



N° D'ordre 06/2008-M/GP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene
U.S.T.H.B

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés

MEMOIRE
Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : Génie des Procédés

Spécialité : Energétique des procédés

Par : Djilali TASSALIT

THEME

**ETUDE DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE D'UN
PESTICIDE DANS UN REACTEUR HELICOÏDAL**

Soutenu publiquement le : 13/05/2008, devant le jury composé de :

Mme Z. BENDJAMA	Professeur	Présidente
Mme F. BENTAHAR	Professeur	Directrice de thèse
Mme A. BENSMAILI	Professeur	Examinatrice
Mr S. HANINI	Professeur	Examineur
Mr Y .K. BENKAHLA	Maître de Conférences	Examineur

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1 GENERALITES SUR LES PESTICIDES	3
I.1.1 Contexte de l'utilisation des pesticides	3
I.1.2 Devenir des pesticides	4
I.1.2.1 Dégradation d'un pesticide	4
a) Photodégradation	4
b) Dégradation microbiologique	4
c) Dégradation chimique	4
I.1.2.2 Immobilisation / Adsorption	4
I.1.2.3 Transfert vers les eaux souterraines.....	5
I.2. PROCÉDES D'OXYDATION AVANCEES	5
I.2.1. Procédés basés sur la photolyse	6
a) Irradiation U.V.	6
b) U.V. / H ₂ O ₂	7
I.2.2. Procédés basés sur l'ozonation	8
I.2.3. Procédés basés sur le réactif de Fenton	10
a) Fe ²⁺ / H ₂ O ₂	10
b) Photo-Fenton	11
c) Electro-Fenton	11
I.2.4. Procédés basés sur l'utilisation des semi-conducteurs	12
I.3. PHOTOCATALYSE HETEROGENE	13
I.3.1. Principe	13
I.3.2. Photocatalyse et catalyseur	14
I.3.3. Différents types de semi-conducteurs	15
I.3.4. Etude de l'adsorption de composés organiques et inorganiques sur le dioxyde de titane.....	17
a) Modèle de Langmuir	18
b) Modèle de Freundlich	20
I.4. Travaux antérieurs concernant le procédé de photodégradation	20
CHAPITRE : II INSTALLATION EXPÉRIMENTALE ET MÉTHODES DE MESURE	
II.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	23
II.1.1. Description du réacteur utilisé	23
II.1.2. Réservoir	23
II.1.3. Source d'irradiation	27
II.2. PREPARATION DES SOLUTIONS	27
II.3. METHODES D'ANALYSE	28
a) Structure du catalyseur	28
b) Détermination de la concentration des polluants	28
c) Mesure des débits et pH	30
II.4. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	30

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DUSCUSSION

III.1. DEGRADATION DU PHENOL	31
III.1.1. Etude de l'adsorption du phénol sur le dioxyde de titane	32
III.1.1.1 Modelisation de l'équilibre d'adsorption	33
- Modèle de Langmuir	33
- Modèle de Freundlich	34
III.1.1.2. Effet de la quantité de catalyseur utilisée	35
III.1.1.3. Effet de la concentration initiale en polluant	36
III.1.2. Etude de la photodégradation du phénol.....	37
III.1.2.1. Vérification du Modèle de Langmuir Hinshelwood.....	37
III.1.2.2. Effet du débit de recirculation de la solution	38
III.1.2.3. Effet du pH de la solution	39
III.1.2.4. Effet de la quantité de catalyseur utilisée	41
III.1.2.5. Effet de la concentration initiale en polluant	44
III.2. DEGRADATION DU METHOMYL	46
III.2.1. Etude de l'adsorption du Méthomyl sur TiO ₂	46
III.2.1.1 Modélisation de l'équilibre d'adsorption	47
- Modèle de Langmuir	48
- Modèle de Freundlich	48
III.2.1.2. Effet de la quantité de catalyseur utilisée	49
III.2.1.3. Effet de la concentration initiale en polluant	50
III.2.2 Etude de la photodégradation du méthomyl	51
III.2.2.1. Vérification du Modèle de Langmuir- Hinshelwood.....	51
III.2.2.2. Effet du débit de recirculation de la solution	51
III.2.2.3. Effet de la quantité de catalyseur utilisée	52
III.2.2.4. influence de la concentration initiale en méthomyl	54
III.3. CO-DÉGRADATION D'UN MÉLANGE PHÉNOL MÉTHOMYL	55
III.3.1. Co-dégradation d'une solution équimassique	56
III.3.2. Effet de la présence du méthomyl sur la photodégradation du phénol.....	58
a) Solutions à une concentration fixée en méthomyl (10 mg/L)	59
b) Solutions de 10 mg/L en phénol et différentes concentrations en méthomyl	59
III.3.3. Effet de la présence du phénol sur la photodégradation du méthomyl	60
a) Solutions à une concentration fixe en phénol (10mg/L)	60
b) Solutions de 10 mg/L en méthomyl et différentes concentrations en phénol	61
CONCLUSION GENERALE	63
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXE	

NOMENCLATURE

A	Composé organique	---
Abs	Absorbance	---
b	Constante d'équilibre d'adsorption	L/g
bc	Bande de conduction	
bv	Bande de valence	
C	Concentration du polluant au cours du temps	Mg/L
C _{0 méth}	Concentration initiale de méthomyl	mg/L
C _{0 phén}	Concentration initiale de phénol	mg/L
C _e	Concentration à l'équilibre	mg/L
E	Energie d'excitation	J.mol ⁻¹
e ⁻	Electron	---
h	Constante de Planck	J.s
h ⁺	Trou	---
k _{app}	Constante de vitesse apparente de dégradation	min ⁻¹
K	Constante d'adsorption	L.mmol ⁻¹
K'	Constante de Freundlich	6,02.10 ⁺²³
M	Masse molaire	g/mol
n	Constante de Freundlich	---
POA	Procédé d'oxydation avancée (<i>Advanced oxydation process</i>)	
Q	Débit volumique de recirculation de la solution réactionnelle	L.min ⁻¹
q _{max}	Capacité maximale d'adsorption	mg/g
r ₀	Vitesse initiale de réaction	mol.min ⁻¹
r	Vitesse de réaction	mol.min ⁻¹
R	Coefficient de régression linéaire	---
T	Température	°C
t	temps	min
U.V.	Ultraviolet	---
V	Volume	L
X	Taux de dégradation	%
x/m	Quantité adsorbée par gramme de catalyseur utilisé	---
Lettres grecques		---
hν	Energie des photons	J.mol
λ	Longueur d'onde de la radiation	nm
ν	Fréquence d'émission	s ⁻¹

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Paramètres structuraux des formes rutile et anatase du TiO ₂	17
Tableau III.1. Conditions opératoires	31
Tableau III.2. Quantité de phénol maximale adsorbée par TiO ₂ (C ₀ phénol = 10 mg/L)	36
Tableau III.3 Quantités de phénol adsorbées pour différentes concentrations initiales en phénol par TiO ₂	37
Tableau III.4. constantes cinétique de réaction et d'adsorption	37
Tableau III.5 Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de dégradation de phénol pour les différents débits étudiés	39
Tableau III.6. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales ..	41
Tableau III.7. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales pour les différentes concentrations en TiO ₂	42
Tableau III.8. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales Pour des solutions de différentes concentrations initiales	45
Tableau III.9. Classes de toxicité du méthomyl	46
Tableau III.10. Quantité du methomyl adsorbée par TiO ₂ (C ₀ méth = 10 mg/L)	49
Tableau III.11. Quantité de methomyl adsorbée par TiO ₂ (C ₀ méth = 10 mg/L)	50
Tableau III.12. constantes cinétique de réaction et d'adsorption	51
Tableau III.13. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales pour les différents débits étudiés	51
Tableau III.14. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales pour les différentes concentrations en TiO ₂	53
Tableau III.15. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses Initiales de dégradation du méthomyl pour les différentes solutions étudiées.....	54
Tableau III.16. Différentes solutions étudiées au cours de la codégradation	55
Tableau III.17. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de phénol pour les différentes solutions étudiées	59
Tableau III.18. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de méthomyl pour les différentes solutions étudiées	62

LISTE DES FIGURES

Figure.I.1. destruction des cultures par les insectes	3
Figure I.2. Principales réactions intervenant dans le système U.V./H ₂ O ₂	8
Figure I.3. Schéma des réactions de surface lors du processus photocatalytique.....	14
Figure.I.4. Position des bandes de valence et de conduction pour de nombreux semi-conducteurs sans illumination.....	15
Figure.I.5. Niveau d'énergie des électrons dans un solide semi-conducteur	16
Figure I.6. Structure cristallographique du rutile, la brookite et anatase	17
Figure II.1. Dispositif expérimental	24
Figure II.2. Réacteur photochimique	25
Figure II.3. Configuration du réservoir	26
Figure II.4. Molécule de phénol	27
Figure II.5. Molécule de méthomyl	28
Figure II.6. Spectres d'absorption du phénol et méthomyl	29
Figure III.1. Evolution de la quantité adsorbée au cours du temps C _{0 phé} =10 mg/L, C _{TiO2} =0,2 g/L, Q=0,23 L/min, T=32°C	32
Figure III.2. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale en polluant. C _{TiO2} =0,2g /L, Q=0,23 L/min, T=32°C	33
Figure III.3. Variation de la m/x en fonction de 1/Ce (C _{TiO2} =0,2 g /L, Q=0,23 L/min, T=32°C)	34
Figure III.4. Variation de Log(x/m) en fonction de Log(C _e) C _{TiO2} =0,2 g /L, Q=0,23 L/min, T=32°C	35
Figure III.5. Evolution temporelle de la concentration en phénol adsorbé C _{0 phé} =10 mg/L, Q=0,23 L/min, T=32 °C	35
Figure.III.6. Evolution temporelle de la quantité de phénol adsorbée C _{TiO2} =0,2 g/L, Q=0,23 L/min, T=32°C	36
Figure III.7. Linéarisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood	38
Figure III.8. Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps C _{0 phé} = 10 mg/L, C _{TiO2} = 0,2g/L	38
Figure III.9. Evolution temporelle de ln(C/C ₀), C _{0 phé} =10mg/L, C _{TiO2} =0,2g /L, T=32°C	39
Figure III.10. Evolution de la concentration réduite en phénol au cours du temps (C _{0 phé} =10 mg/L, C _{TiO2} =0,2 g /L, Q=0,23 L/min, T=32°C	40
Figure.III.11. Evolution du pH de la solution au cours du temps C _{0 phé} =10 mg/L, C _(TiO2) =0,2 g/L, Q=0,23 L/min, T=32°C	40
Figure III.12. Evolution de ln(C/C ₀) au cours du temps, C _{0 phé} =10mg/L, C _{TiO2} =0,2g /L, Q=0,23 L/min, T=32°C	41
Figure III.13. Evolution temporelle de la concentration réduite en phénol, C _{0 phé} =10mg/L, Q=0,23 L/min, T=32°C.	42
Figure III.14. Evolution temporelle de ln (C/C ₀), C _{TiO2} =0,1 à 1 g/L, C _{0 phé} =10 mg/L, Q=0,23 L/min, T=32°C	43

Figure III.15. Spectres infrarouge avant et après réaction	43
Figure III.16. Evolution temporelle de la concentration en phénol, ($C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$)	44
Figure III.17. Evolution temporelle de $\ln(C/C_0)$, $C_{TiO_2}=0,2$ g /L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	44
Figure III.18. Influence de la concentration initiale en phénol sur la constante cinétique Apparente	45
Figure III.19. Evolution de la quantité adsorbée au cours du temps $C_{0\text{ méth}}=10$ mg/L, $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	47
Figure III.20. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale en méthomyl $C_{TiO_2}=0,2$ g /L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	47
Figure III.21. Variation de la m/x de méthomyl en fonction de $1/C_e$ $C_{TiO_2}=0,2$ g /L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	48
Figure III.22. Variation de $\text{Log}(x/m)$ en fonction de $\text{Log}(C_e)$ $C_{TiO_2}=0,2$ g /L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	48
Figure III.23. Evolution temporelle de la concentration en méthomyl adsorbé ($C_{0\text{ méth}}=10$ mg/L, $Q=0,23$, $T=32^\circ C$)	49
Figure.11I.24. Evolution temporelle de la quantité de méthomyl adsorbée à l'équilibre $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	50
Figure III.25. Linéarisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood	51
Figure III.26. Evolution temporelle de la concentration réduite en méthomyl $C_{0\text{ méth}}=10$ mg/L, $C(TiO_2)=0,2$ g/L	52
Figure III.27. Evolution temporelle de $\ln(C/C_0)$, $C_{0\text{ méth}}=10$ mg/L, $C_{TiO_2}=0,2$ g /L, $T=32^\circ C$	52
Figure III.28. Evolution temporelle de la concentration réduite en méthomyl $C_{0\text{ méth}}=10$ mg/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	53
Figure III.29. Evolution temporelle de $\ln(C/C_0)$, $C_{0\text{ méth}}=10$ mg/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	53
Figure III.30. Evolution temporelle de la concentration réduite en méthomyl $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	54
Figure III.31. Evolution temporelle de $\ln(C/C_0)$, $C_{TiO_2}=0,2$ g /L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	55
Figure III.32. Evolution temporelle de la concentration réduite du méthomyl et du phénol. $C_{0\text{ méth}}=10$ mg/L, $C_{0\text{ phé}}=10$ mg/L, $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $T=29^\circ C$, pH libre	57
Figure III.33. Co-adsorption temporelle du mélange méthomyl- phénol $C_{0\text{ méth}}=10$ mg/L, $C_{0\text{ phé}}=10$ mg/L, $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $T=29^\circ C$, pH libre	57
Figure III.34. Co-dégradation temporelle du mélange méthomyl- phénol en l'absence de lumière U.V. $C_{0\text{ méth}}=C_{0\text{ phé}}=10$ mg/L, $Q=0,23$ L/min	58
Figure III.35. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$, $C_{0\text{ méth}}=C_{0\text{ phé}}=10$ mg/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	58
Figure III.36. Influence de la présence du méthomyl sur la dégradation du phénol. $C_{0\text{ méth}}=10$ mg/L, $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	59
Figure III.37. Influence de la présence du méthomyl sur la dégradation du phénol $C_{\text{phé}}=10$ mg/L, $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	60
Figure III.38. Evolution temporelle de $\ln(C/C_0)$, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$, pH libre	60
Figure III.39. Influence de la présence du phénol sur la dégradation du méthomyl $C_{0\text{ phé}}=10$ mg/L, $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	61
Figure III.40. Influence de la concentration du phénol sur la dégradation du méthomyl $C_{0\text{ méth}}=10$ mg/L, $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$	61
Figure III. 41 Evolution temporelle de (C_0-C) , $C_{\text{méth}}=C_{\text{phé}}=10$ mg/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$, $T=32^\circ C$	62

Abstract

Pesticide throughout the agricultural industry has resulted in mixed impacts. Utilization of pesticide produces an enormous increase in agricultural productivity. Because of their hazardous nature, the waste and reinstatement from spray and storage equipment have been considered as one of the major threats to the environment. Their occurrence has given rise to a challenging natural resources management problem and, at the same time, has provided a source of motivation for many scientific initiatives. Methomyl as a carbamate insecticide with a wide range of activity was one of the most commonly used insecticides.

Titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalysis has become an innovative technology with attractive application potentials such as self-cleaning and environmental pollution remediation, mainly due to the TiO₂ hydrophilic properties and its ability to degrade a wide range of inorganic and organic compounds in both aqueous solutions. TiO₂ (Degussa P25) semiconductor was used in this work. Understanding of the photocatalytic process, mechanism, and kinetics are complex because they are influenced by different physicochemical variables.

In this study, the research has mainly focused on improving the efficiency of photocatalytic process in degradation of carbamate pesticide (methomyl) using UV/TiO₂ system. The research is broadly divided into two stages: effect of pollutant and catalyst concentration in the adsorption of methomyl to TiO₂ surface; and influence of physicochemical parameters (flow of solution, catalyst and methomyl concentrations) in improving the photocatalytic efficiency. We noted that the degradation rate was supported by a low flowrate of recirculation of the solution, a free pH; it depends also, on the catalyst concentration. The degradation rate increases with pollutant concentration. The kinetic study showed that the application of Langmuir-Hinshelwood model leads to the determination of the adsorption constant. The degradation rate of phenol and methomyl is a pseudo first-order. It has been demonstrated that these pesticides (methomyl and phenol) can be successfully treated by UV-TiO₂ photocatalysis within a reasonable length of time.

Résumé

Les pesticides utilisés dans l'ensemble des secteurs agricole ont entraîné des impacts différents. D'une part, l'utilisation des pesticides produit une énorme augmentation de la productivité agricole. D'autre part, en raison de leur caractère dangereux, la pollution par les pesticides a été considérée comme l'une des principales menaces pour l'environnement. Leur apparition a donné lieu à un difficile problème de gestion des ressources naturelles et, en même temps, a fourni une source de motivation pour de nombreuses initiatives scientifiques. Le méthomyl, un insecticide qui appartient à la famille des carbamate avec un large éventail d'activités, a été l'un des insecticides les plus couramment utilisés.

Le dioxyde de titane utilisé dans la photocatalyse hétérogène est devenu une technologie innovante avec une application potentielle dans tous les domaines tels que l'auto-nettoyage, la dépollution de l'environnement et d'assainissement, en raison de ses propriétés hydrophiles et sa capacité à dégrader une large gamme de composés organiques et inorganiques dans les solutions aqueuses. Le dioxyde de titane de type (Degussa P25) a été utilisé comme catalyseur dans ce travail. La compréhension du processus photocatalytique, le mécanisme réactionnel et la cinétique sont complexes car ils sont influencés par des variables physico-chimiques différents.

Dans cette étude, la recherche a surtout porté sur l'étude de l'efficacité des processus de dégradation photocatalytique de pesticides (méthomyl et phénol) en utilisant le système UV/TiO₂. La recherche est conçue en deux points: l'effet du catalyseur et de la concentration des polluants dans l'adsorption des polluants à la surface de TiO₂; l'influence des paramètres physico-chimiques (débit volumique et pH de la solution, les concentrations du catalyseur et des polluants) dans l'amélioration de l'efficacité photocatalytique et enfin l'étude de la codégradation des deux polluants dans la même solution. Nous avons noté que le taux de dégradation a été favorisé par un faible débit de recirculation de la solution et un pH libre, il dépend aussi, de la concentration du catalyseur utilisé. Nous avons constaté que le taux de dégradation augmente avec la concentration des polluants. L'étude cinétique a montré que l'application du modèle de Langmuir-Hinshelwood conduisait à la détermination de la constante d'adsorption. La vitesse de dégradation du méthomyl et du phénol est de pseudo premier ordre. L'étude de la codégradation du phénol et du méthomyl a montré que la dégradation de ces derniers est moindre par rapport à celle obtenue en dégradant les deux polluants séparément. La dégradation du phénol suit une cinétique d'ordre un, par contre celle de méthomyl est d'une cinétique d'ordre zéro. Nous avons constatés aussi, que le rapport massique des deux polluants influe sur la vitesse de photodégradation.

Il a été démontré que ces pesticides pouvaient être traités avec succès en utilisant le système UV-TiO₂ dans un intervalle de temps raisonnable.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Le traitement des eaux résiduaires chargées de matières organiques pose un problème important dans l'industrie chimique. Durant les vingt dernières années, des efforts croissants ont été fournis par les industriels afin de limiter les pollutions à la source avec des mesures tels que l'amélioration des procédés, le recyclage des produits et la réduction des déchets dès leur production. Lorsqu'une industrie est confrontée à un problème de traitement d'effluents, une réflexion multi-critique est nécessaire car la "méthode universelle et simple" n'existe pas. En général, les rejets industriels présentent des propriétés physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette extrême diversité explique les efforts entrepris par les industriels dans la recherche de technologies de traitement adapté à chaque situation.

Les rejets domestiques ainsi que les pollutions d'origine agricole ont grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. Ces diverses pollutions ne sont pas sans impact sur le milieu naturel et la santé humaine. Une réglementation de plus en plus stricte s'est progressivement mise en place au fil des ans. Pour répondre à ces contraintes, des efforts importants ont été portés vers la diminution des rejets polluants par la mise en place de technologies propres à la dépollution d'effluents gazeux et d'eaux usées avant leur rejet dans le milieu naturel.

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

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques «biologiquement récalcitrants». Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Parmi les procédés envisagés, la photocatalyse apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques à température ambiante et sous pression atmosphérique.

Le travail effectué concerne la photodégradation des pesticides (phénol et methomyl) en présence d'un semi-conducteur, le dioxyde de titane (TiO_2), en utilisant une lampe U.V. dans un réacteur hélicoïdal. Afin de vérifier l'influence de certains paramètres sur la cinétique de dégradation, un polluant modèle qui est le phénol a été étudié en premier lieu. Le choix de ce polluant modèle est basé sur sa toxicité très élevée puisqu'il porte un cycle aromatique qui est le constituant majeur des pesticides (pesticides phénolés, chlorophénol, DDT, PCB....). D'autre part c'est un composé réfractaire à la biodégradation. Il existe plusieurs pesticides nommés carbamates représentant un risque important sur l'environnement. Ces composés ont une structure linéaire. Afin d'étudier la cinétique de dégradation de ces composés, le methomyl a été choisi. Ce dernier est un insecticide très utilisé dans l'agriculture en Algérie. Nous avons procédé par la suite à l'étude de la codégradation des deux polluants (phénol et methomyl) pour étudier l'influence de la coexistence des polluants sur la cinétique de photodégradation.

Ainsi le choix du procédé d'oxydation avancée basé sur la photocatalyse nous a paru le plus judicieux, pour le traitement de rejets pollués par les pesticides. Au cours des différents chapitres de cette étude, il sera expliqué dans le chapitre I l'étude bibliographique, l'intérêt de traiter ce type de composés et la manière dont les procédés photocatalytiques d'oxydation avancée peuvent être appliqués sur ces produits chimiques. Le chapitre II est consacré à la

présentation de l'installation expérimentale, les différentes procédures et les méthodes de mesures y sont exposées. Le chapitre III consacré aux résultats de cette étude, met en évidence l'efficacité du procédé à la dégradation partielle ou la minéralisation totale des pesticides. Il sera également montré que les performances de ce type de traitement photocatalytique peuvent être améliorées de façon significative en faisant varier les paramètres expérimentaux impliqués dans le système. Vu que le polluant dans l'effluent industriel se trouve en général en présence d'autres polluants. Pour cela, nous étudierons son comportement en suivant sa co-dégradation.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 GENERALITES 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 plus performants afin de lutter contre l'infestation des insectes (figure I.1). Dans le but d'augmenter la qualité et la production des récoltes, les agriculteurs épandent différents pesticides qui éliminent entièrement ou partiellement les insectes [1].



Figure I.1. Destruction des cultures par les insectes

I.1.1 Contexte de l'utilisation des pesticides

La lutte chimique pour la protection des cultures est apparue pour la première fois vers les années 1900 mais n'a été réellement exploitée que vers les années 1940 principalement avec l'essor de la biochimie. Le premier pesticide synthétique, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D), fut conçu en 1945. A partir de cette date, plusieurs substances chimiques furent développées telles que les triazines (1955) et les chloroacetamides (1956) [1]. 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 [2,3].

Les pesticides ont été développés dans le but de répondre à une demande grandissante exigeant une meilleure qualité de récolte, une production abondante et ce, tout en diminuant les coûts.

Les pesticides 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 sulfate d'ammonium et les sels de cuivre. Mais l'épandage moderne fait principalement appel aux composés organiques de synthèse tels que les pesticides phénolés et les carbamates.

I.1.2 Devenir des pesticides

Une fois les cultures traitées, les pesticides s'éliminent partiellement de différentes façons. Les trois principales voies d'élimination sont :

- la dégradation par voie chimique, microbiologique ou photochimique ;
- l'adsorption par les plantes ;
- le drainage en profondeur ou transport latéral par ruissellement.

I.1.2.1 Dégradation d'un pesticide

La dégradation d'un pesticide se produit quand ce dernier est décomposé en de plus petits composés et éventuellement en dioxyde de carbone et en eau à travers des réactions photochimiques, chimiques et biologiques [4]. Quand un pesticide est dégradé dans l'environnement, il génère plusieurs sous-produits appelés métabolites, chacun de ces derniers possède ses propres propriétés chimiques incluant la toxicité, la capacité d'adsorption et la résistance à la dégradation. Dans certains cas, les métabolites peuvent être plus toxiques et/ou persistants que le pesticide lui-même. Dans la plupart des cas, la nature de ces métabolites est largement inconnue.

a) Photodégradation

La photodégradation fait référence à la dégradation par le rayonnement solaire. L'intensité de ce rayonnement varie avec de nombreux facteurs y compris la latitude, la saison, la pollution et l'absorption des polluants par le sol et les plantes. Les études de la photodégradation des pesticides se font généralement sous irradiation par des lampes U.V. Le taux de photodégradation déterminé dans le laboratoire peut surestimer l'importance de ce processus dans les champs [5].

b) Dégradation microbiologique

La dégradation microbiologique est une décomposition par des micro-organismes. Différents microbes peuvent dégrader différents pesticides, et par conséquent, le taux de dégradation microbiologique dépend de la population microbienne dans une situation donnée [6,7]. Les conditions du sol qui maximisent la dégradation microbiologique incluent la chaleur, l'humidité et la teneur en matière organique.

c) Dégradation chimique

La dégradation chimique est une décomposition conduite par des réactions chimiques incluant l'hydrolyse (réaction avec l'eau), l'oxydation (réaction avec l'oxygène) et la dissociation (libération d'ammonium et d'autres groupes chimiques de la molécule mère). L'importance de ces réactions chimiques pour la dégradation des pesticides dans les champs n'est pas bien établie [8].

I.1.2.2 Immobilisation / Adsorption

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 [9,10], la teneur en argile, et sa capacité d'échange cationique. Elle décroît avec l'augmentation du pH et de la température.

I.1.2.3 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 et cours d'eau) [11], soit également par l'élévation de la température ou du vent favorisant la volatilisation des substances ou leurs dispersions 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 une donnée essentielle pour évaluer ses possibilités de transfert par l'eau.

I.2 PROCÉDES D'OXYDATION AVANCEE

Le rejet des eaux usées par les municipalités, les industries et les producteurs agricoles dans les systèmes naturels, les rivières, les lacs et les eaux souterraines, a dans la plupart des cas un impact négatif sur l'utilisation ou la fonction future de ces systèmes naturels. C'est ce qui a conduit au contrôle de la pollution ponctuelle par l'utilisation d'usines d'épuration sophistiquées. Ces usines entraînent des coûts de construction et d'opération élevés, puisqu'elles consomment beaucoup d'électricité et requièrent l'intervention d'un personnel qualifié. Elles sont donc davantage appropriées pour le traitement des eaux usées des municipalités et des industries. Les petites municipalités et les producteurs agricoles ne disposent pas des ressources nécessaires pour financer ce type d'installation pour l'épuration de leurs eaux usées. Il faut donc se diriger vers des technologies plus abordables tout en offrant un rendement adéquat [12].

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont 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: chimique, photochimique, biologique, électrochimique, etc. Son mode d'action se base sur la substitution d'atomes d'hydrogène, le transfert d'électrons ou sur la rupture de doubles liaisons (addition électrophile). Les molécules organiques sont soit transformées en sous-produits d'état d'oxydation plus avancé que les composés d'origine ou soit complètement minéralisées en CO_2 et H_2O . Compte tenu de la forte réactivité du radical OH° 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. Toutefois, cela peut aussi représenter un inconvénient au niveau de certaines applications nécessitant une oxydation ciblée des substances à éliminer. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu d'entités très réactives et très oxydantes, On peut distinguer quatre types de procédé d'oxydation avancée (POA) :

- Procédés basés sur la photolyse (U.V., U.V/ H_2O_2) ;
- Procédés basés sur l'ozonation (O_3 , $\text{O}_3/\text{U.V.}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$) ;
- Procédés basés sur la réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{U.V.}$,

- électro Fenton) ;
 - Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO₂/U.V.).

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière U.V., le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des OH[•] par des composés organiques et/ou inorganiques.

I.2.1 Procédés basés sur la photolyse

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls soit combinés avec des systèmes oxydants principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou le réactif de Fenton ou bien en présence de semi-conducteurs (catalyseur).

a) Irradiation U.V.

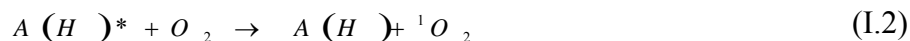
La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière U.V., de nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons. 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 U.V.. Par la suite, ils peuvent être rapidement dégradés par photolyse. Ainsi, par exemple, le benzo[a]pyrène disparaît en solution diluée après une journée d'exposition à la lumière solaire [13]. Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [14].

Il existe trois voies initiales de dégradation des polluants organiques :

- La première passe par un cation radicalaire, alors que les deux autres font intervenir l'oxygène, soit via l'oxygène singulet, soit via un radical hydroxyle généré dans le milieu. Pour chacune de ces voies, la première étape consiste en l'absorption d'un photon par la molécule organique pour donner l'état excité :



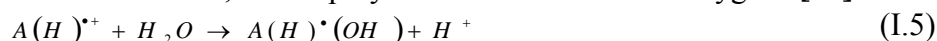
La molécule organique à l'état excité peut ensuite retourner à son état initial, en dissipant l'énergie de différentes manières, en particulier en transférant une partie de cette énergie à d'autres molécules, par exemple l'oxygène moléculaire pour donner un oxygène singulet ¹O₂ :

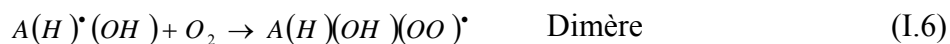


Elle peut également, par un mécanisme de transfert d'électrons, générer un radical cation, l'électron libéré dans la solution pouvant alors être capté par un accepteur d'électrons, tel l'oxygène, donnant ainsi l'anion super oxyde O₂^{•-} :



Le radical cation formé peut réagir avec l'eau ou l'ion OH⁻ pour donner un radical alcool qui par la suite peut, soit réagir avec une molécule d'oxygène pour générer une quinone comme produit majoritairement stable, soit se polymériser en l'absence d'oxygène [15].





La molécule organique dans son état initial peut aussi être attaquée par une molécule d'oxygène à l'état singulet pour former des peroxydes (et plus particulièrement des endoperoxydes) et des hydroxyperoxydes organiques :



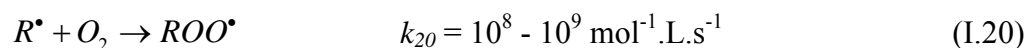
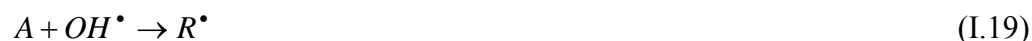
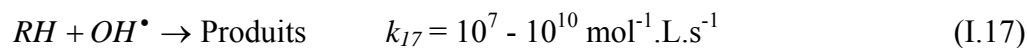
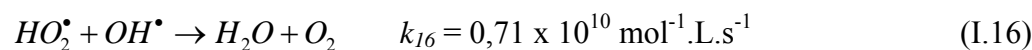
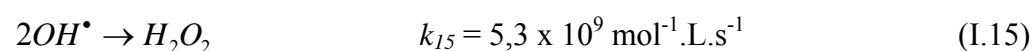
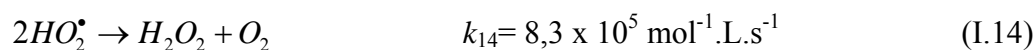
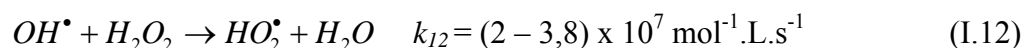
Ces produits peuvent ensuite se décomposer pour initier des réactions radicalaires, notamment grâce à la génération dans le milieu de radicaux hydroxyles. Ces radicaux $OH\cdot$ peuvent également être générés grâce aux anions superoxydes $O_2^{\bullet-}$ précédemment formés, via la formation d'une molécule de H_2O_2 qui se décompose en deux $OH\cdot$ sous l'effet des photons [16].

b) U.V. / H_2O_2

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu. En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles. Des longueurs d'onde U.V. de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H_2O_2 , ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux $OH\cdot$ formés par photon absorbé [17] :



Cette production efficace et rapide de radicaux $OH\cdot$ permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui obtenues sont les suivantes :



L'ensemble de ces réactions est illustré sur la Figure I.2. Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques est donc l'oxydation par les radicaux $OH\cdot$. Ainsi, la vitesse d'oxydation chimique du contaminant est limitée par la formation des radicaux hydroxyles. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène [17].

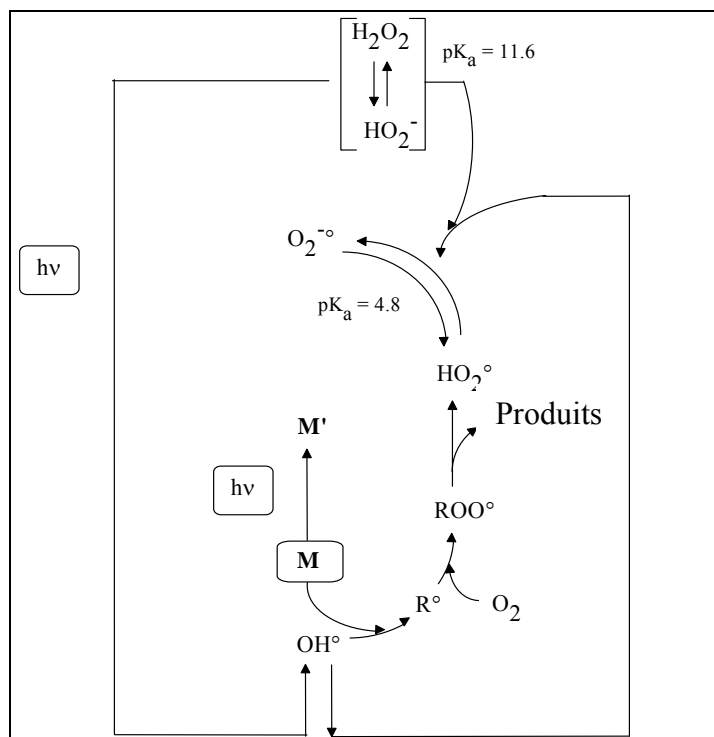


Figure I.2. Principales réactions intervenant dans le système U.V./H₂O₂

Le procédé U.V./H₂O₂ permet de dégrader une plus large variété de polluants que la simple photolyse. La combinaison U.V./H₂O₂ s'est avérée plus efficace pour dégrader le benzo[a]pyrène que la simple photolyse dans les mêmes conditions [13]. Pour que la combinaison U.V./H₂O₂ soit un traitement de réhabilitation efficace des eaux contaminées par les polluants organiques, les conditions de mise en œuvre doivent être correctement choisies.

En effet, la vitesse de dégradation peut être influencée non seulement par la structure chimique du contaminant, mais aussi par la concentration en peroxyde d'hydrogène, l'intensité de la lumière U.V., et dans une moindre mesure, le pH de la solution. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ et de l'intensité de la lumière U.V. conduisent à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée en OH• est générée en solution. Cependant, à des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyyles par le peroxyde d'hydrogène en excès.

En ce qui concerne la réhabilitation de matrices solides tels que les sols contaminés, les traitements basés sur la photolyse (U.V. ou U.V./H₂O₂) sont d'une efficacité très limitée. En effet, les rayonnements U.V. ne peuvent pénétrer à l'intérieur de la matrice, limitant ainsi les réactions d'oxydation possibles.

I.2.2 Procédés basés sur l'ozonation

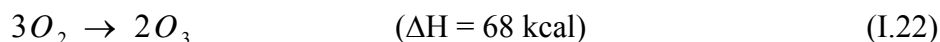
L'utilisation de l'ozone pour le traitement de l'eau potable date de 1906[18]. Depuis, ce gaz est largement utilisé pour le traitement de l'eau potable ainsi que la détoxification des eaux usées ou encore comme traitement tertiaire de désinfection.

L'ozone est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire; Son temps de demi-vie dans l'atmosphère est d'environ 12 h [18,19]. Toutefois,

sa décomposition est accélérée lorsque la température augmente, ainsi qu'avec le taux de dilution de l'ozone dans l'air [20]. Comparé à l'oxygène, l'ozone est 1,5 fois plus dense et 13 fois plus soluble dans l'eau. En outre, l'ozone constitue un oxydant très puissant, son potentiel rédox étant de 2,07 V/ENH (à 25°C). Le couple d'oxydo-réduction en présence est le suivant :



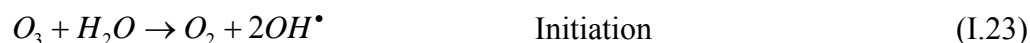
Pour cette raison, l'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de son instabilité, l'ozone doit être généré sur site, juste avant son utilisation. La réaction globale de formation est la suivante :



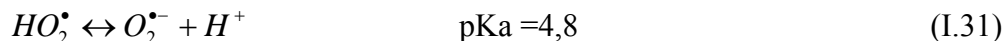
Avec ΔH : l'enthalpie de formation du O_3

L'ozone peut être produit, soit à partir d'oxygène pur, soit à partir d'air (éventuellement enrichi en oxygène) avec un rendement environ deux fois plus faible.

L'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide. Ainsi, à 20°C, le temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau est d'environ 20-30 min. Peleg a proposé les réactions suivantes de la décomposition de l'ozone en solution aqueuse [21]:



Où HO_2^\bullet est en équilibre acido-basique avec $O_2^{\bullet-}$.



La décomposition de l'ozone est accélérée en milieu basique, avec trois réactions d'initiation possibles qui ont été proposées [22] :



Des études complémentaires ont permis de considérer la seconde réaction comme étant la plus vraisemblable en solution aqueuse [23]. Les réactions intervenant dans la décomposition de l'ozone dans l'eau peuvent donc être décrites, en tenant compte du pH de la solution considérée [24,25].

- La phase d'initiation conduit à la formation d'espèces radicalaires, en particulier le radical hydroxyle, susceptibles ensuite d'accélérer la décomposition de l'ozone par des réactions de propagation. Ces radicaux peuvent également réagir avec des substrats organiques et/ou inorganiques présents dans le milieu [26].

- L'oxydation de composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes [27,28] :

- 1- une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse ;
- 2- une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire.

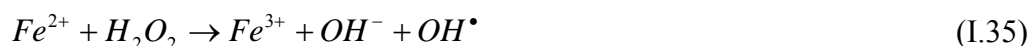
- Les réactions directes par l'ozone sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives [28]. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires. Certains composés demeurent réfractaires à une oxydation directe par l'ozone, alors qu'ils sont susceptibles de réagir avec les radicaux OH^\bullet . Par conséquent, en traitement des eaux, l'ozonation est de préférence mise en œuvre dans des conditions qui favorisent les mécanismes radicalaires, c'est-à-dire la décomposition de l'ozone. Pour cela, l'ozone est le plus souvent combiné, soit à une irradiation U.V., soit au peroxyde d'hydrogène, soit à une combinaison des deux.

I.2.3 Procédés basés sur le réactif de Fenton

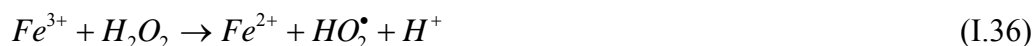
Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19^{ème} siècle, son application comme procédé d'oxydation pour détruire des composés toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 1960. Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire le coût d'utilisation dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton et électro-Fenton.

a) $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$

La réaction principale, permettant la génération dans le milieu de radicaux hydroxyles et des réactions radicalaires en chaîne, est la suivante :



Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux. :



Cette seconde réaction est cinétiquement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III), $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$, en milieu très acide, alors qu'en milieu acide dilué ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

De nos jours, le réactif de Fenton est souvent utilisé pour traiter des eaux usées provenant d'industries diverses (colorants, pesticides, additifs du plastique, préservation du bois et du caoutchouc, etc.). En effet, ce réactif a montré des résultats prometteurs pour la dégradation d'une grande variété de contaminants en solutions aqueuses [29]. Il peut être considéré, soit comme un traitement unique, soit comme un prétraitement avant une étape de

biodégradation. En outre, il peut être appliqué non seulement au traitement des eaux usées, mais aussi à la réhabilitation de matrices solides contaminées, tels que les boues ou les sols [30,31].

b) Photo-Fenton

L'irradiation U.V. d'un système Fenton favorise la régénération du fer(II) à partir du fer(III). C'est pourquoi, dans certains cas, le système de Fenton classique (i.e. Fe^{2+}/H_2O_2) est mis en œuvre en présence de rayonnements U.V.. Plus souvent, le fer(II) initial est remplacé par du fer(III) en quantités catalytiques. L'irradiation U.V. ($\lambda > 300$ nm) d'un tel système (i.e. $Fe^{3+}/H_2O_2/U.V.$) permet de générer *in situ* le fer(II), qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le fer(III) dans le milieu. On parle dans ce cas de procédé photo-Fenton [32]. Ce système présente l'avantage de limiter les réactions de compétition qui consomment des radicaux et du fer (II). Le fer(III) en présence de peroxyde d'hydrogène forme un complexe en milieu très acide :



Sous l'effet des photons ce complexe génère dans le milieu du fer(II) qui, par réaction avec le peroxyde d'hydrogène présent, permet la production de radicaux hydroxyles selon les réactions :



Parallèlement, une partie de H_2O_2 peut se photolyser pour générer également des OH^{\bullet} dans la solution :



Lorsque le pH de la solution augmente (milieu faiblement acide), le fer(III) s'hydrolyse pour donner principalement $Fe(OH)^{2+}$ (entre pH 2,5 et 5 environ) [33]. De la même manière, celui-ci assure la formation de fer(II) et de radicaux hydroxyles sous l'effet des rayonnements U.V. grâce à la réaction :



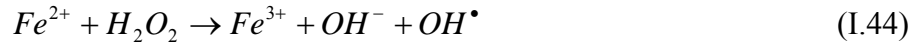
Cette réaction permet d'expliquer la photo-oxydation de composés organiques avec le simple système $Fe^{3+}/U.V.$ (i.e. sans ajout de H_2O_2). Toutefois, la production de radicaux, et donc la dégradation des polluants, est plus limitée avec un tel système qu'en présence de H_2O_2 . Une fois la production de radicaux initiée, les réactions de propagation et de terminaison sont ensuite similaires à celles du système Fenton. Les contaminants organiques sont dégradés très majoritairement par réaction avec les radicaux hydroxyles, entités les plus oxydantes et les plus réactives présentes dans le milieu.

c) Electro-Fenton

Récemment, des procédés électrochimiques (souvent appelés électro-Fenton) ont été développés afin de générer *in situ* le fer(II) et/ou le peroxyde d'hydrogène dans le milieu, selon les demi-réactions rédox :



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer(III), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer(III) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode. Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton :



Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en continu les réactifs nécessaires. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés. La réduction du fer(III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone [34]. Une nappe de mercure a également été mise en œuvre dans certaines applications [35].

I.2.4 Procédés basés sur l'utilisation des semi-conducteurs

L'oxydation de polluants par la photocatalyse hétérogène, tel le procédé $TiO_2/U.V.$, a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années. Une importante revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse [36]. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation U.V., d'où l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté e^-_{CB}), laissant un trou dans la bande de valence (noté h^+_{VB}) :



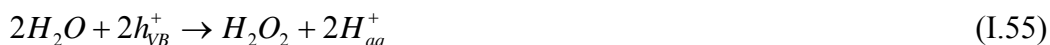
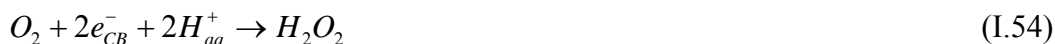
L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur, et non à celle des contaminants à oxyder comme c'est le cas dans un procédé de photolyse homogène. Pour TiO_2 , la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3,02 eV, cela impose un rayonnement tel que $\lambda \leq 400$ nm [37].

Les entités formées peuvent ensuite se recombiner, être piégées, ou réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (oxydant), soit avec un donneur d'électrons (i.e. réducteur). Ainsi, des radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées, des ions hydroxydes ou des groupements titanols de surface ($-TiOH$). Les radicaux superoxydes et perhydroxyles sont également formés par les réactions entre les électrons et l'oxygène adsorbé. Les principales réactions mises en jeu sont les suivantes [38] :



En milieu aqueux, la réaction qui génère OH^\bullet à partir des groupes OH^- présents à la surface du dioxyde de titane est très importante. De plus, du peroxyde d'hydrogène peut être formé dans la solution ou à l'interface solide-liquide grâce aux réactions suivantes :





Le radical OH^{\bullet} peut donc être formé de nouveau à partir du peroxyde d'hydrogène généré, selon les réactions [39] :



I.3 PHOTOCATALYSE HETEROGENE

La photocatalyse hétérogène, objet de notre travail, est une technique d'oxydation avancée (TOA) très efficace qui permet la production des radicaux hydroxyles OH^{\bullet} . Ces radicaux ont un pouvoir oxydant beaucoup plus important que les oxydants traditionnels. Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Le principe de la photocatalyse repose sur l'action simultanée des photons, émis soit par le soleil soit par une lampe U.V., et d'une couche catalytique qui permet la destruction des molécules.

De ce fait, la minéralisation de nombreux composés organiques en phase fluide ou liquide est alors possible ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications. La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien. Elle peut trouver une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. Dans l'industrie, le principe de la photocatalyse est déjà employé pour l'utilisation de verre autonettoyant ; toutefois cette application est associée à une seconde propriété du semi-conducteur irradié (la superhydrophilie) [40].

I.3.1 Principe

La photocatalyse se différencie des autres procédés par son mode d'activation. Le catalyseur utilisé le plus souvent est un semi-conducteur. Suite à l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap, des paires électrons-trous sont créées dans le semi-conducteur, respectivement des photo-électrons dans la bande de conduction et des photo-trous dans la bande de valence. Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée. Ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes soit diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel provoqué par la courbure des bandes. L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photo-électrons et l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine la capacité oxydante des photo-trous. Simultanément, se produit le transfert de molécules vers la zone interfaciale, puis la diffusion de celles-ci et enfin leur chimisorption sur un site actif de la surface du catalyseur. Des réactions d'oxydoréductions sont alors possibles. La particule adsorbée est photo-réduite si elle présente un potentiel supérieur à ceux des photo-électrons [41]. Dans le cas contraire, les photo-trous peuvent l'oxyder si leur potentiel est supérieur à cette dernière. Les mécanismes réactionnels ne sont pas encore bien élucidés pour l'instant. Il est possible que les molécules soient directement oxydées ou réduites ou bien interagissent avec des intermédiaires

particulièrement réactifs en phase adsorbée ou dans le milieu. Ces intermédiaires ou radicaux sont le fruit de réactions entre photo-porteurs et molécules d'eau et/ou d'oxygène contenues dans le milieu. Les produits finaux de réaction sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone. L'efficacité photocatalytique est donc une synergie entre plusieurs paramètres : nombre et temps de vie des porteurs de charges mais aussi des vitesses d'adsorption/désorption et des réactions mises en jeu.

I.3.2 Photocatalyse et catalyseur

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible. Il se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface). La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

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, suivie 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 cinq étapes (figure I.3) [42, 43] :

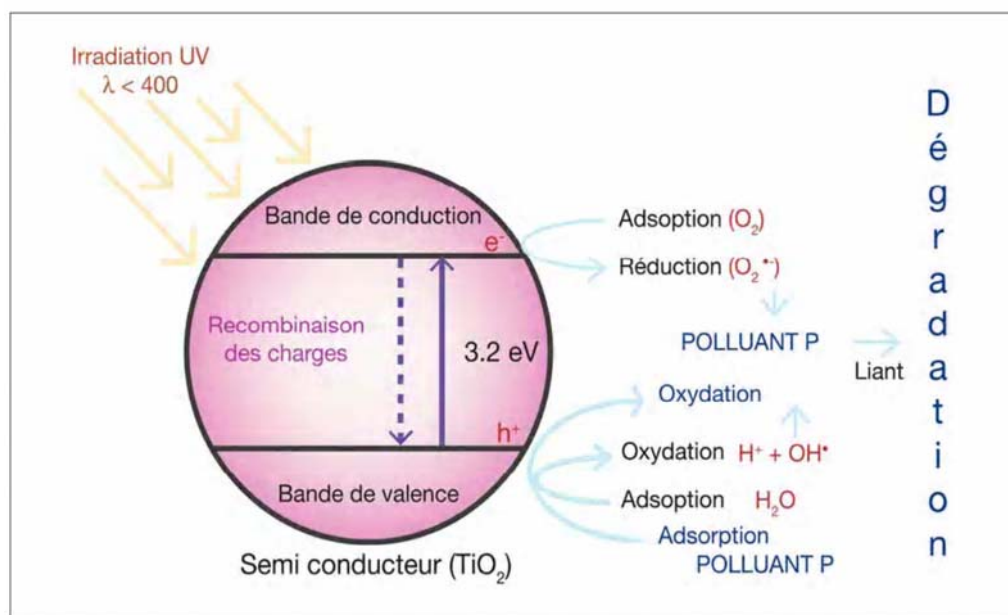


Figure I.3. Schéma des réactions de surface lors du processus photocatalytique

1- transfert des réactifs vers la surface du solide

La diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. 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. En régime permanent, le flux d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.

2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur

L'adsorption 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 thermique.

3- Interactions entre réactifs adsorbés à la surface

Il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation.

4- Désorption des produits de la surface catalytique

Une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

5- Transfert des produits quittant le catalyseur

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 (surface spécifique), 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.

I.3.3 Différents types de semi-conducteurs

Les matériaux catalyseurs employés sont des semi-conducteurs à large gap, bien souvent des oxydes ou des sulfides (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS ,...) [44]. De ce fait, l'énergie potentielle des porteurs de charges photogénérés dans les bandes de conduction et de valence (figure I.4) est en accord avec les potentiels électrochimiques de couples redox (O_2 , H_2O , OH° et composés organiques) et peuvent réagir thermodynamiquement via des réactions d'oxydoréduction pour aboutir à leur complète dégradation. Le dioxyde de titane a montré les meilleures performances, notamment sous la forme cristallographique anatase.

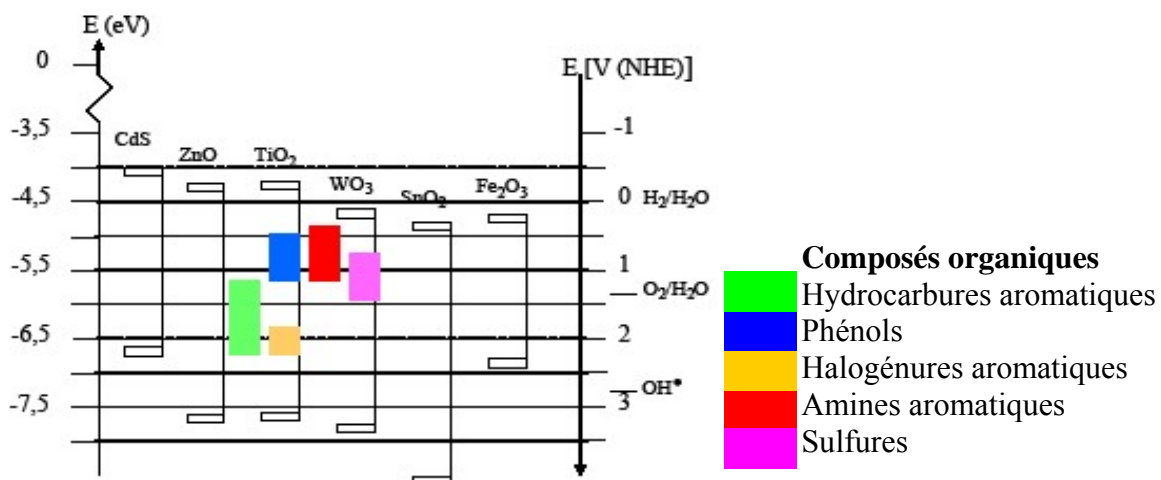


Figure I.4. Position des bandes de valence et de conduction pour les semi-conducteurs

Afin de mettre en évidence le concept de bande d'énergie dans les solides, il est commode d'imaginer les solides comme une très grande collection d'atomes tous liés ensemble. Pour un atome isolé ($N=1$), les niveaux d'énergie sont parfaitement déterminés et quantifiés. Lorsque deux atomes sont liés ensemble ($N=2$). La théorie simple des orbitales moléculaires nous indique que chaque niveau d'énergie atomique se séparera en deux niveaux d'énergie moléculaire. Quand le nombre d'atomes N tend vers l'infini, chaque orbitale atomique donnera le nombre correspondant d'orbitales moléculaires. Ces niveaux d'énergie moléculaire seront groupés à l'intérieur de bandes. À l'intérieur de chaque bande, la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie moléculaire est tellement faible qu'elle devient négligeable et il est alors possible de considérer l'ensemble des niveaux comme un domaine continu d'énergie ou une bande d'énergie, au lieu d'un ensemble de niveaux discrets. Les niveaux d'énergie occupés forment la bande de valence et les niveaux d'énergie libres la bande de conduction. Les électrons ne pourront avoir que les niveaux d'énergie des bandes permises. La distinction entre conducteur, semi-conducteur et isolant est suivant l'intervalle d'énergie de la bande interdite, appelée aussi énergie d'activation intrinsèque et notée E_g (band gap). La figure I.5 schématise les niveaux d'énergie des électrons dans un cristal. Les solides ne possédant pas de bande interdite seront considérés comme conducteurs. D'autres ayant une bande interdite très large seront des isolants et ceux possédant une bande interdite étroite, de l'ordre de 3 eV et moins seront appelés des semi-conducteurs. Ils possèdent des propriétés électriques comprises entre celles des conducteurs et des isolants. L'absorption par le semi-conducteur de photons dont l'énergie $h\nu$ est égale ou supérieure à la largeur de sa bande interdite permettra à des électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou positif susceptible d'engendrer des réactions chimiques. Dans le cas des métaux, la durée de vie des électrons et des trous excités est extrêmement courte à cause de la densité d'états continue. L'existence d'une bande interdite dans un semi-conducteur empêche une rapide désactivation par recombinaison des paires électron-trou [45].

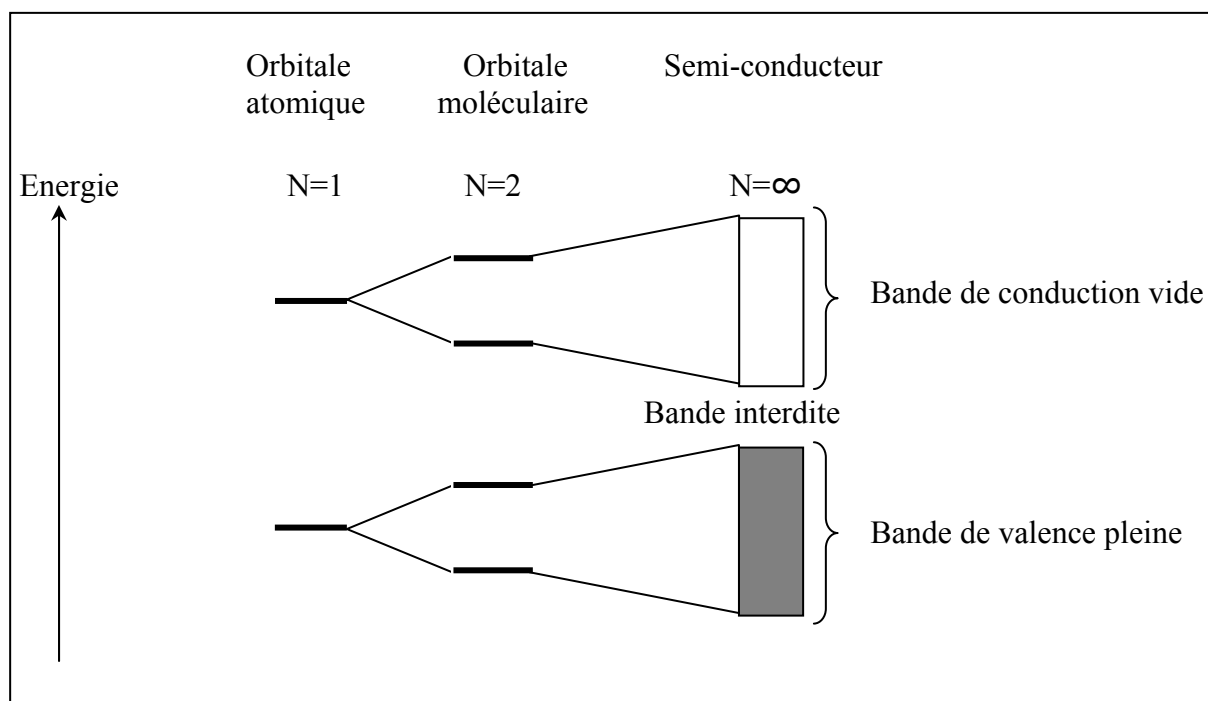


Figure I.5. Niveau d'énergie des électrons dans un solide semi-conducteur

Le catalyseur le plus fréquemment employé en photocatalyse hétérogène, en phase gazeuse ou liquide est le dioxyde de titane TiO_2 . Il est utilisé principalement dans la

fabrication de peintures (55-60%), de plastiques (15-20%) et de papier (- 15%). Il est aussi employé dans la pigmentation d'encre d'imprimerie, de caoutchouc, de textiles, de fibres synthétiques, de céramiques, de ciments blancs et de cosmétiques. Environ 100.000 tonnes de dioxyde de titane sont utilisées annuellement comme composés de formulation dans la production de verre, de céramiques, de catalyseurs et d'oxydes de métaux mixtes.

Le dioxyde de titane existe à l'état naturel sous trois formes allotropiques : anatase, rutile et brookite (figures I.6). Il se trouve commercialement sous la forme de rutile, d'anatase ou sous la forme d'un mélange de ces deux structures [46].

Plusieurs facteurs physico-chimiques tels que la surface spécifique, la distribution en taille des particules, la porosité peut affecter l'activité photocatalytique. Ceux-ci influenceront la production des paires électron-trou ainsi que les phénomènes d'adsorption et de désorption. Nous avons vu que l'oxygène moléculaire agit essentiellement comme piège à électrons de la bande de conduction. Le fait que le TiO_2 sous la forme rutile possède une photoactivité plus faible que l'anatase a été expliqué à cause de sa plus faible capacité à adsorber l'oxygène [46]. La forme commerciale la plus utilisée est le P25 Degussa. Il s'agit d'un oxyde complexe où coexistent les phases rutile et anatase. Le contact intime entre ces deux phases peut expliquer sa très grande activité photocatalytique. Pour l'oxydation photocatalytique en phase gazeuse, Le dioxyde de titane est généralement utilisé sous la forme de poudre, soit déposé sur un support inerte ou sur les parois même du réacteur, soit dans un lit fluidisé. Les différents paramètres structuraux du TiO_2 sont regroupés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Paramètres structuraux des formes rutile et anatase du TiO_2 [46]

	rutile	anatase
Liaison Ti-O équatoriale	1,947 Å	1,934 Å
Liaison Ti-O axiale	1,982 Å	1,980 Å
O-Ti-O	81,12 °	78,10 °
Ti-O-Ti	98,88 °	156,20 °

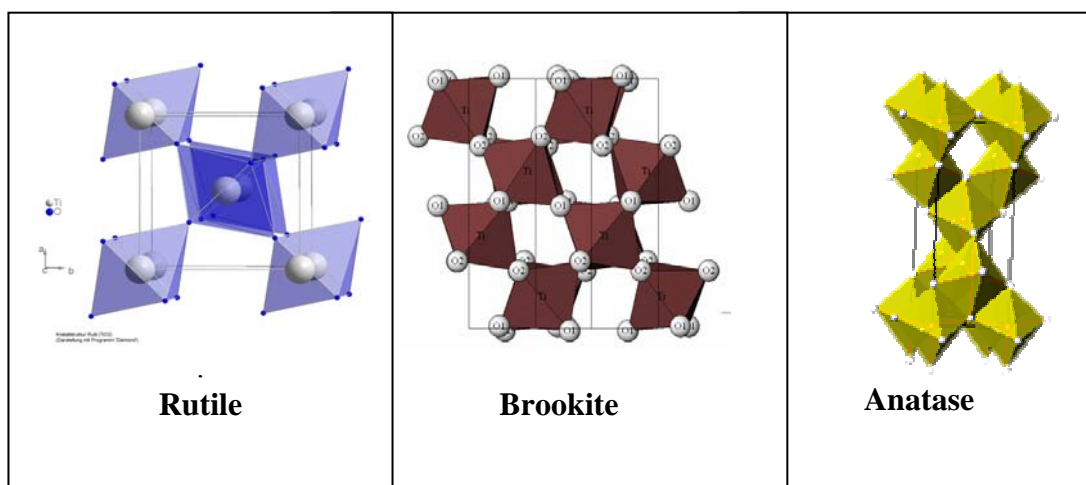


Figure I.6. Structure cristallographique du rutile, de la brookite et de l'anatase

I.3.4 Etude de l'adsorption de composés organiques et inorganiques sur le dioxyde de titane

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Dans notre cas, l'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase liquide sur la surface de l'adsorbant. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures. Par conséquent, pour caractériser l'adsorption d'un composé sur un adsorbant, il est nécessaire de connaître la surface spécifique de l'adsorbant, qui représente la surface accessible par l'adsorbant par gramme d'adsorbant.

Il existe en fait deux types d'adsorption. L'adsorption physique qui est réversible, non spécifique et qui a une enthalpie d'environ 8 à 10 kcal/mol mettant en jeu des liaisons de type Van Der Waals. Il ne s'agit que d'interactions électrostatiques, il est possible d'observer une adsorption mono- ou multi-couches. Au contraire de la physisorption, la chimisorption est essentiellement irréversible, avec une enthalpie de 20 à 100 kcal/mol. Les molécules sont fixées à la surface à l'aide de liaisons de valence éliminant totalement la possibilité d'adsorption multi-couches [47]. Les courbes donnant les quantités adsorbées, pour une température donnée, en fonction de la quantité d'adsorbant à l'équilibre sont appelées isothermes d'adsorption. Diverses équations ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption, dont la plus classique est l'équation de Langmuir (1916).

a) Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir décrit la plupart des réactions d'adsorption en phase liquide. Ce modèle permet de calculer la quantité maximale adsorbée et la constante d'adsorption. De plus, la facilité d'application de ce modèle a contribué à en faire un outil courant dans l'approche des phénomènes d'adsorption [48]. Le modèle a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène. On peut écrire la réaction d'adsorption d'un fluide A sur un site superficiel S sous la forme :



Où k_A et k_D sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

Si θ est le taux de recouvrement, ou d'occupation des sites, la quantité adsorbée par unité de temps est $k_A(1-\theta)$ et la quantité désorbée est $k_D\theta$.

A l'équilibre nous avons :

$$k_A(1-\theta) = k_D\theta \quad \text{et} \quad \theta = \frac{k_A}{k_D + k_A} \quad (I.60)$$

La constante d'équilibre de la réaction (ou constante d'équilibre d'adsorption) étant $K = k_A/k_D$, nous aurons donc :

$$\theta = \frac{K.p}{1 + K.p} \quad (I.61)$$

A l'équilibre d'adsorption, nous avons une quantité adsorbée par masse d'adsorbant :

$$m = m_{\max} \frac{K.p}{1 + K.p} \quad (I.62)$$

Où m_{\max} est la quantité maximale adsorbée ($\theta = 1$).

Pour l'adsorption de molécules en solution, la pression p est généralement remplacée par C_e , la concentration à l'équilibre. L'équation devient :

$$m_{ad} = m_{max} \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (I.63)$$

Cette formulation n'est pas une adaptation du modèle de Langmuir à la phase liquide mais résulte de l'analyse de certains phénomènes tels que l'équilibre d'échange à la surface entre solvant et soluté. L'adsorption sur un solide en contact avec une phase liquide est globale, le seul phénomène intervenant à l'équilibre est une réorganisation des molécules auprès de la surface. Lorsqu'un liquide est composé de deux corps purs totalement miscibles, une compétition d'adsorption apparaît entre les deux corps et l'adsorption de chacun dépend des fractions molaires. Un échange dynamique prend place entre les molécules A et B sur le solide (S) et en phase liquide (L) sous la forme :



Où v_{AB} est un coefficient stœchiométrique.

La constante d'équilibre de la réaction s'écrit en fonction des activités :

$$K_{AB} = \frac{[A_S]^{v_{AB}} [B_L]}{[A_L] [B_S]} \quad (I.65)$$

En remplaçant les activités [A] et [B] par les fractions molaires x_a et x_b , on obtient l'expression suivante :

$$K_{AB} \cong \frac{[x_{AS}]^{v_{AB}} [x_{BL}]}{[x_{BS}] [x_{AL}]} \quad (I.66)$$

Le rapport des fractions molaires en molécules adsorbées est alors celui des recouvrements θ_A et θ_B . On en déduit l'expression des recouvrements en fonction du rapport des fractions molaires dans la phase liquide $x_{AB} = x_{AL} / x_{BL}$, par exemple :

$$\theta_A = \frac{K_{AB} x_{AB}}{1 + K_{AB} x_{AB}} \quad (I.67)$$

Considérons le cas de l'adsorption d'un soluté en solution diluée. Soit B le solvant et A le soluté. On considère le cas où A est en faible quantité par rapport à B (solution diluée) mais où les affinités de A pour le solide sont plus importantes que celle de B ($K_{AB} \gg 1$) si bien que le recouvrement par le soluté est appréciable.

Le rapport x_{AB} des fractions molaires dans la phase liquide peut être exprimé à une constante près par la concentration C_{ad} du soluté. L'expression fondamentale du recouvrement devient donc, en fonction d'une nouvelle constante K :

$$\theta = \frac{KC_{ad}}{1 + KC_{ad}} \quad (I.68)$$

Cette équation est identique à l'isotherme de Langmuir.

Pour appliquer le modèle de Langmuir, il faut réunir les conditions suivantes :

- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;
- un site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- la surface est recouverte au maximum par une seule couche ;

- la réaction d'adsorption est réversible ;
- la surface est énergétiquement homogène ;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

En général, toutes ces conditions ne sont pas remplies, à plus forte raison dans les systèmes solide/liquide contenant des surfaces électroniquement chargées comme le TiO₂. Dans ces conditions, l'équation de Langmuir ne rend pas compte des mécanismes d'adsorption, mais elle présente une bonne relation empirique car elle décrit mathématiquement les courbes expérimentales obtenues.

A l'équilibre $C_{ad}=C_e$, L'équation (63) peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{1}{C_e} = \frac{1}{C_{max} K C_e} + \frac{1}{C_{max}} \quad (I.69)$$

b) Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est souvent utilisée quand celle de Langmuir n'est pas applicable [49] :

$$C_e = k'(C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (I.70)$$

Où k et n sont des constantes relatives à l'énergie sans signification physique précise. Cette isotherme peut se révéler être une bonne description analytique des isothermes d'adsorption pour les ions.

Dans une représentation logarithmique, cette relation donne une droite de pente $1/n$ mais elle n'exprime pas la notion de saturation de la surface comme l'isotherme de Langmuir.

I.4 Travaux antérieurs concernant le procédé de photodégradation

Hermann, JM *et al.* en 1984 ont mesuré la constante de vitesse de plusieurs composés aromatiques avec les radicaux OH° dont le phénol à température ambiante [50]. La technique utilisée pour cette détermination est la photolyse U.V. pulsée sous vide couplée à une détection des radicaux OH° par fluorescence de résonance. La constante de vitesse obtenue par cette équipe à température ambiante était de $2,83 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule} \cdot \text{s}^{-1}$.

Atkinson *et al.* en 1992, ont mesuré la constante de vitesse de divers composés aromatiques dont le phénol avec NO₃° et ont déterminé les produits de la réaction avec le radical NO₃° ainsi que ceux avec le radical OH°. Ces mesures ont été effectuées à pression atmosphérique et à température ambiante dans une chambre de simulation de 6,4 m³ couplée à la GC/MS, les radicaux OH° sont produits par photolyse [51].

Alexei.V *et al.* 2000, ont étudié les facteurs influençant les procédés photocatalytiques en présence des semi-conducteurs en lit fluidisé. Ils ont suivi la vitesse de dégradation du phénol pour différentes concentrations initiales ainsi que l'effet de la puissance d'une lampe de type 1000-W Hg/Xe sur la photodégradation. Ils ont constaté que la vitesse de dégradation est fonction de la puissance de la lampe et la concentration initiale en polluant. [52].

En 2002, K.Tanaka et K.S.N.Reddy ont étudié la photodégradation des pesticides de type carbamate en présence de TiO₂ dans le but de déterminer l'importance de l'adsorption sur le phénomène d'oxydation photocatalytique pour la détermination de la vitesse de

dégradation des pesticides étudiés (4-chloro-crésol, 4-chlorocatechol and methylhydroquinone) [53].

Szczepan Zapotoczny *et al.* en 2004 ont étudié la photosensibilisation du parathion-ethyl dans une solution aqueuse d'anthracène en présence d'un polymère DXA. Le mécanisme réactionnel dans ce cas implique le transfert des électrons et le polymère joue le rôle d'un catalyseur [54].

M. Muneer *et al.* en 2005 [55] ont étudié la photocatalyse hétérogène de trois pesticides (le prophame, propachlor et le tebutiuron) dans une solution contenant le dioxyde de titane en suspension. Ils ont montré que le catalyseur Degussa P-25 est le plus efficace par rapport à d'autres catalyseurs. Les résultats obtenus suggèrent que pour chaque pesticide il lui correspond des conditions optimales de dégradation. Ainsi la dégradation du premier et deuxième pesticide est favorisée par les pH acides tandis que pour le troisième elle l'est à un pH basique (pH=11). La minéralisation est suivie grâce à l'évolution de COT (carbone organique total).

Maldonado *et al.* en 2005 ont utilisé le procédé d'oxydation par les rayons solaires pour dégrader les pesticides dissous dans l'eau : Alachlor, atrazine et diuron avec des concentrations initiales de 50, 25, 30 mg/L successivement ont été les pesticides cibles de la dégradation par le système Fe^{2+} . Sous les mêmes conditions opératoires, une solution à la même composition a été dégradée en présence de $TiO_2/Na_2S_2O_8$ [56].

Tamimi.M *et al.* en 2006 [57] ont étudié la dégradation photocatalytique du méthomyl dans une solution aqueuse par irradiation U.V. en présence du dioxyde de titane de type Degussa P25. Une minéralisation complète du méthomyl a été observée. La cinétique de dégradation suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Essam.T *et al.* en 2006 [58] ont étudié la dégradation du 4-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol et pentachlorophénol par différents procédés : U.V./ TiO_2/H_2O_2 , U.V./ H_2O_2 , et U.V./ TiO_2 . Les taux de dégradations ont été importants pour les deux derniers procédés. D'autre part, la minéralisation du chlorophénol a été totale.

Evgenidou.E *et al.* en 2006, ont étudié la dégradation du prometryn dans une solution aqueuse en présence de TiO_2 . L'objectif de cette étude a été de suivre la cinétique de disparition de ce polluant en utilisant deux types de catalyseurs TiO_2 lesquels ?ou bien en présence des oxydants tels que H_2O_2 et $K_2S_2O_8$. Après 6 heures de réaction, le taux de minéralisation était de 70 % [59].

P.Jos. Da Silva *et al.* en 2006, ont étudié l'élimination d'un pesticide qui est le Fenarimol contenu dans le méthane sur une surface de cellulose. La dégradation de ce dernier a été totale [60].

Une étude effectuée par NaTa, Jun Hong *et al.* en 2006 a concerné la dégradation de l'atrazine et l'influence des différents paramètres tels que la concentration initiale, le pH et le volume de la solution. Une quantité de 10 mg/L de ce polluant a été totalement dégradée pour un temps de demi-réaction égal à 120 min [61].

Matthieu M'enager *et al.* en 2007 ont étudié la photodégradation des pesticides organophosphorés, azinphos-méthyle et 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one dans une solution aqueuse par excitation avec la lumière U.V. [62] de longueur d'onde entre 254 et 313 nm. Ils ont constaté que la lumière U.V. influe sur la dégradation de ces pesticides. L'élimination de ces derniers est de 50 %.

Une étude a été réalisée par L. Lhomme *et al.* 2007, concernant la photocatalyse hétérogène par le TiO_2 pour le traitement d'une eau polluée par des pesticides agricoles (chlorotoluron et cyproconazole). Les produits de dégradation obtenus sont: le NH_4^+ , NO_3^- . La minéralisation a été totale pour le chlorotoluron par contre le cyproconazole a été partiellement dégradé. Ils ont remarqué aussi que les additifs commerciaux ajoutés aux pesticides influent sur sa photodégradation [63].

Ibhadon.AO *et al.* en 2007 ont étudié l'activité photocatalytique d'un catalyseur composé de TiO_2 , RuO_2 et SiO_2 pour la dégradation du méthyle orange qui représente le polluant important dans l'industrie du textile. Les résultats obtenus ont montrés que le TiO_2 dopé avec RuO_2 a donné un rendement supérieur à celui de TiO_2 seul. D'autre part, le à éliminer l'utilisation de SiO_2 comme support augmente la vitesse de dégradation [64].

Nobuaki Tanaka *et al.* en 2007, ont étudié l'énergie de transfert et la photodégradation du Perylene sous une irradiation UV de 532 nm. La dégradation a été totale et la réaction est de pseudo premier ordre [65].

L'étude de Amid.P *et al.* en 2007 a porté sur la photodégradation du pentachlorophénol. Une concentration de 1.57 mM de ce composé a été dégradée dans une chambre ionique sous irradiation UV de 253,7 nm. La réaction a été de premier ordre. L'utilisation de H_2O_2 a inhibé la dégradation de ce polluant. Le meilleur taux de minéralisation obtenu a été de 72 % [66].

La photodégradation du diazinon en présence de ZnO sous irradiation UV a été étudiée par N. Daneshvar en 2007. ZnO a été préparé par la méthode de précipitation puis calciné à une température de 300 °C. Certains paramètres ont été étudiés tels que l'effet du pH, la concentration initiale et la quantité en ZnO dans la solution. Le taux de dégradation a été de 80 % [67].

OinHai.H *et al.* en 2007 ont étudié la photodégradation du Méthyle *tert*-butyle éther (MTBE) par les procédés U.V./ H_2O_2 et U.V./ TiO_2 dans un réacteur fermé parfaitement agité afin d'évaluer les conditions optimales nécessaires pour la dégradation de ce polluant. Une concentration de 1 mM de MTBE a été dégradée en présence de 15 mM de H_2O_2 à pH=3 dans le cas du procédé H_2O_2 /U.V. et 2 g/L de TiO_2 a été ragouté dans le cas du system TiO_2 /U.V. la réaction était de pseudo premier ordre et les taux de minéralisation enregistrés sont respectivement 98 et 80 % successivement selon les deux cas considérés [68].

La dégradation de la malachite verte sous irradiation solaire a été étudiée par L.A.Perez Estrada *et al.* en 2007. Ce polluant est un fongicide et antiseptique utilisé dans l'industrie d'aquaculture. La dégradation a été réalisée par une irradiation directe par exposition au soleil. Les produits intermédiaires de cette réaction ont été identifiés par chromatographie en phase liquide (HPLC). Le 4-(diméthyle amine) benzophénol était parmi les produits intermédiaires de cette réaction [69].

CHAPITRE II

INSTALLATION EXPÉRIMENTALE

ET MÉTHODES DE MESURE

CHAPITRE II :

INSTALLATION EXPÉRIMENTALE ET MÉTHODES DE MESURE

II.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Afin d'évaluer l'activité photocatalytique de dégradation des polluants étudiés ainsi que les conditions opératoires sous lesquelles la minéralisation du contaminant sera complète, un montage fonctionnant en continu en circuit fermé a été conçu (figure II.1). Il permet de traiter des volumes allant jusqu'à 8 litres grâce à un réservoir placé sur le circuit 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 utilisé pour le réglage du débit du mélange réactionnel.

Deux débitmètres à flotteurs sont utilisés : le premier est placé en amont du réacteur photochimique, il permet de contrôler le débit du mélange à l'entrée du réacteur ; le deuxième est utilisé pour régler le débit d'air injecté dans la solution afin d'assurer un apport d'oxygène permettant une bonne dégradation photocatalytique.

II.1.1 Description du réacteur utilisé

Un photoréacteur hélicoïdal équipé d'une lampe UV de vapeur à mercure de basse pression a été utilisé (figure II.2). Il comporte deux compartiments. Il est formé d'un tube en quartz à double compartiments, d'une longueur de 50 cm. Le compartiment intérieur entourant la lampe est un cylindre de diamètres intérieur et extérieur respectivement égaux à 60 et 80 mm. La source lumineuse, qui se présente sous la forme d'un tube fluorescent est positionnée au milieu du réacteur, sur toute sa longueur, de manière à obtenir une illumination uniforme de la surface.

Le mélange réactionnel circule dans un serpentin de diamètre intérieur de 4 mm, constitué de 23 spires et d'une longueur linéaire de 400 mm et de . Le volume utile de ce réacteur (serpentin) est de 0,5 litre.

II.1.2 Réservoir

Le réservoir est réalisé selon les normes de HOLLAND et CHAPMAN (1966), c'est une cuve en pyrex de forme cylindrique à fond bombé et d'une capacité de 10 L (figure II.3). Elle est munie de quatre chicanes en plexiglas fixées perpendiculairement à la paroi de la cuve avec une largeur égale au dixième du diamètre de la cuve. L'homogénéisation de la solution réactionnelle est assurée par le mouvement de recirculation ainsi que l'action des bulles d'air pour les expériences effectuées en présence d'oxygène afin d'assurer un apport d'air dans la solution.

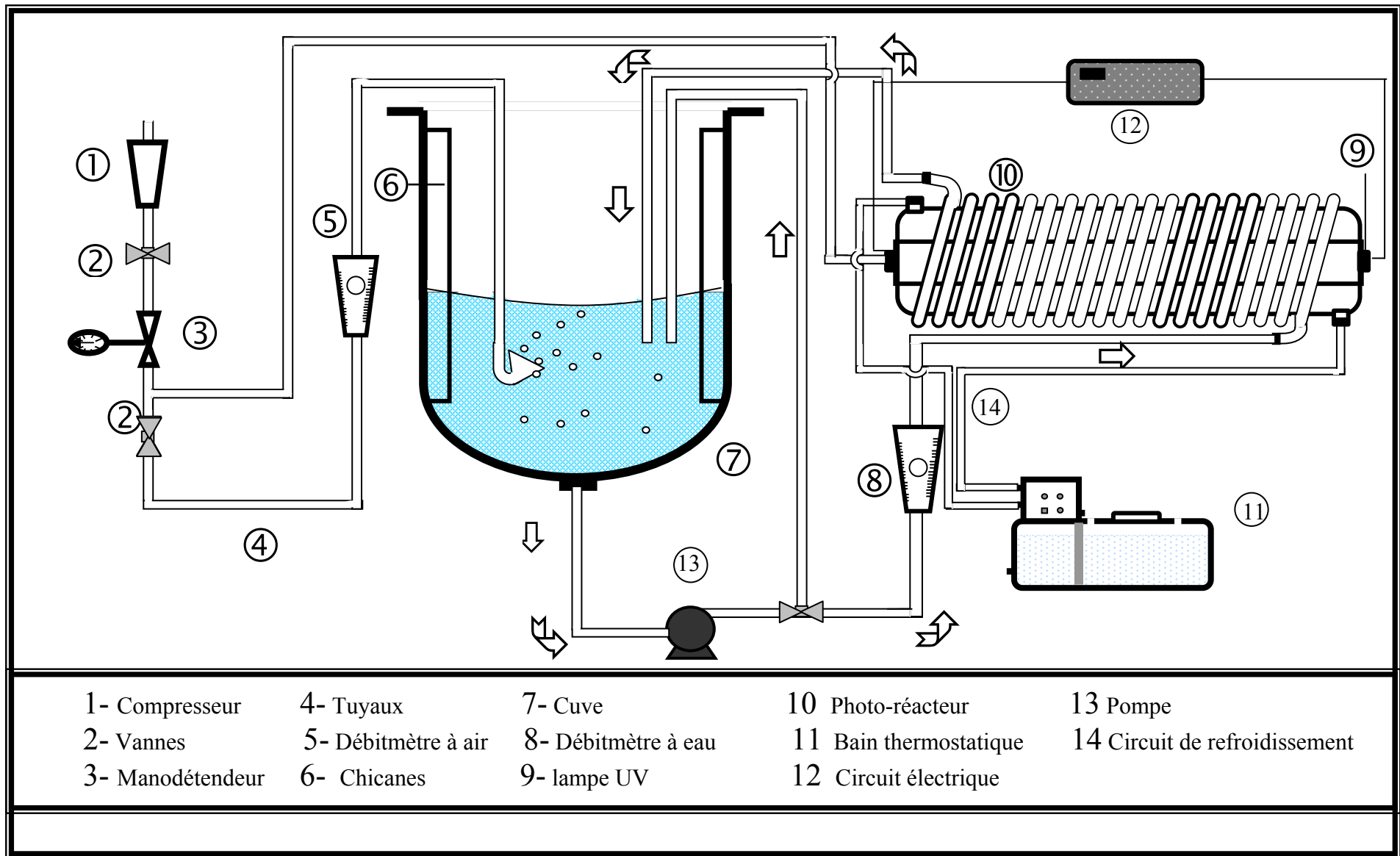


Figure II.1. Dispositif expérimental

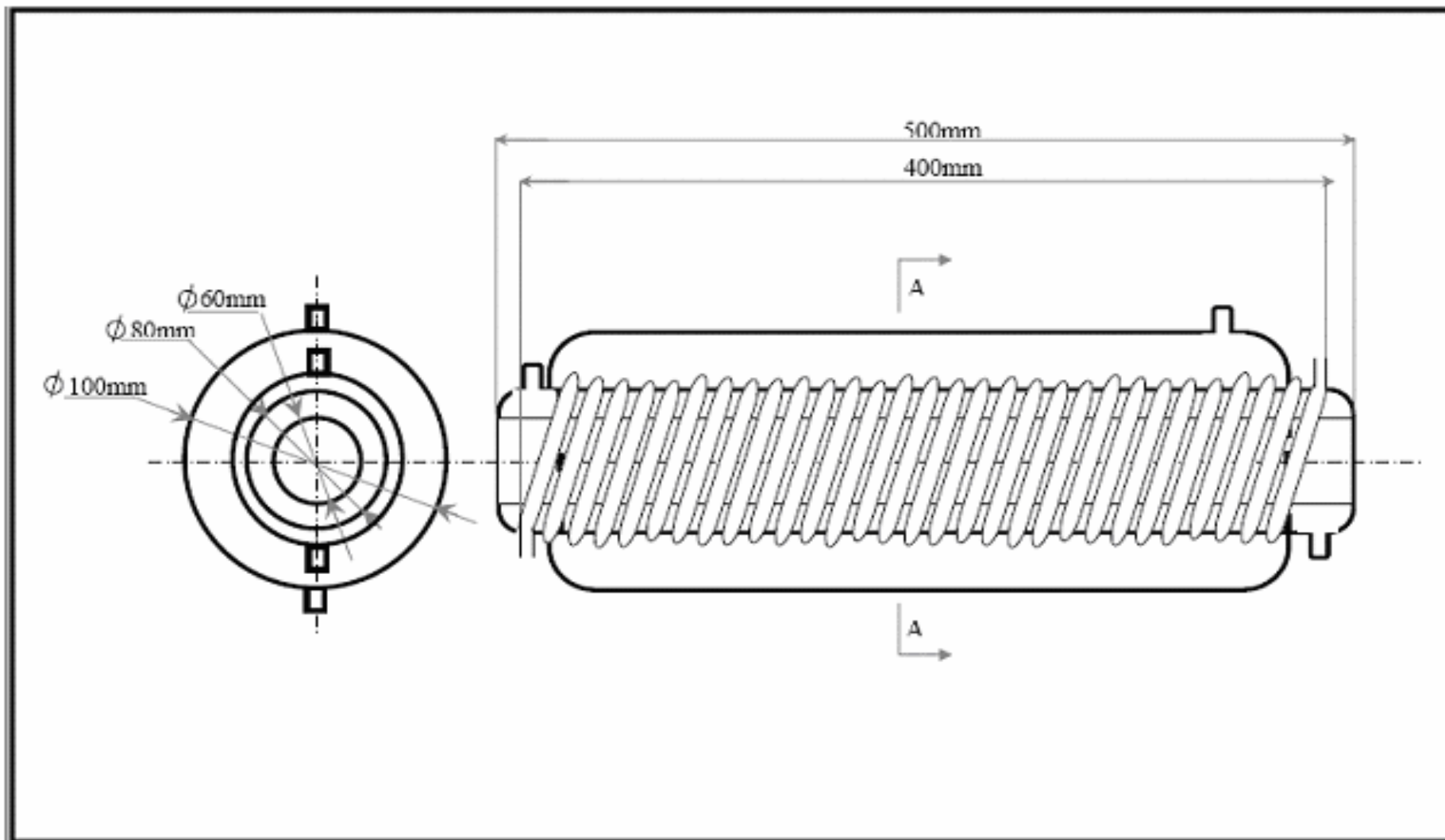


Figure II.2. Réacteur photochimique

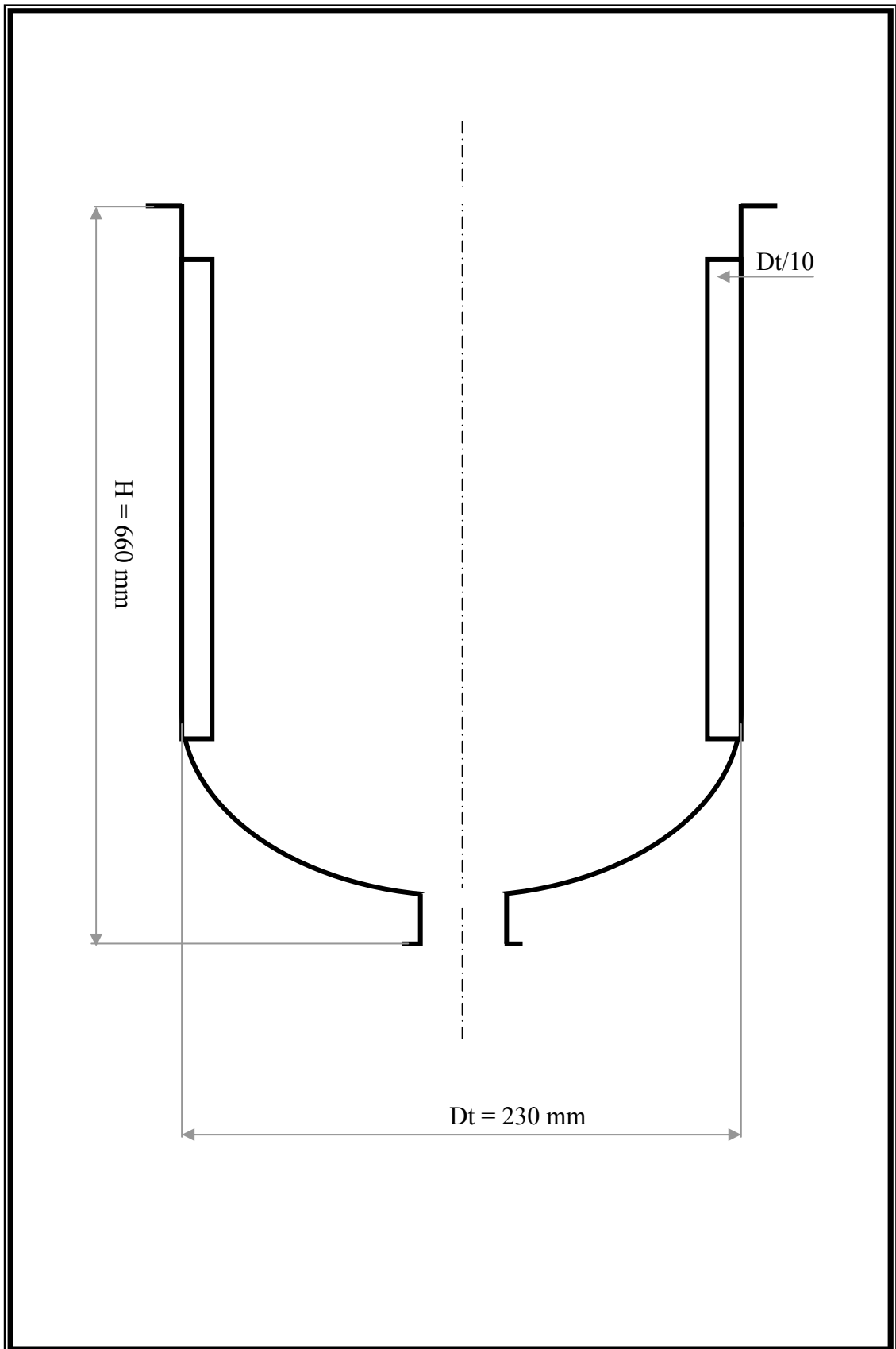


Figure II.3. Configuration du réservoir

II.1.3 Source d'irradiation

La production de lumière est liée au phénomène de luminescence d'atomes ou de molécules excitées : les transitions électroniques des états excités vers des états fondamentaux peuvent s'accompagner de l'émission de radiations lumineuses. Les sources lumineuses peuvent être différenciées selon la méthode de création des états excités dans les matériaux luminescents : dans les lampes à arc, un gaz est activé par décharge électrique entre deux électrodes.

La source lumineuse que nous avons utilisée est un tube fluorescent d'une puissance de 400 W dont le domaine spectral s'étend de 380 à 750 nm. Le spectre d'émission de la lampe est présenté dans l'annexe 1.

II.2 PREPARATION DES SOLUTIONS

Les différentes solutions étudiées ont été préparées avec de l'eau distillée. Le phénol utilisé est fourni par Ridel de haën, sa pureté est de 99%. C'est un composé aromatique ayant une masse molaire de 94 g/mol. Il a été choisi comme polluant organique modèle car il contient un cycle aromatique et une fonction OH comme de nombreux polluants organiques des eaux, il conserve une structure relativement stable.

- Formule moléculaire : C_6H_5OH
- Masse moléculaire : 94 g/mol
- État physique : Solide cristallisé, incolore
- Solubilité dans l'eau : 93 g/L à 20 °C
- Point de fusion : 43 °C

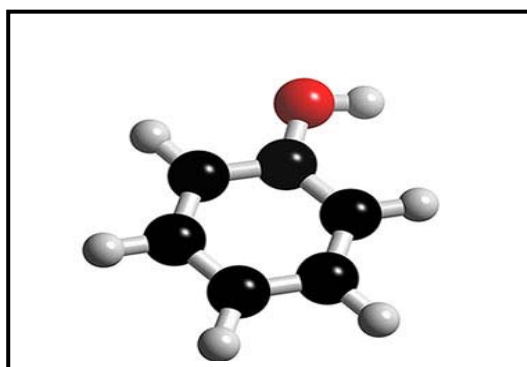


Figure II.4. Molécule de phénol

Le pH de la solution a été ajusté par addition d'acide nitrique (HNO_3) à 69% de pureté ou bien d'hydroxyde de potassium (KOH) à 85 % de pureté.

Le méthomyl (N-(méthylcarbamoyloxy) thioacétimide de S-méthyle) commercial nous a été fourni par Sinochem Corporation. Les solutions de méthomyl sont préparées dans l'eau distillée.

- Formule moléculaire : $C_5H_{10}N_2O_2S$
- État physique : Solide
- Masse moléculaire : 162,2 g/mol
- Solubilité dans l'eau : 58,00 g/l à 20 °C
- Point de fusion : 78,5 °C

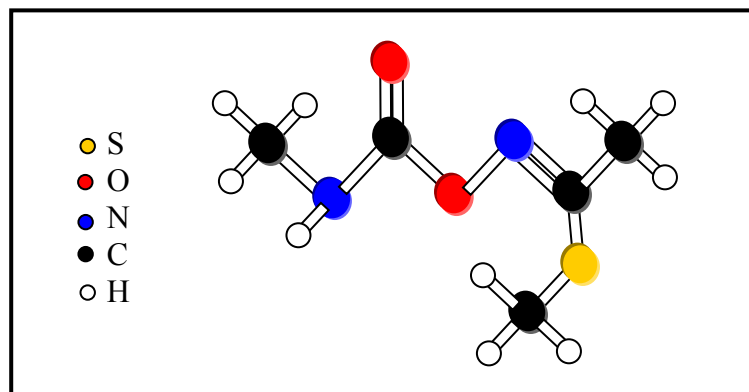


Figure II.5. Molécule de méthomyl

Le catalyseur utilisé est le dioxyde de titane (TiO_2) de type DEGUSSA P25 (il contient environ 80 % anatase et 20 % rutil, sa surface spécifique est de $49 \text{ m}^2/\text{g}$).

II.3 METHODES D'ANALYSE

a) Structure du catalyseur

Une analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée afin d'étudier d'éventuels changements dans la structure du catalyseur avant et après réaction. La méthode B.E.T est aussi effectuée pour déterminer la surface spécifique du TiO_2 .

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Pour cela on prépare une pastille selon le mode opératoire suivant :

Une quantité de 0,5 à 1,5 mg de la substance à analyser est mélangée à 100 mg de KBr dans un mortier. Le mélange est broyé très finement. La presse est assemblée : le cylindre est placé sur son socle et une pastille est introduite avec la face polie vers le haut. On ajoute la poudre que l'on étale d'une manière homogène. La pompe à vide est branchée et l'ensemble est mis sous une pression de 10 tonnes à l'aide d'une pompe hydrolytique. La formation du verre de KBr prend 2 à 5 minutes. Au bout de ce temps, la pastille est sortie de la presse et placée dans un support adapté au spectromètre.

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit de considérer toute la surface de chaque particule, porosité comprise. Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.

b) Détermination de la concentration des polluants

L'évolution de la concentration des deux polluants en fonction du temps a été déterminée par un spectromètre U.V-Visible Lambda 25, commercialisé par Perkin Elmer. La

longueur d'onde d'analyse est variable et fixée par l'utilisateur de l'appareil suivant le polluant étudié. Les longueurs d'onde choisies pour détecter le phénol et le méthomyl sont successivement 269 nm et 234,6 nm. Elles ont été fixées après avoir réalisé le défilement des spectres U.V-visible des deux composés. Ces spectres sont représentés dans la Figure II.6. Les courbes d'étalonnage du spectromètre sont représentées en Annexe 3.

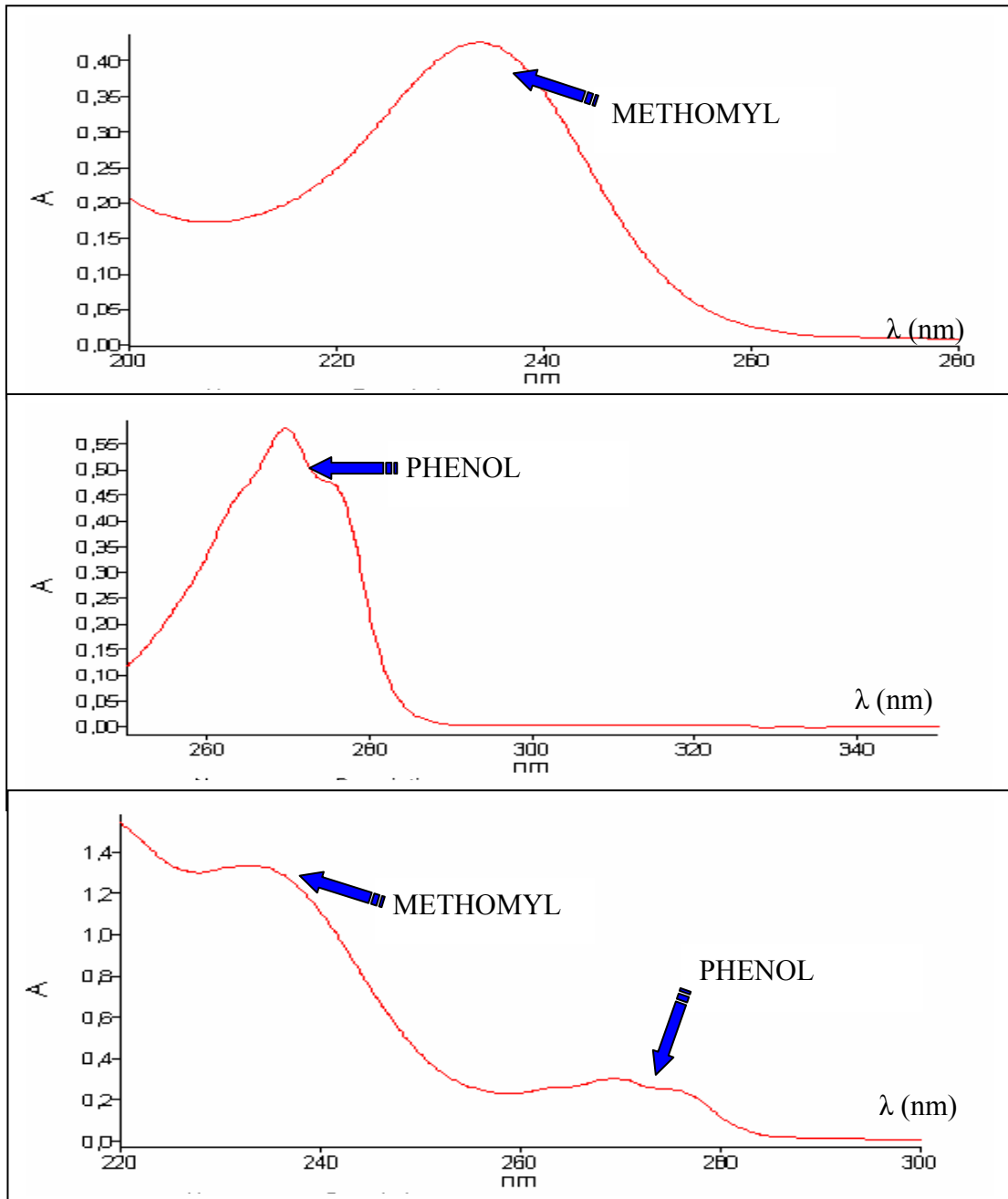


Figure II.6. Spectres d'absorption du phénol et du méthomyl

c) Mesure des débits et pH

Les débits d'air et d'eau sont mesurés par deux débitmètres à flotteur. Les courbes d'étalonnages sont représentées en Annexe 2. Le pH de la solution est mesuré par utilisation d'un pH- mètre (Inolab MultiLevel L) équipé d'une électrode combinée.

II.4 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le réservoir est rempli de 3 litres de solution contenant de l'eau distillée et le polluant à une concentration initiale connue. On rajoute à cette solution une quantité de catalyseur TiO_2 . En fermant la vanne de by-pass, la pompe est mise en marche pendant 15 minutes pour atteindre le régime permanent. 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. Un débit d'air comprimé est utilisé pour assurer un apport d'oxygène dans le mélange réactionnel.

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 dans l'enceinte du réacteur

La seconde partie de l'expérience concerne l'étape de photodégradation qui commence après allumage de la lampe U.V.. Les échantillons (2 ml de solution), une fois prélevés, sont filtrés sur filtres Millipore Miliex PVDF 0,45 μm puis analysés sur un détecteur U.V-Visible. A la fin de chaque expérience, la lampe est éteinte et l'installation est rincée immédiatement pour éviter tout dépôt de résidus contenu dans la solution. de la solution (dépôt de TiO_2).

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX
ET DISCUSSION

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

La présente étude concerne la photodégradation d'un pesticide en présence d'un semi-conducteur: le dioxyde de titane (TiO_2), les expériences ont été réalisées dans un réacteur hélicoïdal en utilisant une lampe U.V. d'une puissance de 400 W. Afin de vérifier l'influence de certains paramètres sur la cinétique de dégradation, un polluant modèle (phénol) a été étudié en premier lieu. Le choix de ce polluant modèle est basé sur sa toxicité très élevée puisqu'il porte un cycle aromatique qui est le constituant majeur des pesticides (pesticides phénolés, chlorophénol, DDT, PCB....), ainsi que son pouvoir réfractaire à la biodégradation.

Il existe plusieurs pesticides nommés carbamates représentant un risque important sur l'environnement. Ces composés ont une structure linéaire. Afin d'étudier la cinétique de dégradation de ces composés, le méthomyl, faisant partie de la même famille, a été choisi. Ce dernier est un insecticide couramment dans l'agriculture en Algérie.

Les paramètres étudiés sont les suivants :

- le débit de recirculation de la solution ;
- le pH de la solution ;
- la quantité de catalyseur utilisée ;
- la concentration initiale en polluant ;
- la présence d'un autre polluant.

Le tableau III.1 représente les différents essais effectués au cours de la présente étude.

Tableau III.1. Conditions opératoires

Etude	Débit de recirculation (L/min)	pH	C_0 (TiO_2) (g/L)	C_0 (Phenol, methomyl) (mg/L)
Dégradation du phénol	0,14 à 0,26	3, 7, Libre	0,2 à 1	2,5 à 20
Dégradation du méthomyl	0,14 à 0,26	libre	0,2 à 0,8	2,5 à 20
Co-dégradation (Phénol, méthomyl)	0,23	libre	0,2	5 à 10 mg/L

III.1 DEGRADATION DU PHENOL

La première partie des expériences est consacrée à l'adsorption de phénol en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbat, c'est-à-dire du couple catalyseur/composé en solution. Il y a transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier les cinétiques de dégradation photocatalytique, il est impératif de s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée. L'irradiation ne démarrera que lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint.

L'étude de la dégradation photocatalytique du phénol a été réalisée en faisant varier le débit de recirculation, le pH de la solution, la quantité de catalyseur utilisée et la concentration initiale en phénol.

III.1.1 Etude de l'adsorption du phénol sur le dioxyde de titane

L'adsorption à la surface du catalyseur représente l'étape initiale indispensable à la photocatalyse, c'est un procédé hétérogène nécessitant un contact entre la molécule à dégrader et le catalyseur. Les interactions entre le photocatalyseur solide et la molécule organique en phase aqueuse jouent donc un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique. La cinétique d'adsorption du phénol par le dioxyde de titane en utilisant une solution de 10 mg/L en phénol a permis de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

La figure III.1 représente la quantité de phénol adsorbé en fonction du temps, elle montre la présence de trois étapes :

- La première étape très rapide d'une durée de 60 minutes : C'est l'adsorption du polluant sur la surface du grain de TiO_2 ;
- La deuxième étape se traduit par un processus d'adsorption assez lent d'une durée de 30 minutes : elle correspond à la diffusion du polluant à l'intérieur des pores du catalyseur.
- Enfin, la troisième étape correspond à l'apparition d'un palier indiquant l'équilibre d'adsorption, le temps d'équilibre est donc de 90 minutes.

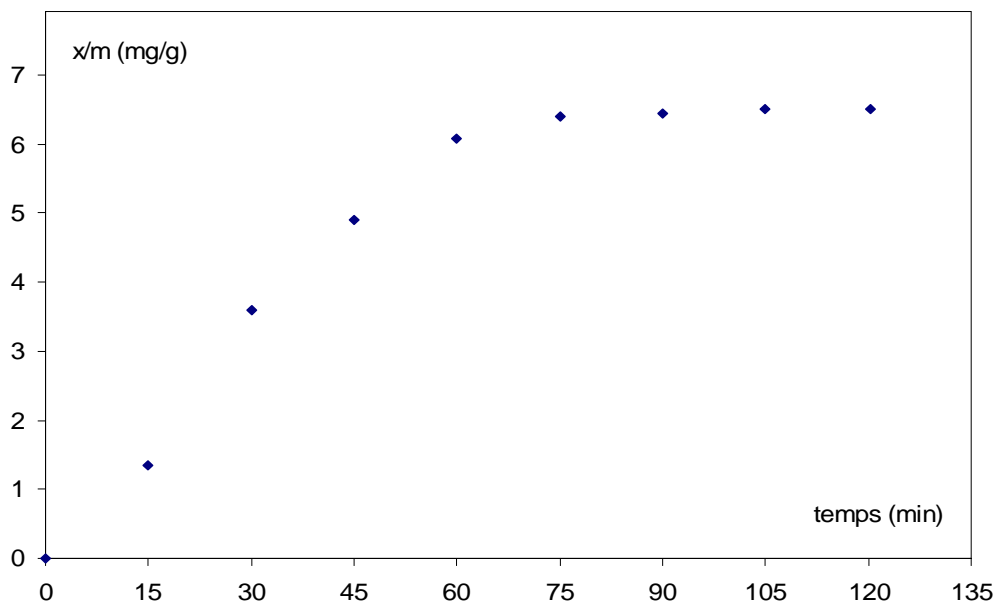


Figure III.1. Evolution de la quantité adsorbée au cours du temps

$C_0 \text{ phé} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, $Q = 0,23 \text{ L/min}$, $T = 32^\circ\text{C}$

Une étude de l'influence de la quantité de polluant ainsi que la quantité du catalyseur en solution sur le phénomène d'adsorption et la quantité adsorbée à l'équilibre ont été réalisées. Pour cela, nous définissons le taux adsorbé $X(t)$ par :

$$X(t) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

III.1.1.1 Modélisation de l'équilibre d'adsorption

L'importance de l'étape d'adsorption du composé à dégrader à la surface du photocatalyseur est mise en évidence par la représentation de la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre [69].

L'exploitation des résultats d'adsorption (figure III.2) montre que l'allure de la courbe obtenue correspond à l'adsorption en monocouche de type I, il y a apparition d'un plateau sur la courbe isotherme indiquant la saturation de l'adsorbant. Deux modèles peuvent s'appliquer à ce type d'isotherme : le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

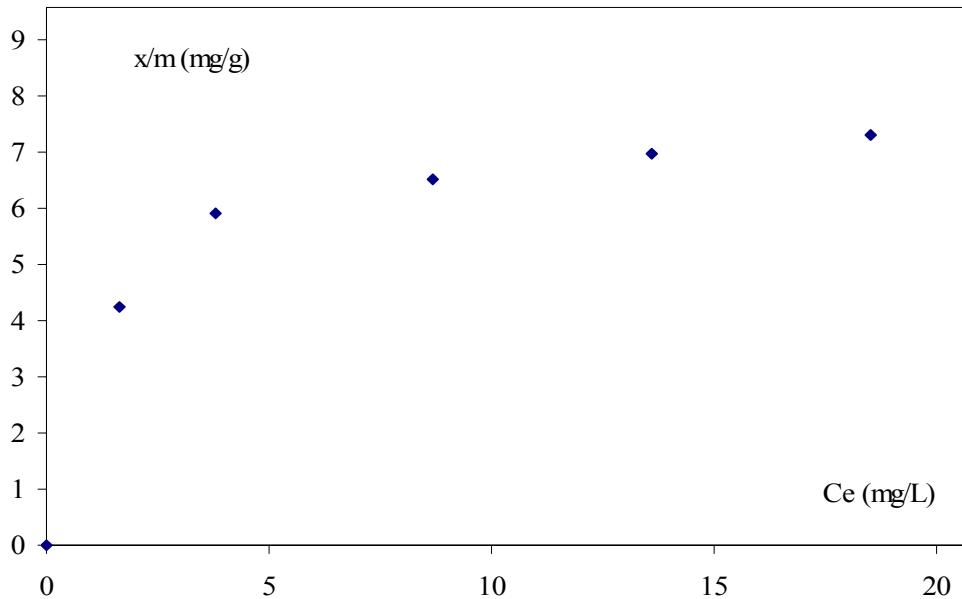


Figure III.2. Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale en polluant ($C_{TiO_2}=0,2g/L$, $Q=0,23 L/min$, $T=32^\circ C$)

- Modèle de Langmuir

L'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (III.2)$$

Avec

x/m : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ;

q_{\max} : la capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) ;

b : la constante d'équilibre d'adsorption (L/g).

La linéarisation de l'équation (III.2) donnera :

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{b q_{\max} C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (III.3)$$

Nous avons tracé sur la figure III.3 m/x en fonction de $1/C_e$ afin de déduire la capacité maximale d'adsorption et la constante d'équilibre d'adsorption.

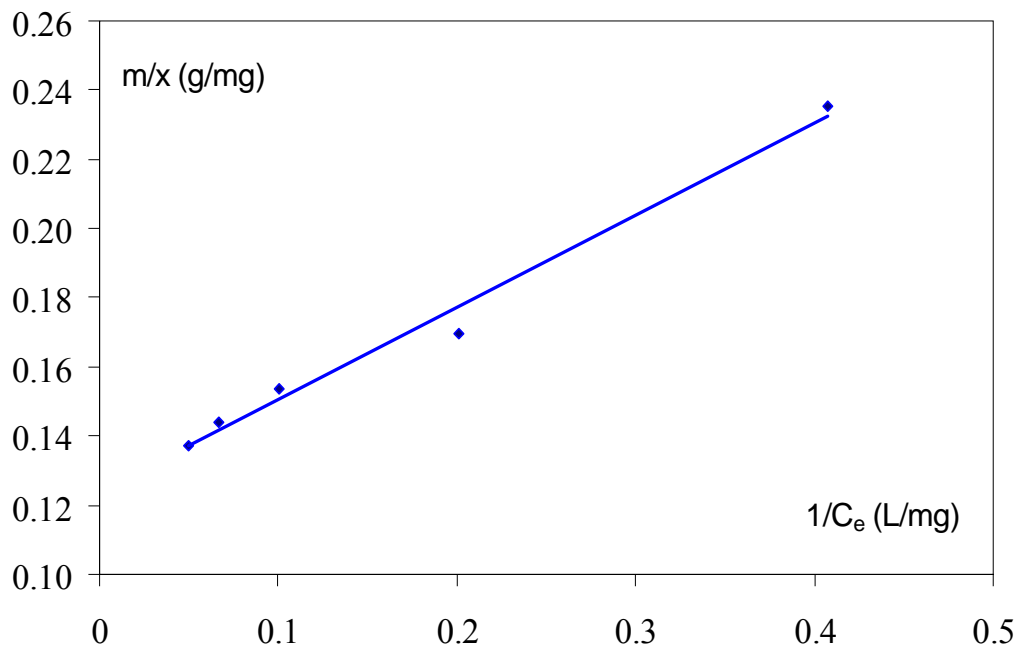


Figure III.3. Variation de la m/x en fonction de $1/C_e$
 $C_{TiO_2}=0,2$ g /L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$

Nous constatons que le modèle de Langmuir est vérifié et l'équation de Langmuir nous a permis de déterminer les résultats suivants:

- la capacité d'adsorption maximale $q_{max} = 8,07$ mg/g ;
- la constante d'équilibre d'adsorption $b=0,4653 \pm 0,0032$ L/mg ;
- le coefficient de corrélation est de 0,9868.

- Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est définie par l'équation qui suit :

$$\frac{x}{m} = k' C_e^{\frac{1}{n}} \quad (III.4)$$

La linéarisation de cette équation donnera :

$$\text{Log} \frac{x}{m} = \text{Log} k' + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad (III.5)$$

La représentation graphique (figure III.4) de l'équation III.5 permet de déterminer les constantes de Freundlich K' et n . Les valeurs trouvées sont les suivantes :

- les constantes de Freundlich : $n= 1,76$
 $K' = 1,45$
- Le coefficient de corrélation : $R^2 = 0.9457$

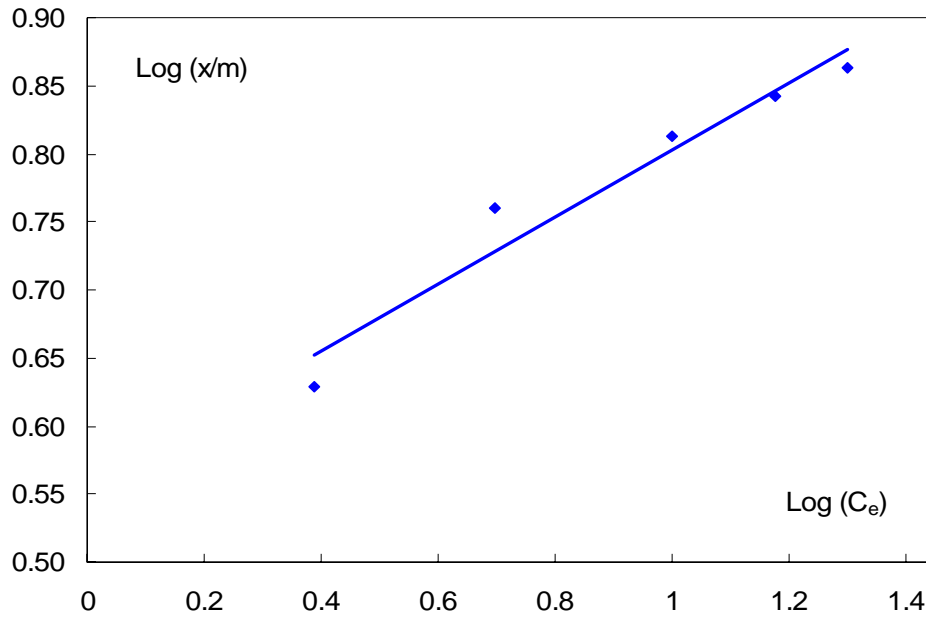


Figure III.4. Variation de $\text{Log}(x/m)$ en fonction de $\text{Log}(C_e)$
 $C_{\text{TiO}_2}=0,2 \text{ g/L}$, $Q=0,23 \text{ L/min}$, $T=32^\circ\text{C}$

Une comparaison entre les deux modèles étudiés montre que le coefficient de corrélation du modèle de Langmuir est le plus proche de 1 et donc ce dernier décrit au mieux l'équilibre d'adsorption du système phénol/dioxyde de titane.

III.1.1.2 Effet de la quantité du catalyseur utilisée

Afin d'étudier l'influence de la quantité de catalyseur (TiO_2) sur le phénomène d'adsorption du phénol, différentes solutions en TiO_2 de concentrations allant de 0,2 à 1 g/L ont été préparées. Les cinétiques d'adsorption (figure III.5) pour les différentes concentrations en TiO_2 présentent les mêmes allures de courbes. Nous remarquons que la quantité de phénol adsorbée par le catalyseur augmente avec la quantité de catalyseur utilisé, ceci s'explique par la présence d'un nombre de sites plus important lorsque la quantité de catalyseur dans la solution augmente.

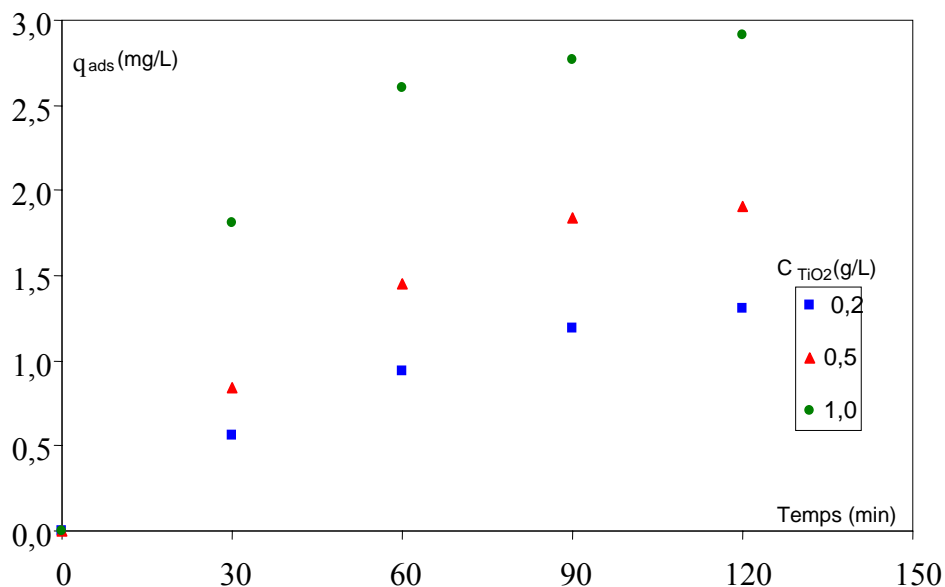


Figure III.5. Evolution temporelle de la concentration en phénol adsorbé
 $C_{0 \text{ phé}}=10 \text{ mg/L}$, $Q=0,23 \text{ L/min}$, $T=32^\circ\text{C}$

Les quantités de phénol adsorbées par le catalyseur sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Quantités de phénol maximales adsorbées par TiO_2 ($C_{0 \text{ phé}} = 10 \text{ mg/L}$)

Quantité du catalyseur (g/L)	q_{ads} (mg/L) à l'équilibre	Xe (%)
0,2	1,30	13
0,5	1,90	19
1	2,90	29

Où Xe est le pourcentage de phénol adsorbé à l'équilibre et x/m la quantité de phénol adsorbée par unité de masse d'adsorbant (catalyseur).

III.1.1.3 Effet de la concentration initiale en polluant

La quantité de phénol adsorbée à l'équilibre est mesurée pour différentes concentrations initiales (2,5, 5, 10, 15 et 20 mg/L) en maintenant la concentration en TiO_2 constante et égale à 0,2 g/L.

Les courbes représentées sur la figure III.6 montrent que la quantité de phénol adsorbée est fonction de la concentration initiale. Le taux d'adsorption le plus élevé est obtenu pour la solution de concentration de 2,5 mg/L.

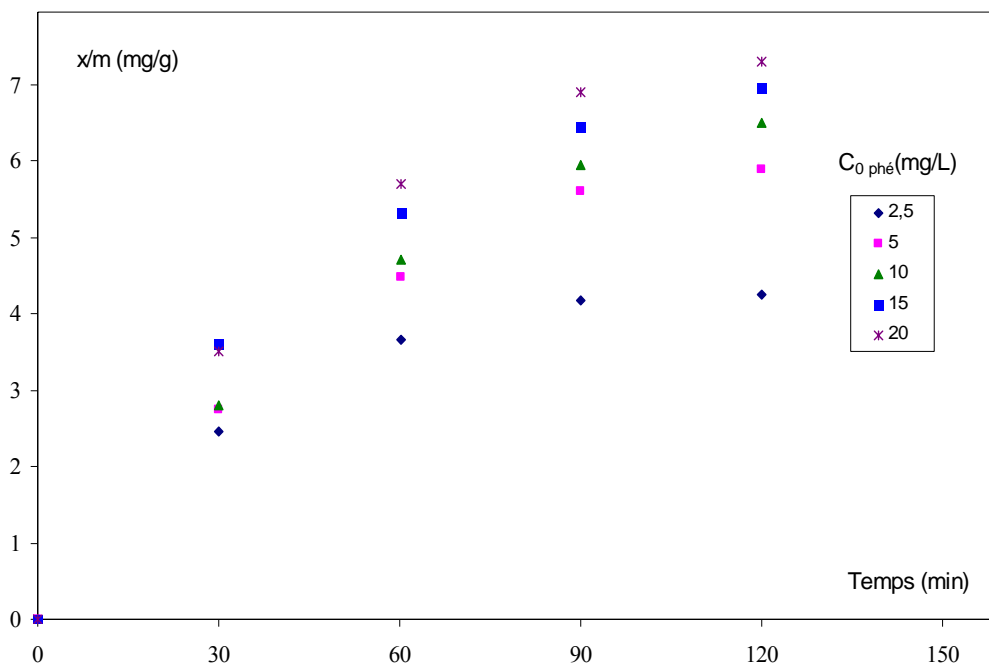


Figure.111.6. Evolution temporelle de la quantité de phénol adsorbée
 $C_{\text{TiO}_2}=0,2 \text{ g/L}$, $Q=0,23 \text{ L/min}$, $T=32^\circ\text{C}$

Les résultats d'adsorption sont regroupés dans le tableau .III.3.

Tableau III.3 Quantités de phénol adsorbées pour différentes concentrations initiales en phénol par TiO₂

Concentration initiale en phénol (mg/L)	x/m (mg/g) à l'équilibre	Xe (%)
2,5	4,25	34
05	5,90	23
10	6,50	13
15	6,95	9
20	7,30	7

Il est évident que lorsque la quantité d'adsorbat augmente, en maintenant une concentration fixe en adsorbant, ce dernier se sature plus rapidement pour des concentrations élevées en adsorbat, ce qui est confirmé par les valeurs des taux obtenus.

III.1.2 Etude de la photodégradation du phénol

Afin de vérifier les conditions les plus appropriées à la photocatalyse du phénol, certains paramètres ont été étudiés: le débit de recirculation de la solution, la concentration du polluant, la quantité de catalyseur ainsi que le pH de la solution.

III.1.2.1 Vérification du modèle de Langmuir–Hinshelwood

L'équation de vitesse de réaction est comme suit :

$$r = \frac{kKC}{1 + KC} \quad (\text{III.6})$$

Avec la condition initiale :

$$\begin{aligned} C &= C_0 \\ r &= r_0 \end{aligned}$$

L'équation (III.6) devient sous la forme linéaire ainsi :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKC_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_{app}C_0} \quad (\text{III.7})$$

Avec :

k_{app} est la constante apparente de vitesse ($k_{app} = k \cdot K$);

r_0 , la vitesse initiale de dégradation ;

K , la constante d'adsorption ;

C_0 , la concentration initiale en polluant.

La représentation de $1/r_0$ en fonction de $1/C_0$ sur la figure III.7 permet la détermination de K et k . Les résultats sont reportés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 constantes cinétique de réaction et d'adsorption de phénol

k (mol .L ⁻¹ .min ⁻¹)	K.10 ⁴ (L. mmol ⁻¹)	(R ²)
0,00130 ± 0,00001	1,20 10 ⁻⁴ ± 0,01 10 ⁻⁴	0,9902

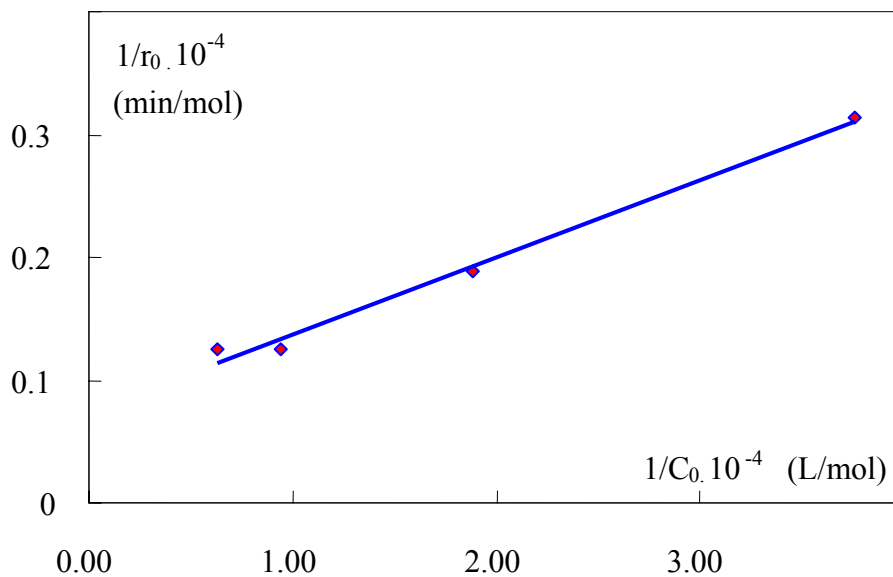


Figure III.7. Linéarisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood

III.1.2.2 Effet du débit de recirculation de la solution

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, différents débits (0,14, 0,23 et 0,26 L/min) sont fixés. Les résultats illustrés sur la figure III.8 représentent l'évolution de la concentration réduite C/C_0 en fonction du temps pour les différents débits étudiés. Pour les plus faibles débits, un dépôt de catalyseur est observé sur les parois internes du réacteur ainsi que sur les conduites. Ce phénomène est dû à une faible vitesse d'entraînement des particules solides (TiO_2), ce qui gêne la bonne recirculation de la solution et limite le bon fonctionnement du réacteur.

L'allure des courbes est de forme exponentielle laissant prédire que la cinétique de dégradation du phénol est du premier ordre, pour cela, nous avons tracé $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps (figure III.9). Il en ressort que la dégradation du phénol suit une cinétique de pseudo premier ordre.

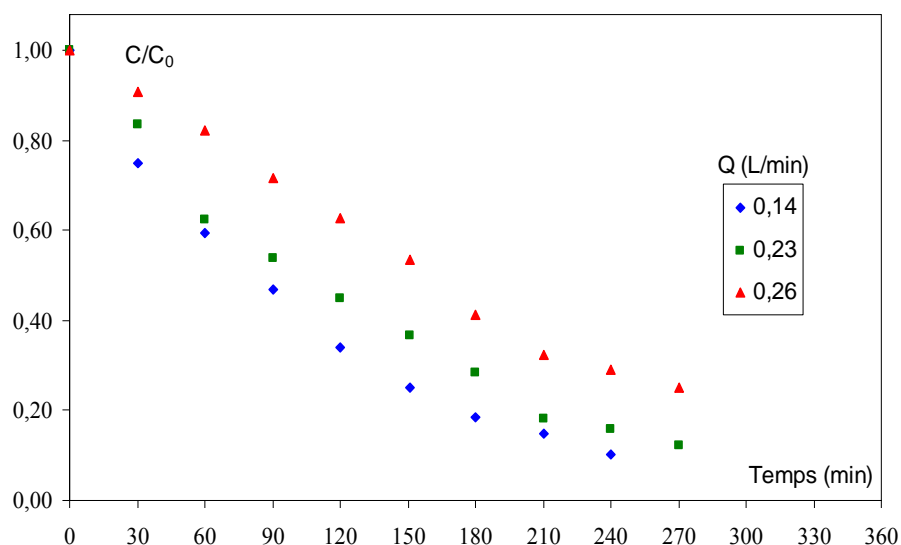


Figure III.8. Evolution de la concentration du phénol en fonction du temps
 $C_0_{\text{phé}} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, $T = 32^\circ\text{C}$

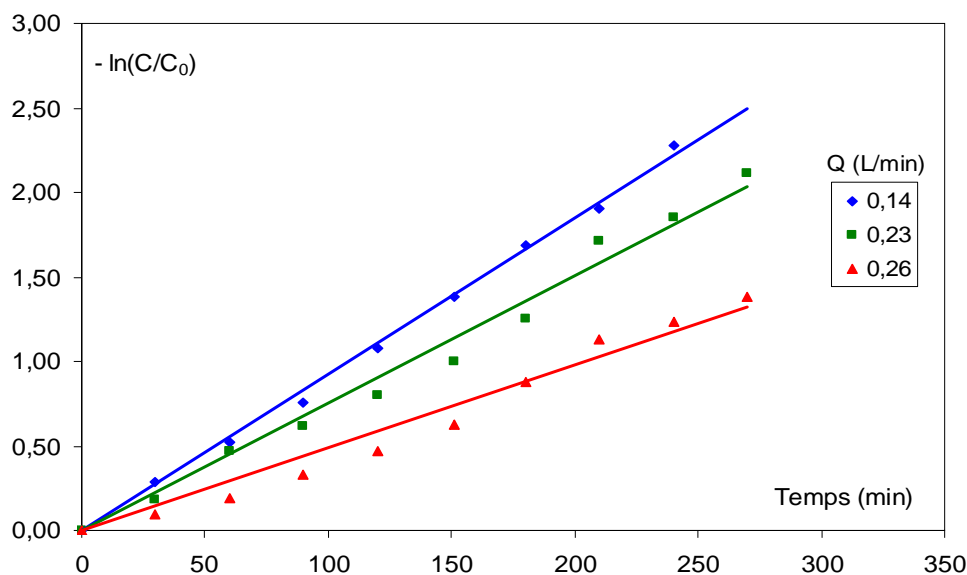


Figure III.9. Evolution temporelle de $\ln(C/C_0)$,
 $C_{0 \text{ phé}} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, $T = 32^\circ\text{C}$

Les valeurs des constantes apparentes de vitesse k_{app} , et les vitesses initiales sont rassemblées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de dégradation de phénol pour les différents débits étudiés

Débit (L/min)	$k_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$	$r_0 \cdot 10^4 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$	R^2	$t_{1/2} (\text{min})$	Taux de dégradation (%)
0,14	$0,0092 \pm 0,0008$	$9,1790 \pm 0,0002$	0,9973	75	93
0,23	$0,0075 \pm 0,0007$	$7,9787 \pm 0,0008$	0,9801	92	97
0,26	$0,0049 \pm 0,0006$	$5,2121 \pm 0,0005$	0,9695	141	75

Nous constatons que les constantes cinétiques de vitesse ainsi que les vitesses initiales augmentent avec la diminution du débit de recirculation de la solution. Le taux de dégradation est également fonction du débit et les temps de demi-réaction diminuent avec la diminution 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.

III.1.2.3 Effet du pH de la solution

Pour mettre en évidence l'influence du pH sur la cinétique de dégradation du phénol, des expériences sont réalisées à des pH de 3, 9 et à pH libre en utilisant des solutions de 10 mg/L en phénol et une concentration de 0,2 g/L en TiO_2 .

Sur la figure III.10 sont représentées les concentrations réduites du phénol en fonction du temps pour différents pH. Nous remarquons que la cinétique de photodégradation est très lente à pH basique, les meilleurs résultats sont obtenus à pH libre et pH acide.

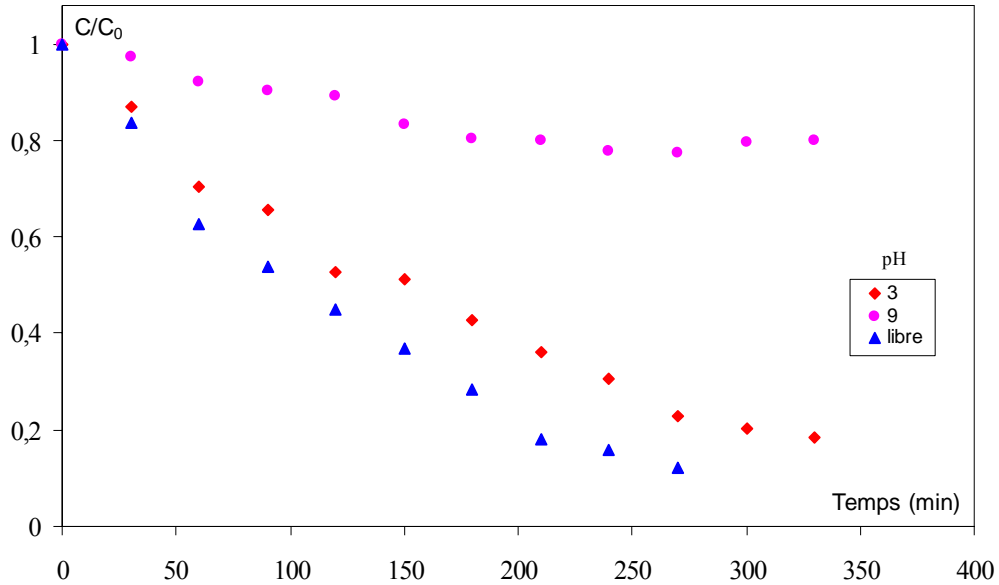


Figure III.10. Evolution de la concentration réduite en phénol au cours du temps
 $C_{0\text{phé}}=10\text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,2\text{ g/L}$, $Q=0,23\text{ L/min}$, $T=32^\circ\text{C}$

La figure III.11 représente l'évolution du pH libre de la solution au cours du temps de photodégradation. Le pH de la solution se situe dans l'intervalle 6,7 et 6,9.

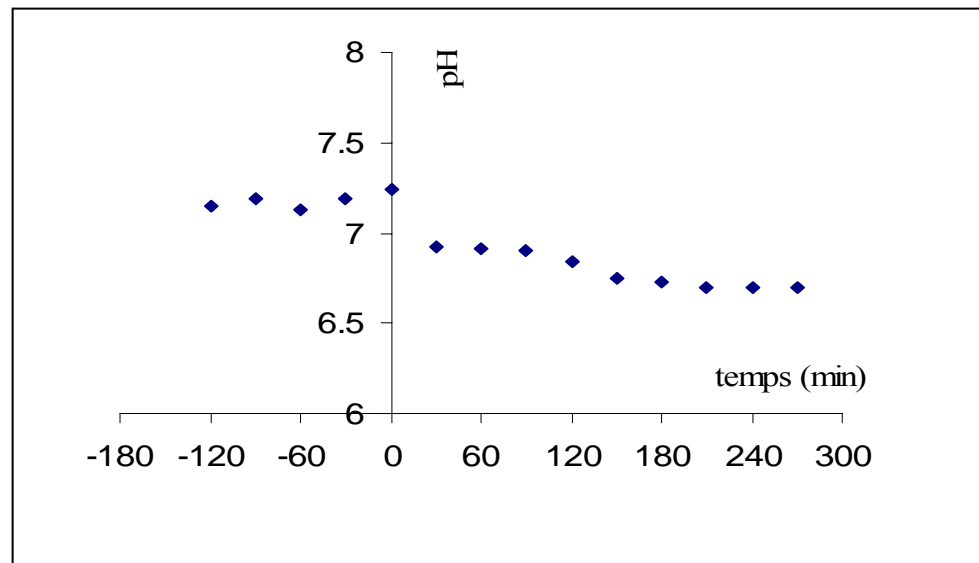


Figure.III.11. Evolution du pH de la solution au cours du temps
 $C_{0\text{phé}}=10\text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,2\text{ g/L}$, $Q=0,23\text{ L/min}$, $T=32^\circ\text{C}$

Les courbes de dégradation du phénol représentées sur la figure III.12 montrent que la constante de vitesse apparente est fonction du pH. La réaction de photodégradation du phénol est du pseudo premier ordre. Nous constatons que la vitesse initiale de photodégradation la plus élevée est enregistrée à pH libre.

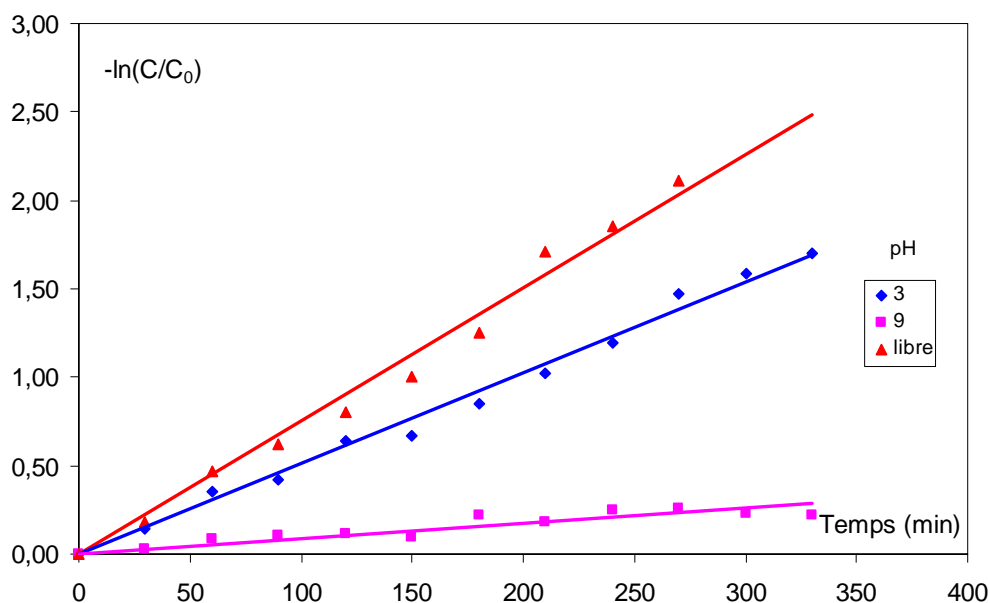


Figure III.12. Evolution de $\ln(C/C_0)$ au cours du temps
 $C_{0\text{ phé}} = 10\text{mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2\text{g/L}$, $Q = 0,23\text{ L/min}$, $T = 32^\circ\text{C}$

Les paramètres cinétiques et temps de demi-réaction ainsi que les coefficients de corrélation sont résumés dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales

pH	k_{app} (min^{-1})	$r_0 \cdot 10^4$ $\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	Taux de dégradation (%)
3	$0,0051 \pm 0,0004$	$5,4255 \pm 0,0010$	0,9935	136	93
Libre	$0,0075 \pm 0,0007$	$7,9787 \pm 0,0008$	0,9801	92	97
9	$0,0007 \pm 0,0001$	$0,7446 \pm 0,0003$	0,9673	990	20

Nous constatons, d'après le tableau ci-dessus, que lorsque le pH de la solution passe du basique à l'acide, une nette augmentation de la dégradation est obtenue.

III.1.2.4 Effet de la quantité de catalyseur utilisée

Le dioxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé dans 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.

La présente étude est consacrée à l'analyse de l'effet de la quantité du TiO_2 utilisée sur la cinétique de la photodégradation du phénol. Pour ces expériences, des quantités de TiO_2 allant de 0,2 à 1 g/L sont utilisées. La figure III.13 représente l'évolution de la concentration réduite du phénol en fonction du temps pour une concentration de 10 mg/L en phénol, à pH libre et un débit de 0,23 L/min.

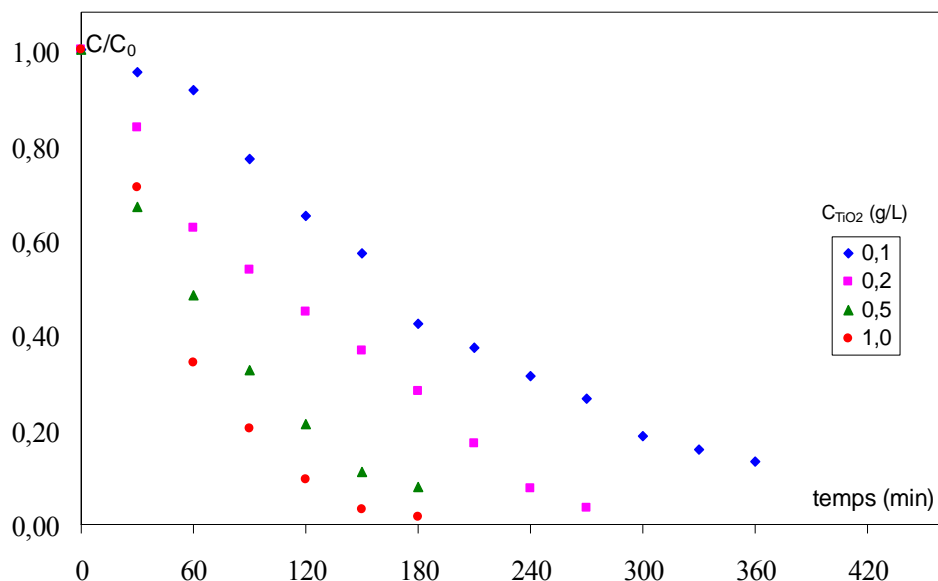


Figure III.13. Evolution temporelle de la concentration réduite en phénol, $C_{0\text{phé}} = 10\text{mg/L}$, $Q = 0,23\text{ L/min}$, $T = 32^\circ\text{C}$

Il ressort de ces résultats que les taux de dégradation du phénol par TiO_2 à différentes concentrations sont très élevés et peuvent atteindre la valeur de 100 %, c'est le cas des concentrations importantes en catalyseur. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Baldoni-Andrey *et al* [70] qui a montré que l'augmentation des doses de TiO_2 lors du procédé photocatalytique engendre l'augmentation du taux d'abattement des polluants organiques, et qu'une importante quantité de la phase active (TiO_2) peut piéger plus de radicaux hydroxyles et donc augmenter le taux d'élimination des polluants. Notons qu'une grande quantité de catalyseur inhibe la pénétration de la lumière U.V. d'où l'existence d'une quantité de catalyseur optimale à utiliser. Dans tous les cas, les courbes cinétiques sont caractérisées par une diminution de la concentration du phénol avec une allure exponentielle laissant prédire une cinétique d'ordre un.

La figure III.14 représentant $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps permet de déterminer les constantes apparentes des réactions de dégradation et de vérifier l'ordre de la réaction. Les constantes cinétiques de vitesse de dégradation (k_{app}) du phénol sont regroupées dans le tableau III.7.

Tableau III.7. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales pour les différentes concentrations en TiO_2

C_{TiO_2} (g/L)	k_{app} (min^{-1})	$r_0 \cdot 10^{+4}$ $\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	Taux de dégradation (%)
0,1	$0,0050 \pm 0,0008$	$5,3191 \pm 0,0008$	0,9521	133	87
0,2	$0,0075 \pm 0,0007$	$7,9787 \pm 0,0008$	0,9801	92	97
0,5	$0,0140 \pm 0,0010$	$14,8936 \pm 0,0013$	0,9913	50	97
1,0	$0,0220 \pm 0,0020$	$23,4043 \pm 0,0021$	0,9772	32	98

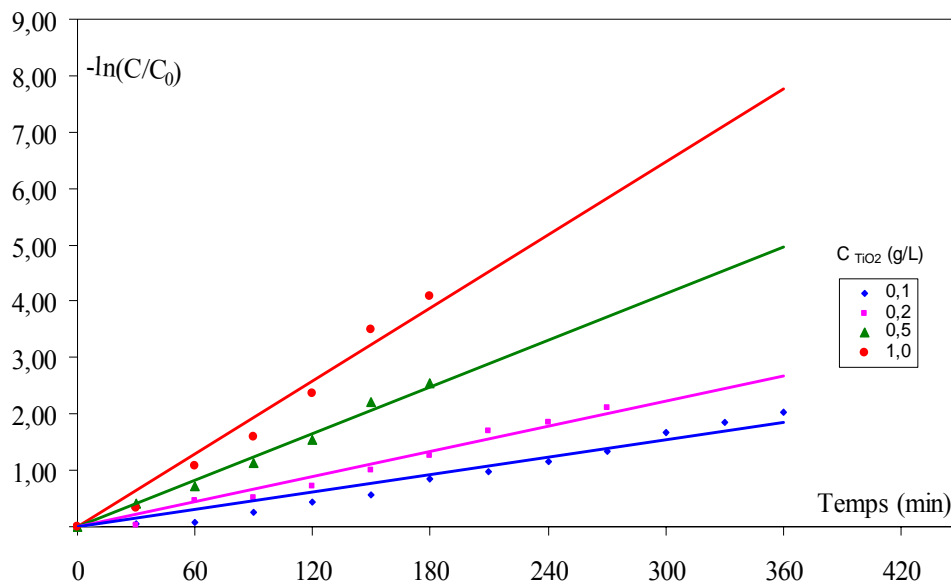


Figure III.14. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ ($C_{TiO_2}=0,1$ à 1 g/L, $C_{0\text{phé}}=10$ mg/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ\text{C}$)

Nous remarquons d'après les résultats obtenus que la constante de vitesse de dégradation augmente avec la quantité de catalyseur utilisée. Ces résultats sont en accord avec l'étude effectuée par Y. Zhang [71] sur l'influence de la concentration du catalyseur (TiO_2) sur la cinétique de dégradation de l'estrone et 17 β -estradiol.

L'objectif de cette étude est de trouver les meilleures conditions pour l'application du procédé de dégradation sur les polluants organiques récalcitrants afin de réaliser une dégradation totale en minimisant le coût de cette opération. Il est intéressant d'utiliser une quantité de catalyseur la plus faible possible qui donne un taux de dégradation important. Dans ce cas, l'optimum en TiO_2 choisi est de $0,2$ g/L.

Afin de vérifier la stabilité du dioxyde de titane, nous avons procédé à une analyse infrarouge avant et après photocatalyse. Les deux spectres infrarouges obtenus sur la figure III.15 sont superposés ce qui montre que les propriétés de TiO_2 ne varient pas après utilisation.

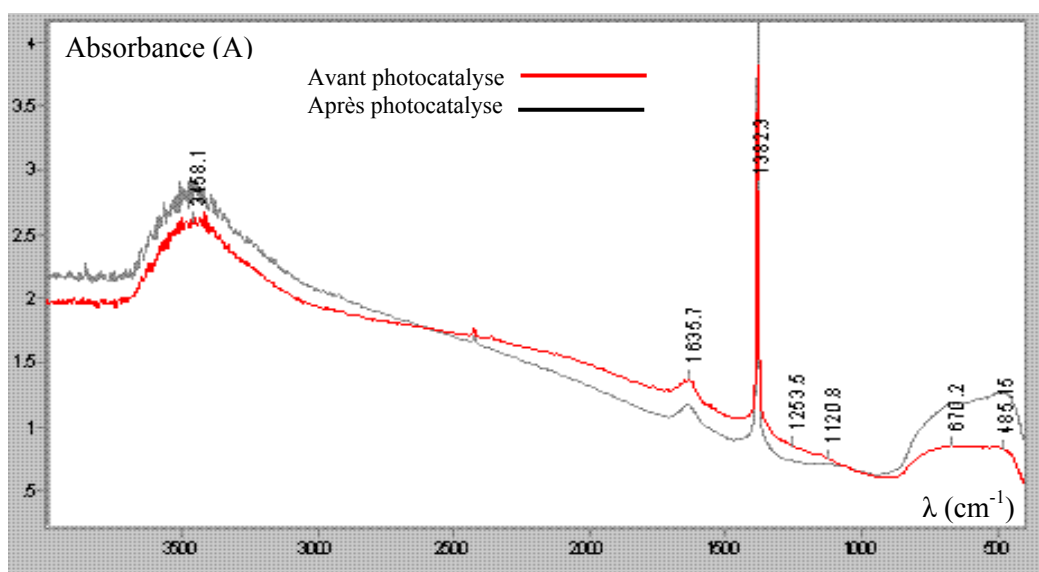


Figure III.15. Spectres infrarouge avant et après photocatalyse

III.1.2.5 Effet de la concentration initiale en polluant

L'oxydation photocatalytique du phénol est étudiée à différentes concentrations pour un débit de recirculation de 0,23 L/min et une concentration en catalyseur égale à 0,2 g/L. Toutes les expériences ont été effectuées sous irradiation U.V. de 400 watts à intensité lumineuse constante. Les tracés des concentrations réduites en fonction du temps sont portés sur la figure III.16. Nous remarquons que le temps de dégradation totale du phénol augmente avec la concentration initiale en phénol.

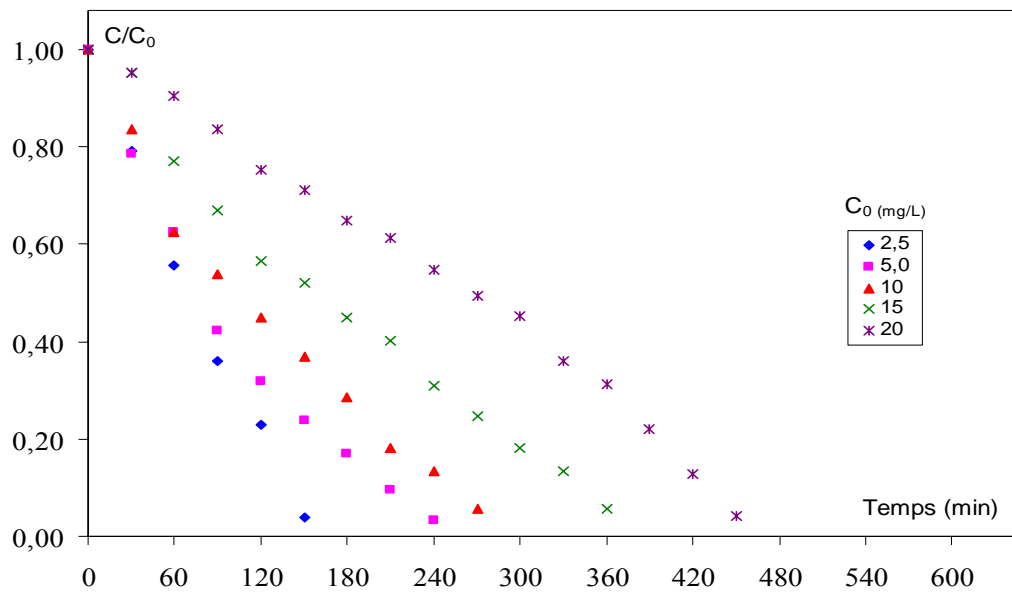


Figure III.16. Evolution temporelle de la concentration en phénol, $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$

Les courbes représentées sur la figure III.17 montrent 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 pour une concentration de 20 mg/L.

- La constante de vitesse, dans ce cas, est de : $0,0021 \pm 0,0003$ mmol.L⁻¹.min⁻¹.
- La vitesse initiale est de : $4,4468 \cdot 10^{-4} \pm 0,0011$ mmol.L⁻¹.min⁻¹.

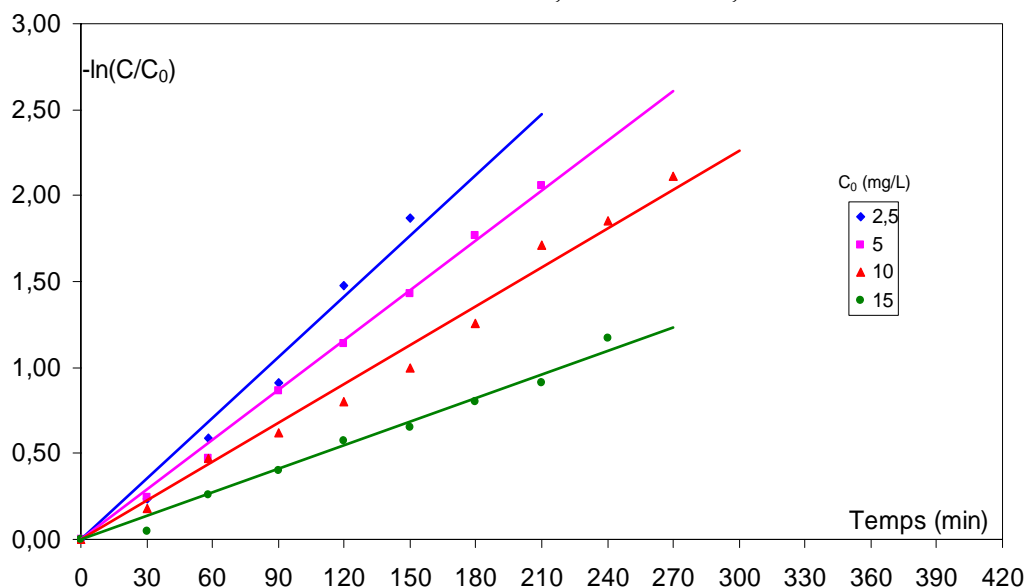


Figure III.17. Evolution temporelle de $\ln(C/C_0)$, $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$

Les constantes de vitesse, vitesses initiales ainsi que les temps de demi-réaction sont reportés dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales Pour des solutions de différentes concentrations initiales

C_0 phé (mg/L)	k_{app} (min^{-1})	$r_0 \cdot 10^4$ $\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	Taux de dégradation (%)
2,5	$0,0120 \pm 0,0009$	$3,1914 \pm 0,0013$	0,9715	58	98
5,0	$0,0100 \pm 0,0006$	$5,3191 \pm 0,0015$	0,9901	71	97
10	$0,0075 \pm 0,0007$	$7,9787 \pm 0,0008$	0,9801	92	97
15	$0,0050 \pm 0,0004$	$7.9791 \pm 0,0007$	0,9807	151	94

Le tracé de la constante apparente en fonction de la concentration initiale en polluant montre que la constante de vitesse de dégradation augmente avec la diminution de la concentration initiale en polluant (figure III.18).

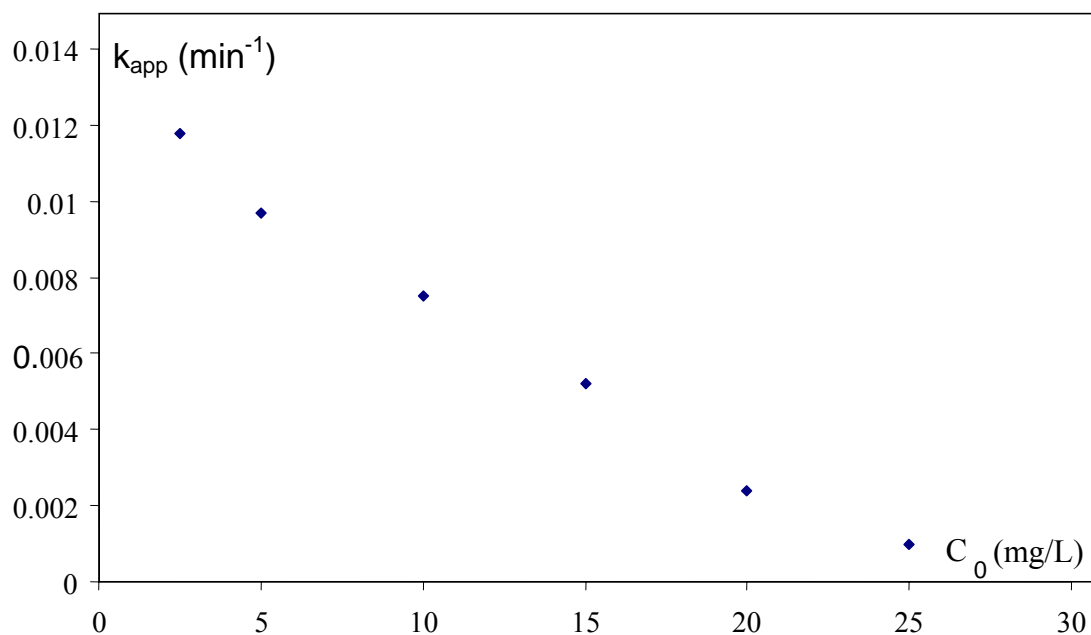


Figure III.18. Influence de la concentration initiale en phénol sur la constante cinétique apparente

Lors de l'étude de la dégradation du phénol, nous avons observé que, pour une concentration initiale donnée en polluant, plus la concentration en catalyseur TiO_2 augmente, plus le nombre de sites actifs augmente d'où une dégradation de plus en plus importante du polluant. Par contre, pour une concentration donnée en catalyseur TiO_2 , plus la concentration initiale en polluant augmente, moins est importante la dégradation du polluant. De plus, plus le débit de recirculation de la solution est important, moins rapide est la dégradation. La cinétique de dégradation du phénol est de pseudo premier ordre pour les faibles

concentrations initiales en phénol, elle devient d'ordre zéro pour les concentrations élevées. De plus, la photodégradation est favorisée à pH libre.

III.2 DEGRADATION DU METHOMYL

Le pesticide étudié, LANNATE, renferme outre la matière active le méthomyl, d'autres composés (adjuvants et diluants) qui n'ont aucune activité biologique. La détermination de la DL₅₀, dose létale nécessaire pour avoir 50% de mortalité d'individus (des souris) a été évaluée à 40,6 mg/kg. Selon l'échelle de Gosselin, Smith et Hodge [72]. Le pesticide étudié peut être classé comme produit toxique. La matière active c'est-à-dire le méthomyl est considérée comme très toxique (Tableau III.9).

Tableau III.9. Classes de toxicité du méthomyl [72]

Valeur de DL ₅₀	Classe de toxicité
Moins de 5 mg/kg	Produit extrêmement toxique
De 5 à 50 mg/kg	Produit très toxique
De 50 à 500 mg/kg	Produit toxique
De 500 mg/kg à 0,5 g/kg	Produit peu toxique
Plus de 0,5 g/kg	Produit presque pas toxique

Par commodité, nous avons désigné LANNATE par le nom de sa matière active : le méthomyl. Nous étudions l'influence des mêmes paramètres que précédemment sur la cinétique de dégradation.

III.2.1 Etude de l'adsorption du méthomyl sur TiO₂

De même que pour le phénol, nous avons étudié le phénomène d'adsorption du méthomyl sur le dioxyde de titane afin de vérifier la validité des modèles de Langmuir et de Freundlich sur l'adsorption de ce polluant. La cinétique d'adsorption du méthomyl par le dioxyde de titane a permis de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

La figure III.19 représente la quantité de phénol adsorbée en fonction du temps, elle montre la présence de trois étapes :

- La première étape très rapide d'une durée de 20 minutes correspond à l'adsorption du polluant sur la surface du catalyseur;
- La deuxième correspond à une adsorption assez lente que la première d'une durée de 10 minutes : elle correspond à la diffusion du polluant à l'intérieur des pores du catalyseur ;
- Enfin, la troisième étape correspond à l'apparition d'un palier indiquant l'équilibre d'adsorption, le temps d'équilibre est de 60 min.

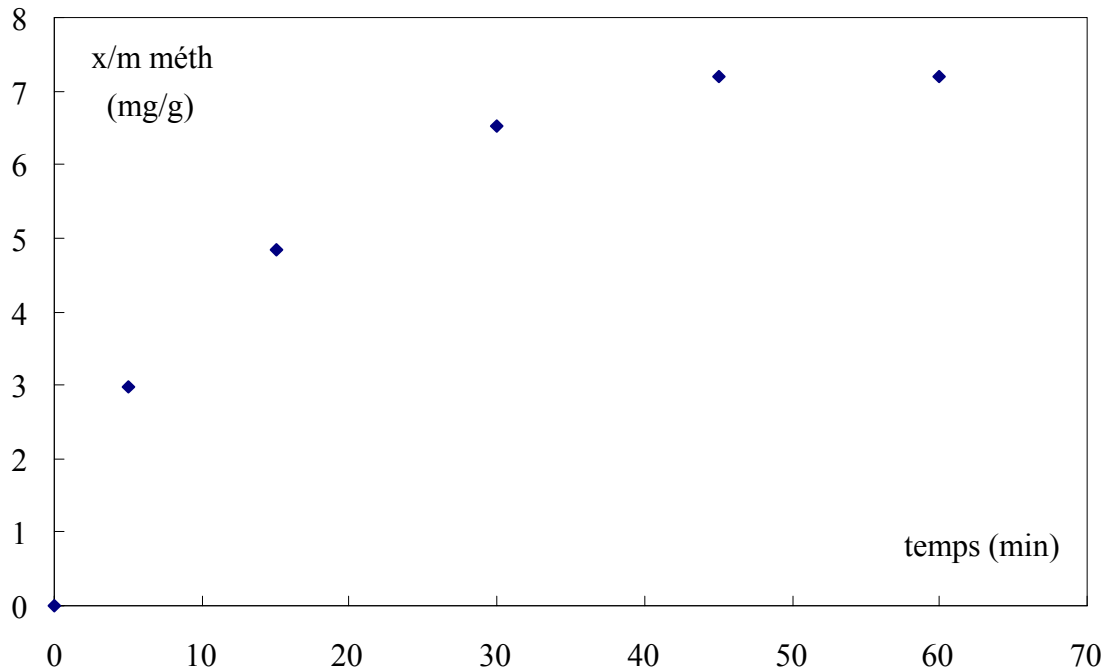


Figure III.19. Evolution de la quantité adsorbée au cours du temps
 $C_{0 \text{ méth}}=10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,2 \text{ g/L}$, $Q=0,23 \text{ L/min}$, $T=32^\circ\text{C}$

III.2.1.1 Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Les résultats d'adsorption représentés sur la figure III.20 montre que l'allure de la courbe obtenue correspond à l'adsorption en monocouche de type I. Les modèles de Langmuir et de Freundlich peuvent s'appliquer à ce type d'isotherme.

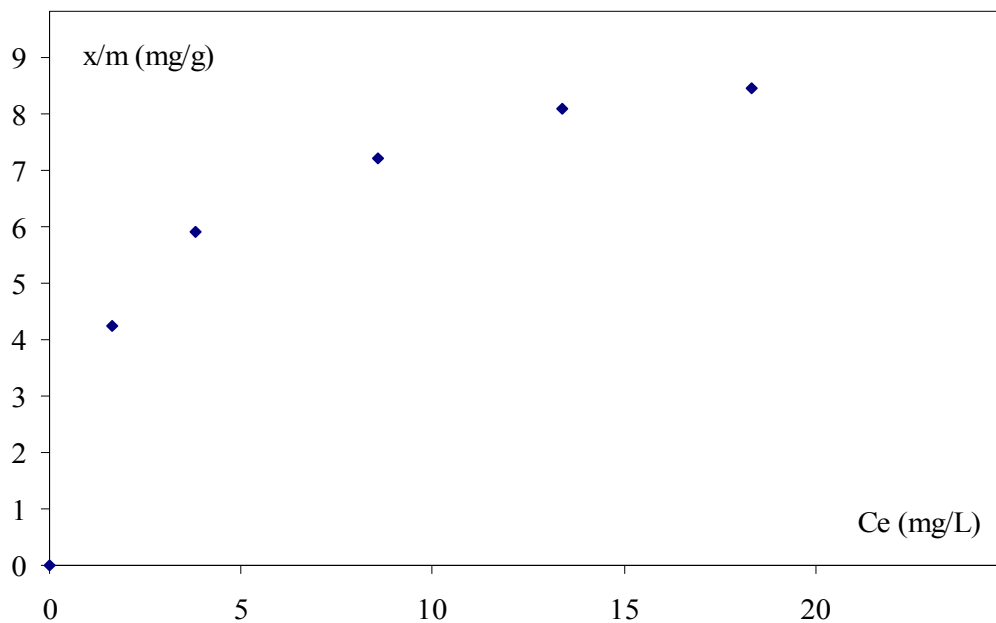


Figure III.20. Variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration en méthomyl ($C_{\text{TiO}_2}=0,2 \text{ g/L}$, $Q=0,23 \text{ L/min}$, $T=32^\circ\text{C}$)

- Modèle de Langmuir

La figure III.21 représentant m/x en fonction de $1/C_e$ nous a permis de déterminer la capacité maximale d'adsorption et la constante d'équilibre d'adsorption.

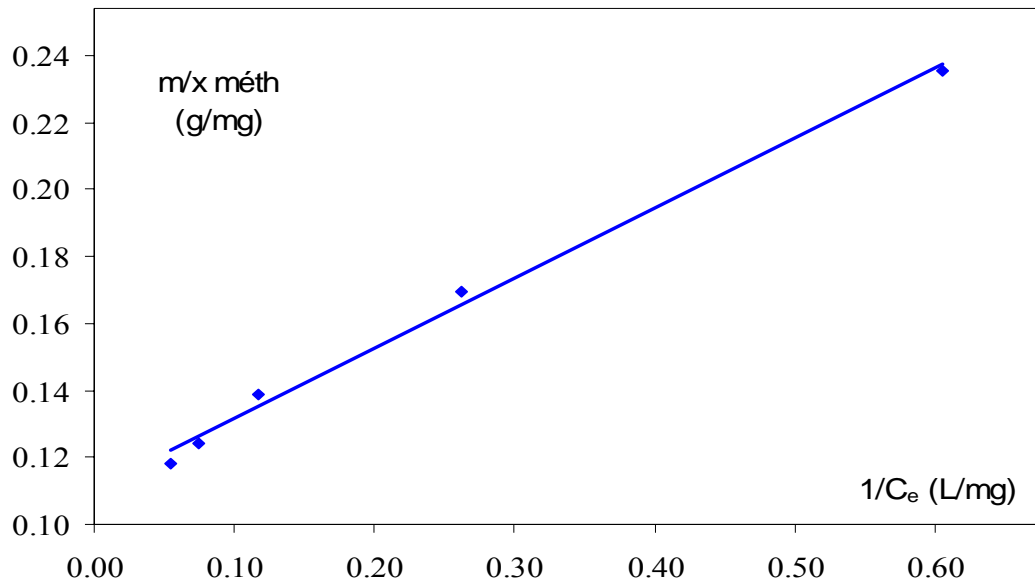


Figure III.21. Variation de la m/x de méthomyl en fonction de $1/C_e$
 $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$

A partir du tracé de la figure III.21, nous constatons que le modèle de Langmuir est vérifié et les résultats obtenus sont comme suit :

- la capacité d'adsorption maximale q_{max} qui est égale à 9,04 mg/g ;
- la constante d'équilibre d'adsorption $b=0,5301 \pm 0.0135$ L/mg ;
- le coefficient de corrélation : $R^2 = 0.9939$.

- Modèle de Freundlich

En traçant $\text{Log}(x/m)$ en fonction de $\text{Log}(C_e)$ de méthomyl sur la figure III.22, nous avons déterminé les constantes de Freundlich K' et n .

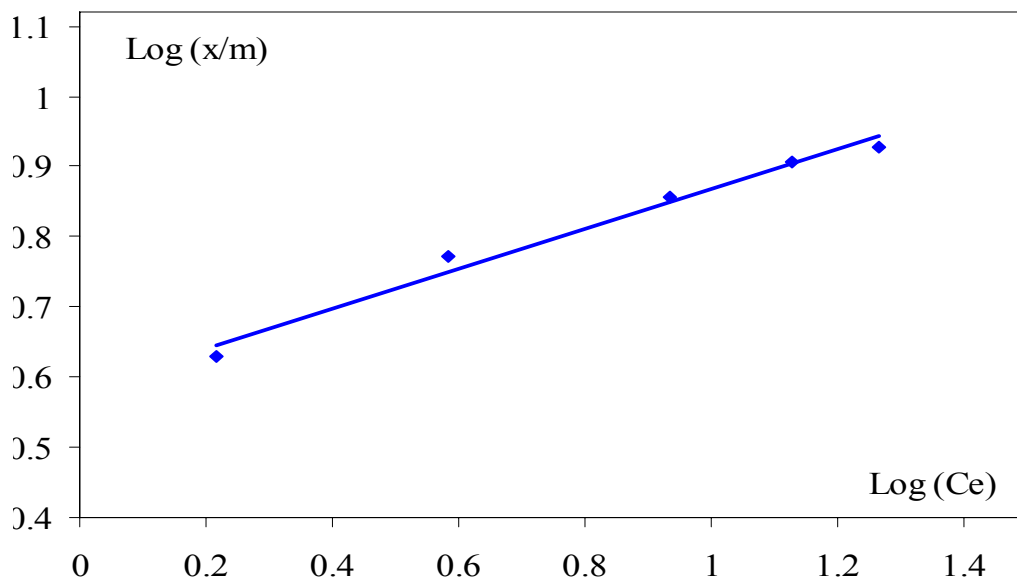


Figure III.22. Variation de $\text{Log}(x/m)$ en fonction de $\text{Log}(C_e)$
 $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$

Les valeurs trouvées sont les suivantes :

- les constantes de Freundlich : $n = 1,92$
 $K' = 3,83$
- Le coefficient de corrélation : $R^2 = 0,9819$

D'après les résultats obtenus en appliquant les modèles de Langmuir et Freundlich sur le phénomène d'adsorption du méthomyl, nous constatons que les coefficients de corrélation sont très proche de un (0,9939 et 0,9819) et donc les deux modèles sont applicables.

III.2.1.2 Effet de la quantité de catalyseur utilisée

L'étude de l'influence de la quantité du catalyseur (TiO_2) sur le phénomène d'adsorption du méthomyl est réalisée en utilisant différentes solutions de concentrations en TiO_2 allant de 0,2 à 0,8 g/L.

La figure III.23 présente la quantité de méthomyl adsorbée pour atteindre l'équilibre en utilisant différentes concentrations de catalyseur dans la solution. Nous remarquons que l'allure des courbes est la même que celle du phénol et que la quantité adsorbée est fonction de la quantité de TiO_2 utilisée. Le tableau III.10 représente les quantités de méthomyl adsorbées pour les différentes concentrations de catalyseur utilisées.

Tableau III.10. Quantité de méthomyl adsorbée par TiO_2 ($C_{0 \text{ méth}} = 10 \text{ mg/L}$)

Quantité de catalyseur (g/L)	q_{ads} (mg/L) à l'équilibre	Xe (%)
0,2	0,85	14
0,4	1,07	22
0,6	1,44	25
0,8	2,17	28

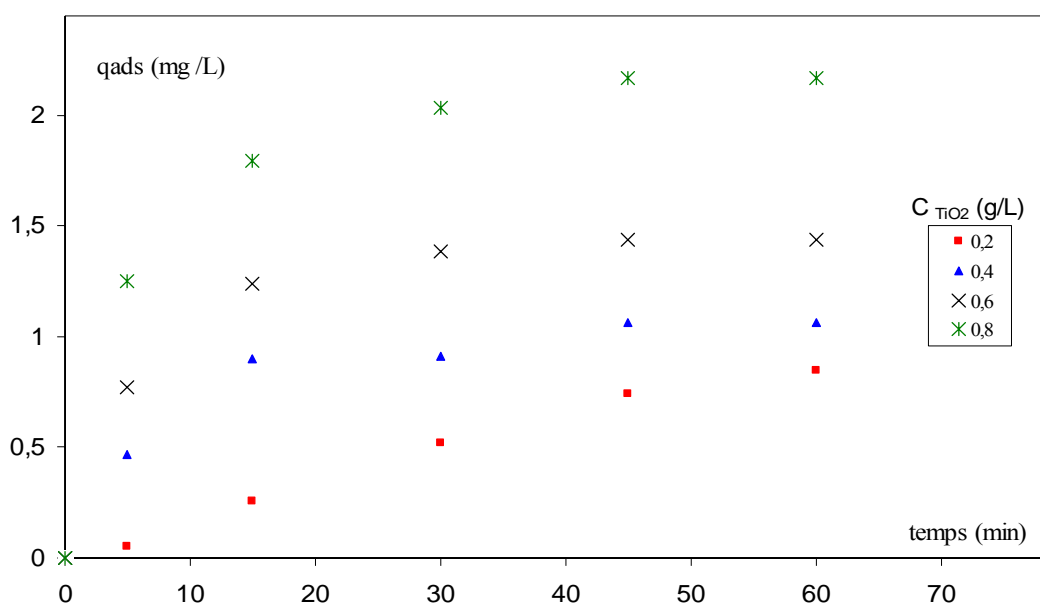


Figure III.23. Evolution temporelle de la concentration en méthomyl adsorbé
 $C_{0 \text{ méth}} = 10 \text{ mg/L}$, $Q = 0,23 \text{ L/min}$, $T = 32^\circ\text{C}$

III.2.1.3 Effet de la concentration initiale du Méthomyl

Les concentrations temporelles de méthomyl adsorbé à l'équilibre pour différentes concentrations initiales (2,5, 5, 10, 15 et 20 mg/L), sont illustrées sur la figure III.24. L'adsorption du méthomyl présente la même isotherme que le phénol précédemment étudié. Nous constatons que la quantité adsorbée augmente avec la quantité initiale en polluant utilisée. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont reportées dans le tableau III.11. L'isotherme d'adsorption du méthomyl sur TiO_2 correspond à l'adsorption en monocouche de type I, l'équation de Langmuir nous permet de calculer la constante d'adsorption.

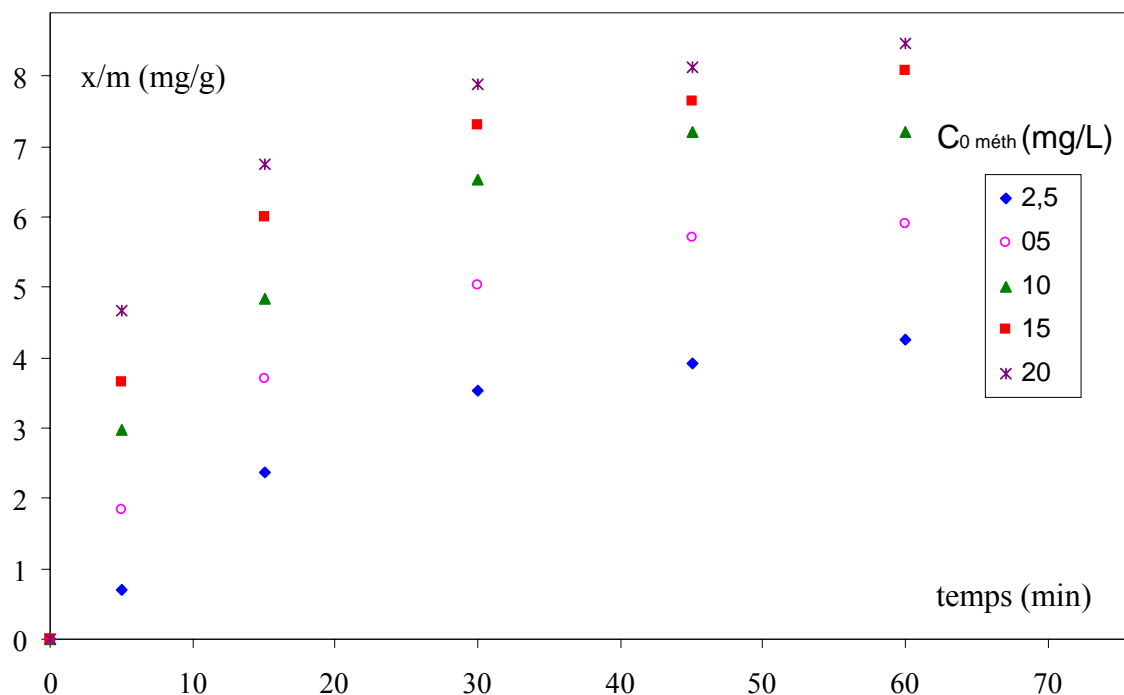


Figure.11.24. Evolution temporelle de la quantité de méthomyl adsorbée
 $C_{\text{TiO}_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ\text{C}$

Tableau III.11. Quantité de méthomyl adsorbée à l'équilibre par TiO_2 (C_0 méth = 10 mg/L)

Concentration initiale du méthomyl (mg/L)	x/m (mg/g) A l'équilibre	Xe (%)
2,5	4,25	34
5	5,90	24
10	7,20	14
15	8,07	11
20	8,46	08

III.2.2 Etude de la photodégradation du méthomyl

III.2.2.1 Vérification du Modèle de Langmuir-Hinshelwood

La représentation de $1/r_0$ en fonction de $1/C_0$ est une droite de pente $(1/k.K)$ et d'une ordonnée à l'origine égale à $1/k$. les résultats sont représentés sur la figure III.25 et le tableau III.12.

Tableau III.12 constantes cinétique de réaction et d'adsorption

k (mol .L ⁻¹ .min ⁻¹)	K (L.mmol ⁻¹)	R^2
$0,01390 \pm 0,00001$	$0,1970.10^{-4} \pm 0,0010 10^{-4}$	0,9613

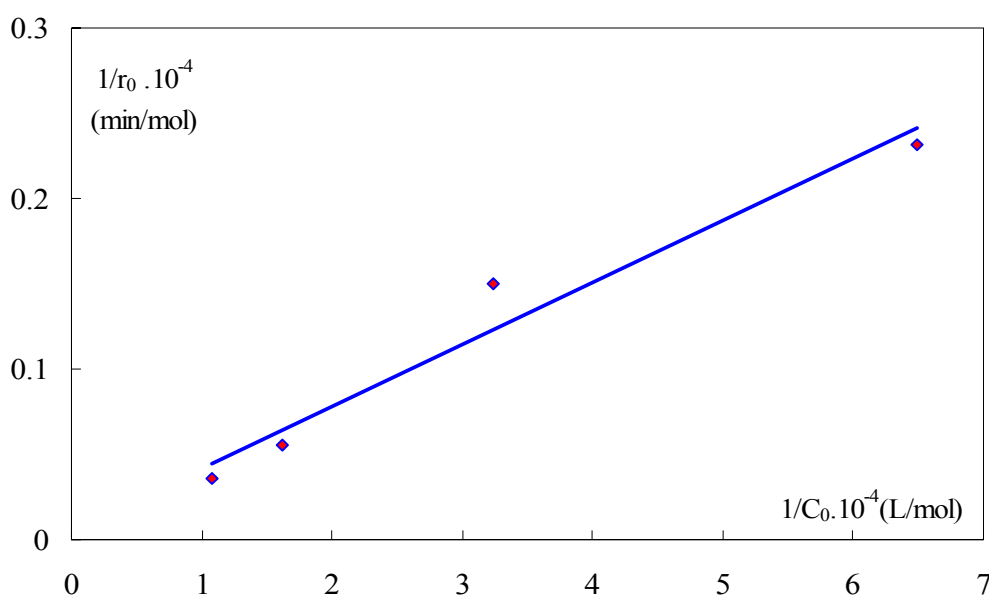


Figure III.25. Linéarisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood

III.2.2.2 Effet du débit de recirculation de la solution

Au vu des résultats présentés sur la figure III.26, il semble que les débits supérieurs à 0,23 L/min ralentissent la cinétique de dégradation. Pour les débits inférieurs à cette valeur, nous remarquons le même phénomène qu'avec le phénol (dépôt du TiO₂ sur les parois du réacteur et dans les conduites de circulation). Le choix du débit reste celui utilisé dans le cas du phénol (0,23 L/min). Les meilleurs taux de dégradation et constantes de vitesse apparentes sont obtenus avec un débit de 0,23 L/min (figure III.27 et Tableau III.13).

Tableau III.13. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales pour les différents débits étudiés

Débit (L/min)	k_{app} (min ⁻¹)	$r_0 \cdot 10^4$ mmol.L ⁻¹ .min ⁻¹	R^2	$t_{1/2}$ (min)	Taux de dégradation (%)
0.20	$0,0120 \pm 0,0009$	$07,3983 \pm 0,0003$	0,9812	58	85
0,23	$0,0290 \pm 0,0010$	$17,8790 \pm 0,0012$	0,9724	30	98
0,26	$0,0180 \pm 0,0012$	$11,0970 \pm 0,0029$	0,9903	37	93

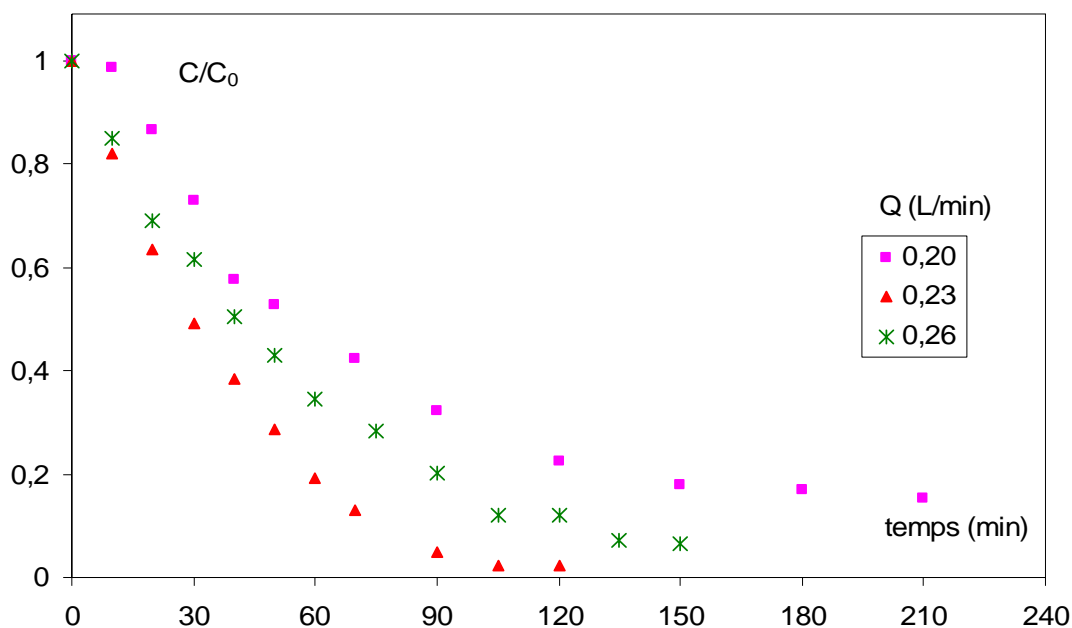


Figure III.26. Evolution temporelle de la concentration réduite en méthomyl
 $C_{0 \text{ méth}} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, $T = 32^\circ\text{C}$

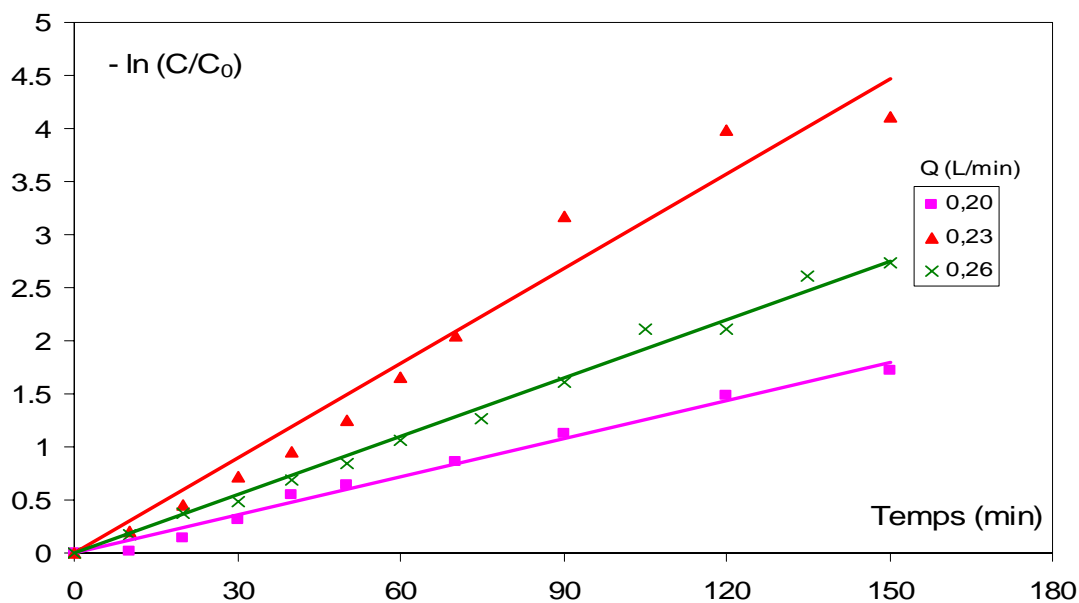


Figure III.27. Evolution temporelle de $\ln(C/C_0)$
 $C_{0 \text{ méth}} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, $T = 32^\circ\text{C}$

III.2.2.3 Effet de la quantité de catalyseur utilisée

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 0,2 à 0,8 g/L.

A partir des courbes représentées sur la figure III.28, nous remarquons que le taux de dégradation du méthomyl ainsi que le temps de demi-réaction varient avec la quantité du catalyseur utilisée. Pour des raisons économiques et puisque avec une quantité du catalyseur égale à 0,2 g/L nous pouvons obtenir le même taux de dégradation qu'avec les autres concentrations en TiO_2 (figure III.29 et tableau III.14), la quantité que nous utiliserons pour la suite du travail est de 0,2 g/L.

Tableau III.14. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales pour les différentes concentrations en TiO₂

C _{TiO₂} (g/L)	k _{app} (min ⁻¹)	r ₀ .10 ⁺⁴ mmol.L ⁻¹ .min ⁻¹	R ²	t _{1/2} (min)	Taux de dégradation (%)
0,2	0,0290 ± 0,0010	17,8790 ± 0,0012	0,9724	30	98
0,4	0,0220 ± 0,0001	13,5635 ± 0,0009	0,9512	31	93
0,6	0,0370 ± 0,0020	22,8113 ± 0,0023	0,9645	18	99
0,8	0,0330 ± 0,0010	20,3453 ± 0,0017	0,9821	21	98

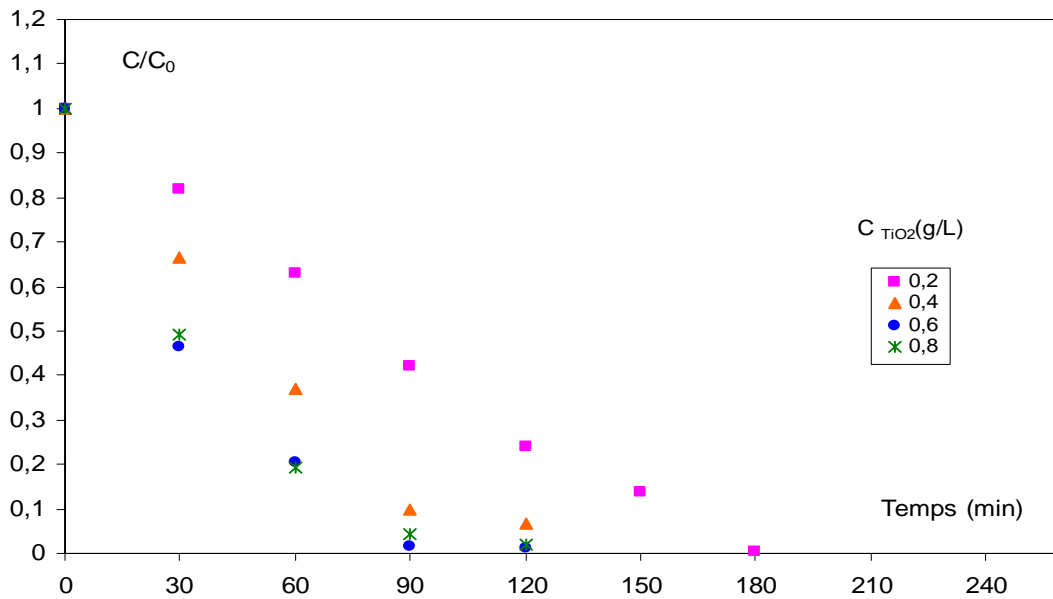


Figure III.28. Evolution temporelle de la concentration réduite en méthomyl
C_{0 méth} = 10 mg/L, Q = 0,23 L/min, T = 32°C

Le graphe Ln (C/ C₀) en fonction du temps permet de déterminer les constantes apparentes des réactions de dégradation ainsi que de vérifier l'ordre de la réaction.

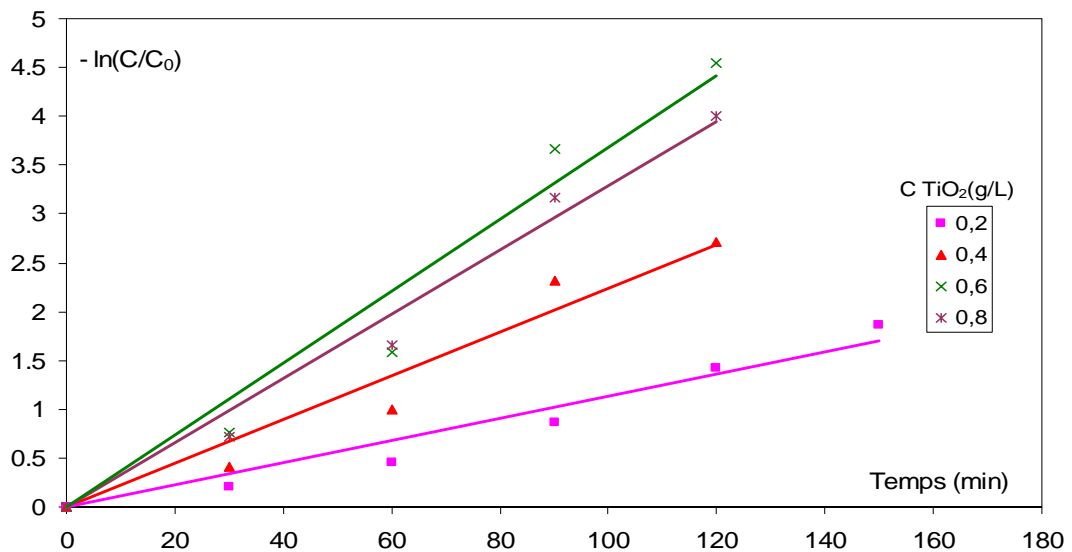


Figure III.29. Evolution temporelle de ln (C/C₀)
C_{0 méth} = 10 mg/L, Q = 0,23 L/min, T = 32°C

III.2.2.4 Influence de la concentration initiale en méthomyl

L'oxydation photocatalytique du méthomyl a été évaluée en maintenant un débit de 0,23 L/min mais à différentes concentrations initiales en méthomyl (2,5 ; 5 ; 10 ; 15 et 20 mg/L). La figure III.30 représente l'évolution temporelle de la concentration réduite en méthomyl. Les résultats obtenus montrent que la dégradation du méthomyl est d'autant plus rapide que la concentration en méthomyl diminue. Le taux de dégradation est supérieur à 98 % pour les différentes concentrations initiales. Les temps de demi-réaction augmentent avec la quantité initiale en méthomyl à dégrader (Tableau III.15).

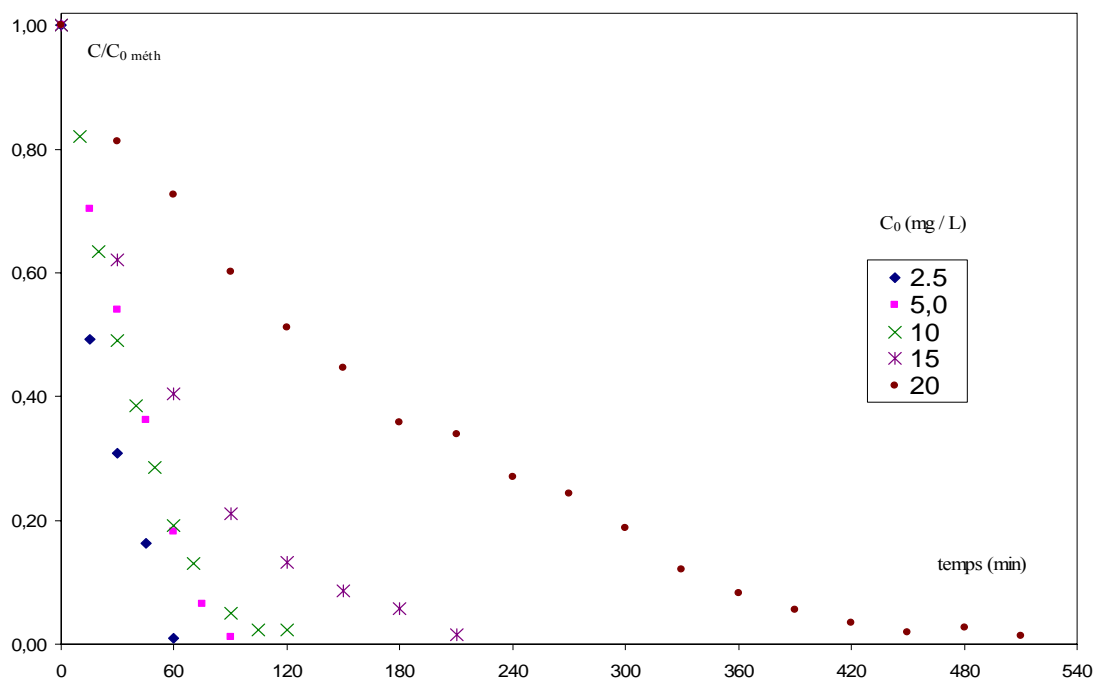


Figure III.30. Evolution temporelle de la concentration réduite en méthomyl
 $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ\text{C}$

La figure III.31 représente l'évolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps pour les différentes concentrations initiales en polluant. Nous remarquons que la vitesse de dégradation du méthomyl est de pseudo premier ordre pour les concentrations inférieures à 10 mg/L. Pour les concentrations élevées (15 et 20 mg/L), la vitesse de dégradation n'est d'ordre un que pour des temps longs.

Tableau III.15. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses Initiales de dégradation du méthomyl pour les différentes solutions étudiées

$C_{\text{méth}}$ (mg/L)	k_{app} (min^{-1})	$r_0 \cdot 10^{-4}$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	Taux de dégradation (%)
2,5	$0,0300 \pm 0,0009$	4,6239	0,9717	16	98
5	$0,0190 \pm 0,0001$	$9,9395 \pm 0,0030$	0,9715	28	98
10	$0,0290 \pm 0,0010$	$17,8790 \pm 0,0012$	0,9724	30	98
15	$0,0190 \pm 0,0003$	$17,5709 \pm 0,0023$	0,9704	60	98
20	$0,0140 \pm 0,0006$	$17,2627 \pm 0,0009$	0,9901	156	98

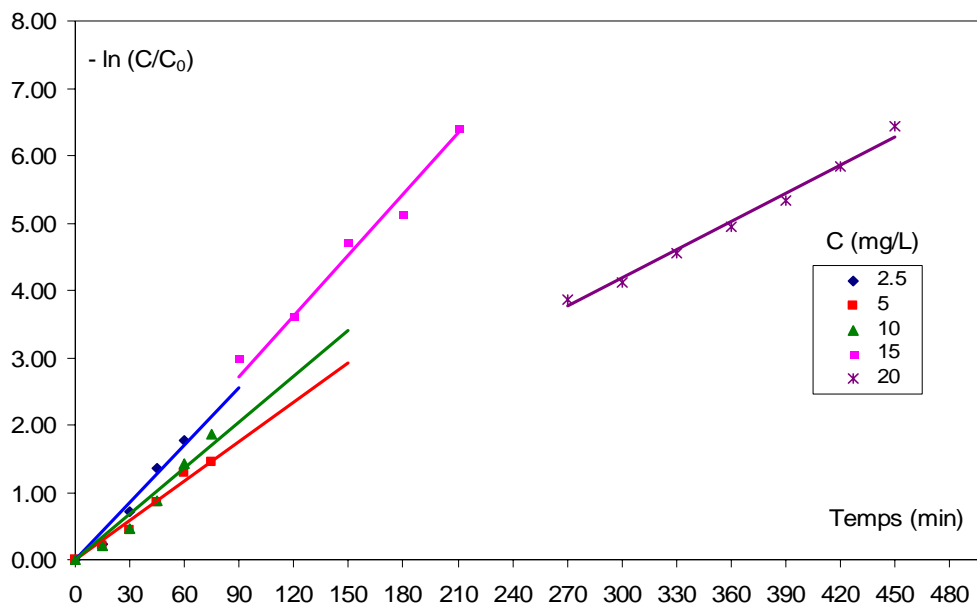


Figure III.31. Evolution temporelle de $\ln(C/C_0)$.
($C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ C$)

L'étude de la dégradation du méthomyl, nous a permis de constater que l'élimination de ce dernier est fonction de plusieurs paramètres : comme le phénol, un débit de recirculation faible, soit 0,23 L/min est nécessaire pour une meilleure dégradation. Nous avons constaté aussi qu'un débit inférieur à cette valeur conduit à un dépôt de catalyseur sur les parois du réacteur, l'augmentation de la concentration de méthomyl dans la solution provoque une diminution de la constante de vitesse apparente. Nous avons remarqué que la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration en catalyseur TiO_2 utilisée. La cinétique de dégradation du méthomyl est de pseudo premier ordre pour les faibles concentrations initiales en méthomyl. Par contre, pour les fortes concentrations, elle ne l'est que pour les temps longs. De plus, la photodégradation est favorisée à pH libre.

III.3 CO-DEGRADATION D'UN MELANGE PHENOL METHOMYL

Un polluant ne se trouve jamais seul, Les eaux usées rejetées par les industriels et agriculteurs représentent un mélange complexe de plusieurs composés chimiques. Afin de se rapprocher le plus de la réalité, nous avons procédé à l'étude d'un mélange de deux polluants (phénol et méthomyl) pour étudier l'influence de la coexistence des polluants sur la cinétique photocatalytique.

Afin de réaliser cette étude, nous avons préparé des solutions à des rapports massiques phénol/méthomyl différents (Tableau III.16) en gardant les conditions opératoires jugées optimales lors des études précédentes : $C_{TiO_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, pH libre.

Tableau III.16. Différentes solutions étudiées au cours de la codégradation

$C_{m\acute{e}th}$ (mg/L)	$C_{ph\acute{e}}$ (mg/L)	$C_{ph\acute{e}}/C_{m\acute{e}th}$
10	5	0,50
10	7,5	0,75
10	10	1,00
7,5	10	1,33
5,0	10	2,00

III.3.1 Co-dégradation d'une solution équimassique

Une solution équimassique de phénol et de méthomyl (10 mg/L chacun) est préparée afin de suivre la co-dégradation temporelle de ces deux polluants.

Il est possible d'élargir le modèle de Langmuir-Hinshelwood dans le cas d'un mélange de plusieurs polluants dans la solution à traiter. Le phénol et le méthomyl ne réagissent pas entre eux quand ils sont présents dans la même solution en l'absence de la lumière ultra violette comme le montre la figure III.34. Par contre, ils sont en compétition pour le phénomène d'adsorption sur un même type de sites à la surface du catalyseur [73]. La cinétique de dégradation du polluant s'écrit ainsi :

$$r_A = \frac{K_A k_A C_A}{1 + K_A C_A + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \quad \text{III.8}$$

Dans le cas de la présente étude, nous avons deux polluants dans le mélange réactionnel qui sont le phénol noté (1) et le méthomyl noté (2). L'équation III.8 devient :

$$r_1 = \frac{k_1 K_1 C_1}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2} \quad \text{III.9}$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_2 C_2}{1 + K_2 C_2 + K_1 C_1} \quad \text{III.10}$$

D'après la figure III.32, on remarque que la dégradation du phénol en présence du méthomyl suit une cinétique de premier ordre, Les termes d'adsorption sont négligeables devant 1 et donc l'expression de la vitesse de dégradation du phénol s'écrit [73] :

$$r_1 = k_1 K_1 C_1 = k_{\text{app}} C_1 \quad \text{III.11}$$

Les courbes représentées sur la Figure III .32 montrent que la dégradation des deux polluants est inhibée par la présence de l'autre polluant. Les temps de demi-réaction sont presque similaires dans le cas du phénol seul ou en présence du méthomyl. Par contre, dans le cas du méthomyl en coexistence avec le phénol, une réduction importante de la vitesse de dégradation est observée par rapport à celle du méthomyl seul. Ceci est expliqué par l'encombrement stérique et une affinité très importante du TiO_2 pour le phénol par rapport au méthomyl. Ceci explique l'importance de l'étape d'adsorption du polluant sur la surface catalytique (figure III.33).

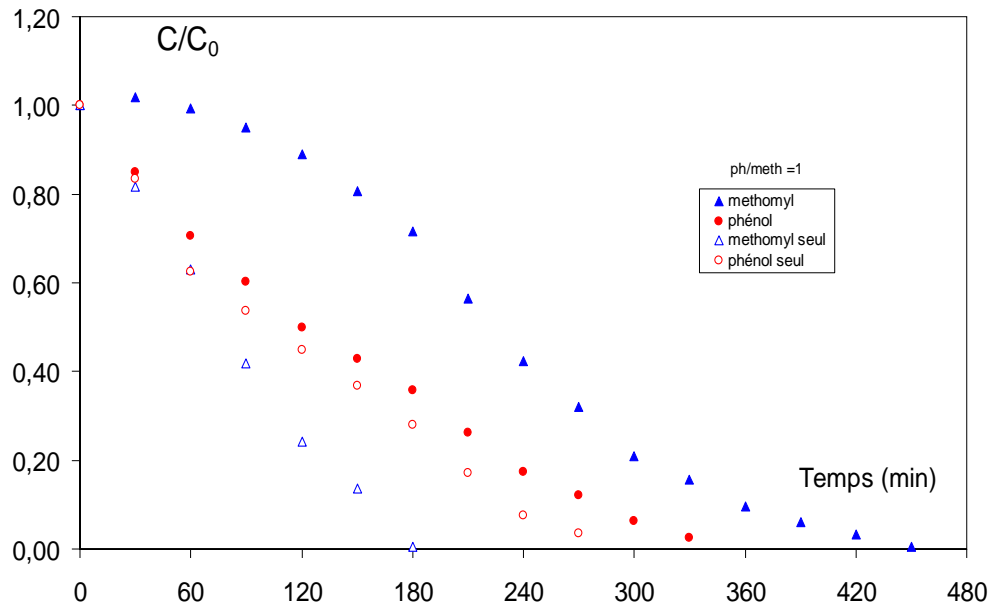


Figure III.32 Evolution temporelle de la concentration réduite du méthomyl et du phénol.
 $C_{0\text{ méth}} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{0\text{ phé}} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, $T = 29 \text{ °C}$, pH libre

Des essais ont été effectués en l'absence des rayonnements ultraviolets, d'après la figure III.34, nous constatons que le taux de dégradation est très faible et estimé à (7 %). d'où l'importance de la présence de la lumière U.V. lors de la photodégradation. On constate aussi que les deux composés ne réagissent pas entre eux quand ils sont dans la même solution.

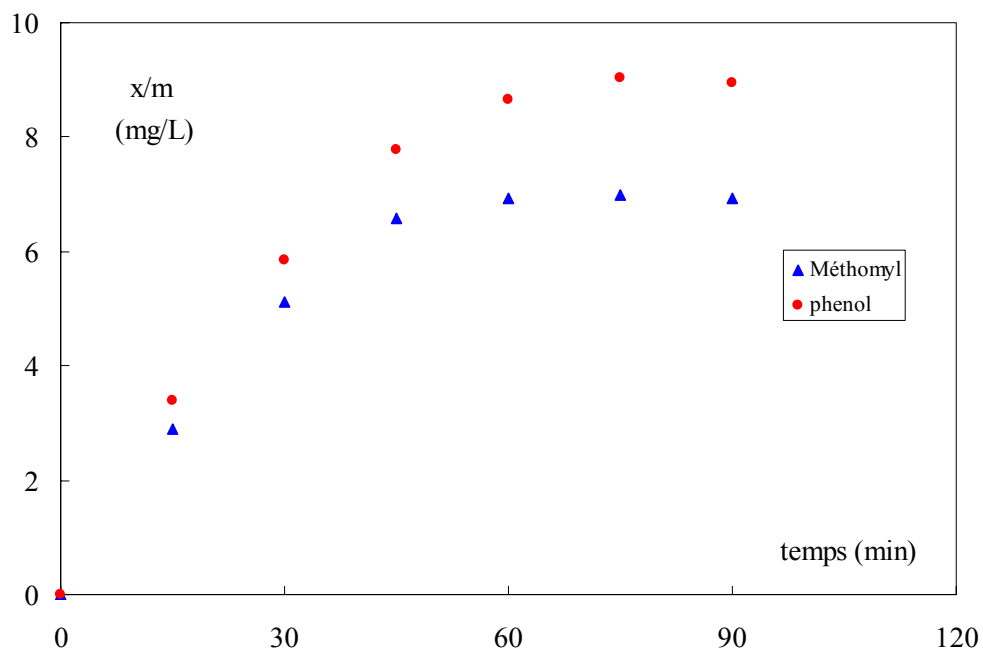


Figure III.33. Co-adsorption temporelle du mélange méthomyl- phénol
 $C_{0\text{ méth}} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{0\text{ phé}} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, $T = 29 \text{ °C}$, pH libre

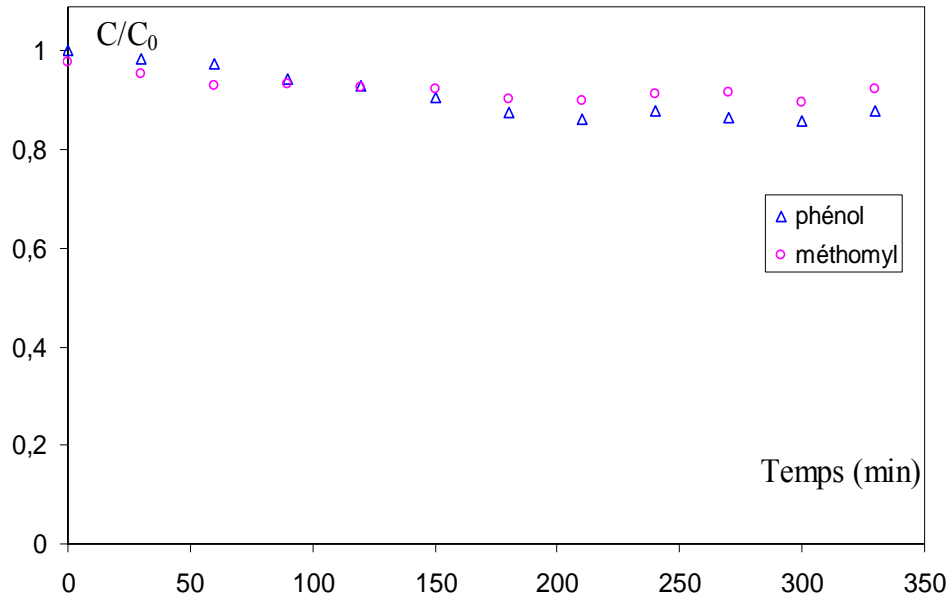


Figure III.34. Co-dégradation temporelle du mélange méthomyl- phénol en l'absence de lumière U.V. ($C_{0\text{ méth}} = C_{0\text{ phé}} = 10\text{ mg/L}$, $Q = 0,23\text{ L/min}$)

Le tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps (figure III.31) montre que la cinétique de dégradation du phénol suit une cinétique d'ordre un.

- La constante de vitesse apparente est de : $0,0040 \pm 0,0006\text{ min}^{-1}$
- La vitesse initiale est égale à : $4,2541 \pm 0,0210\text{ mmol.L}^{-1}\text{min}^{-1}$.

Par contre, dans le cas du méthomyl la dégradation suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

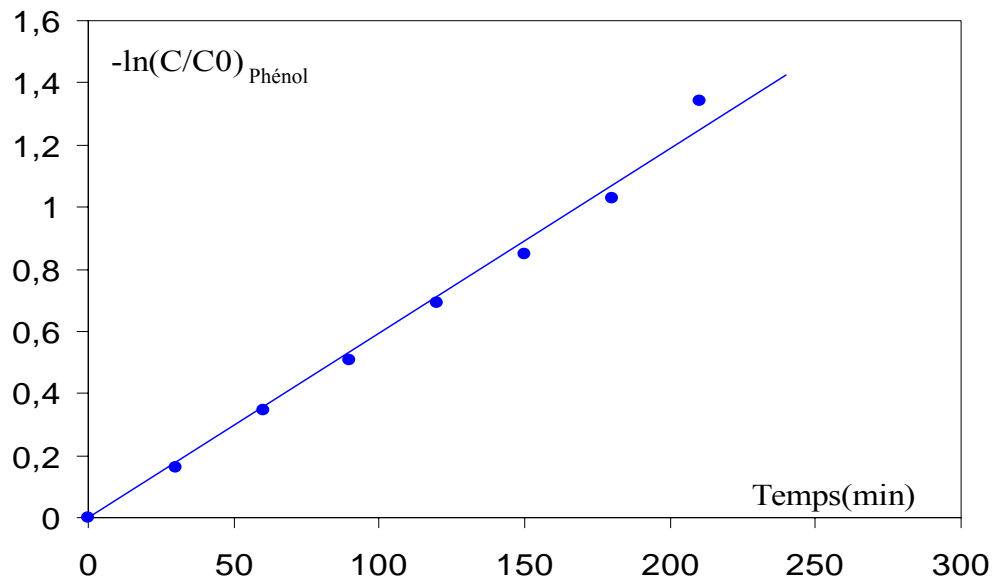


Figure III.35. Evolution de $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps ($C_{0\text{ méth}} = C_{0\text{ phé}} = 10\text{ mg/L}$, $Q = 0,23\text{ L/min}$, $T = 32^\circ\text{C}$)

III.3.2 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, nous avons étudié différentes solutions où l'un des polluants est en excès par rapport à l'autre.

a) Solutions à une concentration fixée en méthomyl (10 mg/L)

Nous avons préparé des solutions de concentrations égales à 5 ; 7,5 et 10 mg/L en phénol, en maintenant une concentration fixe en méthomyl (10 mg/L). Les résultats illustrés sur la figure III.36 expriment l'évolution temporelle de la concentration réduite en phénol. Nous observons que la coexistence du méthomyl avec le phénol influe sur la cinétique de dégradation de ce dernier du phénol. La dégradation du phénol suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Pour les temps longs, la cinétique suit un pseudo premier ordre. D'après le tableau.III.17 nous constatons que la présence du méthomyl freine la vitesse de dégradation du phénol malgré que le taux de dégradation soit important.

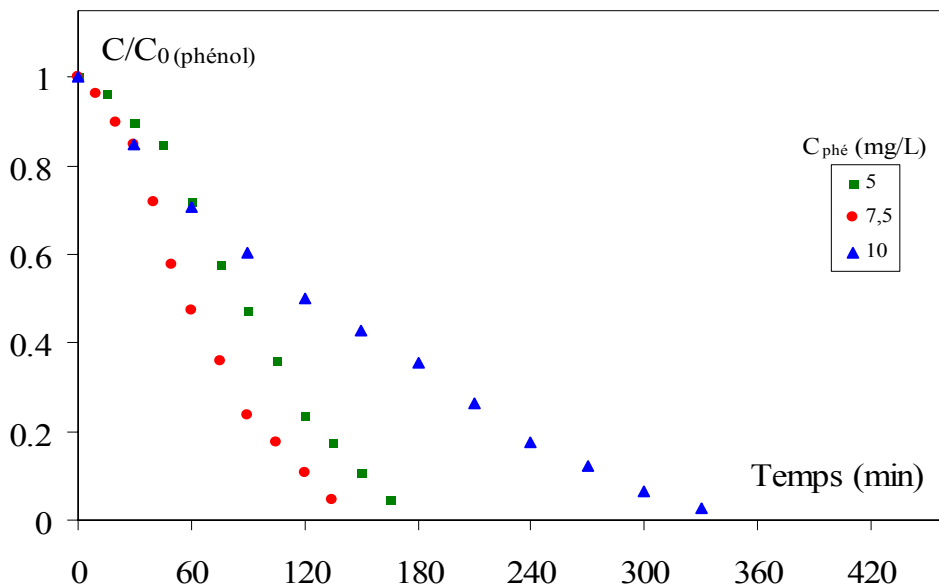


Figure III.36. Influence de la présence du méthomyl sur la dégradation du phénol.
 $C_{0\text{ méth}}=10\text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2}=0,2\text{ g/L}$, $Q=0,23\text{ L/min}$, $T=32^\circ\text{C}$

b) Solutions de 10 mg/L en phénol et différentes concentrations en méthomyl

Afin d'étudier l'effet de différentes concentrations de méthomyl sur la photodégradation du phénol, nous avons préparé des solutions de concentration fixée en phénol en variant la quantité de méthomyl de 5 à 10 mg/L.

Nous remarquons d'après la figure III.37, que les courbes sont superposables durant les 90 premières minutes 90 min de réaction. Durant cette période la cinétique suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood, la réaction devient par la suite du pseudo premier ordre. Nous observons aussi que la constante apparente de vitesse de dégradation diminue avec la quantité de méthomyl ajoutée à la solution. Ceci peut être expliqué par un encombrement stérique des deux polluants qui minimise la quantité de phénol adsorbée sur la surface du catalyseur.

Tableau III.17. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de phénol pour les différentes solutions étudiées

$C_{\text{phé}}/C_{\text{méth}}$ (mg/L)	k_{app} (min^{-1})	$r_0 \cdot 10^4$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2	$t_{1/2}$ (min)	Taux de dégradation (%)
0,50	$0,0120 \pm 0,0010$	$6,4012 \pm 0,0013$	0,9615	60	97
0,75	$0,0080 \pm 0,0009$	$6,4225 \pm 0,0021$	0,9701	90	96
1,33	$0,0060 \pm 0,0004$	$6,3101 \pm 0,0037$	0,9875	110	95
2,00	$0,0050 \pm 0,0002$	$5,3311 \pm 0,0081$	0,9646	135	95

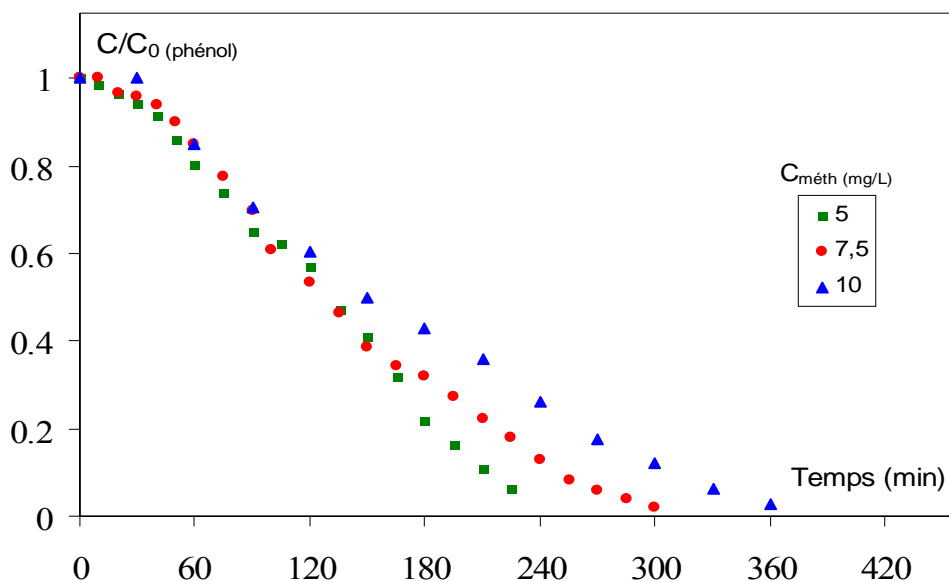


Figure III.37. Influence de la présence du méthomyl sur la dégradation du phénol
 $C_{\text{phé}}=10$ mg/L, $C_{\text{TiO}_2}=0,2$ g/L, $Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ\text{C}$

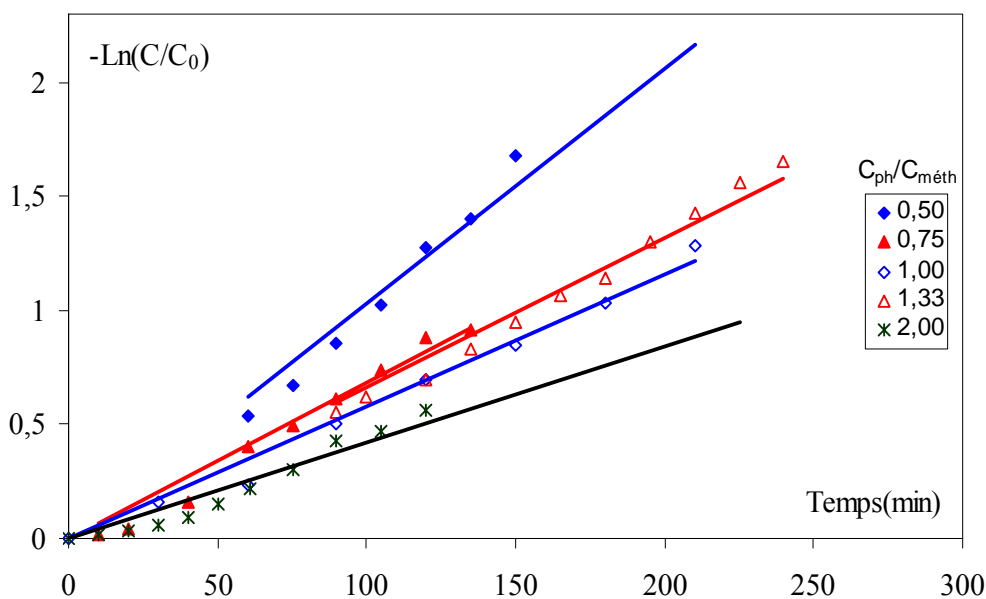


Figure III.38. Evolution temporelle de $\ln(C/C_0)$. ($Q=0,23$ L/min, $T=32^\circ\text{C}$, pH libre)

III.3.3 Effet de la présence du phénol sur la photodégradation du méthomyl

Dans cette étude, nous avons suivi la même procédure utilisée pour le phénol.

a) Solutions à une concentration fixe en phénol (10 mg/L)

De même que pour le phénol, nous avons préparé des solutions de concentrations égales à 5 ; 7,5 et 10 mg/L en méthomyl, en maintenant une quantité fixée en phénol (10 mg/L). Les courbes représentées sur la figure III.39 montrent que la présence du phénol influe sur la cinétique de dégradation du méthomyl, il apparaît que la dégradation ne commence qu'après que 30 % de phénol se soit dégradé, cette dernière n'est plus d'ordre un mais elle satisfait au modèle de Langmuir-Hinshelwood.

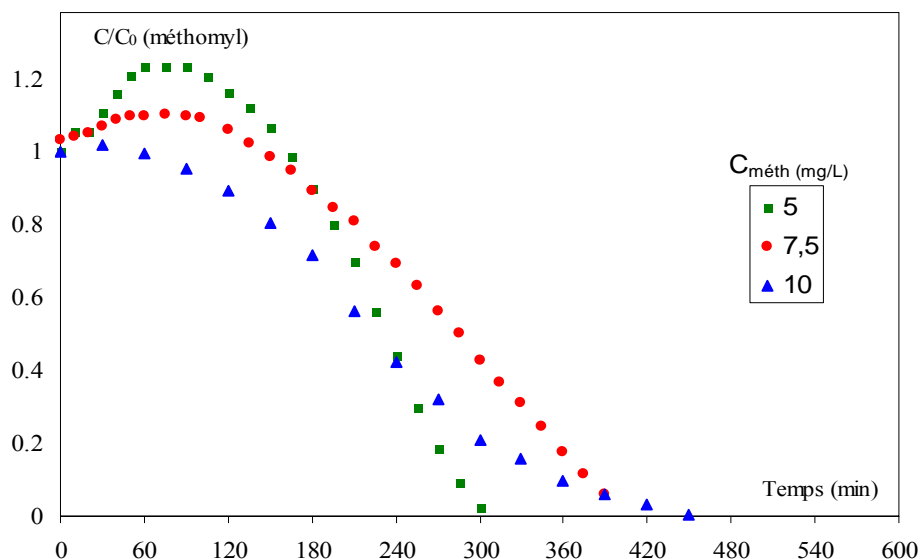


Figure III.39. Influence de la présence du phénol sur la dégradation du méthomyl
 $C_0 \text{ phé} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, $Q = 0,23 \text{ L/min}$, $T = 32^\circ\text{C}$

b) Solutions de 10 mg/L en méthomyl et différentes concentrations en phénol

Des solutions de méthomyl à différentes concentrations en présence du phénol ont été étudiées. Les résultats sur la figure III.40 montrent que la concentration en phénol influe sur la cinétique de dégradation du méthomyl. Nous remarquons que la dégradation du méthomyl est ralentie avec l'augmentation de la concentration. La cinétique de dégradation suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

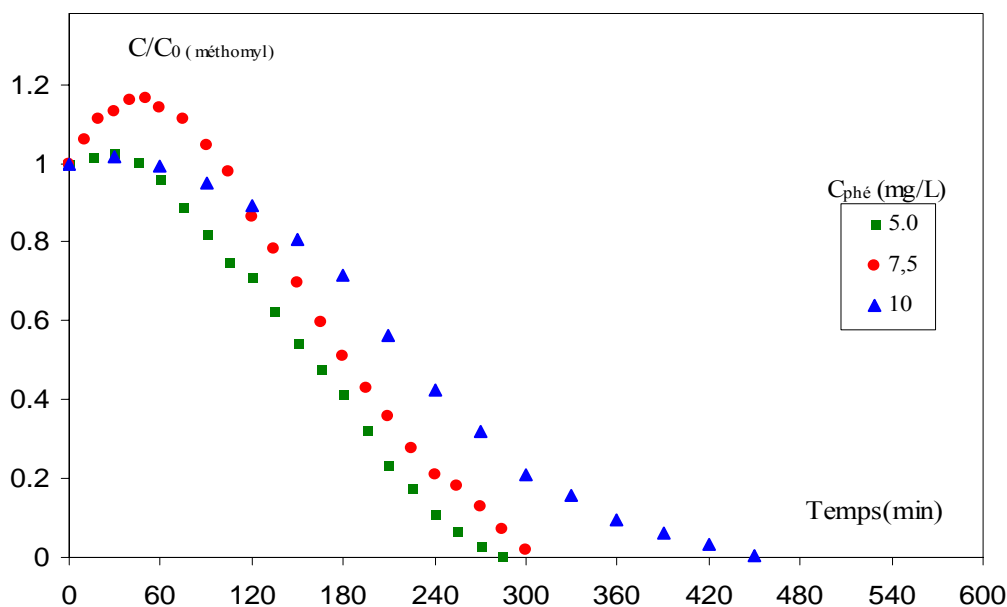


Figure III.40. Influence de la concentration du phénol sur la dégradation du méthomyl
 $C_0 \text{ méth} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g/L}$, $Q = 0,23 \text{ L/min}$, $T = 32^\circ\text{C}$

D'après la figure III.41 qui représente l'évolution de $C_0 - C$ du méthomyl en fonction du temps, nous observons que la vitesse de réaction de dégradation de ce dernier suit une cinétique d'ordre zéro pour les temps longs. Les constantes de vitesse, temps de demi-réaction et les vitesses initiales sont reportés sur le tableau III.18. L'observation des valeurs calculées

montre que pour les temps longs, les constantes de vitesse apparentes augmentent dans le même sens que le rapport des concentrations initiales utilisées.

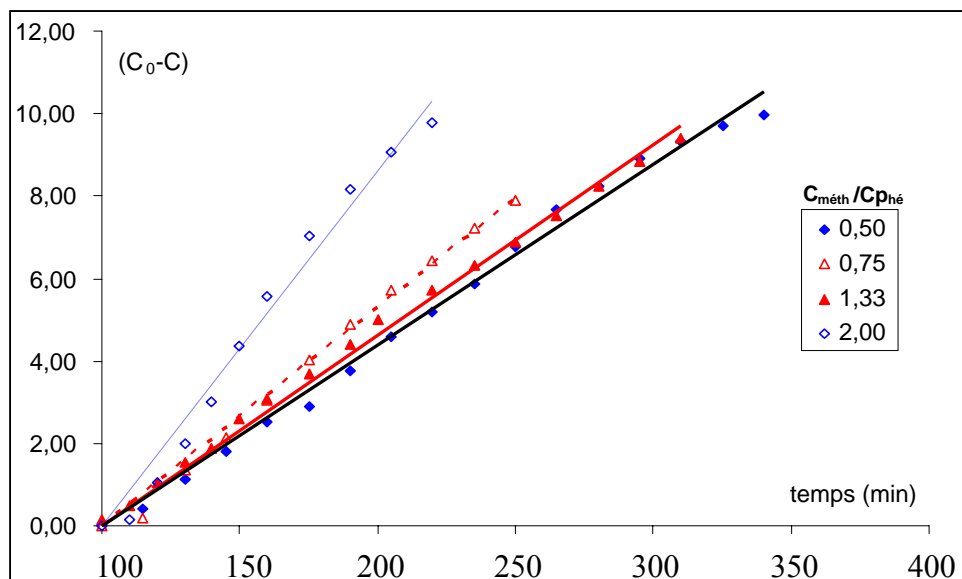


Figure III.41. Evolution de (C_0-C) en fonction du temps
 $C_{\text{méth}} = C_{\text{phé}} = 10 \text{ mg/L}$, $Q=0,23 \text{ L/min}$, $T=32^\circ\text{C}$, $T=32^\circ\text{C}$

Tableau III.18. Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de méthomyl pour les différentes solutions étudiées

$C_{\text{méth}}/C_{\text{phé}}$ (mg/L)	$k_{\text{app}}10^{+6}$ (mmol.min ⁻¹)	$r_0.10^{+6}$ mmol.L ⁻¹ .min ⁻¹	R^2	$t_{1/2}$ (min)	Taux de dégradation (%)
0,50	$6,4000 \pm 0,0010$	$6,4000 \pm 0,0010$	0,9808	240	98
0,75	$7,3100 \pm 0,0009$	$7,3100 \pm 0,0009$	0,9929	310	96
1,33	$18,9000 \pm 0,0006$	$18,9000 \pm 0,0006$	0,9954	163	99
2,00	$16,6000 \pm 0,0004$	$16,6000 \pm 0,0004$	0,9808	185	98

Nous obtenons dans certains cas, une augmentation de la concentration en méthomyl qui serait probablement due à l'absorption des produits de réaction à cette même longueur d'onde.

L'étude de la codégradation du phénol et du méthomyl a montré que la dégradation de ce dernier est moindre par rapport à celle obtenue en dégradant les deux polluants séparément. Une réduction importante de la vitesse de dégradation est observée par rapport à celle du méthomyl seul. Ceci est expliqué par l'encombrement stérique et une affinité très importante du TiO_2 pour le phénol par rapport au méthomyl, le phénol suit une cinétique d'ordre un. Par contre celle du méthomyl est d'une cinétique d'ordre zéro. Nous avons constatés aussi, que la quantité de méthomyl ou de phénol rajoutée à la solution (rapport des deux polluants) influe sur la vitesse de photodégradation.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

La présente étude a porté sur la dégradation photocatalytique du phénol et de méthomyl en milieu aqueux dans le cadre du traitement des eaux contaminées par les pesticides. Ce travail nous a permis d'examiner l'influence de certains paramètres sur la dégradation du phénol et du méthomyl en présence du dioxyde de titane utilisé comme catalyseur.

La réaction photocatalytique est un processus hétérogène qui nécessite l'adsorption des polluants à la surface du catalyseur. L'adsorption du phénol et du méthomyl à la surface du dioxyde de titane en suspension a été étudiée. Les essais conduits en faisant varier la concentration du catalyseur et des polluants (méthomyl et phénol) ont montré que la quantité adsorbée est fonction de la concentration initiale en polluant ainsi que la quantité de catalyseur utilisée, les isothermes d'adsorption obtenues sont de type I, les modèles de Langmuir et de Freundlich s'avèrent être les plus appropriés pour représenter l'adsorption de ces deux polluants.

Une étude paramétrique de la dégradation du phénol et méthomyl a permis de déterminer les conditions optimales à utiliser lors de la destruction des deux polluants. Nous avons constaté que la vitesse de dégradation dépendait du débit de recirculation, du pH de la solution, de la concentration en photocatalyseur et de la concentration initiale en polluant.

L'utilisation du réacteur hélicoïdal a permis de montrer que, dans la gamme de débits étudiés, le débit a une grande influence sur la cinétique de traitement du phénol et de méthomyl. Dans cette gamme de débit, l'utilisation d'un débit faible est préconisée pour obtenir des taux de dégradation les plus élevés sans pour autant descendre au dessous d'une valeur limite pour laquelle il se forme un dépôt de catalyseur sur les parois intérieures du réacteur et sur les conduites de recirculation de la solution à traiter. Nous avons constaté aussi, que la photodégradation est favorisée par un pH libre ou acide.

La vitesse initiale de photodégradation croît avec la quantité de catalyseur utilisée et la concentration initiale en phénol et en méthomyl. La constante apparente de vitesse croît avec la quantité de catalyseur utilisée et diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant. La cinétique de dégradation des deux polluants est décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood et l'ordre de la réaction est de pseudo premier ordre.

Dans la dernière partie de notre étude, nous nous sommes intéressés à la dégradation du mélange des deux polluants, nous avons pu mettre en évidence une compétition dans le processus de dégradation. Ainsi, pour les différents rapports massiques considérés, nous avons observé que le phénol se dégrade plus rapidement que le méthomyl et la constante cinétique de réaction est fonction du rapport des concentrations utilisées. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood a été adapté à la codégradation des deux composés organiques. Il y a compétitivité entre les deux polluants en présence. La présence d'un deuxième polluant inhibe la photodégradation du polluant principal.

Les résultats de cette étude ont apporté de nouvelles connaissances concernant l'adsorption et la dégradation de phénol et de méthomyl en présence du dioxyde de titane en suspension. Leur efficacité est démontrée. C'est un résultat encourageant pour le développement de procédés photocatalytiques de traitement d'eau polluée par les pesticides et d'effluents organiques aqueux.

Les résultats obtenus pourront être consacrés au développement et à l'optimisation d'un procédé à l'échelle industrielle. La validation en terme d'efficacité épuratoire et de coût énergétique sera indispensable. La photocatalyse dispose d'avantages non négligeables (oxydation non sélective, faible quantité du catalyseur utilisée et faible coût, facilité de mise en œuvre) et l'existence d'un procédé simple, fiable et efficace, dont le réacteur hélicoïdal pourrait être un élément, permettrait le développement de son application industrielle.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. BOHMONT «The standard pesticide user's guide». USA Prentice Hall, 1990.
- [2] L. DETROUX «Les pesticides et leur emploi ». Paris Editions Duculot, 1975.
- [3] D. HATHWAY « Molecular mechanisms of herbicide selectivity ». Oxford University Press, 1989.
- [4] V. FREED et C. CHIOU «Physicochemical factors in routes and rates of human exposure to chemicals Michigan». Ann Arbor Publishers, 1981.
- [5] C. HELLING, P. KEARNEY et M. ALEXANDER, «Behavior of pesticides in soil». Adv Agron, 23, 147-240. 1971.
- [6] G. VOOS et M. GROFFMAN, «Relationships between microbial biomass and dissipation of 2,4-D and decamp in soil ». Biol Fertil, 24, 106-110. 1997.
- [7] P. MCCALL, S. VRONA et S. KELLEY, « Fate of uniformly carbon-14 ring labeled 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid ». J Agric Food Chem, 29, 100-107. 1983.
- [8] P. KEARMY et J. KARNS, «Fate of pesticide in the environment ». Chapter 10, California Editions, Publications 3320, 1987.
- [9] W. FARMER et Y. AOCHI «Fate of pesticide in the environment». Chapter 7, California Editions, Publications 3320, 1987.
- [10] R. BOVEY, C. RICHARDSON, E. BURNETT, G. MERKLE et E. MEYER «Loss of spray and polluted pictogram in surface runoff water ». J. Environ Qual, 7, 178-180. 1978.
- [11] B. HUART, F. PAILLER, B. TRIQUE et I. RICHARDEL « Protocole d'étude de la diffusion d'un herbicide dans l'écosystème ». Ann. Fals. Esp. Chim, 86, 171-187. 1993.
- [12] G.V. BUXTON, C.L. GRENSTOCK, W.P. HELMAN et A.B. ROSS « 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. 1988.
- [13] R.M. MILLER, G.M. SINGER, J.D. ROSEN et R. BARTHA « Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene ». Appl. Environ. Microbiol, 54, 1724-1730. 1988.
- [14] A. MALLAKIN, B.J. MCCONKEY, G. MIAO, B. MCKIBBEN, V. SNIIECKUS, D.G. DIXON et B.M. GREENBERG « Impacts of structural photomodification on the toxicity of environmental contaminants: Anthracene photooxidation products ». Ecotoxicol. Environ. Saf., 43, 204-212. 1999.
- [15] J.S. MILLER et D. OLEJNIK « Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water ». Wat. Res., 35 (1), 233-243. 2001.
- [16] W.A. ORFMACHER, D.F.S. NATUSCH, D.R. TAYLOR, G. MAMANTOV, et E.L. WEHRY « Oxidative transformations of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on coal fly ash ». Science, 207, 763-765. 1980.
- [17] R. VENKATADRI et R.W. PETERS « Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light / hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis ». Waste Hazard Mater, 10, 107-131. 1993.

- [18] M.HORVATH, L. BILITZKY, ET J. HÜTTNER « Ozone ». R. J. H. Clark (editor), Elsevier. 1985.
- [19] M. PELEG « The chemistry of ozone in the treatment of water ». *Wat. Res.* 10, 361-365. 1976.
- [20] W.H. GLAZE « Reaction products of ozone: a review ». *Envir. Hlth Persp.*, 69, 151-157. 1986.
- [21] W. K. Wei « Use of ozone in the treatment of water for potable purposes ». *Wat. Sci. Technol.*, 18, 95-108. 1986
- [22] J. STAEHELIN et J. HOIGNÉ « Decomposition of ozone in water; rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide ». *Environ. Sci. Technol.*, 16, 676-681. 1982.
- [23] H. TOMIYASU, H. FUKUTOMI et G. GORDON « Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution ». *Inorg. Chem.* 24, 2962-2966. 1985.
- [24] U.VON GUNTEN « Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation ». *Wat. Res.*, 37, 1443-1467. 2003.
- [25] J. HOIGNÉ et H. BADER « The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions ». *Wat. Res.*, 10, 377-386.1976
- [26] J. HOIGNÉ et H. BADER « Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes ». *Ozone Sci. Engng.*, 1, 73-85. 1979.
- [27] J. HOIGNÉ et H. BADER « Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds ». *Wat. Res.*, 17, 173-183. 1983.
- [28] H. TAUBE et W. C. BRAY « Chain reactions in aqueous solutions containing ozone, hydrogen peroxide and acid ». *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 3357-3373. 1940.
- [29] SEDLAK D.L. et ANDREN A.W. « Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent ». *Environ. Sci. Technol.*, 25, 777-782. 1991.
- [30] R.J. WATTS et P.C. STANTON « Mineralization of sorbed and NAPL-phase hexadecane by catalyzed hydrogen peroxide ». *Wat. Res.*, 33 (6), 1405-1414. 1999
- [31] R.J. WATTS « Hydrogen peroxide for physicochemically degrading petroleum-contaminated soils ». *Remediation*, 2, 413. 1992.
- [32] F. FOIL, J.J. AARON, N.OTURAN, A. CHAOUCH, et M.A. OTURAN « Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux ». *Rev.Sci. Eau.*, 16, 123-142. 2003.
- [33] W. FENG et D. NANSHENG « Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview ». *Chemosphere*, 41, 1137-1147. 2000.
- [34] M.A. OTURAN, J. PEIROTEN, P.CHARTRIN et A.J. ACHER « Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method ». *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3474-3479. 2000.

- [35] M.A.OTURAN, J.J.AARON, N.OTURAN, et J.PINSON « Degradation of chloro-phenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method ». *Pestic. Sci.*, 55, 558-562. 1999.
- [36] M.R.HOFFMANN, S.T.MARTIN, W.CHOI, et D.W.BAHNEMANN « Environnemental applications of semi-conducteur photocatalysis ». *Chem. Rev.*, 95, 69-96. 1995.
- [37] J.M. HERRMANN « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants ». *Catal. Today*, 53, 115-129. 1999.
- [38] S. WEN, J. ZHAO, G. SHENG, J. FU, et P. PENG « Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/ water interfaces ». *Chemosphere*, 46, 871-877. 2002.
- [39] Z.HUA, Z.MANPING, X.ZONGFENG et G.LOW « Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monocrotophos ». *Wat. Res.*, 29, 2681-2688. 1995.
- [40] D.F.OLLIS, E.PELIZZETTI, et N.SERPONE « Photocatalyzed destruction of water contaminants ». *Envir. Sci. Technol.* 25, 1522-1529. 1991.
- [41] K.TANAKA, K.ABE, C.Y.SHENG et T.HISANAGA « Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment ». *Envir. Sci. Technol.* 26, 2534-2536. 1992.
- [42] E.PELIZZETTI, V.MAURINO, C.MINERO, V.CARLIN, E.PRAMAURO et O.ZERBINATI « Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides ». *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1559-1565. 1990.
- [43] S.T.MARTIN, A.T.LEE, et M.R.HOFFMANN « Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO₂ / UV process: increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons ». *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2567-2573. 1995.
- [44] S.WEN, J.ZHAO, G.SHENG, J.FU et P.PENG « Photocatalytic reactions of pyrene at TiO₂/water interfaces ». *Chemosphere*, 50, 111-119. 2003.
- [45] N.KANG, D.S. LEE et J.YOON « Kinetic modeling of photocatalytic oxidation of phenol and monochlorophenols ». *Chemosphere*, 47, 915-924. 2002.
- [46] S.MENGYUE et C.YAOWU « Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using thin films of TiO₂ ». *J. Chem. Technol Biotechnol.*, 64, 339-344. 1995.
- [47] R.VENKATADRI et R.W.PETERS « Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis ». *Hazard. Waste Hazard. Mater*, 10, 107-131. 1993.
- [48] H.A.HERNER, J.E.TROSKO, et S.J.MASTEN « The epigenetic toxicity of pyrene and related photocatalytic by-products containing an aldehyde functional group ». *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3576-3583. 2001.
- [49] E.PRAMAURO, A.B.PREVOT, M.VINCENTI et R.GAMBERINI « Photocatalytic degradation of naphthalene in aqueous TiO₂ dispersions: effect of nonionic surfactants ». *Chemosphere*, 36 (7), 1523-1542. 1994.
- [50] J.M. HERMANN, J.DISDIER et P.PICHAT « Heterogeneous photocatalytic oxydation of phenol ».: pathways and kinetic modeling. *Environ. Sci Technol.*, 18, 618-622. 1984.

- [51] L. ATKINSON «Products of the OH radical-initiated gaz-phase reaction of fluorine in presence of NO_x ». *Sci Technol* 1523-1542.1992.
- [52] V. ALEXEI, VLADIMIR R ET E. EMELINE «Factors affecting the efficiency of a photocatalysed process in metal-oxide dispersions prospect of distinguishing between two kinetic models ». *Journal of Hazardous Materials* B69 287–302.2000.
- [53] K. TANAKA et K.S.N. REDDY «Photodegradation of phenoxyacetic acid and carbamate pesticides on TiO₂» *Chem. Rev.* 870-1192.2002.
- [54] S. APOTOCZNY M. NOWAKOWSKA, M. STERZEL «Photosensitized degradation of ethyl parathion pesticide in aqueous solution of anthracene modified photoactive dextran». *Applied Catalysis B: Environmental* 57 1–8.2004.
- [55] M. MUNEER, M. QAMAR, M. SAQUIB et D.W. BAHNEMANN «Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, propham, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide». *Chemosphere*, Volume 61, Issue 4, p-p 457-468, 2005.
- [56] M.I. MALDONADO, M. HINCAPIE PEREZ et G. PENUELA « Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes » *Applied Catalysis B: Environmental* 64 272–281.2005.
- [57] TAMIMI, M. BELMOUDEN, SAMIR QOURZAL, ALI ASSABBANE et YAHIA AIT-ICHOU. «Photocatalytic degradation of méthomyl in the presence of titanium dioxide (Degussa P 25) ». *Fresenius environmental bulletin*, volume 15 , pp 1226-1231, 2006.
- [58] ESSAM, MAGDY ALY AMIN ET OSSAMA EL TAYEB « Sequential photochemical–biological degradation of chlorophenols », *chemosphere*, volume 66, p-p 2201 2209, 2006.
- [59] E. EVGENIDOU, E. BIZANI, C. CHRISTOPHORIDIS, K. FYTIANOS «Heterogeneous photocatalytic degradation of prometryn in aqueous solutions under UV–Vis irradiation *Environmental* ». *Chemosphere* 68.1877–1882. 2007
- [60] JOSÉ P. DA SILVA , M. CONCEIC, AO D.A. MATEUS et A.M. DA SILVA « Solution and surface photochemistry of fenarimol: A comparative study ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 186 278–282.2007.
- [61] Na TA, JUN HONG, TINGFENG LIU et CHENG SUN « Degradation of atrazine by microwave-assisted electrodeless discharge mercury lamp in aqueous solution». *Journal of Hazardous Materials* B138 187–194.2006.
- [62] M. M'ENAGER, X. PAN, P. WONG-WAH-CHUNG, M. SARAOKHA « Photochemistry of the pesticide azinphos methyl and its model molecule 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one in aqueous solutions: Kinetic and analytical studies ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 192 41–48.2007.
- [63] L. LHOMME, S. BROSILLON et D. WOLBERT, «Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO₂ coated media » *J. Phys. Chem* 12, 33-65.2007.
- [64] AO. IBHADON « Photocatalytic activity of surface modified TiO₂/RuO₂ / SiO₂ nanoparticles for azo-dye degradation » *Microchemical Journal* 85. 15–25.2007.

- [65] NOBUAKI TANAKA et K.S.N.REDDY « Energy transfer and photodegradation of Perylene Red with DTTC and HITC acceptor dyes in PMMA » *Applied Catalysis B: Environmental* 39 305–310.2007.
- [66] P. AMID «Photodegradation of pentachlorophenol in room temperature ionic liquids ». *Wat. Res.* Vol. 28, No. 6, pp. 1323-1328, 2007
- [67] N.DANESHVAR. « Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light » *Applied Catalysis B: Environmental* 65 208–215.2007
- [68] H.OINHAI «Photodegradation of Methyl *tert*-butyl Ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂». *Journal of Hazardous Materials*, 10.1016/j.jharmat.2007.
- [69] L.A.PEREZ ESTRADA « Photodegradation of malachite green under natural sunlight irradiation, Kinetic and toxicity of the transformation products ». Lewis Publi. Chelsea, MI, p-p 313 a 362. 2007.
- [70] BALDONI-ANDREY «Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy ». *Phys.Chem. B* 109, 977, 2007.
- [71] Y.ZHANG, H.SATO, H.FUJII et K.EGUCHI «Intramolecularly selective decomposition of organiques molecules on photocatalytic oxidative degradation over TiO₂ photocatalyst». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 155-121 – 129.2000.
- [72] A.VIALA, « Elément de toxicologie », Edition Lavoisier, TECH & DOC, 1998.
- [73] O.LEGRINI, E.OLIVEROS et A.M.BRAUN « Photochemical processes for water treatment ». *Chem. Rev.*, 93, 671-698. 1993.

ANNEXES

ANNEXE 1

A.1. CIRCUIT ELECTRIQUE ET COURBE SPECTRALE DE LA LAMPE U.V.

Le montage utilisé pour la mise en marche de la lampe 400 W (figure A.1) comprend :

- Un ballast d'alimentation pour lampe de 400W ;
- Un amorceur électrique ;
- Deux condensateurs de 32 μF chacun ;
- Une lampe (U.V.).

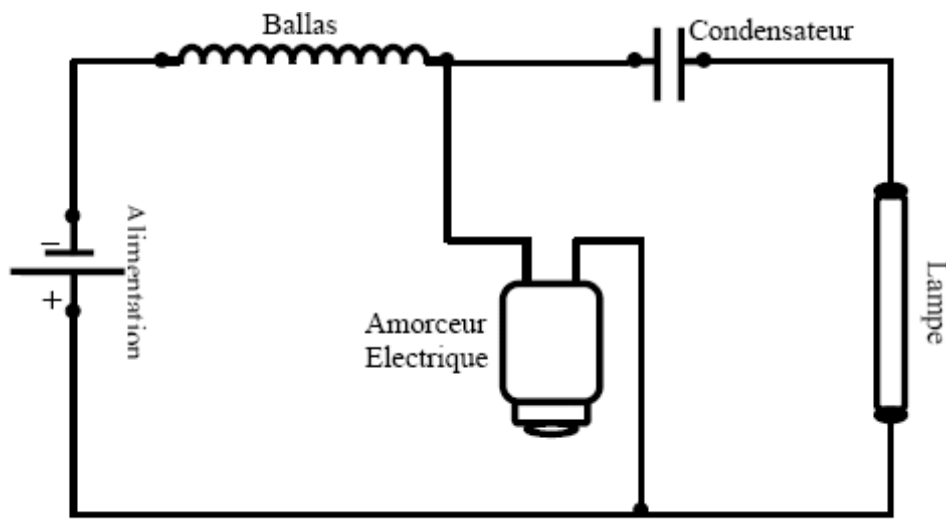


Figure A.1 Schéma du circuit électrique pour une lampe HPA 400 W

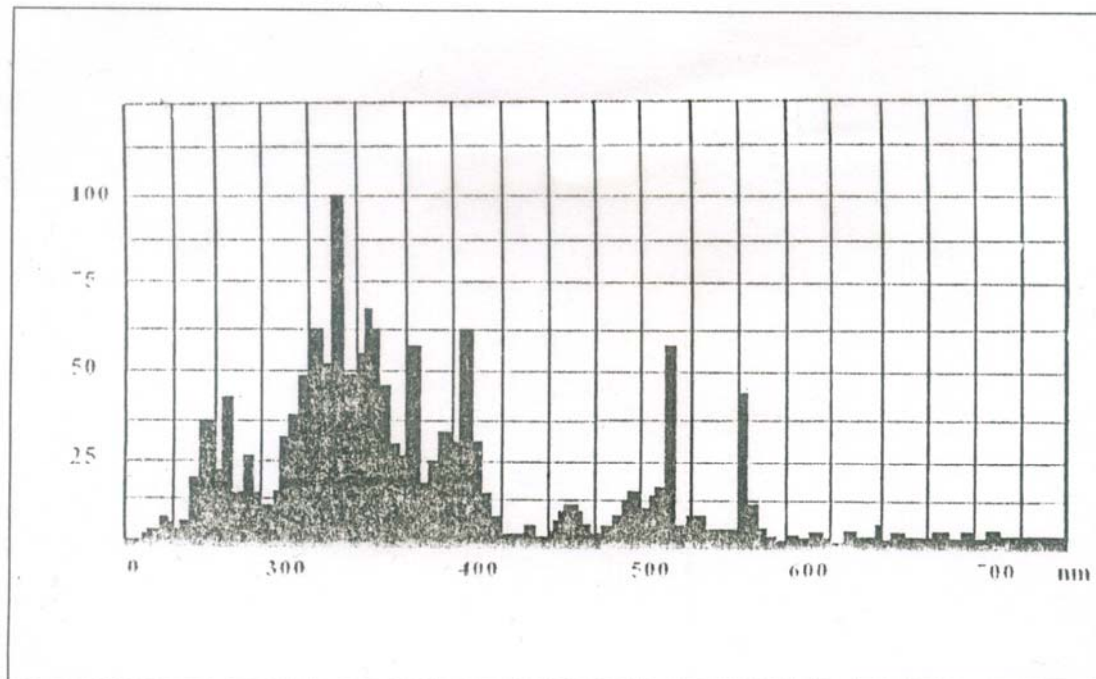


Figure. A.2. Courbe d'émission spectrale de la lampe de type HPA 400 W

Les principales caractéristiques de la lampe HPA 400 sont représentées dans le tableau A.1 ci-dessous :

Tableau. A.1. Caractéristique de la lampe HPA 400W

Puissance Nominale de la lampe(W)	Tension Lampe (V)	Tension minimale d'alimentation (V)	Temps de mise en régime (min)	Durée de vie moy (h)	Position de fonctionnement	Rayonnement ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) UVA, UVB, UVC	λ max (nm)
400	125 ± 15	198	4	750	Horizontal $\pm 10^\circ$	1000-320-50	365

ANNEXE 2

A.2. ETALONNAGE DU DÉBITMÈTRE

Le débit d'eau arrivant dans la cuve a été mesuré à l'aide d'un débitmètre à flotteur (rotamètre). Le rotamètre est toujours monté verticalement (figure. A.3), sa section est continuellement croissante et l'équilibre est atteint pour un débit donné lorsque le poids du flotteur équilibre les forces tangentielles de frottement.

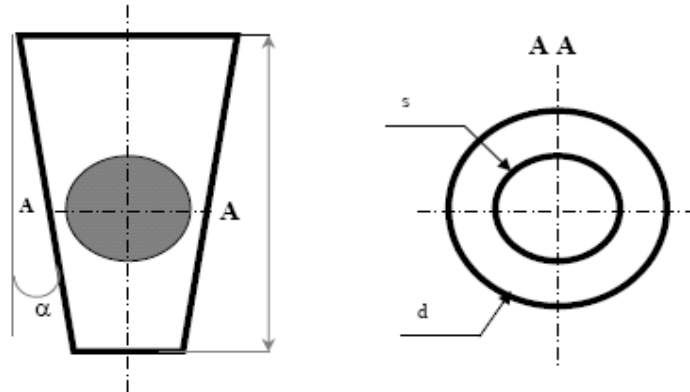


Figure. A.3. Schéma d'un débitmètre à flotteur.

Afin d'étalonner le débitmètre à eau, nous avons mesuré le volume en fonction du temps en changeant chaque fois la graduation. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure. A.4.

L'équation de la droite de la courbe d'étalonnage déduite à partir de la méthode de régression linéaire est sous la forme :

$$Q' = A' + B' * \text{graduation}$$

Avec :

$$A' = 0,0126$$

$$B' = 0,0031$$

$$R^2 = 0,9995$$

Où R^2 est le coefficient de corrélation.

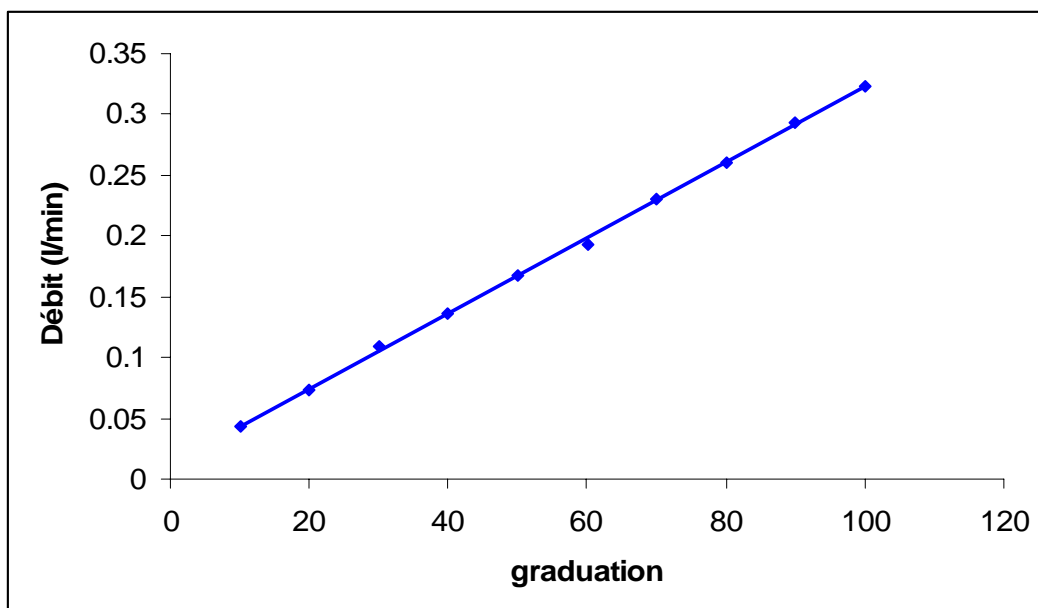


Figure A.4. Courbe d'étalonnage du débitmètre à eau

ANNEXE 3

A.3. COURBE D'ÉTALONNAGE POUR LE SPECTROPHOTOMETRE

A.3.1 Détermination de la longueur d'onde d'absorption et courbe d'étalonnage du méthomyl

La figure. A.5 représente l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour une solution de méthomyl. La lecture de cette courbe montre que le méthomyl absorbe à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 233,6 \text{ nm}$.

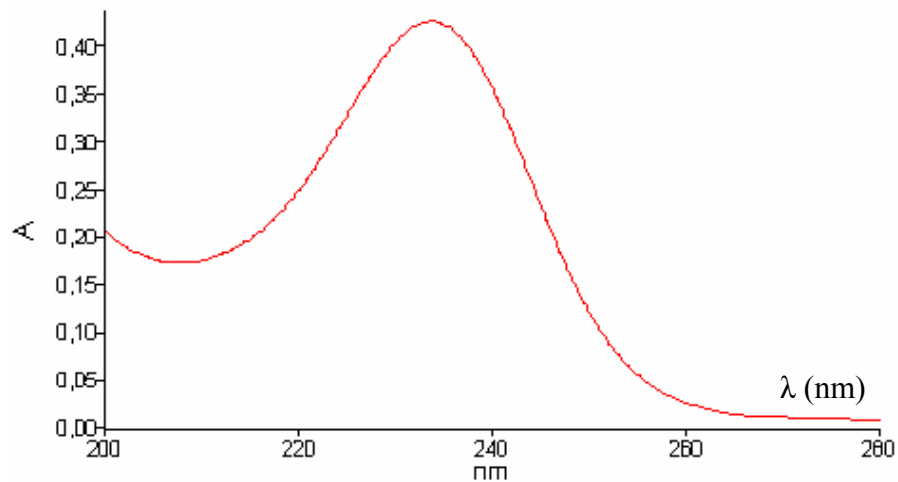


Figure A.5. Courbe d'absorption du méthomyl.

Le spectrophotomètre utilisé est de marque Perkin Elmer de type lambda 25 U.V. visible. Les figures A.6 représente la courbe d'étalonnage du méthomyl. Nous avons tracé les absorbances enregistrées à la longueur d'onde maximale d'adsorption du méthomyl ($\lambda_{\max} = 233,6 \text{ nm}$) en fonction des différentes concentrations des solutions préparées.

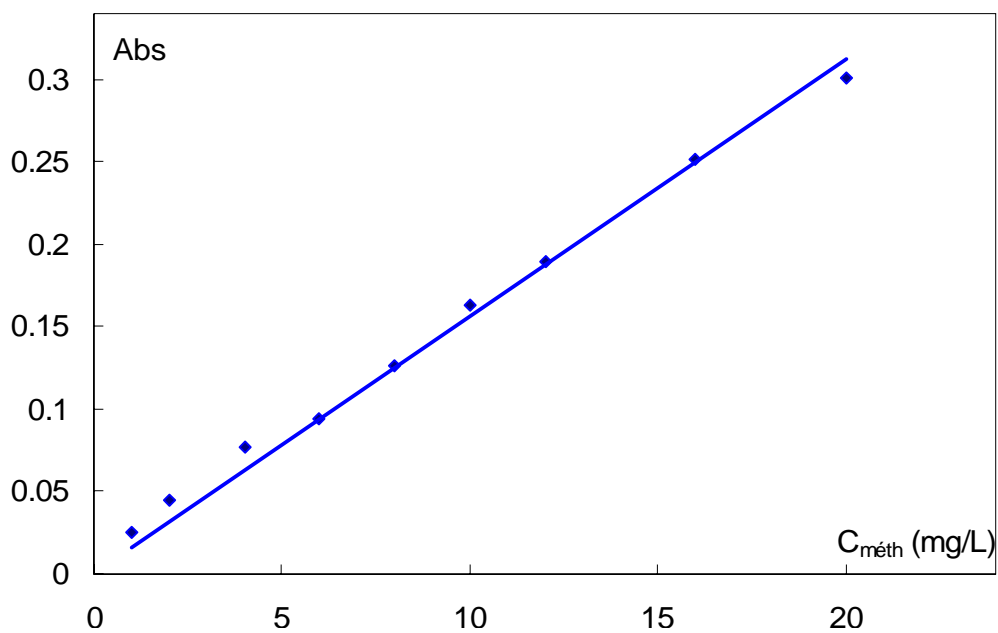


Figure .6 Courbe d'étalonnage du méthomyl

$$C = a \times \text{Abs}$$

Avec : C la concentration du polluant (mg/L) et Abs l'absorbance du méthomyl

D'après les résultats représentés sur la figure A.6 :

$$C = 64,1025 \times \text{Abs}$$

Avec le coefficient de corrélation $R^2=0,9908$.

A.3.2 Détermination de la longueur d'onde d'absorption et courbe d'étalonnage du phénol

La figure. A.7 représente l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour une solution de phénol. La lecture de cette courbe montre que le phénol absorbe à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 269 \text{ nm}$.

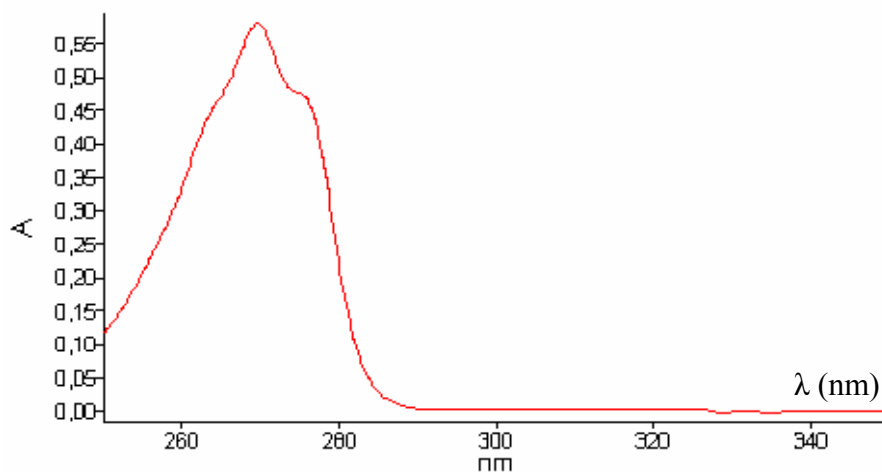


Figure. III.A.7. Courbe d'absorption du phénol

De même que pour le méthomyl, nous avons préparé des solutions à des concentrations en phénol connues initialement, puis tracé l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration (figure A.8).

$$C = a \times \text{Abs}$$

Nous obtenons :

$$C = 75,1781 * \text{Abs}$$

Avec le coefficient de corrélation $R^2=0,9997$.

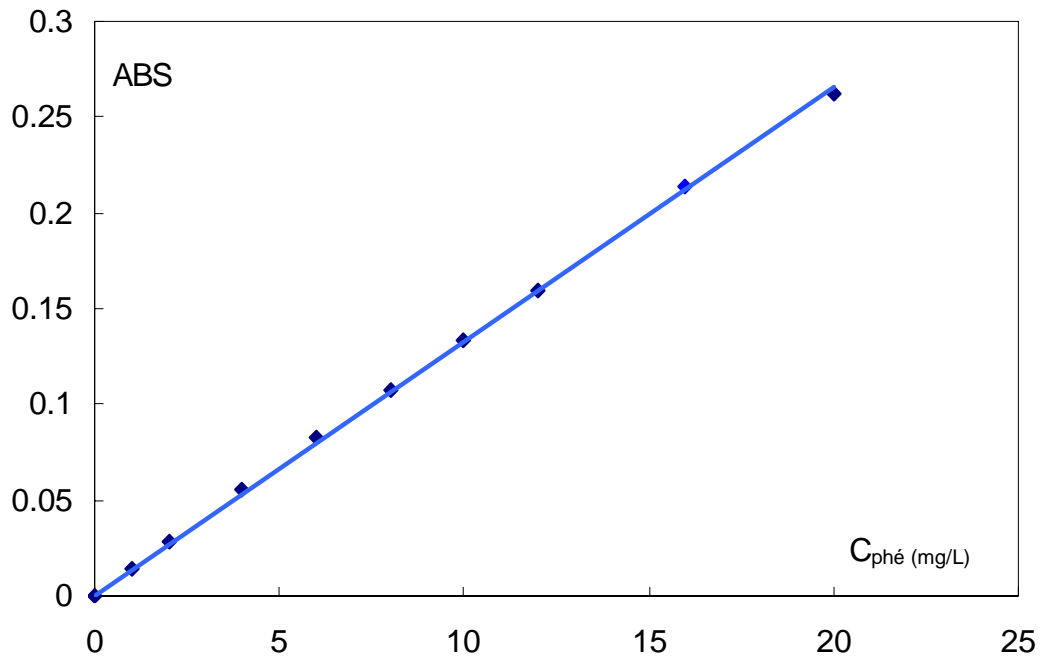


Figure .A.8 Courbe d'étalonnage du phénol