2. $C_{TiO_2} = 0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, pH libre.

Le tableau (V.45) montre que les constantes cinétiques et les vitesses initiales de chacun des deux composés varient très légèrement pour les deux rapports molaires étudiés. De plus, les taux d'abattement obtenus après 7 heures d'irradiation sont identiques pour les deux rapports molaires aussi bien pour le chlorotoluron que pour le phénol et sont respectivement de 50 % pour le phénol et 65 % pour le chlorotoluron, alors que lorsque le chlorotoluron est seul, le taux d'abattement atteignait 75 %.

Tableau.V.45. Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales, temps de demi-réaction et taux d'abattement après 7 heures d'irradiation.

		K_{app} (h^{-1})	R^2	$r_0 \times 10^{+3}$ (mM/min)	$t_{1/2}$ (h)	X (%)
Rapport molaire [Ch]/ [Ph] = 1,5	Chlorotoluron	0,125	0,99	19,90	5,52	60
	Phénol	0,039	0,98	4,13	17,69	50
Rapport molaire [Ch]/ [Ph] = 2	Chlorotoluron	0,140	0,99	29,68	4,93	65
	Phénol	0,028	0,97	2,97	24,64	50

L'observation des temps de demi-réaction, révèle que le phénol est fortement affecté par la présence du chlorotoluron dans la solution, ainsi, pour les deux rapports molaires étudiés, le temps de demi-réaction du phénol peut atteindre 25 heures alors que pour le chlorotoluron le temps de demi-réaction ne dépasse pas 6 heures.

Pour tous les cas étudiés, lorsque le mélange phénol/chlorotoluron est soumis à une oxydation photocatalytique le chlorotoluron commence à se dégrader en premier, par contre le phénol se dégrade de plus en plus lentement lorsque le rapport molaire [Ch] / [Ph] est de 1,5 ou 2, c'est-à-dire lorsque le chlorotoluron est en excès. Il existe donc une plus grande affinité entre le chlorotoluron et le TiO_2 comparé au phénol.

La concentration des différents composés joue un rôle prépondérant dans la photodégradation du chlorotoluron: un excès en phénol favorise son élimination, de même, un excès en chlorotoluron favorise une meilleure dégradation de ce dernier.

Les cinétiques obtenues lors de l'étude de la co-dégradation des deux mélanges, méthomyl/phénol et chlorotoluron/phénol, montrent que le phénol peut agir différemment et

dépend des composés organiques présents, ainsi, lorsqu'il est en présence du méthomyl, quelque soit le rapport massique (méthomyl/phénol), la photodegradation du méthomyl est fortement ralentie, par contre lorsque le phénol est en présence du chlorotoluron, pour des rapports molaires (chlorotoluron/phénol) de 0,5 et 0,25 la dégradation du chlorotoluron est ralentie mais suit une cinétique de pseudo-premier, pour des rapports molaires de 1,5 et 2, le chlorotoluron est légèrement affecté par la présence du phénol et c'est surtout ce dernier qui subit un ralentissement très important.

Les résultats obtenus lors du processus de codégradation montrent que lorsque deux composés organiques coexistent dans un rejet, il s'établit une compétition d'adsorption et de dégradation entre eux, il est donc indispensable de neutraliser en premier lieu, le polluant responsable du ralentissement de la dégradation du second composé (le phénol dans le mélange méthomyl/phénol et le chlorotoluron dans le cas du mélange chlorotoluron/phénol), le traitement du second sera la dernière étape du processus de décontamination.

La dégradation des solutions chargées de plusieurs composés réfractaires peut être envisagée par le procédé TiO_2/UV , mais l'existence d'une compétition entre eux lors de l'adsorption et la photocatalyse, doit être prise en compte lors de l'utilisation du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

CONCLUSION GENERALE

La photocatalyse appliquée au traitement de l'eau est un domaine prometteur qui suscite actuellement l'intérêt de nombreux chercheurs. Dans ce contexte, la contribution apportée par ce travail concerne la conception d'un réacteur photocatalytique hélicoïdal, qui faciliterait l'élimination des pesticides et autres composés organiques biorécalcitrants par un procédé d'oxydation avancé en suspension aqueuse de type UV/TiO₂.

La caractérisation et l'identification du réacteur ont été réalisées par la détermination des temps de séjour par la méthode du traceur, celle-ci a permis de caractériser le mode d'écoulement dans le réacteur hélicoïdal. Les mesures de distribution des temps de séjour du réacteur hélicoïdal ont permis de montrer que le réacteur a un comportement très proche de l'écoulement piston. Cette étude est une indication indispensable pour l'établissement des bilans de matière nécessaires à l'étude cinétique. Connaissant les lois cinétiques il sera alors possible de dimensionner plus précisément le réacteur dans des conditions de fonctionnement déterminées.

Une étude comparative entre les différents procédés d'élimination des composés organiques, à savoir, l'adsorption, la photolyse et la photocatalyse a montré que le procédé UV/TiO₂ s'avère être le plus performant pour l'élimination des produits phytosanitaires par un phénomène d'oxydation en présence de radicaux hydroxyles, mais il est nécessaire de souligner que tout phénomène de photocatalyse est gouverné par l'adsorption.

L'effet des différents paramètres a montré que chacun d'eux influait soit en avantageant le processus photocatalytique soit en le ralentissant :

- le débit de recirculation a une grande influence sur la réaction de dégradation des différents polluants puisqu'il intervient directement sur le temps de contact entre les particules de catalyseur (temps de séjour), le substrat et les rayons UV. Ainsi, le débit optimum a été obtenu pour l'ensemble des composés organiques et il semble qu'il soit caractéristique du réacteur;

- le flux lumineux est considéré comme l'un des paramètres les plus importants contrôlant la vitesse de photodégradation des composés organiques, puisque la quantité de radicaux hydroxyles formée et responsable de la dégradation des polluants est proportionnelle à ce flux. Ainsi, l'augmentation du flux lumineux augmentait le taux d'élimination du substrat de façon remarquable;

- la photodégradation des polluants organiques ne forme pas instantanément du CO₂ (minéralisation), mais il se forme des espèces intermédiaires (réactions radicalaires) ayant une durée de vie plus ou moins longue, ces dernières sont d'autant plus nombreuses que la concentration en polluant est importante. Ainsi, elles peuvent interférer dans le processus d'adsorption du polluant et ralentir la vitesse d'élimination de ce dernier;

- le taux de dégradation en polluant augmentait avec l'augmentation de la concentration en dioxyde de titane, celui-ci possède une très grande activité photocatalytique. Sa forte capacité à oxyder les matières organiques s'explique par le fort pouvoir oxydant des radicaux hydroxyles. Néanmoins, l'augmentation de la concentration ne peut pas se faire indéfiniment car à des concentrations assez élevées, certaines particules de TiO₂ provoquent un effet écran vis à vis de la lumière UV et réduisent ainsi la formation de radicaux hydroxyles responsables de la réaction d'oxydation du polluant;

- les résultats de l'étude de l'influence du pH sur les différents composés phytopharmaceutiques, dans le procédé TiO_2/UV ont montré que le comportement de ces composés diffère vis à vis du pH. Ainsi, pour le phénol, l'acide salicylique, l'isoproturon et le chlorotoluron, un pH libre est considéré comme pH optimum, puisqu'il a permis d'atteindre un taux d'abattement dépassant 90%, alors que pour le diazinon, tous les pH étudiés y compris le pH libre décomposaient le substrat;

- la présence du calcaire dans les eaux souterraines et dans les rejets industriels peut entraver le bon fonctionnement des procédés photocatalytiques car les ions Ca^{2+} affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photocatalytiques en ralentissant le processus;

- lors de l'étude de la photodégradation des différents composés organiques, les oxydants utilisés (H_2O_2 , KClO_4 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ont présenté des affinités différentes vis à vis de chacun d'eux, ainsi, pour le phénol, les meilleurs taux d'abattement ont été obtenus en présence de KMnO_4 à pH = 3 et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ pour toute la gamme de concentrations étudiée, alors que le peroxyde d'hydrogène présentait une efficacité plus faible que celle obtenue avec les autres oxydants. Pour l'acide salicylique, les oxydants ayant été les plus efficaces sont : KMnO_4 à pH = 3, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ pour toute la gamme de concentrations étudiée et KClO_4 pour une concentration minimale de 5 mM ;

- l'applicabilité du modèle de Langmuir-Hinshelwood, pour la dégradation des différents composés organiques étudiés a été confirmée et les valeurs des constantes cinétiques et d'équilibre d'adsorption ont été calculées par régression linéaire. De plus, les résultats obtenus confirment que la photodégradation de ces composés se déroule principalement à la surface du catalyseur;

- l'étude réalisée sur la photodégradation des composés organiques sur différents types de TiO_2 a montré que ces polluants ont tous été dégradés. Au vu des cinétiques d'adsorption, il semblerait qu'une grande surface spécifique de catalyseur, considérée comme un facteur important lors de l'adsorption, ne mène pas automatiquement à un meilleur taux d'abattement lors de la photodégradation.

Les résultats obtenus lors du processus de codégradation montrent que lorsque deux composés organiques coexistent dans un rejet, il s'établit une compétition d'adsorption et de dégradation entre eux, il est donc indispensable de neutraliser en premier lieu, le polluant responsable du ralentissement de la dégradation du second composé (le phénol dans le mélange méthomyl/phénol et le chlorotoluron dans le cas du mélange chlorotoluron/phénol), le traitement du second sera la dernière étape du processus de décontamination.

La dégradation des solutions chargées de plusieurs composés réfractaires peut être envisagée par le procédé TiO_2/UV , mais l'existence d'une compétition entre eux lors de l'adsorption et la photocatalyse, doit être prise en compte lors de l'utilisation du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

BIBLIOGRAPHIE

A

Abecassis-Wolfovich M., Jothiramalingam R., Landau M.V., Herskowitz M., Viswanathan B., Varadarajan T.K., (2005), Cerium incorporated ordered manganese oxide OMS-2 materials: improved catalysts for wet oxidation of phenol compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*, **59**, 91–98.

Abu-Lail L., Bergendahl J.A., Thompson R.W., (2010), Adsorption of methyl tertiary butyl ether on granular zeolites: Batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, **178**, 363–369.

Aboufadi^a K., Bensaoud A., El Kacemi K., Bouhaouss A., El Azzouzi M., Schiavon M., (2001), Study of sorption process of dicofol pesticide on non stoichiometric apatite. *Fres. Environ. Bull.*, **10**, 174-177.

Aboufadi^b K., Bensaoud A., El Kacemi K., Bouhaouss A., (2001), Adsorption and desorption of dicofole pesticide on apatites, *Fres. Environ. Bull.*, **10**, 183-187.

Abu Tariq M., Faisal M., Muneer M., Bahnemann D., (2007), Photochemical reactions of a few selected pesticide derivatives and other priority organic pollutants in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **265**, 231-236.

Acero J., Benitez J., Gonzalez M., Benitez R., (2002), Kinetics of fenuron decomposition by single-chemical oxidants and combined systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4225-4232.

Adán C., Coronado J.M., Bellod R., Soria J., Yamaoka H., (2006), Photochemical and photocatalytic degradation of salicylic acid with hydrogen peroxide over TiO₂/SiO₂ fibres, *Appl. Catal. A: Gen.*, **303**, 199- 206.

Adán C., Carbajo J., Bahamonde A., Martinez-Arias X., (2009), Phenol photodegradation with oxygen and hydrogen peroxide over TiO₂ and Fe-doped TiO₂, *Catalysis Today*, **143**, 247–252.

Ahmaruzzaman M., Laxmi Gayatri S., (2010), Batch adsorption of 4-nitrophenol by acid activated jute stick char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, **158**, 173–180.

Alberici R.M., Jardim K.E., (1997), Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, **14**, 55-68.

Al-Ekabi H. A., Ollis D., (1993), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Eds. Elsevier, Amsterdam,

Al-Ekabi H. and Serpone N., (1988), Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂, supported on a glass matrix, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5726-5731.

Al-Hayek N. and Dore M., (1990), Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumine supported iron, *Water Research*, **24**, 973-982.

Alvares A.B.C., Dlaper C., Parsons S.A., (2001), Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – a review, *Environ. Technol.*, **22**, 409-427.

Andrade L.S., Laurindo E.A., De Oliveria R.V., Rocha-Filho R.C., Cass Q.B., (2006), Development of a HPLC method to follow the degradation of phenol by electrochemical or photoelectrochemical treatment, *J., Braz. Chem. Soc.*, **17**, 369-373.

Andreozzi R, Caprio V., Insola A., and Marotta R., (1999), Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today*, **53**, 51-59.

Arzul G., Bocquené G., Clausse D., Grossel H., Marchand M., Munsch C., Tissier C., Tixier C. Tronczuski J., (2004), Stratégies pour la surveillance des produits phytosanitaires en milieu marin côtier, *INFREME*, **4**.

Augugliaro V., Loddo V., Schiavello M., (1997), Heterogeneous photocatalytic reactors: an assessment of fundamental engineering aspects, heterogeneous photocatalysis, Wiley series in photoscience and photoengineering, **3**, 169-189.

Azbar, N. and Kestigliu Yonar K., (2004), Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere*, **55**, 35-43.

B

Bahnmann D.W, Hilgendoref M., (1993), Photocatalytic detoxification novel catalyze, mechanisms and solar application, Institute solar energetic forshumg W-3000 Germany.

Bahnmann W., Muneer M. and Haque M.M., (2007), Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspension, *Cat. Today*, **124**, 133-148.

Baker B. N. and Williams T.P., (1971), Photolysis of Metarhodopsin I: rate and extent of conversion to rhodopsin, *Vision Res.*, Pergamon Press, **11**, 449-458.

Bandara J., Morrison C., Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., (1996), Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II, kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents, *J. Photochem. Photobiol. A: chem.*, **99**, 57-66.

Ballesteros Martín M.M., Sánchez Pérez J.A., Fernández Acién F.G., García Sánchez J.L., Casas López J.L., Malato Rodríguez S., (2008), A kinetics study on the biodegradation of synthetic wastewater kinetics study on the biodegradation of synthetic wastewater simulating effluent from an advanced oxidation process using *Pseudomonas putida* CECT 324, *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 780–788.

Balzhinimaev B.S., Paukshtis E.A., Vanag S.V., Suknev A.P., Zagoruiko A.N., Glass-fiber catalysts: Novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection doi:10.1016/j.cattod.2010.01.011.

Barakat M.A., Tseng J.M., Huang C.P., (2005), Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds, *Appl. Catal. B.*, **59**, 99-104.

Barbash J. E. and Resek E.A., (1996), Pesticides in Ground Water: Distribution, Trends, and Governing Factors, Volume 2 in the series Pesticides in the Hydrologic System, U.S. Geological Survey, Ann Arbor Press (Chelsea, MI).

Barkani H, Catastini C, Emmeline C, Sarakha M, El Azzouzi M, and Chovelon J.M., (2005), Study of the phototransformation of imazaquin in aqueous solution: a kinetic approach, J. Photochem. Photobiol. A., **170**, 27-35.

Basfar A.A., Mohamed K., Al-Abduly A.J., Al-Kuraiji T.S., Al-Shahrani A., (2007), Degradation of diazinon contaminated waters by ionizing radiation, J. Radiation Physics and Chemistry, **76**, 1474–1479.

Baxendal J.H., Wilson J.A., (1957), Photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, Trans. Faraday Soc., **53**, 344-356.

Beard John, (2006), DDT and human health, Australian Rural Health Research Collaboration, Science of the Total Environment, **355**, 78– 89.

Bedding N.D, Mc Intyre A.E, Perry R, and Lester J.N., (1983), Organic contaminants in the aquatic environment: II. Behavior and fate in the hydrological cycle, Sc. Tot. Environ., **26** 255-312.

Behena C. L. and Maling S.S., (2006), Photodegradation of chlorobromuron, atrazine and alachlor in aqueous systems under solar irradiation, Hindawi Publishing Corporation, international journal of photoenergy.

Bekbölet M., Lindner M., Weichgrebe D. and Bahnemann D.W., (1996), Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFFBR): Clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst Solar Energy, **56**, 455-469.

Bekbölet M., Suphandag A.S., Uyguner C.S., (2002), An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO₂ powder on decolorization of humic acids, J. Photochem. Photobiol.: A, **148**, 121-128.

Bellobono I.R., Carrara A., Barni B., Gazzotti A., (1994), Laboratory-and pilot-plant-scale photodegradation of chloroaliphatics in aqueous solution by photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide, J. Photochem. Photobiol. A, **84**, 83-90.

Benitez J.F., Acero J.L., Real F.J., Garcia C., (2009), Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes, Water Research, **43**, 267-276.

Benitez F.J. Real F.J., Acero J.L., Garcia C., (2006), Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters, Journal of Hazardous Material B, **138**, 278-287.

Benitez J.F., Acero J.L., Real F.J., Rubio F.J., Leal A.I., (2001), The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, Wat. Res., **35**, 1338-1343.

Benoit-Marquié F., Wilkenhoner U., Simon V., Braun A.M., Oliveos E., Maurette M., (2000), Photodegradation at the gas-solid interface of TiO₂ photocatalyst, J. Photochem. Photobiol.: A Chemistry, **132**, 225-232.

Berrada H., Font G. and Molto J.C., (2000), Indirect analysis of urea herbicide from environmental water using solid-phase micro-extraction, *Journal of chromatography A*, **890**, 303-312.

Bester K. and Hthnerfuss H., (1996), Triazine herbicide concentration in the german wadden sea, *Chemosphere*, **32**, 1919-1928.

Bing-zhi Dong, Lin Wang, Nai-yun Gao, (2008), The removal of bisphenol A by ultrafiltration, *Desalination*, **221**, 312–317.

Blake D.M., Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air Update Number 4 to October 2001, Technical report, National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy Laboratory, Golden, Colorado 80401-3393, Contract No DE-AC36-99-GO10337.

Blanco J., Malato S., Fernandez-Ibanez P., Alarcon D., Gernjak W., Maldonado M.I., (2009), Review of feasible solar energy applications to water processes *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**, 1437–1445.

Blanco-Martínez D.A., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C., (2009), Effect of the pH in the adsorption and in the immersion enthalpy of monohydroxylated phenols from aqueous solutions on activated carbons, *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 292–296.

Boer D.J., Quy T.D., Stefan P.J., Leeuwen V., Michiel J., Kotterman J., John H.M. Schobben, (2010), Thirty year monitoring of PCBs, organochlorine pesticides and tetrabromodiphenylether in eel from The Netherlands, *Environmental Pollution*, **158**, 1228–1236.

Bohmont B., (1990), *The standard pesticide user's guide*, USA: Prentice Hall.

Bollag G.M., (1979), Transformation of xenobiotics by microbial activity. In: *Microbial degradation of pollutants in marine environments*, Editors: Bourquin A. W., Prichard, P. E., publishers: Gulfbreeze, 19-22.

Bouvier Ghislaine, (2005), Contribution à l'évaluation de l'exposition de la population francilienne aux pesticides, thèse de doctorat, Université René Descartes - Paris 5, 18, 39-45.

Bovey R, Richardson C., Burnett E., Merkle G. et Meyer E., (1978), Loss of spray and pelleted picloram in surface runoff water, *J. Environ.Qual.*, **7**, 178-180.

Bower K.C., Duirk S., Christopher M., (2000), Development of an enhanced ozone-hydrogen peroxide advanced oxidation process *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management 8*, edited by Tedder and Pohland Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York.

Braun A.M, Maurette M.T., Oliveros E., (1986), *Technologie photochimique*, Presses Polytechniques Romandes, 143-174, Lausanne Août.

Bremner, D.H., Burgess, A.E., Houllermare D. and Namkung K.C., (2006), Phenol degradation by using hydroxyl radicals generated from zero-valence iron and hydrogen peroxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, **63**, 15-19.

Brezová, V., Ceppan, M., Brandstetova, E., Breza, M. and Lapcik, L., (1991), Photocatalytic hydroxylation of benzoic acid in aqueous titanium dioxide suspension, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **59**, 385-391.

Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sánchez L., Péral J., Domènech X., Casado J., (1998), Ailine mineralization by AOPs anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectron-Fenton processes, *Applied Catalysis B: Environmental*, **16**, 31-42.

Bruce R.B., Howard J.W. and Elsea J.R., (1955), Pesticide toxicity of O,O-diethyl O-(2-isopropyl -6-ethyl-4- pyrimidyl) phosphorothioate (Diazinon), *J. Agr. Food Chem.*, **3**, 1017-1021.

Butler E.C. and Davis A.P., (1993), Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: the influence of dissolved transition metals, *J. Photochem. Photobiol.: AChem.*, **70**, 273–283.

Buxton G.V., Grennstock C.L., Helman W.P. and Ross A.B., (1988), Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Reference Data*, **17**, 513-886.

Byrne J.A., Eggins B.R., Brown N.M.D., McKinney B. and Rouse M., (1998), Immobilization of TiO₂ powder for the treatment of polluted water, *Applied Catalysis B: Environ.*, **17**, 25-36.

Byun D., Jin Y., Kim B., Kee Lee J. and Park D., (2000), Photocatalytic TiO₂ Deposition by Chemical Vapor Deposition, *J. Hazard. Mater.*, **73**, 199-206.

C

Calza P., Sakkas V.A., Medana C., Baiocchi C., Dimou A., Pelizzetti E., Albanis T., (2006), Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*, **67**, 197–205.

Calvet R., Gouy V., Gaillardon P., Belamie R., (1996), Distribution des molécules pesticides entre les phases solides et liquides du sol. Signification du coefficient de distribution, produits phytosanitaires, processus de transfert et modélisation dans les bassins versants, *Actes du Séminaire national Hydrosystèmes*, Nancy, 104-105.

Calza P., Massolino C., Monaco G., Medana C., Baiocchi C., (2008), Study of the photolytic and photocatalytic transformation of amiloride in water, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **48**, 315–320.

Calza P. and Pelizzetti E., (2001), Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 1839-1848.

Candal R.J., Zeltner W.A. and Anderson M.A., (1999), Titanium-supported titania photoelectrodes made by sol-gel processes, *J. Environ. Eng.*, **125**, 906-912.

Capel P.D., MA L., Schroyer B.R., Larson S.J., Gilchrist T.A., (1995), Analysis and detection of the new corn herbicide acetolachlor in river water and rain, *Environment Science Technology*, **29**, 1702-1705.

Carabias-Martinez R., Rodriguez-Gonzalo E., Fernandez-Laespada M.E., Sanchez-San Roman F.J., (2000), Evaluation of surface- and groundwater pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain), *J. Chromatogr., A*, **869**, 471-480.

Carabias-Martinez R., Rodriguez-Gonzalo E., Herrero-Hernandez E., Sanchez-San Roman F.J., Prado-Flores M.G., (2002), Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography: Evaluation of pollution due to herbicides in surface and groundwaters, *J. Chromatogr. A*, **950**, 157-166.

Carabias-Martinez R., Rodriguez-Gonzalo E., Fernandez-Laespada M.E., Calvo Seronero L., Sanchez-San Roman F.J., (2003), Evolution over time of the agricultural pollution of water in an area of Salamanca and Zamora (Spain), *Water Res.*, **37**, 928-938.

Cassano A, Alfano O, (1998), Reaction engineering of suspended solid heterogeneous, *J. photochemistry and photobiology A: Chemistry*, **112**, 261-270.

Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D., (1997), Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent, *Water Res.*, **31**, 1985-1995.

Catalkaya^a E. C. and Kargi F., (2007), Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study, *Journal of Hazardous Materials B*, **139**, 244-253.

Catalkaya^b E. C. and Kargi F., (2007), Effects of operating parameters on advanced oxidation of diuron by the Fenton's reagent: A statistical design approach, *Chemosphere*, **69**, 485-492.

Chakir A, Bessière J, El Kacemi K and Marouf B., (2002), A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite, *J Hazard Mater*, **95**, 29-46.

Chakrabarti S., Dutta B.K., (2004), Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *Journal of Hazardous Materials B*, **112**, 269-278.

Chan K.H., Chu W., (2005), Atrazine removal by catalytic oxidation processes with or without UV irradiation Part II: an analysis of the reaction mechanisms using LC/ESI-tandem mass spectrometry, *Applied Catalysis B: Environmental*, **58**, 165-174.

Chang H.T., Wu N, Zhu, F., (2000), A Kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst, *Wat. Res.*, **34**, 407-416.

Chang Chen-Yu, Hsieh Yung-Hsu, Hsieh Ling-Ling, Yao Kuo-Shan, Cheng Ta-Chih, (2009), Establishment of activity indicator of TiO₂, photocatalytic reaction -Hydroxyl radical trapping method, *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 897-903.

Chen Fengna, Yang Xudong, Mak Henry K.C., Chan Daniel W.T., (2010), Photocatalytic oxidation for antimicrobial control in built environment: A brief literature overview, *Building and Environment*, **45**, 1747-1754.

Chen D and Ray A.K., (1998), Photodegradation kinetics of kinetics 4-nitrophenol in TiO₂ suspension, *Wat.Res.*, **32**, 3223-3234.

Chen H.Y., Zahraa O., Bouchy M., (1997), Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108**, 37-44.

Chiang K., Lim T.M., Tsen L., Lee C.C., (2004), Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO₂ and platinized TiO₂, *Appl Catal A: Gen*, **261**, 225-237.

Chiron S., Fernandez-Alba A., Rodrigez A. and Garcia-Calvo E., (2000), Pesticides Chemical Oxidation: state-of-the-art,. *Water Res.*, **34**, 367-368.

Choi Jae-Hoon, Fukushi Kensuke, Yamamoto Kazuo, (2008), study on the removal of organic acids from wastewaters using nanofiltration membranes *Separation and Purification Technology*, **59**, 17-25.

Chong Meng Nan, Jin Bo, Christopher W.K. Chow Saint Chris, (2010), Recent developments in photocatalytic water treatment technology, *Water Res.*, 1-31, doi:10.1016/j.watres. 2010, 02.039.

Chou S.S., Huang Y.H., Lee S.N., (1999), Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method. *Water Research*, **33**, 751-759.

Chun H., Yizhong W., Hongxiao T., (2000), Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis, *Chemosphere*, **41**, 1205-1209.

Clement M., Arzel S., Lebot B., Seux R., Millet M., (2000), Adsorption / thermal desorption GC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere, *Chemosphere*, **40**, 49-56.

Cluzeau Sophie. *Index phytosanitaire*. Paris, 40^e édition, édition ACTA, 2004.

Colin F., (2000), *Approche spatiale de la pollution chronique des eaux de surface par les produits phytosanitaire*, Thèse doctorat de l'ENGRFT.

Cornejo J., Jamet P., (2000), *Pesticide/Soils interactions, some current research methods-* Editions INRA, Paris, 479.

Coupe R.H, Manning M.A, Foreman W.T, Goolsby D.A, Majewski M.S., (2000), Occurrence of pesticides in rain and air in urban and agricultural areas of Mississippi, April-September 1995, *The Science of the Total Environment*, **248**, 227-240.

Couteux Alice, *Index phytosanitaire*. Paris, 45^e édition, édition ACTA, 2009.

Culliney T., (1992), Pesticides and natural toxicants in foods, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **41**, 297-320.

D

Dalvie M. A., Algernon A., London L., (2009), Change in the quantity and acute toxicity of pesticides sold in South African crop sectors, 1994-1999, *Environment International*, **35**, 683-687.

Datye A.K.; Riegel G.; Bolton J.R.; Huang M. and Prairie M.R., (1995), Microstructural characterization of a fumed titanium dioxide photocatalyst, *J. Solid State Chem.*, **115**, 236-239.

Daneshvar N., Aber S., Seyed Dorraji M.S., Khataee A.R., Rasoulifard M.H., (2007), Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light, *Separation and Purification Technology*, **58**, 91–98.

Dantas Renato F., Rossiter Otidene, Teixeira Allan Karde Ribeiro, Anderson Simões S.M., da Silva Valdinete Lins, (2010), Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, **158**, 143–147.

Dauby I.R., Simon J.C., (2008), Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), *Revue Scientifique des ISILF*, **22**, 18-20.

De Heredia J.B., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A., (2001), Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent, *Chemosphere*, **45**, 85-90.

Dehghani M.H., Najafpoor A.A., Azam K., (2010), Using sonochemical reactor for degradation of LAS from effluent of wastewater treatment plant, *Desalination*, **250**, 82–86.

De Laat J., Tace E.M. and Dore M., (1994), Degradation of chloroethanes in dilute aqueous solution by H₂O₂/UV, *Water Res.*, **28**, 2507-2519.

De Lasa H.I., Serrano B., Salaices M., (2005), Photocatalytic Reaction Engineering, Library of Congress, Cataloging in Publication Data, Springer Science, Business Media, Inc.

Detroux L., (1975), *Les pesticides et leur emploi*, Paris: Editions Duculot.

Devillers J., Farret R., Girardin P., Rivière J.L., Soulas G., (2005), Indicateurs pour les risques liés à l'utilisation des pesticides, 11-12, TEC et DOC, Paris.

Devipriya S., Yesodharan S., (2005), Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **86**, 309–348.

D'hennezel O., Ollis D.F., (1996), Photocatalytic oxidation of air contaminants by chlorine (Cl) or hydroxyl (OH) radicals or holes (h⁺): Mechanistic correlations, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **101**, 435-442.

Diez L., Livertoux M.H., Stark A.A., Wellman-Rousseau M. and Leroy P., (2001), High-performance liquid chromatographic assay of hydroxyl free radical using salicylic acid hydroxylation during in vitro experiments involving thiols, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, **763**, 185-193.

Dijkstra M.F.J., Koerts E.C.B., Beenackers A.A., Wesselingh C.M., (2003), Performance of immobilized photocatalytic reactors in continuous mode, *AIChE Journal*, **49**, 734-744.

Dionysiou D.D., Suidan M.T., Bekou E., Baudin I. and Laine J.M., (2000), Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, **26**, 153-171.

Doble B.M. and Kumar A., (2005), *Biotreatment of industrial effluents*, Elsevier Butterworth–Heinemann.

D'Oliveira J.C., Al-Sayyed G., Pichat P., (1990), Photodegradation of 2- and 3- chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 990–996.

Marcel Dore, (1989), *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, Lavoisier TEC et DOC, pp 488.

Dorion. C, (1996), *Etude de catalyseurs supportés pour réacteur photocatalytique de traitement des eaux*, Thèse INPL, Nancy.

Duguet J.P, Dusset B., Mallevalle J., Fiessinger F, (1987), Polymerisation effects of ozone, application to the removal of phenolic compounds from industrial waste-waters, *Water Research*, **21**, 895-900.

Duguet J.P., Anselme C., Mallevalle J., (1989), New advances in oxidation processes: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water, *Water Nagoya, ASPAC IWSA*.

Do J.S., Chen C.P., (1994), In-situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites. *J. Appl Electrochem.*, **24**, 936-942.

Doucet N., Zahraa O., Bouchy M., (2007), Kinetics of the photocatalytic degradation of benzene *Catalysis Today*, **122**, 168–177.

Driller U., Feicht E.A. and Scheunert H., (1997), S-Triazine residues in groundwater, *Chemosphere*, **35**, 99-106.

Drufovka K., Danevčic T., Trebše P., Stopar D., (2008), Microorganisms trigger chemical degradation of diazinon, *Int. Biodeter. Biodegr.*, **62**, 293–296.

Dussert B.W., *Advanced oxidation, UK: Industrial wastewater*, 1997.

E

Al-Hayek, N. and Dore, M. (1990), Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumine supported iron, *Water Res.*, **24**, 973-982.

El Azzouzi M., Mountacer H., Mansour M., (1999), Kinetics of photochemical degradation of imazapyr in aqueous solution, *Fresenius. Environ. Bull.*, **8**, 709-717.

El Bakouri H., Morillo J., Usero J., Vanderlinden E., Vidal H., (2010), Effectiveness of acid-treated agricultural stones used in biopurification systems to avoid pesticide contamination of water resources caused by direct losses: Part I. Equilibrium experiments and kinetics, *Bioresource Technology*, **101**, 5084–5091

El Rifai M.K., El Jamal M.M., (2009), Kinetics of the oxidation of HCOOH with KMnO₄ over a wide range of pH, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **44**, 275-280.

Emeline A.V., Ryabchuk V. and Serpone N., (2000), Factors affecting the efficiency of a photocatalysed process in aqueous metal-oxide dispersions, Prospect of distinguishing between two kinetic models, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **133**, 89-97.

Emeline A.V., Salinaro A., Ryabchuk V.K. and Serpone N., (2001), Photo-induced processes in heterogeneous nanosystems from photoexcitation to interfacial chemical transformations, *Int. J. Photoenergy*, **3**, 1–16.

Emeline A.V., Ryabchuk V.K. and Serpone N., (2007), Photoreactions occurring on metal-oxide surfaces are not all photocatalytic Description of criteria and conditions for processes to be photocatalytic, *Catalysis Today*, **122**, 91–100.

EPA, The US Environmental Protection Agency, Workshop on Innovative Approaches for Detecting Microorganisms in Water. 2007, Cincinnati, Ohio.

Esplugas S., Yue P.L. and Perez M.I., (1994), Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation, *Water Res.*, **28**, 1323-1328.

Evgenidou E, Fytianos K and Poullos I., (2005), Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **175**, 29–38.

Evgenidou E., Fytianos K., Poullos I., (2005), Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalyst, *Appl. Catal. B: Environ.*, **59**, 81-89.

F

Faisal M., Abu Tariq M., Muneer M., (2007), Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of Titania, *Dyes and Pigments*, **72**, 233- 239.

Farmer W. Aochi Y., (1987), Chapter 7 In : Fate of pesticide in the environment. USA: University of California Editions, Publications 3320.

Faure M., Furman M., Corbel S., Carré M.C., Gérardin .F, Zahraa O., (2008), Caractérisation de réacteur photocatalytique utilisés pour le traitement de l'air, Séminaire 2008 de l'Ecole Doctorale RP2E "Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement", Nancy ,152-159.

Feigenbrugel V., (2005), Devenir atmosphérique des pesticides: distribution entre les différents phases de l'atmosphère et oxydation photochimique, Thèse de doctorat, université de Louis Pasteur de Strasbourg, 25-41, 143-177.

Fenton H.J.H., (1894), Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *J. Chem Soc*, **65**, 899.

Floesser-Muller H., Schwack W., (2001), Photochemistry of organophosphorus insecticides, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **172**, 129-228.

Fogler H. S., (1992), *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Second Edition, Prentice Hall, New Jersey.

Foo K.Y., Hameed B.H., (2010), Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process *Journal of Hazardous Materials* **175**, 1–11.

Foster D. M., Rachwal A. J. and White S. L., (1992), Advanced treatment for the removal of atrazine and other pesticides, *Wat. Supply*, **10**, 133-146.

Fotou.P.G, Pratsinis S.E., (1996), Photocatalytic Destruction of Phenol and Salicylic Acid with Aerosol-Made and Commercial Titania Powders, *Chem. Eng. Comm.*, **151**, 251-269.

Fournier J., (1988), *Chimie des pesticides*, Agence de Coopération Culturelle et Technique, Paris, 91-113.

Fox M.A, Dulay M.T., (1993), Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical. Reviews*, **93**, 341-357.

Freed V. and Chiou C., (1981), *Physicochemical factors in routes and rates of human exposure to chemicals*. Michigan: Ann Arbor Publishers.

Fujishima A, Watanabe, T., (1999), *Fundamentals of TiO₂ photocatalysis*, first ed. BKC, Inc: Herndon, VA, May.

Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., (2000), *J. Photochem, Photobiol. C: Photochem. Rev., Titanium dioxide photocatalysis*, **1**, 1-21.

G

Gal E., Aires P., Chamarro E. and Esplugas S., (1992), Photochemical degradation of parathion in aqueous solution, *Wat. Res.*, **26**, 911-915.

Gallard H., De Laat J., (2001), Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/ H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III), *Chemosphere*, **42**, 405-13.

Galze H, Beltran F, Tuhkanen T and Kang J.W., (1992), Chemical models of advanced oxidation processes, *Water Poll. Res. J. Canada*, **27**, 23-42.

García-Ripoll A., Amata A.M., Arques A., Vicente R., Ballesteros Martín M.M., Sánchez Pérez J.A., Oller I., Malato S., (2009), Confirming *Pseudomonas putida* as a reliable bioassay for demonstrating biocompatibility enhancement by solar photo-oxidative processes of a biorecalcitrant, effluent *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 1223–1227.

Gaya U.I., Abdullah A.L., (2008), Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **9**, 1–12.

Geminez J., Curco D., Queral M.A., (1999), Photocatalytic treatment of phenol and 2, 4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling up, *Catal. Today*, **54**, 229–243.

Gennaro M.C., Menengo E., Gianott V., Maurino V., (2001), New strategies for the determination of phenylurea pesticide by gas chromatography with hot splitless inlet systems, *journal of chromatography A*, **910**, 79–86.

Ghillaume M., (1999), *La photocatalyse: une méthode de dépollution des eaux*, Institut des Matériaux Jean Rouxel, France.

- Glaze W. H., Peyton G.R., Lin S., Hhuang F.Y. and Burlison J.L., (1982), Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 454-461.
- Goncharuk V.V., Soboleva N.M., Nosonovich A.A., (2010), Phototoxidative destruction of organic compounds by hydrogen peroxide in water, *J. Water Chem. Technol.*, **32**, 17-32.
- Grassian V. H., (2005), *Environmental Catalysis*, edition CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Grätzel C.K., Jirousek M.; Grätzel M., (1990), Decomposition of Organophosphorous Compounds on Photoactivated TiO₂ Surfaces, *Journal. Mol. Cat.*, **60**, 375-387.
- Gregg S.I. Sing K.S.W., (1967), Adsorption surface area and porosity, Academic Press. Chap 7, London, pp 290.
- Groschaude Gérard, (1999), L'eau milieu naturel et maîtrise, tome INRNA, pp 196 Paris.
- Guélou J., Barrault J., Fournier J. and Tatibouët J.M., (2003), Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron *Applied catalysis B: Environmental*, **44**, 1-8.
- Guillard C., Herrmann J. M., and Pichat P., (1993), Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment, *Catal. Today*, **17**, 7–20.
- Guillard C., Disdier J., Hermann J.M., Lehaut C., Chopin T., Malato S., Blanco J., (1999), Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol, *Catal. Today*, **54**, 217–228.
- Guillard C., Fisher M., Hermann J.M., Aguera A., Tejedor A., Piedra L. Ferrandez-Alba A., (2001), Analyse des métabolites de dégradation photocatalytique de divers pesticides dans les eaux de la région d'Amérique, acte du 30^{ème} congrès du groupe français des pesticides, 29-37.
- Guillard C., Charton N., Pichat P., (2003), Degradation mechanism of t-butyl methyl ether (MTBE) in atmospheric droplets, *Chemosphere*, **53**, 469-477.
- Guittonneau S., De.Laat J, Dore M, (1990), Etude cinétique de la photodécomposition de l'ozone en solution aqueuse par irradiation UV à 253,7 nm, *Environmental Technology*, **11**, 477-490.
- Guittonneau S., De Laat J., Dore M., Duguet J.P., H. Suty, (1990), Modélisation de la cinétique de dégradation du parachloronitrobenzene par photolyse du peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux et en réacteur dynamique, *Environmental Technology*, **11**, 57-70.
- Guittonneau ^a S., De Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C., (1988), Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogène, *Environmental Technology Letters*, **9**, 1115-1128.
- Guittonneau ^b S, De Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C., (1988), Photooxidation of volatile chlorinated hydrocarbons in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide, *Revue Sci. Eau*, **1**, 35-54.

Guillon S, De Laat. J, Dore. M, Duguet. J.P, Bonnel. C, (1990), *Ozone Science, Ozone Science Eng.*, **12**, 73-94.

Guivarch E.Z., (2004), *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques*, thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 59-77.

Guler G.O., Cakmak Y.S., Dagli Z., Aktumsek A., Ozparlak H., (2010), *Organochlorine pesticide residues in wheat from Konya region, Turkey*, *Food and Chemical Toxicology* **48**, 1218-1221.

Guol M.D., Vartistas R, (1987), *Photolytic ozonation of phenol*, *Water Science and Technology*, **19**, 117-1180.

Guoliang Yan, Jian Chen, Zhaozhe Hua, (2009), *Role of H₂O₂ and OH radicals in bactericidal action of immobilized TiO₂ thin film reactor: An ESR study*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **207**, 153-159.

Gupta P.K., (2004), *Pesticide exposure*, *Indian Scene Toxicology*, **198**, 83-90.

H

Haber F., Weiss J., (1934), *The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts*, *Proc. Roy. Soc. A.*, **134**, 332-351.

Hachem C., Bocquillon F., Zahraa O. and Bouchy M., (2001), *Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process*, *Dyes and Pigments*, **49**, 117-125.

Hager D.G. et Loven C.G., (1987), *One Site Destruction of Organic Contamination in Water*, Washington D.C.

Hagfeldt, A. and Gratzel M., (1995), *Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems*, *Chem. Rev.* **95**, 49-68.

Hameed B.H., Salman J.M., Ahmad A.L., (2009), *Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones* *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 473-482.

Hameed B.H., Chin L.H., Rengaraj S., (2008), *Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust* *De salination*, **225**, 185-198.

Hameed B.H., Rahman A.A., (2008), *Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material* *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 576-581.

Hameed B.H., Lee T.W., (2009), *Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process* *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 468-472.

Haque M.M., Muneer M., (2007), *Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide*. *J. Hazard. Mater.*, **145**, 51-57.

Haque M.M., Muneer M., (2003), Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide Journal of Environmental Management **69**, 169–176.

Harada H., (2001), Isolation of hydrogen from water and/or artificial seawater by sonophotocatalysis using alternating irradiation method, International Journal of Hydrogen Energy, **26**, 303-307.

Haraguchi K, Kitamura E, Yamashita T, Kido A., (1995), Simultaneous determination of trace pesticides in urban precipitation. Atmospheric Environment, **29**, 247-253.

Haraguchi K., Yamashtia E., Kido A., (1994), Simultaneous determination of traces pesticides in urban air, Atmos. environm. **28** n°7 1319-1325.

Hassanien Mohamed M., Abou-El-Sherbini Khaled S., Al-Muaikel Nayef S., (2010), Immobilization of methylene blue onto bentonite and its application in the extraction of mercury (II) Journal of Hazardous Materials, **178**, 94–100.

Hathway D., (1989), Molecular mechanisms of herbicide selectivity, New York: Oxford University Press.

Helmja K., Vaher M., Püssa T. and Kaljurand M., (2009), Analysis of the stable free radical scavenging capability of artificial polyphenol mixtures and plant extracts by capillary electrophoresis and liquid chromatography-diode array detection-tandem mass spectrometry, **1216**, 2417-2423.

Hermosilla D., Ortigo M., Huang C.P., (2009), The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes, Chem. Eng. Journal, **155**, 637-646.

Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R., (2002), Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, J. Hazard. Mat., **92**, 33-50.

Herrmann H., Reese A., Ervens B., Wicktor F. and Zellner R., (1997), A spectroscopic study of small organic peroxy radicals (RO₂) in aqueous solution, J. Molecular Structure, **408-409**, 539-542.

Herrmann J.M., (1999), Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catal. Today., **53**, 115-129.

Herrmann J.M., (1995), Heterogeneous photocatalysis, Catal. Today, **24**, 157-164.

Herrmann J.M., Guillard C., Disdier J., Lehaut C., Malato S. and Blanco J., (2002), New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants, Applied Catalysis B: Environmental, **35**, 281-29.

Hideyuki Katsumata, Toshiko Okada, Satoshi Kaneco, Tohru Suzuki, Kiyohisa Ohta., (2010), Degradation of fenitrothion by ultrasound/ferrioxalate/UV system, Ultrasonics Sonochemistry, **17**, 200-206.

- Hagen Jens, (2006), *Industrial Catalysis, A Practical Approach*, Second, Completely Revised and Extended Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Heredia J.B., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A., (2001), Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO₂/UV radiation: comparison and modeling of reaction kinetic, *J. Hazard. Mater.*, **83**, 255-264.
- Hileman B., (1994), Environmental estrogens linked to reproductive abnormalities, cancer. *Chem. Eng. News*, **72**, 19-23.
- Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., and Bahnemann D.W., (1995), Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, **95**, 69-96.
- Hoigne J., Bader H., (1974), The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Res.*, **10**, 377-386.
- Hong A., Zappi M.E., Kuo C.H., Hill D.O., (1996), Modelling the kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes, *ASCE J. Environ. Eng.*, **1**, 58-62.
- Hoon Hyung and Jae-Hong Kim, (2009), Dispersion of C₆₀ in natural water and removal by conventional drinking water treatment processes, *Wat. Res.*, **43**, 2463-2470.
- Horikoshi, S., Watanabe N., Mukae M., Hidaka H. and Serpone N., (2001), Mechanistic examination of titania-photocatalyzed oxidation of ethanolamines, *New J. Chem.*, **25**, 999-1005.
- Hosseini S.N., Borghei S.M., Vossoughi M., Taghavinia N., (2007), Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **74**, 53-62.
- Hu Zhonghua, Vansant E.F., (1993), Adsorption of phenol and chlorophenols from aqueous solution by modified elutrilithes, *Catalysis Today*, **17**, 41-51.
- Hua Z., Manping Z., Zongfeng X., Low G.K.C., (1995), Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Monocrotophos, *Water Res.*, **29**, 2681-2688.
- Huang C.P., Dong C. and Tang Z., (1993), Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, **13**, 361-377.
- Huart B, Pailler F, Trique B et Richardel I., (1993), Protocole d'étude de la diffusion d'un herbicide dans l'écosystème, *Ann. Fals. Esp. Chim.*, **86**, 171-187.
- Hulstrom R., Bird R., and Riordan C., (1985), Spectral solar irradiance data sets for selected terrestrial conditions, *Solar Cells*, **15**, 365-391.
- Humenik F.J., Smolen M.D., Dressing S.A., (1987), Nonpoint sources, where do we go from here? *J. Environ. Sci. Technol.*, **21**, 737-742.
- Hunt J.P., Taube H., (1952), The photochemical decomposition of hydrogen peroxide, *J.A.C.S.*, **74**, 5999-6002.

Hurum D.C., Agrios AG, Gray KA, Rajh T, Thurnauer MC., (2003), Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR., *J. Phys. Chem.: B*, **107**, 4545- 4549.

Hustert K., Zepp R.G., (1992), Photocatalytic degradation of selected azo dyes, *Chemosphere*, **24**, 335-342.

I

Ilisz I., Dombi A., (1999), Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV-irradiated aqueous TiO₂ suspensions. II. Effect of charge-trapping species on product distribution, *Appl. Catal. A: Gen.*, **180**, 35-45.

Ince N., Tezcanli G., (2001), Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation, *Dyes and pigments*, **49**, 145-153.

Irace-Guigand S, Aaron J.J, Scribe P, Barceló D., (2004), A comparison of the environmental impact of pesticide multiresidues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry. *Chemosphere*, **55**, 973-981.

Irmak S., Kusvuran E., Erbatur O., (2004), Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide, *Applied Catalysis B: environ.*, **54**, 85-91.

IUPAC, (1972), Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II, Definition, Terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Everett, D. H., ed. Butter Worths, London., 579-621.

Ivancev-Tumbas Ivana, Hobby Ralph, (2010), Removal of organic xenobiotics by combined out/in ultrafiltration and powdered activated carbon adsorption, *Desalination*, **255**, 124-128.

J

Jacobs H., Bauer R., Waldner G., Klar M., Broekaert J.A.C., (1999), Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation, *Chemosphere*, **38**, 2013-2027.

Madhavan J., Grieser F., Ashokkumar M., (2010), Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials* **178**, 202-208.

Jeannot R., Lemiere B., Chiron S., (2001), Guide méthodologique pour l'analyse d'un sol pollué, BRGM, Orléon, France.

Jo W.K. and Kim K.Y., (2002), Vertical variability of volatile organic compound (VOC) levels in ambient air of high-rise apartment buildings with and without occurrence of surface inversion, *Atmospheric Environment*, **36**, 5645-5652.

Jo W.K., Park K.H., (2004), Heterogeneous photocatalysis of aromatic and chlorinated volatile organic compounds (VOCs) for non-occupational indoor air application, *Chemosphere*, **57**, 555-565.

K

- Karkmaz M., Puzenat E., Guillard C., Herrmann J.M. (2004), Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen Applied Catalysis B: Environmental **51**, 183-194.
- Kartal Ö.E., Erol M., Oğuz H., (2001), Photoalytic destruction of phenol by TiO₂ powders, Chem. Eng. Technol., **24**,645–649.
- Karunakaran C., Dhanalakshmi R., Anilkumar P., (2009), Photodegradation of phenol on Y₂O₃ surface Synergism by semiconductors. Journal of Hazardous Materials, **167**, 664-668.
- Katsoyiannis A. and Samara C., (2004), Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal, Water Res., **38**, 2685-2698.
- Kavita Kabra, Chaudhary Rubina, Sawhney Rameshwar L., (2004), Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review Ind. Eng. Chem. Res., **43**, 7683-7696.
- Kavan, L.; Gratzel, M.; Gilbert, S.; Klemenz, C. and Scheel, H.J., (1996), Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase, J. Am. Chem. Soc. **118**, 6716-6723.
- Kearmy P. and Karns J., (1987), In: Fate of pesticide in the environment. USA: University of California Edtions, Publications Chapter 10, pp: 3320.
- Kedari C.S., Pandit S.S., Tripathi S.C., (2009), Extraction of Am (III) from aqueous nitrate solutions into micellar pseudo phase of anionic or non-ionic surfactant and separation by ultrafiltration Journal of Membrane Science, **341**, 122-130.
- Kesraoui Abdessalem A., Oturan N., Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan M.A., (2008), Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron, Applied Catalysis B: Environmental, **78**, 334–341.
- Khan S.R, Huang C.R., Bozzeli J.W., (1985), Oxidation of 2-Chlorophenol Using Ozone and Ultra-violet Radiation, Environmental Progress, **4**, 229-238.
- Kingsley Kay, (1973), Toxicology of Pesticides: Recent Advances, Environmental Research, **6**, 202-243.
- Kirchnerova J., Herrera-Cohen M.L., Guy C., Klvana D., (2005), Photocatalytic oxidation of n-butanol under fluorescent visible light lamp over commercial TiO₂ (Hombicat UV100 and Degussa P25). Applied Catalysis A: General, **282**, 321-332.
- Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V., (2000), Mechanism and kinetics of the OH- radical intervention during fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻), Environ. Sci. Technol., **34**, 2162-2168.
- Klamerth N., Rizzo L., Malato S., Maldonado Manuel I., Agüera A., Fernández-Alba A.R., (2010), Degradation of fifteen emerging contaminants at µg L⁻¹ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents, Water res., **44**, 545-554.

Klar M., Waldner G., Bauer R., Jacobs H., Broekaert J.A.C., (1999), Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation, *Chemosphere*, **38**, 2013-2027.

Kochany J. and Maguire R.J., (1994), Sunlight photodegradation of metolachlor in water. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 406-412.

Konstantinou K.I., Sakkas V.A., Albanis T.A., (2002), Photocatalytic degradation of propachlor in aqueous TiO₂ suspensions. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Water Res.*, **36**, 2733-2742.

Kouloumbos V.N., Tsipi D.F., Hiskia A.E., Nikolic D., Van Breemen R.B., (2003), Identification of Photocatalytic Degradation Products of Diazinon in TiO₂ Aqueous Suspensions Using GC/MS/MS and LC/MS with Quadrupole Time-of-Flight, Mass Spectrometry, *Journal of American Society for Mass Spectrometry*, **14**, 803-817.

Krogh K.A, Halling-Sorensen B, Mogensen B.B, Vejrup K.V., (2003), Environmental properties and effects of nonionic surfactant adjuvants in pesticides: a review, *Chemosphere*, **50**, 871-901.

Ku Y., Chang J.L., Cheng S.C., (1998), Effect of solution pH on the hydrolysis and photolysis of diazinon in aqueous solution, *Water, Air, and Soil Pollution*, **108**, 445–456.

Kuan Yu-Chung, Lee I-Hsien, Chern Jia-Ming, (2010), Heavy metal extraction from PCB wastewater treatment sludge by sulfuric acid *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 881–886.

L

Lackshminarayana J.S., O'Neill H.J., Jonnvithulas S.D., Leger D.A. et Milburn P.H., (1992), Impact of atrazine – bearing agricultural tile drainage discharge on planktonic drift of a natural stream, *Environmental Pollution*, **76**, 201-210.

Lafrance P, Banton O. and Gagne P., (1997), Exportation saisonnière d'herbicides vers les cours d'eau mesuré sur 6 champs agricoles sous quelques pratiques culturales du maïs, *Rev. Sci. Eau*, **10**, 439-459.

Lanao M., Ormad M.P., Goñi P., Miguel N., Mosteo R., Ovelleiro J.L., (2010), Inactivation of *Clostridium perfringens* spores and vegetative cells by photolysis and TiO₂ photocatalysis with H₂O₂ Solar Energy **84**, 703-709.

Leblanc G.A., (1995), Are environmental sentinels signalling? *Environmental Health Perspectives*, **103**, 888-890.

Le chech B., (1998), *Environnement et agriculture*, 2^{ème} édition synthèse agricole, ISBN 2-910340-20-1.

Lebleu N., (2007), *Désinfection des Eaux par Procédés Membranaires: Etude des Mécanismes de Transfert des Bactéries*, Doctorat de l'Université de Toulouse, Génie des Procédés et de l'Environnement.

- Lefebvre E., Legube B.,(1993), Coagulation- Flocculation par le chlorure ferrique de quelques acides organiques et phénols en solution aqueuse, *Wat. Res.*, **27**, 433-447.
- Legrini O, Oliveros E and Braun A.M., (1993), Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.*, **93**, 671–698.
- Lepage J. F., Cosyns J., Courty P., Freund E., Franck J.P., Jacquin Y., Juguin B., Marcilly C., Martino G., Miquel J., Montarnal R., Sugier A., Van Landeghem H., (1978), *Catalyse de contact, conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels.* (Institut Français du Pétrole) Ed. Technip.
- Le Person A., Le Calvé S., Daële V., Mellouki A., Munoz, A., Wirtz K., (2005), Photolysis and OH kinetic of fenpropidin and of diazinon under atmospheric conditions, Private communication.
- Levenspiel O., (1972 and 1999), *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, New York, (Third Edition).
- Lewa, E., Moctezuma, E., Ruíz, M.G.and Torres-Martínez, L., (1998), Photodegradation of phenol and 4-chlorophenol by BaO-Li₂O-TiO₂ catalysts, *Catalysis Today*, **40**, 367-376.
- Lhomme L., Brosillon S., Wolbert D., (2008), Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO₂ coated media *Chemosphere*, **70**, 381-386.
- Lichtenthaler R.G., (1990), Photochemical processes in water and their simulation for the degradation of organic micropolluants. In: *Organic micropolluants in the aquatic environment*; Editors: Angeletti, G and Bjorseth, A., publisher: Kluger Academic, Dordrecht/Boston/London, 228-233.
- Lide D.R., (1999), *Hanbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water*, 79e Ed, Cleveland (OH): Chemical Rubber Co, 8-86.
- Liotta L.F., Gruttadauria M., Di Carlo G., Perrini G., Librandod V., (2009), Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity *Journal of Hazardous Materials* **162**, 588–606.
- Liu Yihua, Xu Zhenzhen, Wu Xiaoguang, Gui Wenjun, Zhu Guonian, (2010), Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils, *Journal of Hazardous Materials*, **178**, 462-468.
- Liu Qing-Song, Zheng Tong, Wang Peng, Jiang Ji-Ping, Li Nan, (2010), Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chemical Engineering Journal*, **157**, 348-356.
- Liu Lain, Lawton L.N., Bahnemann D.W., Liu Lei, Proft B., Robertson P.K.J., (2009), The photocatalytic decomposition of microcystin-LR using selected titanium dioxide materials, *Chemosphere*, **76**, 549-553.

M

Macounova K., Klima J., Bernard C. and Degrand C., (1998), Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron. *J Electroanal Chem*, **457**, 141-147.

Maeda H., Ikeda K., Hashimoto K., Ajito K., Morita M., Fujishima A., (1999), Microscopic observation of TiO₂ photocatalysis using scanning electrochemical microscopy, *The Journal of Physical Chemistry B.*, **103**, 3213-3217.

Mahalakshmi M., Arabindoo B., Palanichamy M. and Murugesan V., (2007), Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides, *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 240–245.

Mahesh R.T., Bellakki M.B., and S.T., (2004), Nandibewoor Spectral and mechanistic study of the ruthenium (III) catalysed oxidation of gabapentin (neurontin) by heptavalent manganese: a free radical intervention, *Catalysis Letters*, **97**, 91-98.

Mahmoodi N.M., Arami M, Yousefi L.N., Tabrizi N.S, (2005), Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of direct red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst, *Chem. Eng. J.*, **112**, 191–196.

Mahmoodi N.M., Arami M, Yousefi L.N., Tabrizi N.S, (2006), Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor, *J. Colloid Interface Sci.*, **295**, 159–164.

Majeau Josée-Anne, Brar Satinder K., Dayal Tyagi Rajeshwar, (2010), Laccases for removal of recalcitrant and emerging pollutants *Bioresource Technology*, **101**, 2331-2350.

Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., (2009), Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, **147**, 1-51.

Malato S., Blanco, J., Richter C. and Vincent M., (1996), Photocatalytic degradation of industrial residual waters, *Sol. En.*, **56**, 401-410.

Malato S., Blanco J., Richter C., Curcò, D. and Giménez, J., (1997), Low-Concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification. Comparison with a medium concentrating solar collector. *Wat. Sci. Technol.*, **35**, 157-164.

Malato S., Blanco J., Richter C., Milow B. and Maldonado M. I., (1998), Enhancement of the Rate of Solar Mineralization of Organic Pollutants by Inorganic Oxidizing Species. *Appl. Catal. B: Environ.*, **17**, 347-356.

Malato S., Blaneo J., Richter C., Miiow B. and Maldonado M.I., (1999), Solar Photocatalytic Mineralization of Commercial Pesticides: Methamidophos, *Chemosphere*, **38**, 1145-1156.

Malato S., *Solar detoxification, chapitre 6, Edition de l'UNESCO*, (2002).

Malato S., J. Blanco, Cáceres J., Fernández-Alba A.R., Agüera A., Rodríguez A., (2002) Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. *Catalysis Today*, **76**, 209–220.

Mallakin A., Mcconkey B.J., Miao G., Mckibben B., Snieckus V., Dixon D.G., et Greenberg B.M., (1999), Impacts of structural photomodification on the toxicity of environmental contaminants: Anthracene photooxidation products, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **43**, 204-212.

Mangalampalli V. Phanikrishna Sharma, Kannekanti Lalitha, Valluri Durgakumari, Machiraju Subrahmanyam (2008), Solar photocatalytic mineralization of isoproturon over TiO₂/HY composite systems, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **92**, 332-342.

Mangels G., (1991), Behavior of the imidazolinone herbicides in the aquatic environment. In the imidazolinones herbicides D.L. Shaner ET S.L. O'conor (eds), CRC Press Boca Raton, FL, 211.

Mansour M, Feicht E, and Meallier P., (1989), Improvement of the photostability of selected substance in aqueous medium, *Toxicol. Environ. Chem.*, **20/21**, 139-147.

Mansilla H.D., Bravao C., Ferreyra R., Litter M.I., Jardim W.F., Lizama C., Freer J., Fernández J., (2006), Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **181**, 188-194.

Mantzavinos D., Hellenbrand R., Livingston A.G. and Metcalfe I.S., (1996), Catalytic wet oxidation of p-coumaric acid: Partial oxidation intermediates, reaction pathways and catalyst leaching, *Appl. Catal. B: Environmental*, **7**, 379-396.

Marinas A., Guillard C., José M. Fernández-Alba M.A., Aguëra A., Herrmann J.M., (2001), Photocatalytic degradation of pesticide-acaricide formetanate in aqueous suspension of TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, **34**, 241-252.

Masschelein W.J., (1997), *Processus Unitaires du Traitement de l'Eau Potable*, Cebedoc.

Matatov-Meytal Y., Sheintuch M., (1998), Catalytic abatement of water pollutants, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 309-326.

Matouq M.A., Al-Anber Z.A., Tagawa T., Aljbour S., Al-Shannag M., (2008), Degradation of dissolved diazinon pesticide in water using the high frequency of ultrasound wave Ultrasonics Sonochemistry, **15**, 869-874.

Matthews. R.W., (1987), Photo-oxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3328-3333.

Matthews R.W., (1988), Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, *J. Catal.*, **111**, 264-272.

Matthews, R.W., (1990), Purification of water with near-u.v. illuminated suspensions of titanium dioxide, *Wat. Res.*, **24**, 653-660.

Matthews R., (1993), *Photocatalysis in water purification: possibilities, problems and prospects*, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers.

Mc Call P., Vrona S. et Kelley S., (1983), Fate of uniformly carbon-14 ring labeled 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, *J Agric Food Chem*, **29**, 100-107.

- Mehrvar M., Anderson W.A., Moo-Young M., (2002), Comparison of the photoactivities of two commercial titanium dioxide powders in the degradation of 1,4-dioxane, *International Journal of Photoenergy*, **4**, 141-146.
- Messner D., Memming R., Kastening B., (1983), Light-induced generation of hydrogen at CdS monograin membranes, *Chem. Phys. Lett.*, **96**, 34-37.
- Meyer A., Chrisman J., Moreira J.C., Koifman S., (2003), Cancer mortality among agricultural workers from Serrana region, state of Rio de Janeiro, Brazil, *environmental research*, **93**, 264-271.
- Migrain I., Schenck C. and Monteil H., (1993), Atrazine contamination of groundwaters in eastern France in relation to the hydrogeological properties of the agricultural land. *Environ. Technol.*, **14**, 741-750.
- Milano J.C, Loste-Bertot P., Vernet J.L., (1995), Photooxidation du Vert de Malachite en milieu aqueux en présence de peroxide d'hydrogène: cinétique et mécanisme. *Environemental Technologie*, **16**, 329-341.
- Miller G.C. and Zepp R.G., (1983), Extrapolating photolysis rates from the laboratory to the environment, *Residue Rev.*, **85**, 88-110.
- Miller R.M., Singer G.M., Rosen J.D. et Bartha R. (1988), Photolysis primes biodegradation of benzo[a] pyrene, *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 1724-1730.
- Mills A., Davies R.H. and Worsley D., (1993), Water purification by semiconductor photocatalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **22**, 417-425.
- Mills A., Le Hunte S., (1997), An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **108**, 1-35.
- Mills A., Wang J., Ollis D.F., (2006), Kinetics of liquid phase semiconductor photoassisted reactions: Supporting observations for a pseudo-steady-state model, *J. Phys. Chem., B*, **110**, 14386-14390.
- Minero C., Pelizzetti E., Malato S., Blanco J., (1996), Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Degradation of Atrazine, *Sol. En.*, **56**, 411-420.
- Minero C., (1995), A rigorous kinetic approach to model primary oxidative steps of photocatalytic degradations, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **38**, 421-430.
- Mirat D.G. and Vattistas R., (1997), Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone-UV radiation: a comparative study, *water Res.*, **21**, 895-900.
- Modestov A.D., Lev O., (1998), Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO₂, *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **112**, 261-270.
- Mokrini A., Ousse D. and Esplugas S., (1997), Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide, *Water Sci. Technol.*, **35**, 95-102.

Mouthon G., (1998), Productions animales intensives et santé des consommateurs, techniques de l'ingénieur F1100.

Mrowetz M. and Selli E., (2006), Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO₂ and ZnO water suspension, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **180**,15-22.

Munaron D., (2004), Etude des apports en herbicides et en nutriments par la Charente: modélisation de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron, thèse de doctorat de l'université de Pierre Marie Curie, Paris 6.

Muneer M., Theurich J., Bahnemann D.F., (1999), Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide Diuron, Intermed. Res. Chem. Intermed., **25**, 667-683.

Muneer^a M, Bahnemann D., (2001), Semiconductor mediated photocatalysed degradation of two-selected pesticide Terbacil and 2, 4, 5, Tribromoimidazole. Water Sci. Technol., **144**, 331-337.

Muneer^b M, Theurich J, Bahnemann D., (2001), Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 1, 2-diethyl phthalate. J Photochem Photobiol.A Chem., **143**, 213-219.

Muneer M., Saquib M., Qamar M. and Bahnemann D., (2004), Titanium-dioxide-mediated photocatalysis reaction of three selected pesticide derivatives Res. Chem. Intermed., **30**, 663-672.

Muneer M., Qamar M., Saquib M. and Bahnemann D.W., (2005), Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, protham, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide, Chemosphere, **61**, 457-468.

N

Nakamura K., Nishiyama S., Tsuruya S., Masai M., (1994), Oxidation of catechol with KMnO₄ by sing crown ethers as phase transfer catalysts, J. Mol. Catalysis, **93**, 195-210.

Noyes R., (1991), Handbook of pollution control processes, Park Ridge, N.J., USA, Noyes Publications.

O

Ohno T., Jarukawa K., Tokieda K., Matsumura M., (2001), Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases, J. Catal., **203**, 82-86.

Ohtani B., (1994), Organic syntheses by semiconductor photocatalytic reaction, J. Photochem. Photobiol. A, **3**, 531-539.

Okamoto^a K.I., Yamamoto Y., Tanka H., Tanaka, M. and Itaya A., (1985), Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder, Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 2015-2022.

Okamoto^b K.I., Yamamoto Y., Tanka H., Tanaka, M., (1985), Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO₂, Powder. Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**,2023-2028.

Ollis, D.F., (1985), Contaminant degradation in water: heterogeneous photocatalysis degrades halogenated hydrocarbon contaminants, Environmental Science and Technology, **19**, 480-484.

Ollis D.F. and Turchi C.S., (1990), Heterogeneous photocatalysis of water purification, Environ. Prog., **9**, 229-234.

OMS, (1994), Prévention des risques pour la santé lors de la préparation et l'emballage des pesticides, Genève.

OMS, (1991), L'utilisation des pesticides en agriculture et ses conséquences pour la santé publique p : 11, 19, 23-37.

OMS IPCS, (1994), Environmental Health Criteria n° 161: phenol. World Health Organization, International Program on chemical Safety.

Oturan M.A., Pinson J., Bizot J., Deprez D. and Terlain B., (1992), Reaction of inflammation inhibitors with chemically and electrochemically generated hydroxyl radicals Journal of Electroanalytical Chemistry, **334**, 103-109.

Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C. and Trevin S., (2001), Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol Journal of Electroanalytical Chemistry, **507**, 96-102.

Ouldmane S.M, (1998), Contribution au génie de la dégradation photocatalytique de polluants organiques de l'eau sur TiO₂ en lit fixe, Thèse de Doctorat ENSIC-NANCY.

P

Park K.H., Jo W.K., (2004), Personal volatile organic compound (VOC) exposure of children attending elementary schools adjacent to industrial complex, Atmospheric Environment, **38**, 1303-1312

Parra S., Malato S., Pulgarin C., (2002), New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon, Appl.Catal. B: Environ., **36**, 131-144.

Parra S, Sarria V, Malato S, Peringer P, Pulgarin C., (2000), Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorécalcitrants herbicides: metobromuron and isoproturon. Appl. Catal. B: Environ., **27**, 153-168.

Parra Cardona S.P., (2001), Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the technological aspect, thèse de doctorat, école polytechnique fédérale de Lausanne, 16-17.

Pecchi G., Reyes P., Sanhueza P., Villasenor J., (2001), Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ Sol-Gel catalysts, Chemosphere, **43**, 141-146.

- Peill N.J., Hoffmann M.R., (1998), Mathematical Model of a Photocatalytic Fiber-Optic Cable Reactor for Heterogeneous Photocatalysis, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 398-404.
- Peiró A.M., Ayllón J.A., Peral J., Doménech X., (2001), TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds, *Appl. Catal. B: Envir.*, **30**, 359-373.
- Pelizzetti E. and Minero C., (1993), Mechanism of the photooxidative degradation of organic pollutants on TiO₂ particles. *Electrochim. Acta*, **38**, 47-55.
- Pelizzetti E. and Minero C., (1994), Metal oxides as photocatalysts for environmental detoxification, *Comm. Inorg. Chem.*, **15**, 297-337.
- Pelizzetti E., Minero C., Borgarello E., Tinucci L and Serpone N., (1993), Photocatalytic activity and selectivity of titania colloids and particle, prepared by the ad-gel technique-photooxidation of phenol and atrazine, *Langmuire*, **9**, 2995-3001.
- Peral J., Ollis D.F., (1992). Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation, *J. Catalysis*, **136**, 554-565.
- Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Baños M.A., Giménez J. and Esplugas S., (2004), Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental*, **47**, 219-256.
- Perecherancier J.P., Chapelen J.P.R. and Pouyet B., (1995), Semi conductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water, *journal of photochemistry and photobiology, A: chemistry*, **87**, 261-266.
- Perry R.H., Green D.W., and Maloney J.O., (1997), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill International Editions, (7th Edition).
- Pérez-Maldonado I.N., Trejo A., Ruepert C., Jovel R.C., Méndez M.P., Ferrari M., Saballos-Sobalvarro E., Alexander C., Yáñez-Estrada L., Lopez D., Henao S., Pinto E.R., Díaz-Barriga F., (2010), Assessment of DDT levels in selected environmental media and biological samples from Mexico and Central America, *Chemosphere*, **78**, 1244-1249.
- Pesson P., (1987), *Pesticides et gibier, maladies de gibier*, gauthier-villars, 3-72, Bordas, Paris,
- Petrelli G, and Mantovani A., (2002), Environmental risk factors and male fertility and reproduction, *Contraception*, **659**, 297-300.
- Pétrier C., Torres-Palma R., Combet E., Sarantakos G., Baup S., Pulgarin C., (2010), Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions, *Ultrasonics Sonochemistry*, **17**, 111-115.
- Peyton G.R., Christman R. F. and Contor K. P., (1990), *Oxidative Treatment Methods for Removal of Organic Compounds from Drinking Water Supplies*, Lewis public.: Chelsea, MI 313-362.

Pichat P., Hermann J.M., Courbon H., Disdier J., Mozzanega M.N., (1982), Photocatalytic oxidation of various compounds over TiO₂ and other semiconductors oxides, Mechanistic considerations, *Can. J.Chem. Eng.*, **60**, 27-32.

Pichat P., Hermann J.M., Courbon H., Disdier J., Mozzanega M.N., (1996), Photocatalysis, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & sons.

Pignatello J.J., (1992), Dark and photoassisted iron (3⁺)-catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ.Sci. Technol.*, **26**, 944-951.

Pignatello, J.J. and Baehr K., (1994), Ferric Complexes as Catalysts for "Fenton" Degradation of 2,4-D and Metolachlor in Soil, *J. environ Qual.*, **23**, 365-370.

Pinho G. P., Neves A.A., Lopes Ribeiro de Queiroz M.E., Oliveira Silvério F., (2010), Pesticide determination in tomatoes by solid–liquid extraction with purification at low temperature and gas chromatography, *Food Chemistry*, **121**, 251–256.

Piscopo A., (2002), Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées: Applications aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés, thèse de Doctorat, Université de Metz.

Piscopo A, Robert D, Weber J.V., (2001), Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acidin TiO₂ aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, **35**, 117-124.

Piscopo A, Robert D, Weber J.V., (2001), Comparison between the reactivity of commercial and synthetic TiO₂ photocatalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, **139**, 253-256.

Poulios I. and Aetopoulou I., (1999), Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions, *Environ. Technol.*, **20**, 479-487.

Q

Qamar M., Saquib M., Muneer M., (2005), Semiconductor-mediated photocatalytic degradation of anazo dye, chrysoidine Y in aqueous suspensions, *Desalination*, **171**, 185-193.

Qamar M., Muneer M. and Bahnemann D., (2006), Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Journal of Environmental Management*, **80**, 99-106.

Qourzal S., Barka N., Tamimi M., Assabbane A., Ait-Ichou Y., (2008), Photodegradation of 2-naphthol inwater by artificial light illumination using TiO₂ photocatalyst: Identification of intermediates and the reaction pathway, *Appl. Catal. A: Gen.*, **334**, 386–393.

Qiang Z., Chang J.H., Huang C.P., (2003), Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes, *Wat. Res.*, **37**, 1308-1319.

Quintana P.j, Delfino R.j, Korrick S., Ziogas A., Kutz F., Jones E., Laden F., Garshick E.,(2004), Adipose tissue levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls and risk of non-Hodgkin's lymphoma, *Environ Health Perspect.*, **112**, 854-61.

R

- Rabindranathan S., Devipriya S. and Yesodharan S. (2003), Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides, *Journal of Hazardous Materials*, **102**, 217-229.
- Rachel A., Subrahmanyam M., Boule P., (2002), Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids, *Appl. Catal. B: Environ.*, **37**, 301-308.
- Ragaini V. Selli E., Bianchi C. L., Pirola C., (2001), Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: kinetic and energetic comparison with other techniques, *Ultrasonic Sonochemistry*, **8**, 251-258.
- Rahman M.A., Muneer M., (2005), Photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, dichlorvos and phosphamidon, in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Desalination*, **181**, 161-172.
- Rajeshwar K., (1995), Photoelectrochemistry and the environment; *J. Applied Electrochemistry*, **25**, 1067-1082.
- Ramade François, (2002), *Dictionnaire de pollution, TEC et DOC*, pp: 348.
- Rama Krishna K., Philip L., (2008), Adsorption and desorption characteristics of lindane, carbofuran and methyl parathion on various Indian soils, *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 559-567.
- Rao Y.F., Chu W., (2010), Linuron decomposition in aqueous semiconductor suspension under visible light irradiation with and without H₂O₂. *Chemical Engineering Journal*, **158**, 181-187.
- Raphael B.M., Bergamini E.B.A. and Raddi de Araújo L.R., (2009), Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO₂ suspensions Decolorization, *Chem.Eng.Journal*, **149**, 215-220.
- Raposo J.L. and Ré-Poppi N., (2007), Determination of organochlorine pesticides in ground water samples using solid-phase microextraction by gas chromatography-electron capture detection, *Talanta*, **72**, 1833-1841.
- Rastrelli L, Totaro K, De Simone F., (2002), Determination of organophosphorus pesticide residues in Cilento (Campania, Italy) virgin olive oil by capillary gas chromatography, *Food Chemistry*, **79**, 303-305.
- Ratcliffe D., (1970), Changes attributable to pesticides in egg breakage frequency and eggshell thickness in some British birds, *J Appl. Ecol.*, **7**, 67-115.
- Readmn J.W., Albanis T.A., Barcelo D., Galassi S., Tronczynski J. and Gabrielides G.P., (1993), Herbicide contamination of Mediterranean estuarine waters: results from a MEDPOL pilot surv., *Marine Pollution Bulletin*, **26**, 613-619.
- Regazzoni, A.E, P. Mondelbaum, M. Matsuyoshi, S. Schiller, (1998), Adsorption and photo-oxidation of salicylic acid on titanium dioxide: A surface complexation description, *Langmuir*, **14**, 868-874.

Reynolds G., Graham G., Perry R. and Rice R.G., (1989), Aqueous ozonation of pesticides: A review, *Ozone: Science and engineering*, **11**, 339-382.

Richard D. J., and Shieh W. K., (1986), Biological fate of organic priority pollutants in aquatic environment. *Wat. Res.*, **20**, 1077-1090.

Ritchie D.G., (1991), Photocatalytic fluid purification apparatus having helical nontransparent substrate, US patent number 5 069 885.

Rodriguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C., (2002), Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **151**, 129-135.

Rogan Wj., Chen A., (2005), Health risks and benefits of bis (4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane (DDT), *Lancet*, **366**, 763-73.

Rook J.J., (1974), Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Wat. Treat. Exam*, **23**, 234-243.

Rouge A., (2001), Periodic operation of a microreactor for heterogeneously catalyzed reactions: the dehydration of isopropanol. Thèse n°2400, EPFL.

S

Safarzadeh-Amiri A., Bolton J.R and Caster S.R., (1996), The use of iron in advanced oxidation processes, *J Adv. Oxid. Technol.*, **1**, 18-26.

Safarzadeh-Amiri A., Bolton J.R. and Cater S.R., (1997), Ferroxalate mediated photo degradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Res.*, **31**, 787-798.

Sakkas A.V., Dimou A., Pitarakis K., Mantis G., Albanis T., (2005), TiO₂ photocatalyzed degradation of diazinon in an aqueous medium, *Environ. Chem. Lett*, **3**, 57-61.

Sakthivel S, Neppolian B, Shankar M.V, Arabindoo B, Palanichamy M, and Murugesan V., (2003), Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **77**, 65–82.

Sakthivel S., Geissen S.U., Bahnemann D.W., Murugesan V. , Vogelpohl A., (2002), Enhancement of photocatalytic activity by semiconductor heterojunctions: α -Fe₂O₃, WO₃ and CdS deposited on ZnO, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **148**, 283-293.

Salaices M., Serrano B., De Lasa H., (2004), Photocatalytic conversion of phenolic compounds in slurry reactors, *Chemical Engineering Science*, **59**, 3-15.

Salinaro A., Emeline A., Zhao J., Hidaka H., Ryabchuk V. K. and Serpone N., (1999), Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part II: Experimental determination of quantum yields, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 321-335.

Salman^a J.M, Hameed B.H., (2010), Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon, *Desalination*, **256**,129–135.

- Salman^b J.M, Hameed B.H., (2010), Removal of insecticide carbofuran from aqueous solutions by banana stalks activated carbon *Journal of Hazardous Materials*, **176**, 814-819.
- Samake D., (2008) *Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile*, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier de Grenoble et l université de Bamako, 35-48.
- Sanchez B., Cardona A.I., Romero M., Avila P., Bahamonde A., (1999), Influence of temperature on gas-phase photoassisted mineralization of TCE using tubular and monolithic catalysts, *Catal. Today*, **54**, 369-377.
- Santos, A., Barroso, E. and García-Ochoa, F., (1999), Overall rate of aqueous-phase catalytic oxidation of phenol: pH and catalyst loading influences. *Catalysis Today*, **48**, 109-117.
- Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Rodriguez S., Garcia-Ochoa F., (2002), Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase, *Appl.Catal. B: Environ.*, **39**, 97-113.
- Santos F.V., Azevedo E.B., Sant'Anna Jr.G.L., Dezotti M., (2006), Photocatalysis as a tertiary treatment for petroleum refinery wastewaters. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **23**, 451-460.
- Saqib M., Muneer M., (2003), TiO₂ mediated photocatalytic degradation of triphenylmethane dye (gentian violet) in aqueous suspensions, *Dyes and Pigments*, **56**, 37-49.
- Sarantopoulos Christos., (2007), Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur support microfibreux, thèse de doctorat, institut national polytechnique de toulouse, 5- 6, **12**, 140-142, 170-171.
- Satterfield, C.N., (1970). *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*. MIT Press, Cambridge, MA, 177-179.
- Sauleda R., Brillas E., (2001), Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe²⁺ and UVA light, *App. Cat. B: Env.*, **29**, 135-145.
- Sauret N. (2002), *Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les 3 phases atmosphériques: incidences sur la contamination des écosystèmes*. Thèse de doctorat Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- Say, R., Bonnacaze A., Heller S., Sitkiewitz S., Heller E., Haugsjaa P., (2000), Apparatus for photocatalytic purification, US patent number 6 063 343, May 16.
- Shafaei A., Nikazar M., Arami M., (2010), Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: Comparative study, *Desalination*, **252**, 8-16.
- Scheurert I., (2000), Transformation and degradation of pesticide in soils. In: *Chemistry of plant protection, N°8, the terrestrial behaviour of pesticides*. W. Edind. eds. Springer. Verlag., 23-75.
- Scheyer A, Graeff C, Morville S, Mirabel P, Millet M., (2005), Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France), *Chemosphere*, **58**, 1517-1524.

Schuchmann M. N. and Von Sonntag C., (1997), The rapid hydration of the acetyl radical. A pulse radiolysis study of acetaldehyde in aqueous solution, *Journal of American Chemical Society*, **110**, 5698-5701.

Seema J., Ramesh Y. and Jayaram R.V. (2009), Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon, *Chem.Eng.Journal*, **148**, 342-347.

Serpone N., and Pelizzetti E., (1989), *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, Eds. Wiley Interscience, New York.

Serpone, N. (1996), in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Technology*, Wiley-Interscience, New York, **18**, 820.

Serpone, N., Maruthamuthu P., Pichat P., Pelizzetti E., Hidaka H., (1995), Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors. *J.Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **85**, 247-255.

Shemer H., Linden K.G., (2006), Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment, *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 553-559.

Shourong Z., Qingguo H., Jun Z., Bingkun W., (1997), A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution, *J. Photochem. Photobiol. A*, **108**, 235-238.

Singh H.K., Saquib M., Haque M.M., Muneer M., Bahnemann D.W., (2007), Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **264**, 66-72.

Singh H.K., Saquib M., Haque M.M., Muneer M., (2008), Heterogeneous photocatalysed decolorization of two selected dye derivatives neutral red and toluidine blue in aqueous suspensions, *Chemical Engineering Journal*, **136**, 77-81.

Soares E.T., Lansarin M.A., Moro C.C., (2007), A study of process variables for the photocatalytic degradation of rhodamine B, *Braz. J. Chem. Eng.*, **24**, 29-36.

Solozhenko E.G., Soboleva N.M., Goncharuk V.V., (1995), Decolorization of azo dye solutions by Fenton's oxidation, *Water Res.*, **29**, 2206-2210.

Son H.S., Lee S.J., Cho I.H., Zoh K.D., (2004), Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO₂ photocatalyst, *Chemosphere*, **57**, 309-317.

Sotelo J.L., Ovejero G., Delgado J.A., Mart'inez I., (2002), Adsorption of lindane from water onto GAC: effect of carbon loading on kinetic behavior, *Chemical Engineering Journal* **87**, 111-120.

Spadaro J.T., Isabelle L., Renganathan V., (1994), Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation, *Envir. Sci. Technol.*, **26**, 1389-1383.

Staelin, J., Hoigne J., (1982), Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676-681.

Stefan M.I., Hoy A.R., Bolton J.R., (1996), Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2382-2390.

Stepnowski P., Zaleska A., (2005), Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **170**, 45-50.

Stoppelli I.M, de Britosa and Crestana S., (2005), Pesticide exposure and cancer among rural workers from Bariri, Sao Paulo State, Brazil, *Environment. International*, **31**, 731-738.

Strandberg B., and Hites R.A., (2001), Concentration of organochlorine pesticides in wine corks, *Chemosphere*, **44**, 729-735.

Sun R. D., Nakajima A., Watanabe I., Watanabe T., Hashimoto K., (2000), TiO₂-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **136**, 111-116.

Sun J., Wang X., Sun J., Sun R., Sun S., Qiao L., (2006), Photocatalytic degradation and kinetics of orange G using nano-sized Sn (IV) TiO₂ /AC photocatalyst, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **260**, 241-246.

Symmons J. M, Prengle H.W., Belhateche D., (1989), *Proc. Ann. Conf. Am. Water Works Association, Part. 2*, 1403-1418.

Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S.N., (2001), A Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent, *Wat. Res.*, **35**, 2129-2136.

T

Tahiri H., Serpone N., Le Van Mao R., (1996), Application of concept of relative photonic efficiencies and surface characterization of a new Titania photocatalyst designed for environmental remediation, *J. Photochem. And Photobiol. A: Chemistry*, **93**, 199-203.

Tamura H, Katayama N, Furuichi R., (1996), Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with frumkin isotherm (1), *Environmental Science & Technology*, **30**, 1198-1204.

Tanaka K., Capule M., Hisanaga T., (1991), Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action, *Chemical Physics Letters*, **187**, 73-76.

Tang W.Z., An H., (1995), Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution, *Chemosphere*, **31**, 4171-4183.

Tang H., Berger H., Schmid P.E. and Lévy F., (1994), Optical properties of anatase (TiO₂), *Solid State Commun.*, **92**, 267-271.

Tapalov A., Molnár-Gábor D., Csanádi J., (1999), Photocatalytic oxidation of the fungicide metalaxyl dissolved in water over TiO₂, *Water Res.*, **33**, 1371-1376.

Tchobanoglous G. and Schroeder E.D., (1987), Water quality: Characteristics, modelling, modification. In: Water quality management Publisher: Addison. Wesley Company, Reading, Massachusetts, 1, 768.

Temtchenko T., R. Marchetti, and A., (1998), Locaspi, Self-Cleaning Perfluoropolyether Based Coatings, Surf. Coat. Int, 81, 448-450.

Tennakone, K., Tilakaratne, C.T.K. and Kottegoda, I.R.M., (1997), Photomineralization of carbofuran by TiO₂-supported catalyst, Water Res., **31**, 1909-1912.

Terzian R., Serpone N., (1995), Heterogeneous photocatalysed oxidation of creosote components: mineralization of xylenols by illuminated TiO₂ in oxygenated aqueous media, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **89**, 163-175.

Testud F., Garnier R., Delemotte B., (2001), Toxicologie humaine des produits phytosanitaires, Paris: Editions ESKA - Lacassagne, 67-90.

Themann, C.P. Teismann, Kuschinsky K. and Boris Ferger, (2001), Comparison of two independent aromatic hydroxylation assays in combination with intracerebral microdialysis to determine hydroxyl free radicals, Journal of Neuroscience Methods, **108**, 57-64.

Thevenet F., Guaitella O., Herrmann J.M., Rousseau A., Guillard C., (2005), Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental, **61**, 58-68.

Thurman E, Goolsby D, Meyer M and Kolpin D., (1991), Herbicides in surface waters of the midwestern United States: the effect of spring flush, Environ. Sci. Technol., **25**, 1794-1796.

Tixier C, Bogaerts P, Sancelme M, Bonnemoy F, Twagilimana L, Cueur A, Bohatier J and Vescambre H., (2000), Fungal degradation of phenylurea herbicide, diuron : structure and toxicity of metabolites. Pest Manag. Sci., **56**, 455-462.

Tomašić Vesna, Jović Franjo, Gomzi Zoran, (2008), Photocatalytic oxidation of toluene in the gas phase: Modelling an annular photocatalytic reactor, Catalysis Today, **137**, 350-356.

Torck, Catalyse acido-basique, Technique de l'ingénieur, J 1200.

Toshinori Tsuru, Takehiro Kan-no, Tomohisa Yoshioka and Masashi Asaeda, (2003), A photocatalytic membrane reactor for gas-phase reactions using porous titanium oxide membranes, Catal. Today, 82, 41-48.

Tryba B., Morawski A.W., Inagaki M., Toyoda M., (2006), The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H₂O₂ on TiO₂, Fe-TiO₂ and Fe-C-TiO₂ photocatalysts, Applied Catalysis B: Environmental, **65**, 86-92.

Tryk D.A., Fujishima A., Honda K., (2000), Recent topics in photoelectrochemistry: Achievements and future prospects, Electrochimica Acta, **45**, 2363-2376.

Tsai S.J., Cheng S., (1997), Effect of TiO₂ crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants, Catal. Today, **33**, 227-237.

Tunesi S., Anderson M.A., (1987), Photocatalysis of 3,4-DCB in TiO₂ aqueous suspensions: effects of temperature and light intensity; CIR-FTIR interfacial analysis, *Chemosphere*, **16**, 1447-1456.

Tunesi S. and Anderson M., (1991), Influence of Chemisorption on the Photodecomposition of Salicylic Acid and Related Compounds Using Suspended TiO₂, *Ceramic Membranes, J. Phys. Chem.*, **95**, 3399-3405.

Turchi C.S. and Ollis D.F., (1990), Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J. Catal.*, **122**, 178–192.

Tzitzis M., Vayenas D., Lyberatos G., (1994), Pretreatment of textile industry wastewaters with ozone, *Wat. Sci. Tech*, **28**, 151-160.

V

Van Dyk J.C., Bouwman H., Barnhoorn I.E.J., Bornman M.S., (2010), DDT contamination from indoor residual spraying for malaria control, *Science of the Total Environment*, In Press.

Kouloumbos V.N., Tsipi D.F., Hiskia A.E., Nikolic D. and Van Breemen R.B., (2003), Identification of Photocatalytic Degradation Products of Diazinon in TiO₂ Aqueous Suspensions Using GC/MS/MS and LC/MS with Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry, *J Am Soc Mass Spectrom.*, **14**, 803–817.

Viala A., (1998), *Élément de toxicologie*, édition Lavoisier, Tech & Doc.

Vesilind P.A., (1996), *Introduction to environmental engineering*, Boston: PWS Publishing Company, 468.

Villiermaux J., *Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs*, Technique et documentation (Lavoisier), 38-56, Paris, (1982, 2^{ème} édition 1992)

Vincent G., Marquaire P.M., Zahraa O., (2009), Photocatalytic degradation of gaseous 1-propanol using an annular reactor: Kinetic modeling and pathways *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 1173-1181.

Vione D., Minero C., Maurino V., Carlotti M. E., Picatonotto T., Pelizzetti E., (2005), Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a TiO₂-based heterogeneous photocatalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, **58**, 79-88.

Von Sonntag C., Deeble D.J., Hess M., Schuchmann H.P. and Schuchmann M.N., (1993), Superoxide radical anion in some unexpected chain reactions, *Yagi K., Tokyo*, 127-138.

Voos G. et Groffman M., (1997), Relationships between microbial biomass and dissipation of 2,4-D and dicamba in soil. *Biol Fertil*, **24**, 106-110.

W

Walcarius A, Lamdouar M.A, El Kacemi K, Marouf B and Bessière J., (2001), Recovery of lead-loaded zeolite particles by flotation. *Langmuir*, **17**, 2258-2264.

Wallace J.L., Vahadi B., Fernandez J.B., Boyden B.H., (1988), Combination of Ozone/Hydrogen peroxide and Ozone /UV radiation for reductin of Trihalomethane formation potential in surface water, *Ozone Sci. Eng.*, **10**, 103-112.

- Wan B.H, Wong K.M and Mok C.Y., (1994), Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution. *J Agric Food Chem*, **42**, 2625-2630.
- Wang, K.H., Chou M.Y., (1999), Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, **21**, 1-8.
- Wang, K.H., Hisieh, Y.H., Wu, C.H. and Chang, C.Y. (2000), The pH and anion effects on the heterogeneous photocatalytic degradation of o-methylbenzoic acid in TiO₂ aqueous suspension, *Chemosphere*, **40**, 389–394.
- Wang Y., Hong C.S., (1999), Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions, *Water Res.*, **33**, 2031-2036.
- Wang^a W., Ku Y., (2003), Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor, *J. of Photochem. Photobio. A: Chem.*, **159**, 47-59.
- Wang^b W., Ku Y., (2003), The light transmission and distribution in an optical fiber coated with TiO₂ particles, *Chemosphere*, **50**, 999-1006.
- Wang W-Y., Ku Y., (2007), Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO₂ and Nafion-coated TiO₂, *Coll. Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects*, **302**, 261-268.
- Weavers L.K., Hua I., Hoffmann M.R., (1997), Degradation of triethanolamine and chemical oxygen demand reduction in wastewater photoactivated periodate, *Water Environ. Res.*, **69**, 1112-1119.
- Weber J.B. and Miller C.T., (1989), Organic chemical movement over and through soil; In: *Reactions and movement of organic chemicals in soil. SSSA Special Publication*, **2**, 305-334.
- Weber Z.D, Gamble D.S and Langford G.H., (1990), Interaction of atrazine with laurentian fulvic acid binding and hydrolysis, *Anal. Chem. Acta*, **232**, 181-188.
- Wei L., Shifu C., Wei .Z, Sujuan Z., (2009), Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 154-160.
- Wei T.Y. and Wan C.C., (1991), Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1293-1300.
- Weihai Pang, Naiyun Gao and Shengji Xia, (2010), Removal of DDT in drinking water using nanofiltration process, *Desalination*, **250**, 553-556.
- Weir, B.A. and Sundstrom, D.W., (1993), Destruction of trichloroethylene by UV light catalysed oxidation with hydrogen peroxide, *Chemosphere*, **27**, 1279-1291.
- Wen-Tien Tsai, Kuo-Jong Hsien, Hsin-Chieh Hsu, (2009), Adsorption of organic compounds from aqueous solution onto the synthesized zeolites, *Journal of Hazardous Material*, **166**, 635-641.

Winkler J., (2002), Nano-scaled titanium dioxides Properties and use in coatings with special functionality, *Macromol. Symp.*, **187**, 317-321.

World Health Organization-United Nations Environment Programme, Public health impact of pesticides used in agriculture, Geneva, Switzerland (1999).

Worrall F. and Kolpin D.W., (2004), Aquifer vulnerability to pesticide pollution-combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors, *Journal of Hydrology*, **293**, 191-204.

Wu C., Liu X., Wei D., Fan J., Wang L., (2001), Photosonochemical degradation of phenol in water, *Wat. Res.*, **35**, 3927-3933.

Wu R.J., Chen C.C., Chen M.H., Lua C.S., (2009), Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: Parameter study and reaction pathways, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 945-953.

X

Xu Jin-Quan, Duan Wu-Hua, Zhou Xiu-Zhu, Zhou Jia-Zhen., (2006), Extraction of phenol in wastewater with annular centrifugal contactors, *Journal of Hazardous Materials*, **131**, 98–102.

Y

Yamazak S.I., Matsunaga S., Hori K., (2001), Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets, *Water Res.* **35**, 1022-1028.

Yang, H., An T., Li G., Song W., Cooper W. J., Luo H., Guod X., (2010), Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of β -blockers. *Journal of Hazardous Materials*, **179**, 834-839.

Yatmaz H, Wallis C, Howarth C., (2001), The spinning disc reactor-studies on a novel TiO₂ photocatalytic reactor, *Chemosphere*, **42**, 397-403.

Yediler A., Lienert D., Koch M., Kettrup A., (2000), Appropriate technologies for the minimization of environmental impact from industrial wastewaters – textile industry, a case study (AZ: II/72 146), Final report. Submitted to Volkswagen-Foundation, Germany.

Yoon Jaekyung, Amy Gary, Chung Jinwook, Sohn Jinsik, Yoon Yeomin, (2009), Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis nanofiltration, and ultrafiltration membranes, *Chemosphere*, **77**, 228–235.

Yu G., Zhu W., Yang Z., Li Z., (1998), Semiconductor photocatalytic oxidation of h-acid aqueous solution, *Chemosphere*, **36**, 2673- 2681.

Yunfu S. and Pignatello J.J., (1992), Chemical Treatment of Pesticide Wastes. Evaluation of Fe (III) Chelates for Catalytic Hydrogen Peroxide Oxidation of 2,4-D at Circumneutral pH, *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 322-327.

Z

Zapata A., Velegraki T., Sanchez-Perez J.A., Mantzavinos D., Maldonado M.I., S. Malato, (2009), Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability; *Applied Catalysis B: Environmental*, **88**, 448–454

Zapata A., Ollera I., Sirtori C., Rodríguez A., Sánchez-Pérez J.A., López A., Mezcua M., Malato S. Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment *Chemical Engineering Journal xxx* (2010). doi:10.1016/j.cej.2010.03.042.

Zellner R., Herrmann H., (1995), Free radical chemistry of the aqueous atmospheric phase. Inc: Clark RJH, Hester RE (eds), *Advances in spectroscopy*, **24**, Spectroscopy in environmental sciences, Wiley, Chichester, 381-451.

Zhang Y., Sato H., Fuji H. and Eguchi K., (2000), Intramolecularly selective decomposition of organiques molecules on photocatalytic oxidative degradation over TiO₂ photocatalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **155**, 121-129.

Zhang F.L, Zhao J.C, Shen T, Hidaka H, Pelizzetti E, Serpone N., (1998), TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants - II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, **15**, 147-156.

Zhang Z, Huang J, Yu G, Hong H., (2004), Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China, *Environmental Pollution*, **130**, 249-261.

Zhao J., Yang X., (2003), Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Building and Environment*, **38**, 645-654.

Zhu X., Feng X., Yuan C., Cao X. and Li J., (2004), Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben in suspension of TiO₂: identification of intermediates and degradation pathways, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **214**, 293–300.