

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université D^r. Tahar Moulay SAIDA

Faculté : Technologie

Département : Génie des procédés



جامعة د الطاهر مولاي سعيدة

كلية التكنولوجيا

قسم : هندسة الطرائق

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme Master

En Génie des procédés

Option : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par :

Maroua AGHAMIR & Meriem OUARDI

**Etude de la dégradation photocatalytique de pesticide à
l'aide de nanostructures d'oxydes mixtes (ZnO, TiO₂)**

Soutenu le 23 / 06 /2022

Devant le jury :

Mme O. Belarbi

Maitre-Assistant A

Université de Saida

Présidente

Mme F. Choumane

Maitre de Conférences A

Université de Saida

Examinatrice

Mr Y. AIMER

Maitre de Conférences B

Université de Saida

Rapporteur

Année Universitaire : 2021-2022

Dédicace

Personnellement l'université a été pour moi une véritable expérience en tous points de vue, un investissement personnel, de la persévérance et une aventure intellectuelle. Tout cela a abouti à ce modeste travail, que je dédie à tous ceux qui m'ont soutenu et contribué à ma réussite.

Plus particulièrement à mes chers parents

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père Abdelkader

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère Zoulikha.

À mon frère Mouhamed Imed Eddine ma source de force et bonheur et d'énergie

A La mémoire de mes chers *grands-mères*, grands-pères que dieu les accueille dans son vaste paradis

A mes oncles et mes tantes. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie. Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

Spécialement à Mr Y. AIMER pour son aide et ses conseils qui nous ont été très utiles pour réaliser ce travail.

À Mon collègue et compagnon Meriem, merci mon binôme pour tes efforts, ta patience et pour tous les Moments que Nous avons vécu ensemble.

Maroua.

Dédicace

Je dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de mes chers parents qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui.

Grâce à leurs encouragements et leurs sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux à la poursuite de mes études. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mes profonds sentiments envers eux.

A mon cher père, qui a toujours cru en moi Et avec mes capacités.

A ma chère maman, la prunelle de mes yeux et la joie de ma vie. Je prie le bon dieu de les bénir, de veiller sur eux en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

Je dédie aussi ce travail à :

À mes chères sœurs ; pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral ;

À mon cher frère ;

A Mon binôme AGHAMIR Maroua et toute sa famille ;

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce travail Soit possible,

Merci !

Meriem.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire du département de Génie des Procédés à l'Université TAHAR MOULAY de Saida.

On remercie Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mr Y. AIMER, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait Mme O. BELARBI en présidant le jury et Mme F. CHOUMANE d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier les membres de laboratoire de Génie des Procédés de l'Université Moulay Tahar et en particulier Mme S. LAHRECH, qu'ils trouvent dans cet espace nos sincères remerciements pour avoir été toujours serviable à notre égard.

Nos remerciements vont aussi à tous nos enseignants du département de Génie de Procédés en particulier Mr N. GHALI responsable de notre spécialité et Mr B. GUEZZEN chef du département.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenue de près comme de loin

.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	2
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION DES EAUX PAR LES PESTICIDES	
I.1 Pollution de l'eau	5
I.1.1 Origines des pollutions des eaux	6
a- <i>Eaux domestiques</i>	6
b- <i>Eaux pluviales</i>	6
c- <i>Eaux industrielles</i>	6
d- <i>Eaux agricoles</i>	7
I.1.2 Nature de la pollution de l'eau	7
a. <i>La pollution physique</i>	7
b. <i>La pollution chimique</i>	7
c. <i>La pollution organique</i>	7
I.1.3 Types des polluants	8
I.1.3.1 Les matières en suspension	8
I.1.3.2. Les matières organiques	8
I.1.3.3. Les matières fertilisantes	8
I.1.3.4. Les polluants métalliques et les polluants chimiques persistants	8
I.1.3.5 Les sels minéraux	9
I.1.3.6 Les polluants microbiologiques	9
I.1.4 Les Pesticides	9
a. <i>Classification des pesticides</i>	10
b. <i>Impact des pesticides</i>	14
✓ Sur la santé	14
✓ Sur l'environnement	15
c. Utilisation mondiale des pesticides	17
d. Utilisation des pesticides en Algérie	18
CHAPITRE II : PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX ET PROCEDES	

D'OXYDATION AVANCEE « POA »

II. 1. Traitements des eaux usées	21
II. 1. 1 Procédé traitement Physique (le prétraitement)	21
II. 1. 2 Procédé traitement Biologique	21
II. 1. 3 Procédé classique d'oxydation chimique	21
a- L'oxygène (O ₂)	22
b- Le chlore (Cl ₂)	22
c- Le peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	22
d- L'ozone (O ₃)	22
II. 1. 4 Procédés d'oxydation avancée (POA)	22
A. procédés d'oxydation chimique en phase homogène	24
B. Procédés d'oxydation sonochimique	25
C. Procédés d'oxydation électrochimique	25
D. Procédés d'oxydation chimique en phase hétérogène	25
II. 1. 5 Photocatalyse	25
A. Catalyse	25
B. Mise en forme des catalyseurs solides	26
✓ Paramètres chimiques	26
✓ Caractéristiques physiques	26
- Taille	26
- Surface spécifique	27
- Porosité	27
✓ Propriétés mécaniques	27
C. Dioxyde de Titane TiO ₂	28
✓ Procédé photocatalytique au TiO ₂	28
D. Oxyde de zinc (ZnO)	30
✓ Propriétés structurales	30
✓ Propriétés électriques	31
✓ Propriétés optiques	31
✓ Procédé photocatalytique au ZnO	31
E. Modification des Photocatalyseurs	33
✓ Dopage	34

✓ <i>Avantages du dopage</i>	34
✓ <i>Types de dopage</i>	35
CHAPITRE III : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	
III.1 Produits Utilisées	37
III.1.1 Choix des molécules étudiées	37
III.1.2 Photocatalyseurs	38
✓ Préparation des oxydes mixtes ZnO–TiO ₂	38
III.1.3. Autres Produits	39
III.2 Photo-réacteur (UV-A)	39
III.3 Méthodes d'Analyse	41
III.3.1 L'indice de Permanganate (Oxydabilité)	41
✓ Mode Opératoire	41
III.3.2 Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis)	43
✓ Loi d'absorption du rayonnement	43
CHAPITRE IV : ETUDE PRELIMINAIRE SUR LA PHOTODEGRADATION DU THIABENDAZOLE	
IV.1 Photodégradation du Thiabendazole	47
IV.2. Photocatalyse du Thiabendazole	48
IV.2.1 Photocatalyse par le ZnO	48
IV.2.2 Photocatalyse par le TiO ₂	48
IV.3 Dopage des catalyseurs	49
IV.3.1 Rapport molaire (ZnO:TiO ₂) = (1:1)	50
IV.3.2 Rapport molaire (ZnO:TiO ₂) = (3:1)	53
IV.3.3 Rapport molaire (ZnO:TiO ₂) = (9:1)	55
IV.3.4 Modélisation cinétique	57
IV.3.5 L'effet pH	60
CONCLUSION GENERALE	65
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

LISTE DES ABREVIATIONS

pH	Potentiel Hydrogène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DBO ₅	Demande biologique en oxygène pendant 5 jours.
COD	Carbone organique dissous
OP	Organophosphorés
OC	Organochlorés
OH	Organohalogénés
OPS	Organophosphates
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
Cl ₂	Chlore
O ₂	Oxygène
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
O ₃	Ozone
E°	Potentiel standard
•OH	Radical hydroxyle
THB	Thiabendazole
ZnO	Oxyde de Zinc
UV-A	Photo-réacteur
IP	Indice de permanganate
UV-Vis	Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
MCPA	Acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique
MCPB	Acide 4-butanoïque
EG	Energie de bande interdite

Liste des Figures

<i>Figures</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Fig I.1	La pollution de l'eau	5
Fig I.2	Transfert et comportement des pesticides dans l'environnement.	16
Fig II.1	Différents procédés d'oxydation avancée.	23
Fig II.2	Mécanisme de formation d'une paire électron-trou par photo-excitation du semi-conducteur TiO_2 en présence d'un polluant aqueux (P)	29
Fig II.3	Structure cristalline d'Oxyde de Zinc	30
Fig II.4	Mécanisme du processus de dégradation photo-catalytique à la surface du catalyseur (ZnO)	32
Fig II.5	Type de dopage n	35
Fig II.6	Type de dopage P	35
Fig III.1	Tecto 500 SC	37
Fig III.2	Photo-réacteur Vilbert Lourmat TM BLX-E365.	40
Fig III.3	Four Linn High Term	40
Fig III.4	Protocole expérimental de l'indice de permanganate jusqu'à l'obtention de la coloration rose	43
Fig III.5	Courbe d'absorption d'une solution $[\text{THB}]=0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ en fonction de la longueur d'onde λ .	44
Fig III.6	Droite d'étalonnage du THB détecté par UV-Vis.	45
Fig IV.1	La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO pendant sa dégradation par photodégradation.	47
Fig IV.2	La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO pendant sa dégradation par photocatalyse.	48
Fig IV.3	La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO pendant sa dégradation par photocatalyse.	49

Fig IV.4	La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO (A) et de l'indice de permanganate (B) pendant sa dégradation par photocatalyse	51
Fig IV.5	La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO (A) et de l'indice de permanganate (B) pendant sa dégradation par photocatalyse.	52
Fig IV.6	La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO (A) et de l'indice de permanganate (B) pendant sa dégradation par photocatalyse.	53
Fig IV.7	La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO (A) et de l'indice de permanganate (B) pendant sa dégradation par photocatalyse.	54
Fig IV.8	La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO (A) et de l'indice de permanganate (B) pendant sa dégradation par photocatalyse.	55
Fig IV.9	La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO (A) et de l'indice de permanganate (B) pendant sa dégradation par photocatalyse.	56
Fig IV.10	Modélisation Pseudo premier ordre de l'opération de l'élimination de la phase active THB dans le TECTO par la photocatalyse.	57
Fig IV.11	Modélisation Pseudo premier ordre de l'opération de l'élimination de la phase active THB dans le TECTO par la photocatalyse.	58
Fig IV.12	Modélisation Pseudo premier ordre de l'opération de l'élimination de la phase active THB dans le TECTO par la photocatalyse.	59
Fig IV.13	La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO (A) et de l'indice de permanganate (B) pendant sa dégradation par photocatalyse sous différents milieux pH.	61
Fig IV.14	Modélisation cinétique de l'opération de l'élimination de la phase active THB dans le TECTO par la photocatalyse.	61

Liste des Tableaux

Tableaux	Titre	Page
Tableau I.1	Famille des pesticides selon l'usage	11
Tableau I.2	Famille chimique des pesticides	12
Tableau I.3	Pesticides et leurs modes d'action	14
Tableau I.4	Consommation mondiale des Pesticides en 2016 (kg/ha)	18
Tableau II.1	Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux.	24
Tableau III.1	Structure du pesticide étudié	38
Tableau III.2	Caractéristique physico-chimique des catalyseurs utilisés	38
Tableau III.3	Liste des produits chimiques utilisés.	39
Tableau IV.1	Taille des cristallites, propriétés texturales et composition des photocatalyseurs ZnO–TiO ₂ à différentes températures de calcination.	50

Etude de la Dégradation Photocatalytique de Pesticide à l'aide de Nanostructures d'Oxydes Mixtes (ZnO, TiO₂)

Résumé :

L'utilisation des pesticides dans l'agriculture est en grande ascension ainsi le risque de la pollution dans les différentes sphères (eau, air et sol) et ce qui aggrave leur impact est le fait qu'ils soient, dans leur grande majorité, bio-récalcitrants. Pour cela on fait recours à des procédés dits d'oxydation avancée « POA » qui se base sur la génération des radicaux hydroxyles possédant un grand potentiel d'oxydation afin d'éliminer ces substances dangereuses. Dans ce travail, une étude de la dégradation d'un pesticide, le TECTO 500 SC dont la molécule active est le Thiabendazole est un fongicide utilisé largement dans la production des fruits tels que les agrumes et les pommes, par photocatalyse qui est réalisée à l'aide d'un photoréacteur en utilisant le dopage et les nanostructures de différents catalyseurs tels que le TiO₂ et le ZnO et en mesurant la disparition de la molécule active à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Vis ainsi des paramètres globaux concernant la charge organique. Plusieurs rapports molaires sont utilisés (ZnO : TiO₂) = (9:1, 3:1 et 1:1), calcinés à différentes températures (400 et 600°C), le thiabendazole est éliminé totalement contrairement à l'utilisation des deux catalyseurs séparément ce qui nous a confirmé que le dopage de ces deux catalyseurs à augmenter le pouvoir catalytique du procédé ainsi l'étude cinétique a montré que cette dégradation suit un modèle de pseudo premier ordre.

Mots clés : Photocatalyse, Pesticide, Pollution Agricole, Oxyde Mixte.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est indispensable à l'existence, au développement et à la vie de tous les êtres vivants y compris l'homme. Ainsi l'eau est nécessaire à la réalisation des activités humaines qu'elles soient industrielles, domestiques ou pour l'agriculture. L'eau recouvre 72 % de la surface de la terre mais seulement 0,3 % des réservoirs globaux en eau sont utilisés comme eau potable. [1]

En effet l'eau est une ressource élémentaire à la vie elle est indispensable pour l'homme. On l'utilise pour des usages quotidiens, l'agriculture, boisson, l'hygiène et industrie. Malgré cette abondance de l'eau, elle est inégalement répartie et inégalement accessible. [2]

La qualité des eaux d'un cours d'eau est définie par l'étude d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques, organiques et bactériologiques. Ces paramètres issus souvent de l'activité humaine, provoquent, sous une intensité une concentration anormale, une altération de la qualité des eaux naturelles. [3]

Une grande quantité et variété de pesticides sont continuellement déversées dans l'environnement dans le monde entier entraînant ainsi une contamination des ressources en eau.

Leur application se fait principalement au niveau des pratiques agricoles, mais ils sont aussi retrouvés dans les effluents d'eaux usées des industries agroalimentaires. Bien qu'il existe relativement peu d'informations sur le comportement des pesticides lors des traitements des eaux usées, certaines études soulignent la stabilité de certains pesticides dans les traitements secondaires de ces eaux. [4,5]

C'est le cas du Thiabendazole (THB), un fongicide systémique de la famille des benzimidazoles, largement utilisé en traitement post-récolte sur une variété de fruits et légumes pour contrôler la moisissure, la pourriture et les taches causées par divers champignons [6,7]. Il est parfois utilisé comme ingrédient dans les cires appliquées aux peaux de fruits et légumes pour assurer la fraîcheur [8]. Comme conséquence de ces pratiques, la présence de THB a été détectée dans les sédiments et l'eau de rivière, dans les bananes et écorces d'agrumes [9,10] et dans des effluents d'une industrie agroalimentaire.

Cette substance a été également détectée dans des effluents issus du traitement de fruits et légumes. Face à cette pollution, l'élimination de cette molécule de l'environnement aquatique s'avère nécessaire. Parmi les technologies de traitement de ce type de micropolluant (bio-récalcitrant), les procédés d'oxydation avancés (POA) présentent une option attrayante. Ils impliquent la génération "in situ" d'espèces fortement oxydantes telles que les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), capables de dégrader une large gamme de micropolluants.

Notre projet se résume en l'étude de la dégradation photocatalytique de pesticide à l'aide de nanostructures d'oxydes mixtes (ZnO , TiO_2)

Ce mémoire de fin d'études comporte essentiellement quatre parties :

Le premier chapitre rappellera quelques généralités sur la pollution de l'eau par les pesticides ainsi que leurs impacts sur l'environnement et la santé humaine.

Le deuxième chapitre décrit une étude bibliographique sur les principaux procédés d'oxydation avancées qui ont été appliqués pour la décontamination de plusieurs eaux usées.

Le troisième chapitre représente le matériel, produits utilisés et les méthodes d'analyses utilisées dans ce travail.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré au suivi des expériences, à la présentation des résultats obtenus ainsi que leurs interprétations et ce manuscrit se termine par une conclusion générale.

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR LA
POLLUTION DES EAUX
PAR LES PESTICIDES

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR LA POLLUTION DES EAUX PAR LES PESTICIDES

L'agriculture est l'une des principales activités économiques dans le monde. C'est le constituant dominant de l'économie mondiale. La pollution due aux pratiques agricoles apparaît depuis quelques décennies alors que la demande alimentaire a augmenté avec l'augmentation de la population mondiale.

Pour protéger les cultures et augmenter le rendement des champs et des exploitations, des engrais chimiques supplémentaires, des pesticides, des désherbants et de nombreuses pratiques de ce type modifient le mode de vie de l'agriculture traditionnelle.

Le développement du secteur agricole a un impact significatif et considérable sur la production alimentaire, la sécurité alimentaire, la réduction de la dépendance à l'égard des importations d'aliments et le bien-être économique et social en général. [11]

I.1 Pollution de l'eau :

La pollution des eaux est définie comme toute modification physique ou chimique de la qualité des eaux, qui a une influence négative sur les organismes vivants ou qui rend l'eau inadéquate aux usages souhaités. [12]

L'eau est polluée, lorsque sa composition ou son état est directement ou indirectement modifié par l'action de l'homme.



Fig.I.1 la pollution de l'eau.

I.1.1 Origines des pollutions des eaux :

La pollution des eaux provient essentiellement des activités domestiques et industrielles ainsi que des précipitations, elle perturbe les conditions de vie de la flore et la faune aquatiques, elle compromet également l'utilisation de l'eau et l'équilibre du milieu aquatique.

On distingue quatre grandes catégories d'eaux usées : les eaux domestiques, les eaux pluviales, les eaux industrielles et les eaux agricoles.

a. Eaux domestiques :

Dans les eaux domestiques on distingue les eaux ménagères et les eaux vannes.

Eaux ménagères :

Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Les eaux des cuisines contiennent des matières insolubles (terre, débris divers) des matières extraites des aliments (organiques ou minérales) ainsi que les graisses provenant de la cuisson ; par exemple : les eaux des salles de bains, les eaux des machines à lessiver qui renferment des savons et des détergents et des eaux de lavages des locaux qui sont riches en particules solides (terre, sable,...etc.) surtout en détergents et désinfectants (eaux de javel, produit de base de chlore ou d'ammoniaque,...).

Eaux des vannes :

Il s'agit des rejets de toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées et des germes fécaux.

b. Eaux pluviales :

Elles peuvent constituer la cause de pollution importante des cours d'eau, notamment pendant les périodes orageuses. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air (fumée industrielles), puis en ruissellent, des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles des vidanges, carburants, résidus de pneus et métaux lourds...).

c. Eaux industrielles :

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques, leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre en plus de matières organiques, azotées ou phosphorées, elles peuvent également contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micros polluants organiques des hydrocarbures. Certaines d'entre elles doivent faire l'objet d'un pré

traitement de la part des industries avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte, elles sont mêlées aux eaux domestiques que l'on ne présente plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent pas le fonctionnement des usines de dépollution.

d. Eaux agricoles :

Sont particulièrement chargées en nitrates et phosphates qui provoquent l'eutrophisation des cours d'eau entraînant la prolifération des algues qui, lors de leur putréfaction, consomment l'oxygène dissous dans l'eau ce qui va perturber l'autoépuration.

I.1.2 Nature de la pollution de l'eau :

a. La pollution physique :

L'utilisation de l'eau comme liquide de refroidissement dans des centrales thermiques réchauffe les rivières dans lesquelles le rejet s'effectue. Cette élévation de température diminue la teneur en oxygène de l'eau et donc la capacité de vie des différentes espèces. La pollution thermique agit sur la température de l'eau, la pollution mécanique altère sa transparence par les matières en suspension.

D'autres pollutions physiques agissent sur l'acidité, la salinité, la radioactivité, etc. Ces pollutions perturbent les écosystèmes et diminuent la biodiversité [13].

b. La pollution chimique :

Elle provoque des déséquilibres biologiques à court ou long terme.

A court terme : la dose fait le poison, souvent, si l'on supprime la cause, l'effet disparaît rapidement. · A long terme : Les rejets de substances toxiques : ils proviennent d'industrie, d'égouts urbains, des transports ou de l'utilisation de pesticides en agriculture.

c. La pollution organique :

La pollution organique constitue souvent la fraction la plus importante d'autant plus que dans son acception la plus large, cette forme de pollution peut être considérée comme résultant de diverses activités (urbaines, industrielles, artisanales et rurales).

Dans les eaux usées urbaines, on peut trouver les matières organiques banales (protides, lipides, glucides), les détergents, les huiles et goudrons, les micropolluants organiques peuvent entraîner la modification des caractères organoleptiques de l'eau, ainsi que l'apparition des phénomènes toxiques

Les polluants organiques évoluent dans le temps car ils sont constitués de matières vivantes qui ont besoin d'oxygène et dégageront des odeurs de putréfaction.

I.1.3 Types des polluants :

I.1.3.1 Les matières en suspension :

Les matières en suspension sont de fines particules. Présentes naturellement dans l'eau des rivières pour certains (planctons, débris végétaux fins, minéraux), elles sont aussi des polluants d'origine humaine pour d'autres (matières organiques et minérales). Elles peuvent réduire la transparence de l'eau (turbidité), ce qui est néfaste pour la biologie des cours d'eau.

I.1.3.2. Les matières organiques :

Certains rejets contiennent des matières organiques, Ces polluants sont biodégradables, ils peuvent être transformés en eau et en CO₂ par des microorganismes (bactéries, algues) mais cette biodégradation consomme de l'oxygène, qui ne sera donc plus disponible pour la faune aquatique (poissons, crustacés...). C'est pourquoi l'on mesure souvent la pollution organique par " la demande biologique en oxygène" (DBO), autrement dit la quantité d'oxygène qui sera consommée par des micro-organismes pour sa biodégradation. On mesure également " la demande chimique en oxygène" (DCO), c'est à dire la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder tout ce qui peut l'être par voie chimique. [14]

I.1.3.3. Les matières fertilisantes :

La présence d'azote et de phosphore en quantité excessive dans les cours d'eau entraîne la prolifération d'algues qui diminuent la luminosité et surtout consomment l'oxygène dissous dans l'eau (phénomène d'eutrophisation). Cette pollution est produite par les eaux usées urbaines, certains effluents industriels, et le ruissellement des eaux chargées d'engrais apportés en excès aux cultures.

I.1.3.4. Les polluants métalliques et les polluants chimiques persistants :

Certains polluants chimiques sont particulièrement persistants, ils résistent à la dégradation chimique et biologique. Avec les métaux lourds ils forment une famille de polluants très dangereux qui absorbés par des plantes ou des petits animaux, ils s'accumulent et se concentrent tout au long de la chaîne alimentaire, au sommet de laquelle se trouve l'homme.

I.1.3.5 Les sels minéraux :

Présents naturellement dans l'eau en faible quantité, les sels minéraux (chlorures ou sulfates de calcium, de magnésium, de sodium ou de potassium) peuvent voir leur concentration s'élever à la suite de rejets industriels. Cela peut nuire à la biologie aquatique.

I.1.3.6 Les polluants microbiologiques :

L'eau peut contenir des micro-organismes pathogènes (des virus, des bactéries, des parasites). Ils sont dangereux pour la santé humaine, et limitent donc les usages que l'on peut faire de l'eau (baignade, élevage de coquillage).

I.1.4 Les Pesticides :

Un pesticide est une substance ou un mélange de substances destiné à repousser, détruire ou contrôler tout organisme nuisible ou empêcher la croissance de certaines plantes. L'utilisation de pesticides peut protéger les cultures et prévenir des pertes après récolte, contribuant ainsi à la sécurité alimentaire. [15]

Les pesticides au XIXe siècle : Les traitements insecticides, fongicides et herbicides prennent une grande importance et leurs développements des graves épidémies selon les périodes suivantes :

1807 : le sulfate de cuivre en France

1885 : la bouillie bordelaise dans les arbres des vignes

Les pesticides au XXe siècle :

Avant 1950 :

1900 : les sels de mercure pour le traitement des semences

1924 : le pyrèthre (poudre de chrysanthème)

1930 : « la chimie organique » se développe : pesticide de synthèse

1935 : carbamates exemple : (aldicarbe, carbofuran)

1939 : organochlorés (endosulfan, le ddt...1970)

•Typhus en Italie (1943-1970), Malaria en Afrique, La peste en inde.

1940 : EBDC exemple : (le manèbe)

1943 : phénoxy exemple : (MCPA, MCPB)

1945 : organophosphorés (malathion, diazinon)

Après 1950 :

1950 : urées substituées (linuron)

1951 : captane par Esso

1956 : triazines (Atrazine, Métribuzines)

1958 : dia quat (reglone) et du paraquat (gramoxone)

1960 : les fongicides complexe EBDC (Mancozèbe, methirame)

1963 : chlorothalonil (bravo, écho)

1966 : benzimidazol (bénomyl) et des pyrimidines

1970-1980 : pyrèthrinoïdes (cymbush décis)

1990 : srobiturines (quadri).

a. Classification des pesticides :

Généralement, les pesticides regroupent des composés organiques et inorganiques, ils peuvent être classés selon leur activité et même selon leur groupe chimique ;

Selon la classification chimique / selon leur origine :

Pesticides organiques : sont des molécules contiennent du Carbone.

Pesticides inorganiques : ce sont des pesticides qui ne contiennent du Carbone que sous forme de carbonate ou de cyanure.

Pesticides organométalliques : contiennent dans sa composition chimique sur le complexe d'un métal tel que le zinc et le manganèse et d'un anion organique dithiocarbamate.

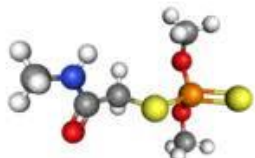
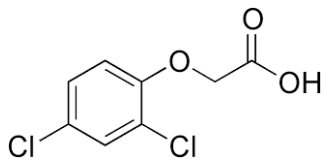
Selon leur activité / selon leur usage : quelques familles chimiques des pesticides classés selon leur cibles.

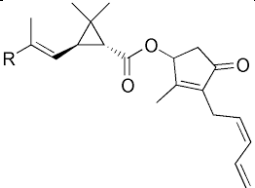
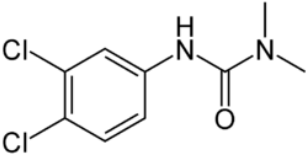
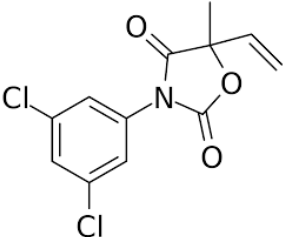
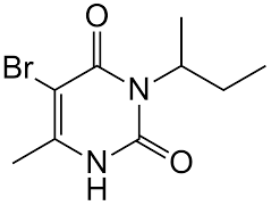
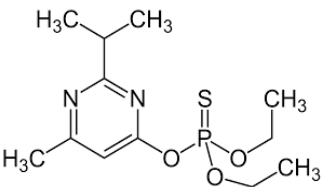
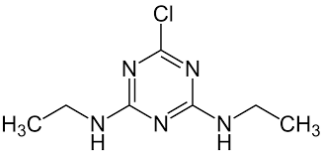
Tableau I.1 : Famille des pesticides selon l'usage [12]

<i>Catégorie d'usage</i>	<i>Cibles visées</i>	<i>Exemples de cibles</i>
Acaricide	Acariens	Acarien des poussières Phytopte de l'érable Tétranyque à deux points
Avicide	Oiseaux	Pigeon
Fongicide	Champignons microscopiques causant des maladies des plantes	Diplocarpon rosae causant la tâche noire du rosier Pucciniastrum epilobii causant la rouille des aiguilles du sapin Venturia inaequalis causant la tavelure du pommier
Herbicide	Plantes indésirables	Chénopode Chiendent Herbe à la puce Plantain
Insecticide	Insectes	Blatte Doryphore de la pomme de terre Punaise velue Tordeuse des bourgeons de l'épinette
Molluscicide	Mollusques terrestres	Escargot Limace
Nématicide	Nématodes causant des maladies des plantes	Meloidogyne hapla causant la nodosité des racines chez la carotte
Phytocide	Espèces végétales	Arbre à grand déploiement
Piscicide	Poissons	Meunier noir
Rodenticide	Rongeurs	Rat Souris
Fumigant	Ravageur	Pesticides gazeux qui contrôlent les ravageurs
Algicide	Algues	Tuer et lutter contre le développement des algues

Selon leur groupe chimique / classification biologique : la formule chimique de leur molécule active ainsi que leur formulation

Tableau I.2 : Famille chimique des pesticides

<i>Familles de molécules</i>	<i>Model moléculaire</i>	<i>Exemple</i>
Les Organochlorés	Le lindane 	Le DDT le lindane
Les Carbamates	Le Carbyl 	Le Carbyl Le carbofuran
Les organophosphorés	Le Dimenthoate 	Glyphosate Dimenthoate
Les organo-Azotés	L'Atrazine 	L'Atrazine Le triadiméfon
Dérivés d'acide carboxylique	Le 2,4-D 	Le 2,4-D
Les Pyréthrinoïdes de synthèse	Pyréthrine	pyréthrine

		
Les dérivés de l'urée	le diuron 	le diuron le monuron linuron
Les Dicarboximides	Vinchlozoline 	vinchlozoline
Les Diazines	Bromacil 	Bromacil Lenacil Terbacil
Les Organophosphorés (OPP)	le Diazinon 	le Diazinon le Malathion
Les Triazines	la simazine 	la simazine le prometryne le terbutryne

Selon mode d'action : Les pesticides peuvent être regroupés selon le site ou le mode d'action de l'organisme indésirable sur lequel ils agissent. En voici quelques exemples :

Tableau I.3 : Pesticides et leurs modes d'action

<i>Pesticides</i>	<i>Mode d'Action</i>
Les insecticides contrôlent les insectes :	Pesticides agissant sur la respiration. Pesticides agissant sur le système nerveux
Les herbicides contrôlent les plantes :	Herbicides inhibiteurs de la division cellulaire à la métaphase Herbicides inhibiteurs de la synthèse des acides aminés
Les fongicides contrôlent les champignons :	Fongicides affectant des biosynthèses Fongicides affectant le processus respiratoire

b. Impact des pesticides :

L'Application des pesticides chimiques dans le traitement contre les espèces organiques et vivantes provoque des diverses conséquences sur l'environnement soit l'air – sol- eau et même la santé humaine

✓ **Sur la santé :**

Les pesticides pénètrent l'organisme humain par voie cutané ou par inhalation et ça suite à une ingestion volontaire ou non ; il existe deux types d'expositions :

1) *Exposition primaire* : Ceux qui sont les plus exposés à ce risque sont les personnes qui manipulent d'une manière directe ces produits, soit au moment de préparation, application, nettoyage ou vidage de bacs de stockage. Il s'agit donc des agriculteurs ou des particuliers pour un usage domestique (jardinage).

Cette exposition est plutôt ponctuelle, et survient lors des périodes de traitement. Cependant il s'agit de contaminations à doses plus fortes, le produit étant pur ou dilué pour le

traitement. Quatre voies sont susceptibles de permettre l'entrée des substances actives dans l'organisme : la conjonctive de l'œil et la peau, après contact ou projection, la voie respiratoire par inhalation d'aérosols ou de poudres, et la voie orale après ingestion. La voie cutanée est la voie d'exposition la plus fréquente, d'autant que certains pesticides peuvent traverser les vêtements (MSA). Les produits liposolubles sont d'autant plus pénétrants, et une intoxication systémique en plus des effets dermatologiques peut survenir. [16]

2) *Exposition secondaire* : Elles concernent l'ensemble de la population, par l'exposition aux résidus découlant de l'utilisation de pesticides, au travers de l'alimentation et de l'environnement. Les effets observés pourraient résulter de l'accumulation de molécules qui s'éliminent lentement, atteignant un seuil de concentration critique au bout d'un certain temps, ou bien, dans le cas de molécules rapidement éliminées, découler de l'addition d'effets sous- cliniques et irréversibles. [16]

✓ **Sur l'environnement :**

Les zones sensibles aux pesticides comprennent [17] :

- ✓ les zones où les nappes phréatiques sont proches de la surface,
- ✓ les zones proches des eaux de surface,
- ✓ les zones fortement peuplées de personnes,
- ✓ les zones peuplées de bétail et d'animaux de compagnie
- ✓ les zones proches des habitats d'espèces menacées et d'autres espèces sauvages
- ✓ les zones proches des abeilles mellifères
- ✓ les zones proches des cultures vivrières et des plantes ornementales.

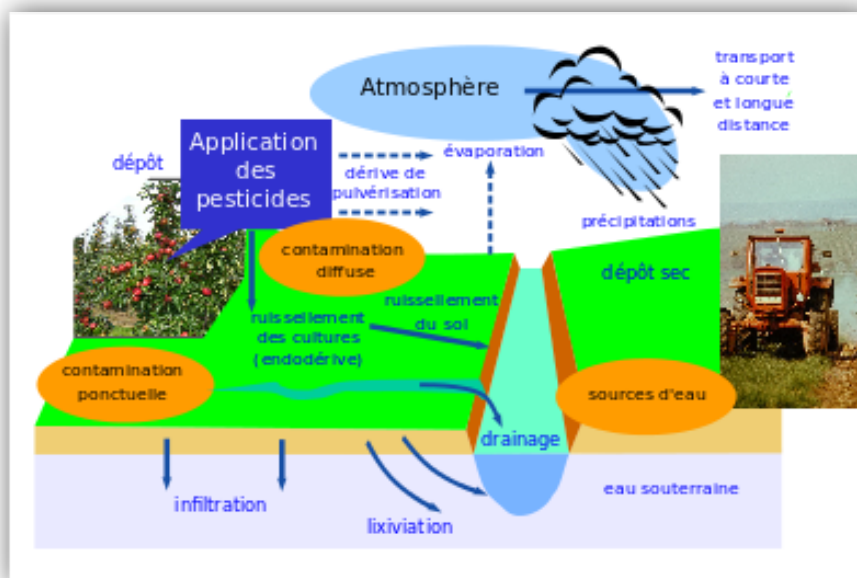


Fig I.2 : Transfert et comportement des pesticides dans l'environnement.

Contamination du sol : Utilisation de façon extensive des pesticides peut provoquer les phénomènes suivants :

Phénomène de Rétention :

Soit par absorption par les végétaux ou la microflore du sol, soit par adsorption par la matière humique du sol. Les pesticides peuvent être absorbés aussi par les racines et les feuilles des plantes cette étape est probablement la principale voie conduisant à l'accumulation de ces produits le long des chaînes trophiques, donc la voie majeure par laquelle l'homme et les animaux sont mis en contact avec ces composés. [16]

Phénomène de transformation (Métabolisme par les microorganismes, photolyse) :

Transforme petit à petit les pesticides en Produit moins toxique, et ces produits obtenus dépendent en grande partie de l'énergie de la lumière solaire qui affecte la molécule primaire.

Le processus de dégradation est un facteur de dépollution majeur des compartiments environnementaux contaminés par les pesticides [15]. Cette transformation se traduit par la minéralisation complète et relativement rapide ; ce qui peut entraîner une détoxification du milieu ou au contraire provoquer une intoxication

Phénomène de transport par ruissellement lixiviation et volatilisation : [18]

La part du polluant la plus mobile est localisée dans les phases liquide et gazeuse du sol. Elle constitue la fraction disponible pour être dégradée par les micro-organismes du sol et pour être entraînée par les eaux.

Le ruissellement est en grande partie responsable du départ des produits vers les eaux superficielles. Il est lié à la conjonction de plusieurs facteurs favorables à sa mise en place tels que la topographie, l'intensité des précipitations, la nature et la structure du sol, la nature du couvert végétal et l'intervalle de temps qui sépare l'application du pesticide de la première pluie. Le transfert des pesticides par ruissellement peut s'opérer soit en solution, c'est-à-dire sous forme dissoute, soit par l'intermédiaire des matières en suspension dans l'eau

Lixiviation est Le transfert vertical des pesticides dans les sols c'est aussi l'origine de la contamination de la nappe souterraine.

La volatilisation est le passage du pesticide du sol, de l'eau ou des végétaux vers l'atmosphère. Ce phénomène dépend des propriétés physico-chimiques des molécules (constante de volatilisation ou constante de Henry), des conditions climatiques (vent, température de l'air) et des pratiques agricoles (incorporation ou non des produits dans les couches superficielles des sols).

Contamination de l'eau :

Une fois que les eaux souterraines sont polluées par des produits chimiques toxiques, la contamination peut prendre plusieurs années pour se dissiper ou être nettoyée. En ce qui concerne les eaux souterraines, elles sont de manière générale moins contaminées que les cours d'eau.

Les pesticides peuvent atteindre les eaux de surface par le ruissellement des plantes traitées et du sol.

La contamination de l'eau par les pesticides est très répandue et provoque d'une manière directe des modifications et des dégradations des écosystèmes aquatiques.

Contamination de l'air :

Les pesticides se disséminée dans l'atmosphère soit lorsqu'ils sont pulvérisés au moment de l'épandage, soit par évaporation, à partir des plantes sur lesquelles ils ont été répandu ou à partir du sol ou ils se sont déposés [19]. Ainsi les procédés de pulvérisation et de traitement des produits jouent donc un rôle important dans la présence de résidus atmosphériques.

Les pulvérisations aériennes sont les plus grandes sources de concentration de substances dans l'atmosphère [20]. La présence des pesticides dans l'eau de pluie indique une contamination de l'atmosphère mais seuls les éléments solubles se retrouvent dans l'eau de pluie. Divers pesticides peuvent se trouver dans l'air à des concentrations parfois non négligeables et être transportés sur de grandes distances [16]. La présence des pesticides dans l'air dépend des caractéristiques du produit, sa dégradabilité, type de surface, plantes ou animaux traités, des pratiques agricoles, du matériel de traitement, des conditions climatiques et pédologiques

c. Utilisation mondiale des pesticides :

Les pays en développement représentent environ 25 % de la consommation mondiale des pesticides qui est 4600 000 tonnes qui se pulvérisé dans l'environnement chaque année.

Tableau I.4 : Consommation mondiale des Pesticides en 2016 (kg/ha). [21]

<i>Costa Rica</i>	22.9	<i>Chili</i>	5.7
<i>Colombie</i>	13.2	<i>Malaisie</i>	5.6
<i>Chine</i>	13	<i>Portugal</i>	5.6
<i>Corée du sud</i>	12	<i>Uruguay</i>	5.5
<i>Japon</i>	11.4	<i>Allemagne</i>	5.5
<i>Guatemala</i>	10	<i>Argentine</i>	5
<i>Turquie</i>	10	<i>Suisse</i>	5.1
<i>Palestine</i>	9.2	<i>Brésil</i>	4
<i>Nouvelle Zélande</i>	8	<i>France</i>	3.7
<i>Belize</i>	8	<i>Espagne</i>	3.6
<i>Italie</i>	7	<i>Fiji</i>	3.1
<i>Liban</i>	7	<i>Etas unis</i>	2.6
<i>Belgique</i>	6.9	<i>Egypte</i>	2.2
<i>Irlande</i>	5.8	<i>Canada</i>	1.6

d. Utilisation des pesticides en Algérie :

Algérie importe en moyenne 8827 tonnes de pesticides pour un cout estimé à près de 4 milliards et demi dinars par an depuis quelques années on observe dans notre pays que l'usage des pesticides des fertilisants des engrais et autres se répand de plus en plus avec le développement de l'agriculture mais aussi dans le cadre des actions de lutte contre les vecteurs nuisibles. [22]

La population des moustiques urbains dans toutes les agglomérations du pays pousse aussi les ménages à utiliser en abondance divers types d'insecticides cette utilisation intense de produits chimique toxiques à l'échelle nationale risque de polluer gravement les sols les nappes d'eau et menace la santé de la population.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les principaux procédés de dépollution et de traitement ainsi que les procédés d'oxydation avancée qui ont été appliqués pour la l'élimination de ces polluants organiques récalcitrants.

CHAPITRE II :

PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX ET PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE « POA »

Chapitre II :

PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX ET PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE « POA »

La conséquence des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que les législations sur la qualité de l'eau devenues de plus en plus étroites ces dernières années ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement de l'eau telle que les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Les traitements ont pour but de diminuer la DCO et la toxicité des effluents.

II. 1. Traitements des eaux usées :

Les eaux usées nécessitent une succession d'étapes afin de la dépollution et l'épuration ; Il existe plusieurs types différents de procédés de traitement des eaux usées :

II. 1. 1 Procédé traitement Physique : (le prétraitement)

- le dégrillage est un traitement physique dont lequel les eaux usées traversent une série de grilles dont les barreaux sont de plus en plus serrés afin de retenir les déchets solides des plus gros aux plus petits qui seront ensuite envoyés en centre d'enfouissement des déchets. [23]

- Dessablage : vise à éliminer les sables et les graviers ; il est réalisé par la décantation.
- Déshuilage : vise à éliminer les huiles et les graisses.

Procédé traitement Physico- Chimique : (traitement complémentaire)

Afin de favoriser la décantation et l'agglomération des particules [24], deux techniques sont utilisées [25] : La coagulation et La floculation.

II. 1. 2 Procédé traitement Biologique :

Le traitement des contaminants repose sur l'utilisation de microorganismes qui dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques.

II. 1. 3 Procédé classique d'oxydation chimique :

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter [26]. Les principaux agents oxydants sont :

a- L'oxygène (O_2) :

Oxydant doux nécessite de gros investissement dans les installations. Le coût tolérable de ce procédé le rend un réactif attrayant.

b- Le chlore (Cl_2) :

Est un oxydant puissant et peu coûteux il est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient d'être peu sélectif, il produit habituellement des sous-produits halogénés cancérogènes pour l'homme (chloramines).

c- Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) :

Oxydants les plus appropriés et les plus utilisés dans de nombreux procédés. Il peut être, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour certains composés organiques.

d- L'ozone (O_3) :

Oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site. A pH basique, il peut produire des radicaux hydroxyles et donc être considéré comme un procédé d'oxydation avancée. Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

II. 1. 4 Procédés d'oxydation avancée (POA) :

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes.

Parmi ces technologies, on note les POA. Ces derniers sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés toxiques, récalcitrants aux procédés

classiques et non biodégradables. Ce sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation. [27]

Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés d'oxydation, caractérisé par une utilisation commune des radicaux $\text{HO}\bullet$ pour détruire les composés organiques complexes et non biodégradables en produits finis à l'état ultime.

- Leurs avantages sont les suivants [28] :

- Ils sont effectifs pour éliminer les composés organiques résistants de composition très variables et les composés inorganiques ;
- Ils sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO_2 , H_2O et sels minéraux ;
- Ils sont moins sensibles en présence des toxiques ;
- Ils produisent des sous-produits peu dangereux ;
- Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants ;
- Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal ;
- Ils ne produisent pas de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ou d'accumulation de boues d'hydroxyde ferriques en fin du traitement.

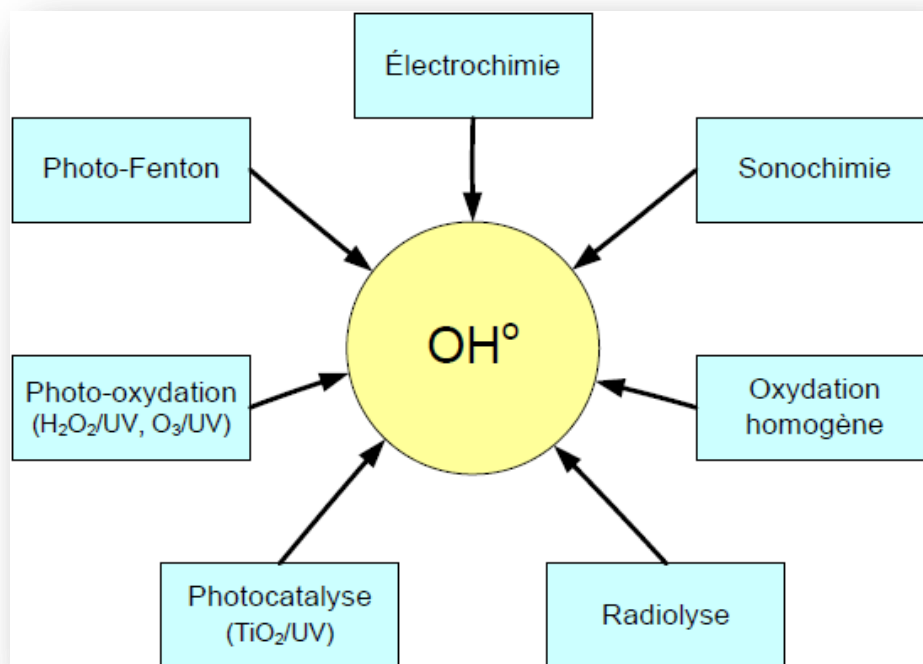


Fig II.1. Différents procédés d'oxydation avancée [29].

- Espèces radicalaires et Peroxyde d'hydrogène : Formation des espèces radicalaires

Les principaux radicaux produits et mis en œuvre par les POA sont les $\text{HO}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$ et O_2 , leur mécanisme de formation est spécifique à chaque procédé.

Cependant le plus intéressant de ces radicaux reste le radical hydroxyle $\text{HO}^\bullet$ qui est un puissant oxydant non sélectif possédant un très fort potentiel standard ($E^\circ \text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O} = 2,81 \text{ V/ENH}$) comme en atteste le tableau I est notamment capable d'oxyder pratiquement tous les composés organiques et inorganiques existants et de désactiver les bactéries, ceci à des vitesses approchant la limite du contrôle des réactions par diffusion ($10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). [30]

Tableau II.1 Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux. [31]

Couple redox	Réaction	Potentiel. V/ENH
$\text{HO}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{HO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,81
O_3/O_2	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{S}_2\text{O}_8/\text{SO}_4$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2,05
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
MnO_4/Mn	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51

HClO/Cl ⁻	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,49
Cl ₂ /Cl ⁻	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
Br ₂ /Br ⁻	$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	1,06
ClO ₂ /ClO ₂ ⁻	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,95
I ₂ /I ⁻	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$	0,53

A- Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

Ce sont des procédés chimiques ou photochimiques qui utilisent soit les ions Fe (II) soit l'ozone et soit les UV pour activer le peroxyde d'hydrogène.

- Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)
- Couplage H₂O₂/O₃ (peroxonation) et UV/O₃
- Procédés photocatalytiques en phase homogène
- Couplage H₂O₂/UV (photolyse de peroxyde d'hydrogène)
- Photoperoxonation (UV et O₃)
- Procédé Photo-Fenton (système H₂O₂ / Fe²⁺ / UV)
- Procédé photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV)

B- Procédés d'oxydation sonochimique :

Les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe).

C- Procédés d'oxydation électrochimique :

L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. [32]

D- Procédés d'oxydation chimique en phase hétérogène :

Ce sont des procédés qui utilisent des matériaux solides en contact avec une phase fluide (gaz ou solide), le procédé qui nous intéresse est la Photocatalyse.

II. 1. 5 Photocatalyse

A. Catalyse :

La catalyse est l'action par laquelle une petite quantité d'une substance (catalyseur) accélère et oriente la transformation chimique de la matière sans être elle-même transformée. Pour être catalysée, la transformation chimique considérée doit être thermodynamiquement possible. Le catalyseur peut être une substance liquide (complexe moléculaire), solide (alumine) ou gazeuse (monoxyde d'azote), il y a deux types de catalyse :

Catalyse homogène : une réaction catalysée par un catalyseur qui appartient à la même phase que les réactifs. On peut citer la catalyse acido-basique et la catalyse redox. [33]

Catalyse hétérogène : Si le catalyseur se trouve dans une autre phase que les réactifs et les produits.

Catalyse homogène en phase solvant

Catalyse hétérogène d'oxydation sur la surface d'un métal

B. Mise en forme des catalyseurs solides :

La mise en forme de grain de taille et forme convenables s'effectue de trois façons :

- a) Compactage de la poudre
- b) Après la mise en forme pâteuse
- c) La pâte du précipité peut être forcée à travers des ouvertures d'un plateau perforés afin d'obtenir des granulés.

L'opération de la mise en forme est menée avant la calcination, qui permet de réaliser le collage des particules. En plus des liants, des additifs disparaissent ultérieurement au cours de la calcination permettant d'apporter une macroporosité au grain. [34]

a) Paramètres chimiques

Maintien de l'intégrité chimique : Il est évident que le support catalyseur ne peut pas être adapté dans un milieu réactif où il perdrait son intégrité chimique.

Importance des impuretés : Les impuretés peuvent interférer à deux niveaux :

- pendant la préparation des catalyseurs les impuretés peuvent changer le pH de la solution et induire des précipitations du précurseur ou se mettre en compétition avec le précurseur pour s'adsorber sur les sites du support.

- pendant l'acte catalytique les impuretés peuvent provoquer des modifications non souhaitées du déroulement de la réaction.

b) Caractéristiques physiques

Taille

La distribution des particules a des effets contradictoires sur plusieurs propriétés importantes.

- La perte de charge croît comme l'inverse du diamètre moyen et avec l'étalement granulométrique.

- La diffusion est accentuée quand le diamètre moyen croît.

- La résistance mécanique croît avec le diamètre moyen.

En pratique, de grosses particules > 3 mm sont requis lorsqu'il n'y a pas de limitation diffusionnelle, de petites particules de 1 à 2 mm dans les lits fixes et d'une fraction de millimètre dans les lits fluides.

Surface spécifique

Dans le cas des processus contrôlés chimiquement, la vitesse de réaction est généralement proportionnelle à la surface spécifique de la phase active gouvernée par sa dispersion (nombre d'atomes de phase active accessibles rapporté au nombre total d'atomes de phase active). On peut aisément deviner qu'une grande dispersion est plus facile à obtenir sur un support de haute surface spécifique. D'un autre côté, une haute surface spécifique est généralement liée à de petits pores pouvant provoquer l'apparition de problèmes diffusionnels.

Porosité

La porosité du support contrôle l'activité globale du catalyseur.

- Elle est impliquée dans la préparation des catalyseurs par la méthode d'imprégnation à sec (le volume de la solution contenant le précurseur de phase active est égal au volume poreux total du support) car le taux de phase active requis détermine la quantité du précurseur.

Or comme le volume de la solution est donné par le volume poreux total, la concentration de la solution dépend de ce volume.

- A travers la surface, elle contrôle la dispersion et la stabilité de la phase active.
- Elle contrôle la diffusion des réactifs et des produits.
- Elle conditionne la résistance au vieillissement du catalyseur par bouchage.

Des faits décrits ci-dessus, il apparaîtrait que des supports très poreux pourraient être toujours souhaités, mais :

- dans un volume donné de réacteur, la quantité de support décroît lorsque la porosité s'accroît, ce qui signifie qu'à même chargement il y a moins de phase active ;
- les propriétés mécaniques décroissent très vite avec l'augmentation de la porosité.

c) Propriétés mécaniques

Cet ensemble de propriétés est requis pour maintenir l'intégrité physique des catalyseurs pendant leur préparation, manutention et usage. De trop faibles propriétés mécaniques conduiraient à la formation de fines particules susceptibles de faire augmenter trop rapidement la perte de charge du réacteur ou de perdre la phase active par entraînement.

Il existe une multitude de tests pour apprécier la résistance mécanique de catalyseurs ou supports en forme d'extrudés, de billes ou de grains. Les résultats de ces tests sont souvent liés entre eux ou reliés à la porosité du matériau utilisé.

Les Oxydes métalliques sont les plus utilisés en photocatalyse, les plus célèbres le TiO_2 et le ZnO .

C. Dioxyde de Titane TiO_2 :

C'est le semi- conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et de sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques. Plusieurs auteurs ont montré qu'effectivement le dioxyde de titane présente une efficacité photocatalytique plus importante [35]. Reste que l'une des limitations du procédé photocatalytique en présence de TiO_2 est la recombinaison des porteurs de charge dans le volume et à la surface. Cette recombinaison diminue le rendement quantique du processus photocatalytique du TiO_2 . D'autre part, la non absorption de la lumière visible limite ses applications en lumière solaire. Afin d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO_2 .

L'dioxyde de titane est un semi-conducteur à large bande interdite directe de 3.20 eV à température ambiante.

- Procédé photocatalytique au TiO_2 :

La photocatalyse au TiO_2 est basée sur une double aptitude du semi-conducteur à adsorber les réactifs et à absorber les photons simultanément. Pour une catalyse hétérogène classique, le processus de réaction peut se décomposer en 5 étapes indépendantes :

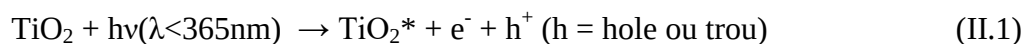
Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du catalyseur,

- Adsorption,
- Réaction photocatalytique dans la phase absorbée,
- Désorption du produit,
- Élimination du produit de la région interfaciale.

En photocatalyse en principe, lorsqu'un semi-conducteur de type chalcogénure (oxyde :

TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 ou sulfure : CdS , ZnS , ...) est irradié par des photons d'énergie $h\nu$ supérieure ou égale à celle de la bande d'interdite E_G ($h\nu \geq E_G$). L'absorption de ces derniers crée une excitation à la surface du semi-conducteur. Un électron migre donc de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) qui se résulte par la formation des paires électron-trou positif (e^-/h^+) qui sont des systèmes oxydo-réducteur puissants, capables de dégrader la plupart des composés adsorbés.

Dans ce cas la principale réaction de création des paires d'oxydo-réduction est :



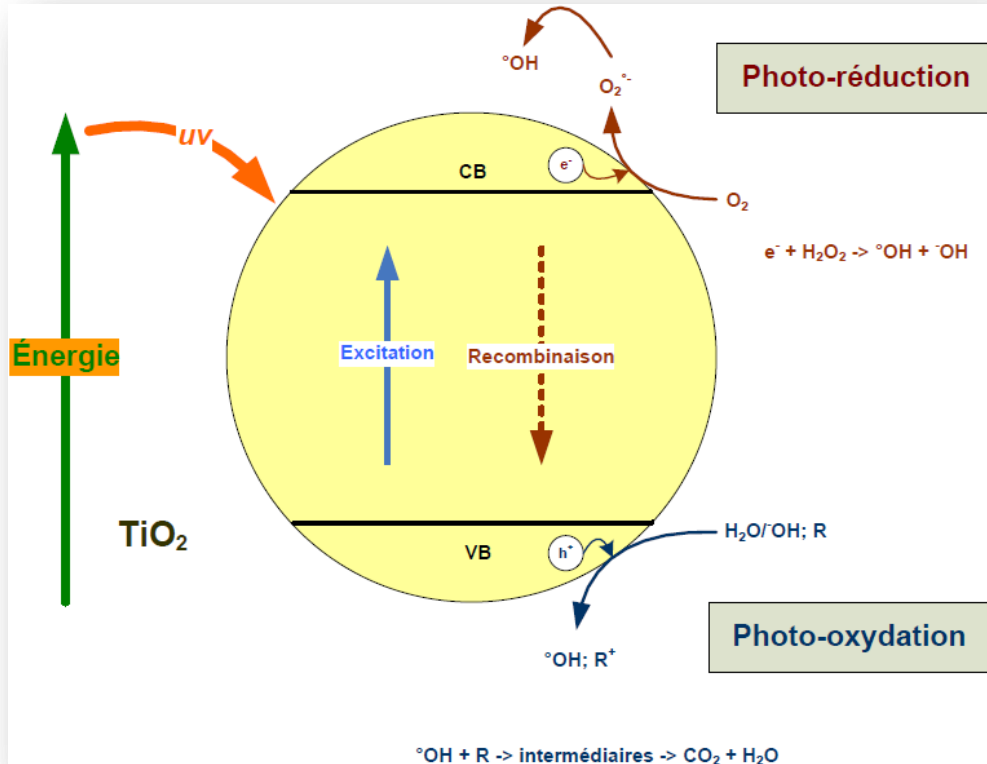
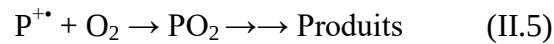


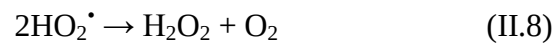
Fig.II.2 Mécanisme de formation d'une paire électron-trou par photo-excitation du semiconducteur TiO_2 en présence d'un polluant aqueux (P). [29]

D'autres réactions ont lieu par la suite :

- Bande de valence



- Bande de conduction



Le semi-conducteur le plus performant et le plus couramment utilisé est le TiO_2 de type Degussa P25 dont la forme cristalline est un mélange d'anatase (75%, forte activité photocatalytique) et de rutile (25%). Cependant, certains paramètres tels que la masse du catalyseur, la longueur d'onde des photons émis, la concentration initiale du substrat, la température et le flux radiant influencent la cinétique photocatalytique. C'est un procédé très efficace et largement utilisé pour le traitement des eaux usées.

Toutefois l'inconvénient majeur de procédé est la désactivation du catalyseur (TiO_2). Ainsi, on se demande s'il est possible de se passer du catalyseur en utilisant seulement les rayonnements UV.

D. Oxyde de zinc (ZnO) :

C'est un matériau faisant partie de la famille des oxydes transparents et conducteurs. La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ce composant font de lui un candidat idéal comme film fenêtre ou contact électrique transparent pour les cellules solaires en couches minces. Il a des différentes propriétés tel que :

✓ Propriétés structurales :

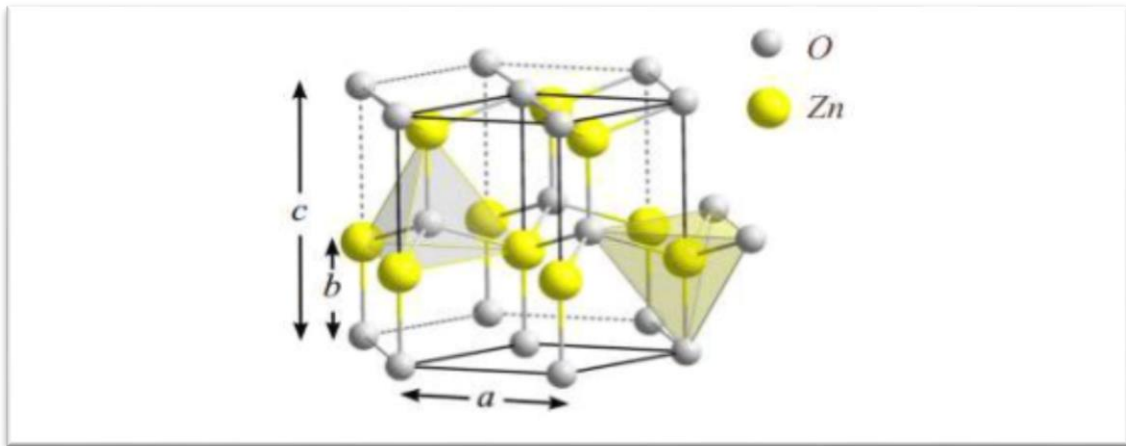


Fig II.3 Structure cristalline de Oxyde de Zinc

La cristallisation de l'oxyde de zinc se fait selon le système hexagonal de structure Wurtzite comme représentée dans la figure II.3.

Quatre atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et entourent chaque atome de Zinc. Les valeurs des paramètres de la maille dans les conditions ordinaires de pression et température 300 K sont $a=3.24 \text{ \AA}$ et $c=5.207 \text{ \AA}$. Le rapport de c/a est également. Dans la

direction parallèle au c - axe, la distance de Zn-O est 0.1992 nm, et c'est 0.1973 nm dans toutes trois autres directions de l'arrangement tétraédrique des plus proches voisins.

✓ **Propriétés électriques :**

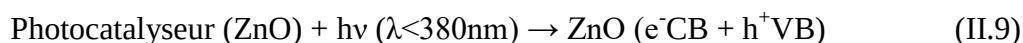
L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite directe de 3.37 eV à température ambiante.

✓ **Propriétés optiques :**

Le ZnO est un matériau transparent dans le domaine visible. Il présente un intérêt considérable qui réside dans ses propriétés remarquables telles que la largeur de sa bande interdite qui permet d'émettre du visible à l'ultraviolet. [36]

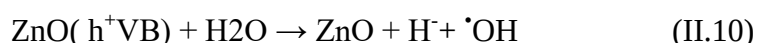
✓ **Procédé photocatalytique au ZnO :**

Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène où le ZnO est pris comme photocatalyseur est le suivant :

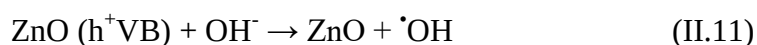


Dans la réaction actuelle, e^- et h^+ sont des agents réducteurs et oxydants, respectivement. L'oxydation et la réduction des polluants s'expriment par :

a) Réaction oxydative :



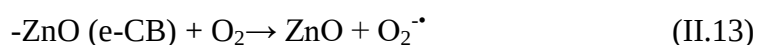
Cette réaction fait suite à la neutralisation de OH^- en $\cdot\text{OH}$ par le trou-

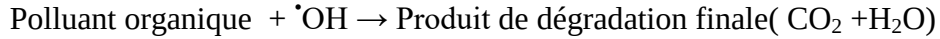
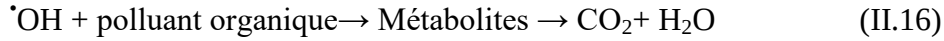


b) Réaction réductrice :



Ici, la réaction impliquant la formation d'un radical anion superoxyde par l'électron





Dans les étapes ci-dessus, la génération du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) et du radical anion superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$) sont les espèces oxydantes les plus importantes pour la réaction d'oxydation photocatalytique [37].

Dans un processus photocatalytique, le radical hydroxyle se produit en raison de l'adsorption de la molécule d'eau sur la surface sous forme de OH^- , et en raison de la présence d'une molécule d'oxygène qui empêche la recombinaison de la paire électron-trou. Lorsque ce radical $\cdot\text{OH}$ attaque le contaminant organique, il implique la génération de divers composés intermédiaires, ces intermédiaires réagissent à nouveau avec le radical $\cdot\text{OH}$ pour produire des produits de réaction finale tels que le CO_2 et l'eau [38].

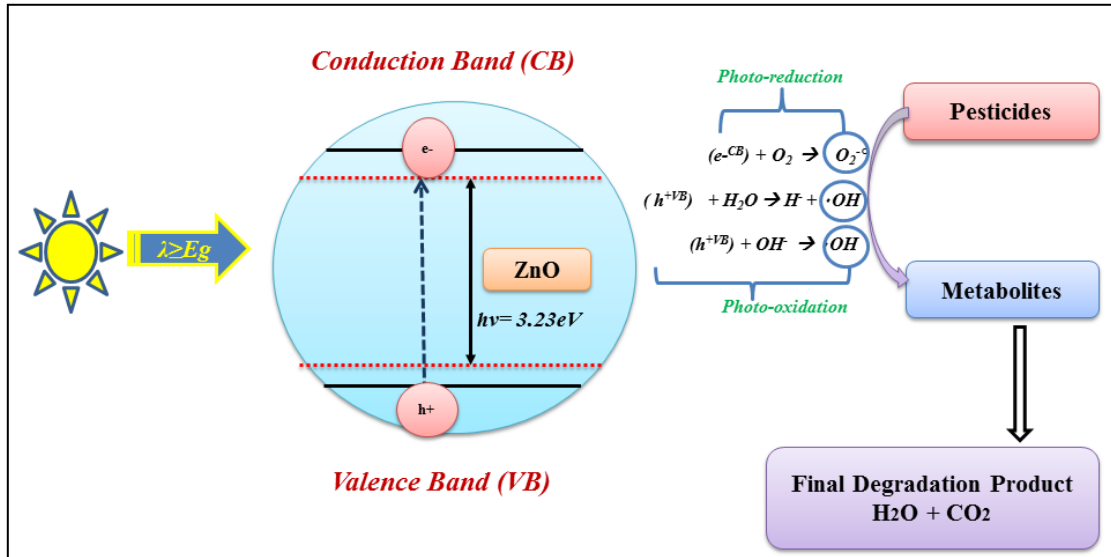


Fig II.4: Mécanisme du processus de dégradation photo-catalytique à la surface du catalyseur (ZnO) [11]

Un point le plus important pour les composés intermédiaires est que l'oxydation des contaminants et la réduction de l'oxygène doivent se dérouler simultanément juste pour éviter l'accumulation d'électrons dans le CB qui réduit le taux de Recombinaison d'électrons et de trous [39].

Les composés intermédiaires des contaminants, en général, après une réaction thermodynamiquement descendante se produit spontanément avec le changement d'énergie négatif de Gibbs ($\Delta G < 0$). La figure II.4 illustre systématiquement la dégradation

photocatalytique du composé pesticide en utilisant le ZnO comme photocatalyseur. Ici, $h\nu$ est l'énergie photonique nécessaire à l'excitation d'un électron de VB à CB.

Un domaine de recherche émergent est le développement de nanomatériaux avancés avec une affinité, une sélectivité et une capacité supérieures, pour l'élimination des contaminants toxiques. Un matériau idéal pour le photocatalyseur devrait posséder les qualités suivantes, à savoir une activité photo élevée vers les ultraviolets proches et la région visible du spectre électromagnétique, la résistivité à la photo-corrosion, l'inertie, un faible coût et une faible toxicité environnementale [35].

Jusqu'à présent, le photocatalyseur le plus étudié pour la dégradation d'une large gamme de colorants, de produits pharmaceutiques et de composés organiques est sans aucun doute le TiO_2 , mais en raison de certains inconvénients, la communauté scientifique s'est tournée vers l'utilisation du ZnO comme photocatalyseur en raison de la similitude dans l'énergie de bande interdite (3,2 eV). [40]

Comme ZnO présente une énergie de bande interdite presque similaire à TiO_2 , son efficacité photocatalytique devrait être similaire à celle de TiO_2 . Le ZnO est relativement moins cher que le TiO_2 , ce qui le rend inefficace pour les opérations de traitement de l'eau à grande échelle. [41]

E. Modification des Photocatalyseurs :

Les semi-conducteurs sont efficaces pour la dégradation des contaminants, mais il y a certains inconvénients associés tels qu'une mauvaise activité dans la lumière visible, la recombinaison des espèces photoexcitées et la photo-corrosion [42].

Pour résoudre ces problèmes, la modification de surface du photocatalyseur est une nécessité dans le but d'améliorer la photosensibilité. Les modifications des surfaces des semi-conducteurs par l'ajout de métaux, le dopage ou les combinaisons avec d'autres semi-conducteurs sont bénéfiques pour ralentir le taux de recombinaison électron-trous et ainsi augmenter le rendement quantique du processus photocatalytique. L'approche la plus réussie pour la modification du photocatalyseur est le dopage, dans lequel, l'ajout d'autres oxydes métalliques, a adapté la bande interdite et induit des changements significatifs dans la structure native du matériau.

✓ *Dopage :*

Le dopage implique l'utilisation de métaux ou de non-métaux et est destiné à étendre l'activité photocatalytique d'un semi-conducteur à faible énergie d'excitation. Le dopage des semi-conducteurs est le processus de manipulation locale de leur densité et conductivité du porteur de charge [43].

Il s'agit de l'introduction « d'éléments étrangers » dans le photocatalyseur parent sans donner lieu à de nouvelles formes, phases ou structures cristallographiques dans le but d'améliorer la séparation nette des charges photo-générées.

Le dopage du photocatalyseur crée de nouveaux niveaux d'énergie entre la cantonnière et la bande de conduction du catalyseur, ce qui à son tour réduit sa bande interdite. Le dopant métallique attire les électrons de la bande de conduction et ralentit la réaction de recombinaison des charges. Un matériau est dopé pour prolonger la durée de vie des porteurs de charge lorsque le matériau dopant a un niveau d'énergie inférieur au CB ou supérieur au VB, qui agit comme un centre de piégeage de charge entraînant l'extension de la longueur d'onde vers la région visible du spectre.

✓ *Avantages du dopage :*

Avantages du dopage des nanomatériaux sont les suivants :

- Il crée des états d'énergie quasi-stables dans la bande interdite résultant de défauts de surface qui affectent les propriétés électroniques et optiques.
- L'augmentation du piégeage d'électrons due à des sites de défauts plus élevés conduit à une amélioration de l'efficacité photocatalytique.
- Les modifications des surfaces semi-conductrices sont bénéfiques pour diminuer le taux de recombinaison d'électrons et de trous.
- Améliorer l'efficacité globale du catalyseur.
- Le dopage implique l'introduction d'un nouveau niveau d'énergie dans la bande interdite.

✓ *Types de dopage :*

Dopage de type n : Le ZnO est un semi-conducteur de type II-VI présentant une large bande interdite de 3.37 eV.5 [...]

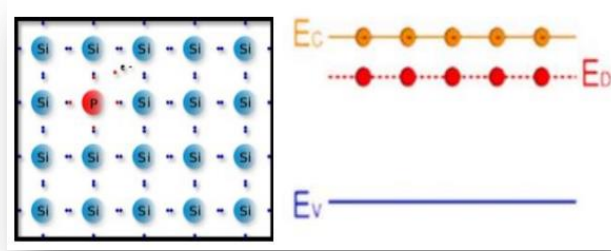


Fig. II.5 Type de dopage n

Il est naturellement de type n en raison du dopage électronique introduit par le zinc en positions interstitiels Zn_i et les lacunes d'oxygène VO dans la matrice du ZnO. Il a été également suggéré que le dopage involontaire de ZnO est uniquement dû à l'hydrogène (H) qui agit en tant que donneur superficiel avec une énergie d'ionisation de l'ordre de 30 meV. Cette hypothèse est valide, puisque l'hydrogène est toujours présent dans toutes les techniques de croissance et il peut facilement diffuser dans le ZnO en grande quantité à cause de sa grande mobilité [41].

Dopage de type p : Le dopage du ZnO par le Cuivre (Cu) est devenu un sujet de recherche très convoité ces dernières années à cause des avantages du cuivre et de la possibilité d'améliorer les propriétés optiques comme activateur de luminescence et électriques comme dopant pour avoir une conduction de type p. Il apparait finalement, que les dopants les plus prometteurs pour obtenir un dopage de type p du ZnO, appartiennent aux métaux de transition tels que V, Ni, Mn et Cu. Parmi ces éléments, le cuivre semble être le meilleur candidat, il possède un rayon atomique et une électronégativité proche de ceux du zinc (Zn^{+2}) et aussi des propriétés physiques et chimiques similaires à celles du zinc ; ce qui lui permet de se substituer plus facilement au Zinc.[42]

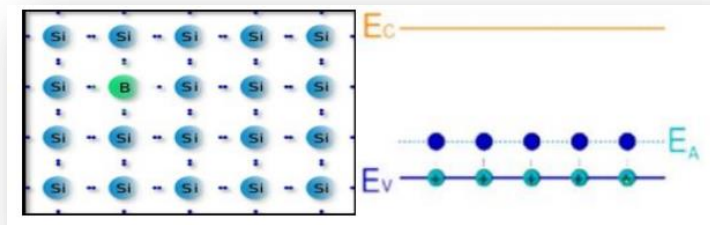


Fig. II.6 Type de dopage P

Pour les travaux réalisés sur la dégradation du thiabendazole on compte :

- Soro et al, qui a étudié en 2018, la photo-dégradation du THB en utilisant deux procédés, le premier de photocatalyse hétérogène utilisant le système ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) et le procédé photo-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) [44].
- Baddouh et al (2017), la dégradation électrochimique en utilisant l'oxydation anodique sur l'électrode d'oxyde d'Éteint en couche mince (SnO_2) [45].
- Ibarz et al (2016) qui ont réalisé une étude cinétique et modélisation de la photo-dégradation UV du thiabendazole [46].

A la fin de ce chapitre on peut conclure les points suivants :

- La photo-dégradation est un POA très sollicité dans les recherches scientifiques depuis ces dernières décennies.
- La pollution organique est tellement vaste qu'il faut étudier chaque polluant de côté.
- Les pesticides sont des polluants organiques très présents dans l'environnement notamment agricole.
- La photocatalyse est un procédé efficace contre un bon nombre de polluants organiques.
- Le TiO_2 et le ZnO présentent les meilleurs catalyseurs dans ce domaine.

C'est pour cela que nous avons décidé de mener une étude expérimentale sur la photocatalyse du THB dans une solution aqueuse en utilisant le ZnO , le TiO_2 ainsi que leur dopage.

Dans le chapitre qui suit, nous présentons les différents dispositifs expérimentaux employés pour cette étude ainsi que les méthodes d'analyse employés pour la mener à bien.

CHAPITRE III :

DISPOSITIFS
EXPERIMENTAUX

Chapitre III

Dispositifs Expérimentaux

Le but de ce chapitre est de présenter les dispositifs expérimentaux employés pour l'étude de la photocatalyse d'un pesticide ainsi que les méthodes d'analyse. Dans une première partie, les différents produits choisis seront présentés et leurs caractéristiques décrites. Ensuite, les différents dispositifs des expériences seront exposés ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans ces expériences.

En second lieu, seront présentées les différentes méthodes d'analyses employées pour doser le pesticide sous investigation et pour évaluer la performance des expériences.

III.1 Produits Utilisées

III.1.1 Choix des molécules étudiées

Dans cette étude on va s'intéresser à un pesticide, le Thiabendazole ou 2-(4-thiazolyl) benzimidazole est une substance fongicide utilisée pour prévenir l'apparition de maladies à moisissure comme la rouille chez certaines espèces végétales. Il a aussi des propriétés parasitocides et permet de traiter des maladies comme l'ascaridiose, l'anguillulose, etc.

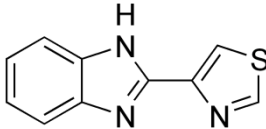
Il est donc utilisé en agriculture et en pharmacie (parmi d'autres antihelminthiques benzimidazolés) mais aussi comme additif alimentaire. D'une façon générale, il est autorisé internationalement pour le traitement de surface des fruits ou des légumes, comme les bananes pour leur assurer une certaine fraîcheur, ou les agrumes (citrons, oranges, etc.) mélangé aux cires appliquées à leur surface.

Le Tecto 500 SC, la solution commerciale utilisée par les agriculteurs, produit par Sygenta, contient du Thiabendazole 500g/L, le reste sont des émulsifiants.



Fig. III.1 Tecto 500 SC

Tableau III.1 Structure du pesticide étudié.

Pesticides (Pureté %)	Formule Générale	Poids Moléculaire (g/mole)	Structure	Fournisseur
Thiabendazole (+98%)	$C_{10}H_7N_2S$	201,248		Alfa Aesar Johnson Matthey

III.1.2. Photocatalyseurs

Lors de cette étude, nous avons utilisé de l'oxyde de Zinc (ZnO) commercial sous forme de poudre fourni par Biochem Chemopharma (pureté : 99%) et le dioxyde de Titane (TiO₂) : (80 % anatase et 20 % de rutile). Avant le traitement par Photo-réacteur (UV-A), le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 30 min afin d'homogénéiser la solution. Des prélèvements de 5 ml sont effectués toutes les (0, 20, 40, 60, 90, 120, 180) minutes puis passés dans la centrifugeuse pour séparer le surnageant des particules de ZnO, comme pour les expériences TiO₂, nous avons procédé à la filtration du surnageant car il était hydrophile et difficile à séparer en utilisant uniquement la centrifugation.

Tableau III.2 Caractéristique physico-chimique des catalyseurs utilisés

Nom	Oxyde de Zinc	Dioxyde de titane
Formule Chimique	ZnO	TiO ₂
Apparence	Solide Blanc	Poudre blanche
Masse molaire	81.38 g/mol	79.866 g/mol

✓ Préparation des oxydes mixtes ZnO–TiO₂ :

Le composite ZnO:TiO₂ a été synthétisé par la méthode de réaction à l'état solide [47]. Les quantités de ZnO pur et de TiO₂ pur ont été mesurés dans plusieurs rapports molaires respectivement (1:1, 3:1 et 9:1). Bien que les composés de départ ne soient pas sensibles à l'humidité, ils sont néanmoins passés dans une étuve à T= 80C°. Les composés ont été placés dans un mortier d'agate et broyés pendant 2 h pour atteindre l'homogénéité. Après cela, les

échantillons ont été calcinés dans un four programmable à différentes températures : 400°C, 600°C pendant une période de temps fixe de 2h pour accélérer les réactions à l'état solide. Les échantillons de photocatalyseur calcinés ont été rapidement placés dans les dessiccateurs pour empêcher l'absorption d'humidité, puis refroidis à température ambiante. Les échantillons de photocatalyseur calcinés ont été à nouveau broyés dans du mortier d'agate pour l'utilisation photocatalytique.

III.1.3. Autres Produits

Au cours de cette étude, nous avons utilisé différents réactifs chimiques, de qualité analytique montrés sur le tableau III.3. L'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions est de pH = 6,22.

Tableau III. 3 Liste des produits chimiques utilisés.

Produits (pureté%)	Formule brute	Masse Molaire g/mol	Fournisseur
Acide sulfurique (95%)	H ₂ SO ₄	98.07	Bio-chem
Oxalate de sodium (98.8%)	Na ₂ C ₂ O ₄	133.99	Kokusan Chemical Works Ltd
Permanganate de potassium (99.4%)	KMnO ₄	158.03	Ridel-de Haen
Persulfate de Potassium (99%)	K ₂ S ₂ O ₈	270.33	AnalaR

III.2 Photo-réacteur (UV-A)

L'irradiation UV-A a été réalisée avec un photo-réacteur **Vilbert Lourmat™ BLX-E365** (figure III.2) comporte 6 lampes, l'appareil a un intervalle de longueur d'onde [λ_{Min} =355 nm, λ_{Max} =375 nm] et un temps réglable allant jusqu'à 180 minutes.

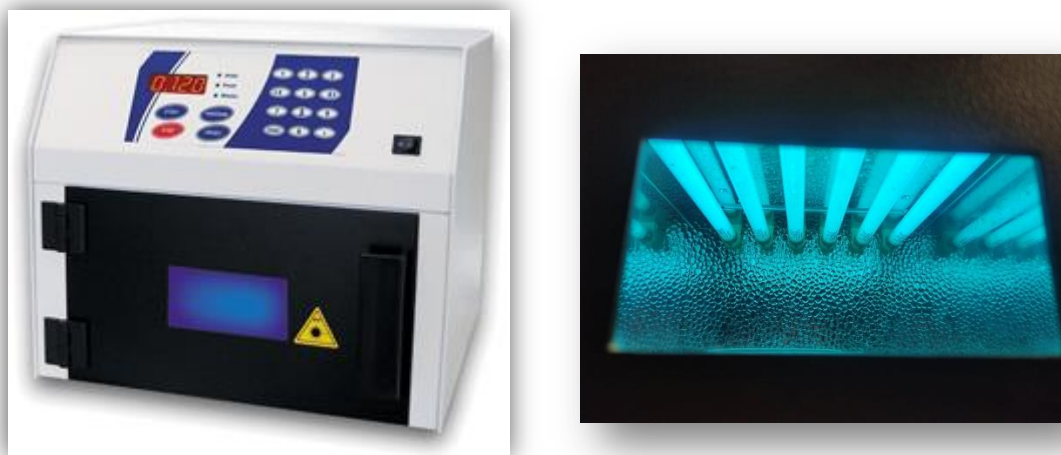


Fig III.2 Photo-réacteur **Vilbert Lourmat™ BLX-E365**.

L'agitation magnétique des suspensions étudiées a été effectuée au moyen d'un agitateur de marque **Speed Safe™ HANNA**.

La calcination a été effectuée à l'aide d'un four à moufflet **Linn High Term** :



Fig III.3 Four Linn High Term

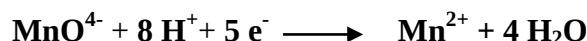
III.3 Méthodes d'Analyse

III.3.1 L'indice de Permanganate (Oxydabilité)

C'est l'oxygène utilisé pour la réduction du permanganate de potassium. Ce test à caractère conventionnel a pour but d'approcher la teneur en matières organiques présentes dans l'eau. [48]

➤ Mode Opératoire

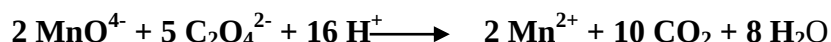
Le protocole se décompose en 4 étapes : acidifier l'échantillon et le porter à 98 °C, ajouter le permanganate de potassium et maintenir l'ébullition pendant 10 minutes (± 15 secondes) : au cours de cette phase, le permanganate de potassium sera consommé par les matières oxydables contenues dans l'échantillon, après 10 minutes (± 15 secondes) d'ébullition, ajouter de l'oxalate de sodium en excès, pour réduire le permanganate de potassium qui n'a pas été consommé, doser l'oxalate de sodium en excès pendant que la solution est encore chaude par une solution titrée de permanganate de potassium. Il s'agit donc d'un dosage en retour du permanganate de potassium non consommé par les matières oxydables, selon le schéma réactionnel suivant : Réduction du permanganate par les matières oxydables :



Réduction du permanganate en excès par un excès d'oxalate, puis dosage de l'oxalate en excès par du permanganate, selon les réactions suivantes :



L'équation globale du dosage étant :



Introduire une prise d'essai de 25 ml dans le flacon d'essai. Ajouter 5 ml d'acide sulfurique à 2 mol/L, mélanger avec précaution. Placer le récipient dans le système de chauffage pendant 10 min puis ajouter 5 ml de solution de permanganate de potassium 0,01 N. Noter l'heure. Au bout de 10 min (± 15 secondes), ajouter 5 ml de solution d'oxalate de sodium 0,01 N et attendre la décoloration de la solution. Titrer la solution encore chaude avec la solution de permanganate de potassium 0,01 N jusqu'à l'apparition d'une coloration rose pâle persistant environ 30 s. Noter le volume de solution de permanganate consommé soit :

V_0 : le volume de permanganate de potassium utilisé, V_0 doit être inférieur à 0,3 ml.
Remarque Vérification du titre de la solution de permanganate de potassium Ajouter 5 ml de

solution d'oxalate de sodium 0,01 N à la fin de l'essai à blanc. Si nécessaire, réchauffer la solution à 80 °C. Titrer avec la solution de permanganate de potassium jusqu'à l'apparition d'une coloration rose persistant environ 30 s.

V₁ : Parallèlement à l'essai, procéder à un essai à blanc dans les mêmes conditions mais sur 25 ml d'eau distillée.

V₂ : le volume utilisé. Le titre *t* (ou normalité) de la solution de permanganate de potassium est alors :

$$t = \frac{5 \times 0,01}{V_2}$$

Le titre *t* doit être très voisin de 0,01 N. Dans le cas contraire, vérifier la propreté du matériel. Si cette propreté n'est pas en cause, procéder à une nouvelle préparation des solutions titrées (oxalate et permanganate).

■ Expression des résultats

L'indice permanganate (IP) exprimé en milligrammes d'oxygène par litre d'échantillon, peut alors se calculer comme suit :

$$\text{IP (mg/LO}_2\text{)} = (V_1 - V_0) \cdot t \cdot 8 \cdot 1\,000 / V_{\text{échantillon}}$$

Expression dans laquelle on peut remplacer *t* par sa valeur calculée précédemment, avec :

t : normalité de la solution de permanganate de potassium utilisée (voisin de 0,01 N).

V₁ : volume en ml de la solution de permanganate de potassium consommé pour l'échantillon.

V₀ : volume en ml de la solution de permanganate de potassium consommé pour l'essai à blanc.

V₂ : volume en ml de la solution de permanganate de potassium utilisé pour le titrage de la solution.

V échantillon : volume en ml d'échantillon utilisé pour le dosage

8 : équivalent en oxygène, exprimé en mg, d'un millilitre d'une solution normale de permanganate de potassium.

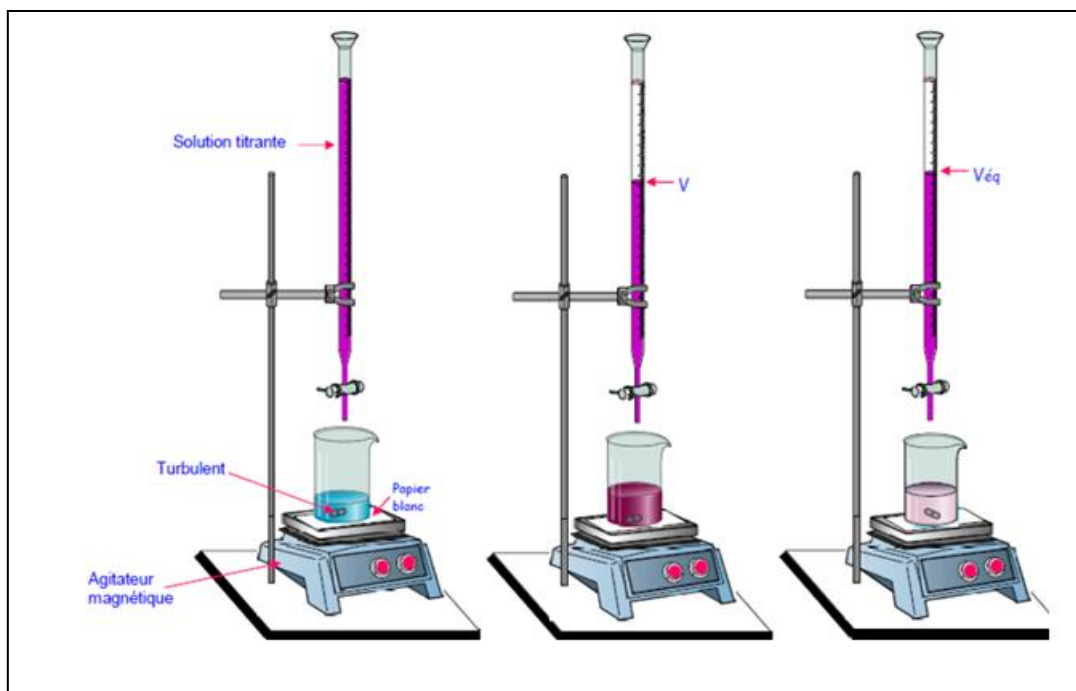


Fig III.4 Protocole expérimental de l'indice de permanganate jusqu'à l'obtention de la coloration rose pâle.

Remarque : Laver soigneusement la verrerie à chaud avec une solution acide de permanganate de potassium. Vérifier l'état de la verrerie en procédant à un essai à blanc. Réserver la verrerie à l'usage exclusif de l'indice permanganate.

III.3.2 Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis)

La spectroscopie résulte de l'interaction entre la matière et une onde électromagnétique. La spectroscopie a pratiquement remplacé l'ancestrale étude qualitative des composés chimiques, elle permet la détermination de la structure sur des quantités de matière très faibles, elle met en œuvre des méthodes non destructives, la précision des déterminations est extrême. A chacun des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique, ou presque, correspond un type de spectroscopie qui repose sur une interaction particulière de la matière avec ce rayonnement.

➤ Loi d'absorption du rayonnement

L'analyse quantitative est possible en considérant les bandes les intensités des bandes d'absorption. L'absorption de la lumière par l'échantillon, à une fréquence déterminée, est en effet reliée à la concentration du produit dans une solution par la relation :

$$A = \epsilon.C.L = -\log T = \log (I_0/I)$$

Avec : **A** : Absorbance, **C** : Concentration molaire, ϵ : Coefficient d'absorption, **L** : Trajet optique, **T** : Transmittance, I_0 : radiation incidente, **I** : radiation transmise.

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (180-200 nm environ) et du visible (400-800 nm). Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et une orbitale moléculaire excitée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [49]. Lorsqu'elle a lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises.

La concentration de Thiabendazole a été mesurée par Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis). Les analyses ont été menées sur les systèmes UV-Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 ».

Le Thiabendazole est détecté dans le domaine d'ultraviolet, un balayage a été effectué de 200 à 400 nm (Fig. III.5) pour déterminer la longueur d'onde qui correspond à l'absorption maximale ($\lambda_{\max}$).

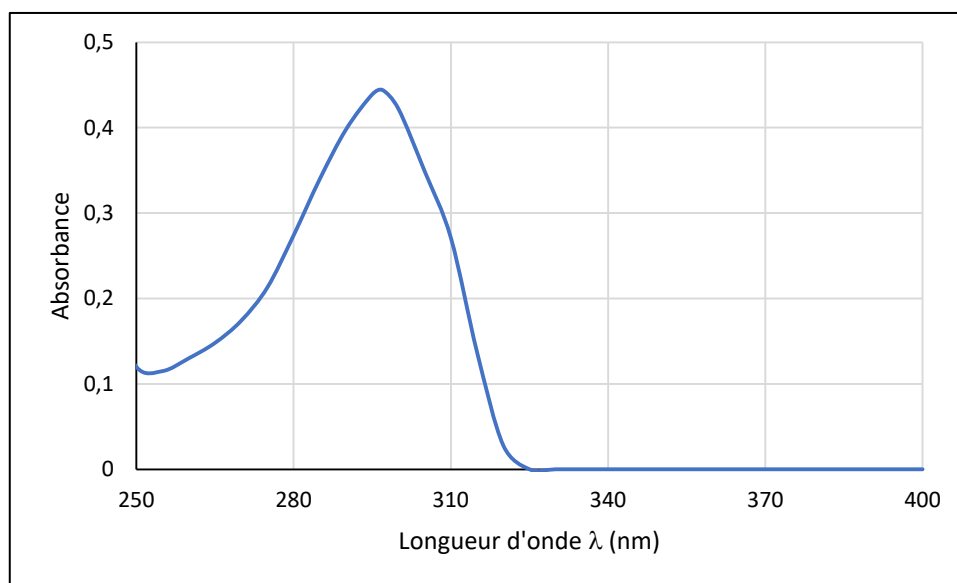


Fig III.5 Courbe d'absorption d'une solution [THB]=0,1 mmol.L⁻¹ en fonction de la longueur d'onde λ .

D'après cette figure III.4, $\lambda_{\max} = 297$ nm.

La courbe d'étalonnage obtenue est représentée dans la figure III.6.

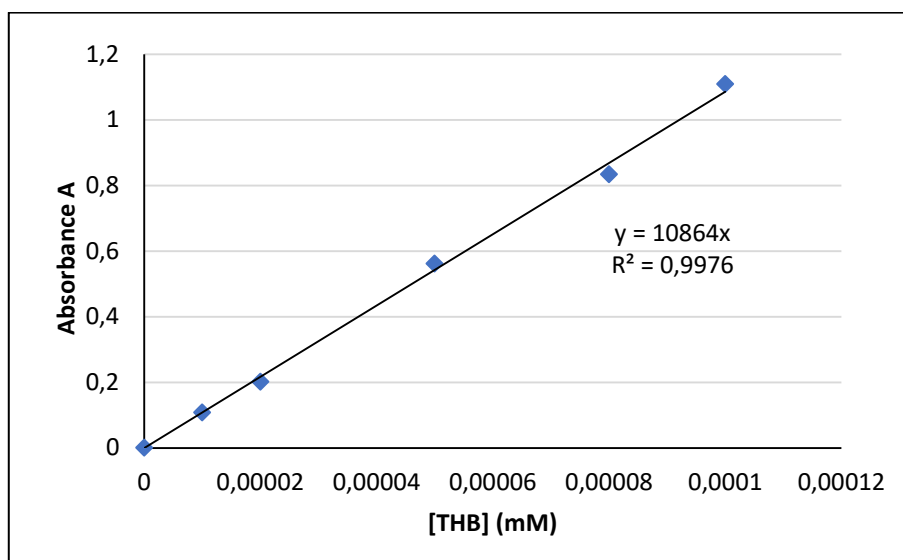


Fig III.6 Droite d'étalonnage du THB détecté par UV-Vis.

Dans le chapitre suivant, les résultats obtenus seront présentés et discutés.

CHAPITRE IV :

ETUDE DE LA PHOTOCATALYSE

DU THIABENDAZOLE EN

UTILISANT LES OXYDES MIXTES

(ZnO/TiO₂)

Chapitre IV :

Etude de la Photocatalyse du Thiabendazole en Utilisant les Oxydes Mixtes (ZnO/TiO₂)

Dans ce chapitre les résultats de la dégradation du Thiabendazole dans sa solution commerciale par la photocatalyse seront présentés, discutés et comparés, en utilisant plusieurs catalyseurs ZnO/TiO₂ et leur mélange.

IV.1. Photodégradation du Thiabendazole :

Dans un premier temps, nous avons procédé à la photodégradation du Thiabendazole en utilisant sa solution commerciale sans l'ajout d'un catalyseur.

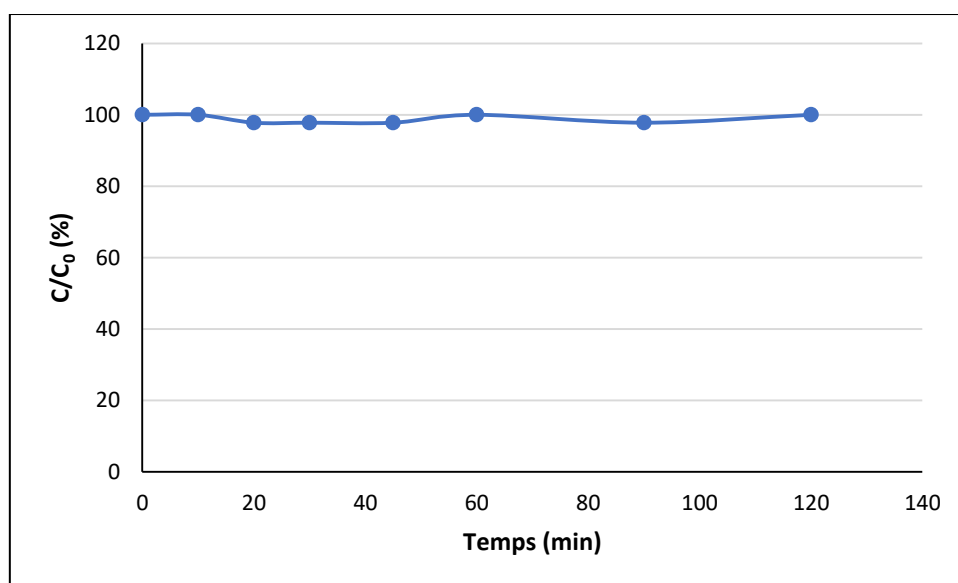


Fig IV.1 La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO pendant sa dégradation par photodégradation. Conditions Opératoires : [THB]₀ = 0,1 mM, V = 200 mL, T = 25°C, UV-A ([λ_{Min} = 355 nm, λ_{Max} = 375 nm]).

La Fig IV.1 montre que le THB ne se dégrade pas par photolyse et reste stable ce qui nous emmène dans la partie suivante à utiliser des catalyseurs pour essayer de l'éliminer par photocatalyse.

IV.2. Photocatalyse du Thiabendazole :

Dans cette partie nous avons utilisé deux types de catalyseurs, le ZnO et le TiO₂ :

IV.2.1 Photocatalyse par le ZnO :

Plusieurs expériences ont été réalisées afin d'optimiser les conditions opératoires afin d'éliminer au maximum le THB. La concentration du catalyseur choisi : [ZnO] = 5 g/L, les résultats sont présentés ci-dessous :

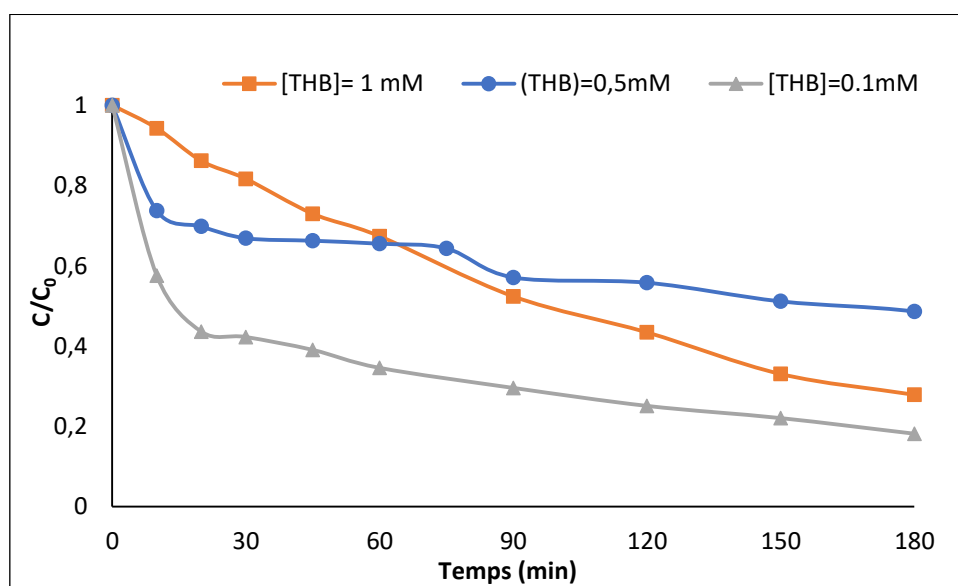


Fig IV.2 La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO pendant sa dégradation par photocatalyse. Conditions Opératoires : [ZnO] = 5 g/L, V = 200 mL, T = 25°C, UV-A ($\lambda_{\text{Min}}=355$ nm, $\lambda_{\text{Max}}=375$ nm).

La dégradation du THB par photocatalyse en utilisant le ZnO dépend de la concentration initiale du pesticide, 48% d'élimination pour [THB]₀ = 0,5 mM, 72% pour [THB]₀ = 1 mM et 81% pour [THB]₀ = 0,1 mM après 180 min d'expérience.

IV.2.1 Photocatalyse par le TiO₂ :

D'autres expériences ont été faites en utilisant un autre catalyseur, le TiO₂ avec une concentration de 0,2 g/L, les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante (IV.3) :

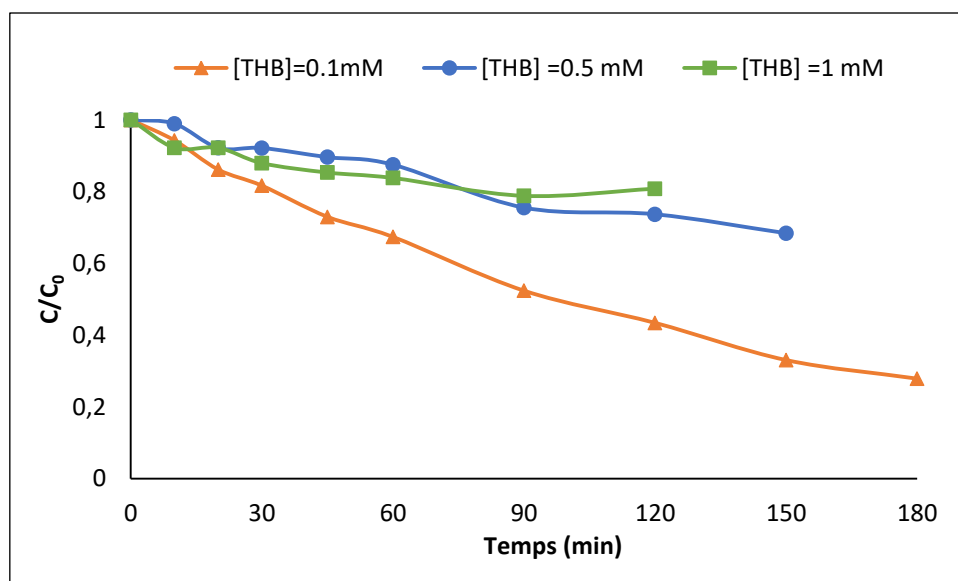


Fig IV.3 La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO pendant sa dégradation par photocatalyse. Conditions Opératoires : $[\text{TiO}_2] = 0,2 \text{ g/L}$, $V = 200 \text{ mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$, UV-A ($[\lambda_{\text{Min}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Max}} = 375 \text{ nm}]$).

La dégradation du THB par photocatalyse en utilisant le TiO_2 dépend de la concentration initiale du pesticide, 31% d'élimination pour $[\text{THB}]_0 = 0,5 \text{ mM}$ après 150min, 20% pour $[\text{THB}]_0 = 1 \text{ mM}$ après 120min et 72% pour $[\text{THB}]_0 = 0,1 \text{ mM}$ après 180 min d'expérience.

A la fin de cette partie, nous constatons que les meilleurs rendements obtenus sont 81% pour $[\text{ZnO}] = 5 \text{ g/L}$ et 72 % pour $[\text{TiO}_2] = 0,2 \text{ g/L}$ en introduisant une concentration initiale de $[\text{THB}]_0 = 0,1 \text{ mM}$.

IV.3. Dopage des catalyseurs :

Afin d'optimiser notre procédé nous avons opter pour le mélange de nos deux catalyseurs (voir la partie « *Préparation des oxydes mixtes ZnO-TiO_2* » dans le chapitre III) et ce afin d'augmenter leurs propriétés structurales, de porosité et de surface spécifique qui sont des facteurs importants dans la catalyse hétérogène.

Le tableau suivant montre l'influence de la température de calcination sur les différentes propriétés selon Gupta et al (2020).

Dans ce travail, nous avons utilisé plusieurs rapports molaires ($\text{ZnO}:\text{TiO}_2$) = (1:1, 3:1 et 9:1) sous deux températures de calcination 400 et 600°C.

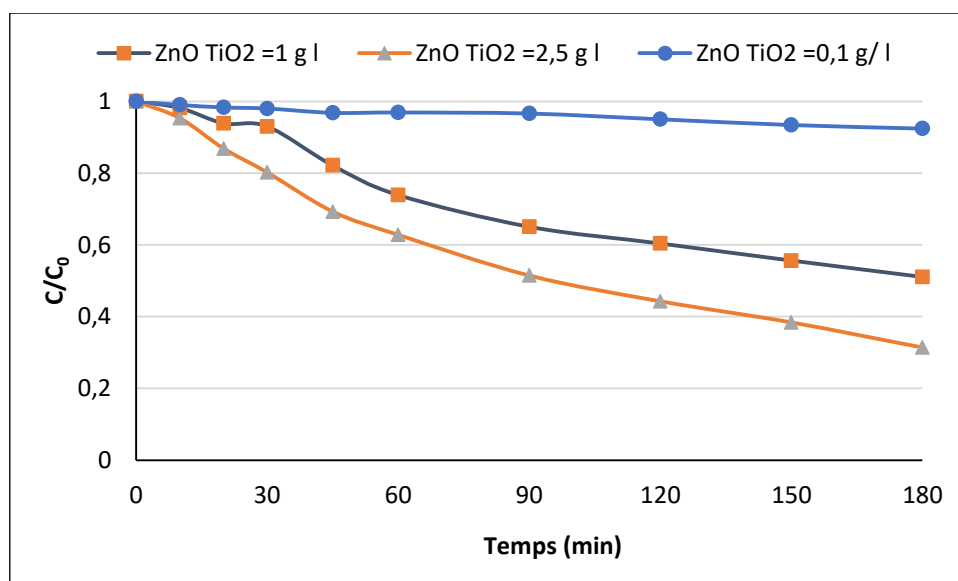
Les résultats obtenus sont représentés dans la section suivante notant que nous avons travaillé avec trois différentes concentrations de catalyseurs 0,1, 1 et 2.5 g/L avec une concentration initiale de $[\text{THB}]_0 = 0,1 \text{ mM}$.

Tableau IV.1 Taille des cristallites, propriétés texturales et composition des photocatalyseurs ZnO–TiO₂ à différentes températures de calcination. [47]

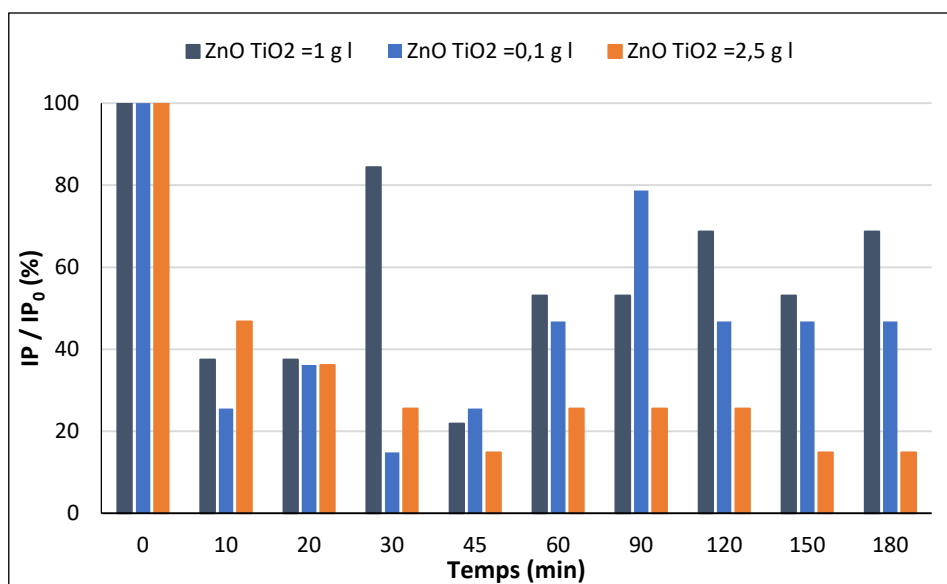
Photo-catalysts	XRD	Composition of photocatalysts (from EDX)		Textural properties		
	Crystallite size (nm)	Metals (%)	Oxygen (%)	Specific surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g) ^a	Pore size (nm) ^b
ZnO-TiO ₂ at 25 C°	15.52	41.15	40.38	13.6	0.03	9.58
ZnO-TiO ₂ at 400 C°	18.26	54.98	30.54	57.9	0.24	16.81
ZnO-TiO ₂ at 600 C°	19.13	66.09	33.91	22.0	0.14	26.35
ZnO-TiO ₂ at 800 C°	22.82	66.32	33.68	20.9	0.07	10.66

IV.3.1 Rapport molaire (ZnO:TiO₂) = (1:1):

a. 400°C :



A



B

Fig IV.4 La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO (A) et de l'indice de permanganate (B) pendant sa dégradation par photocatalyse.

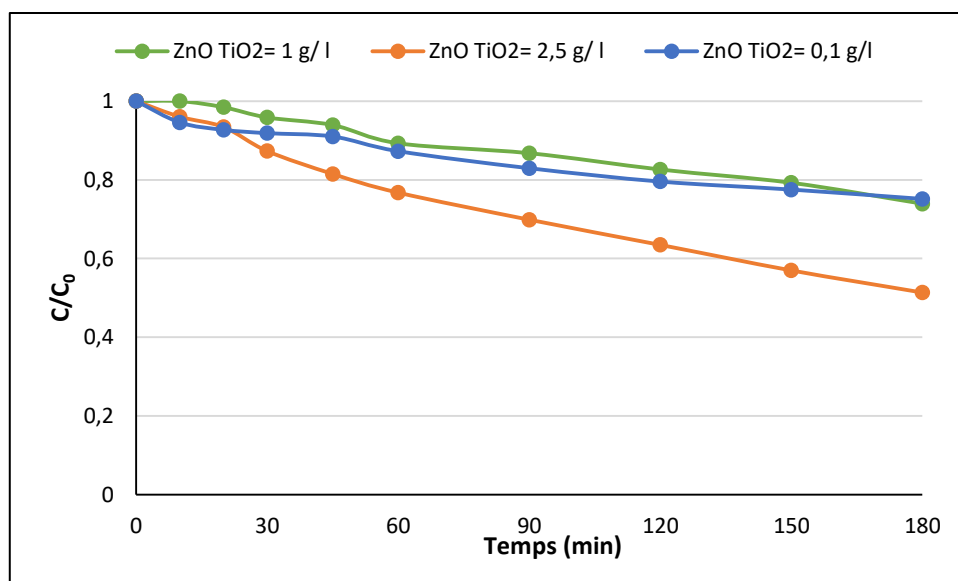
Conditions Opératoires : $[THB]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $(ZnO:TiO_2) = (1:1)$ (400°C), $V = 200 \text{ mL}$,
 $T = 25^\circ\text{C}$, UV-A ($\lambda_{\text{Min}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Max}} = 375 \text{ nm}$).

La figure IV.4 représente les résultats obtenus pour le rapport ZnO/TiO₂ (1:1) calciné à 400°C , la partie A, montre que l'élimination du THB dépend de la concentration du catalyseur et a atteint 68% pour 2,5g/L, 49% pour 1g/L et 7,5% pour 0,1 g/L après 180 min.

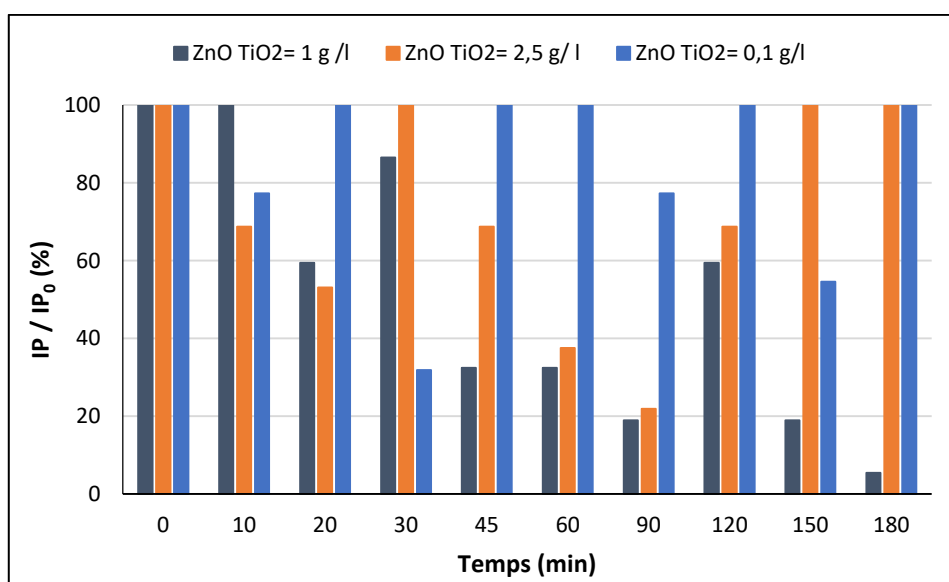
La partie B, montre que l'indice d'oxydabilité (IP) atteint 85% pour 2,5g/L, 32% pour 1g/L et 54% pour 0,1 g/L après 180 min.

b. 600°C :

La figure IV.5 représente les résultats obtenus pour le rapport ZnO/TiO₂ (1:1) calciné à 600°C , la partie A, montre que l'élimination du THB dépend de la concentration du catalyseur et a atteint 49% pour 2,5g/L et 25% pour 1g/L et 0,1 g/L après 180 min.



A



B

Fig IV.5 La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO (A) et de l'indice de permanganate (B) pendant sa dégradation par photocatalyse.

Conditions Opératoires : $[THB]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $(ZnO:TiO_2) = (1:1) (600^\circ\text{C})$, $V = 200 \text{ mL}$,
 $T = 25^\circ\text{C}$, UV-A ($\lambda_{\text{Min}}=355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Max}}=375 \text{ nm}$).

La patrie B, montre que l'indice d'oxydabilité (IP) atteint 95% pour 1g/L et ne diminue pas pour 2,5g/L et 0,1 g/L après 180 min.

IV.3.2 Rapport molaire (ZnO:TiO₂) = (3:1):

a. 400°C :

La figure IV.6 représente les résultats obtenus pour le rapport ZnO/TiO₂ (3:1) calciné à 400 °C, la partie A, montre que l'élimination du THB dépend de la concentration du catalyseur et a atteint 89% pour 2,5g/L, 83% pour 1g/L et 52% pour 0,1 g/L après 180 min.

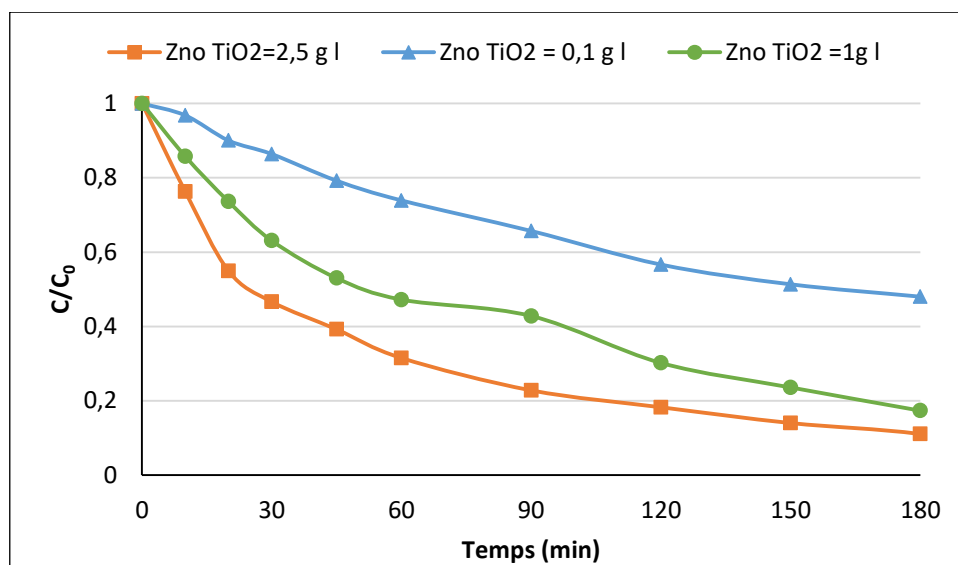
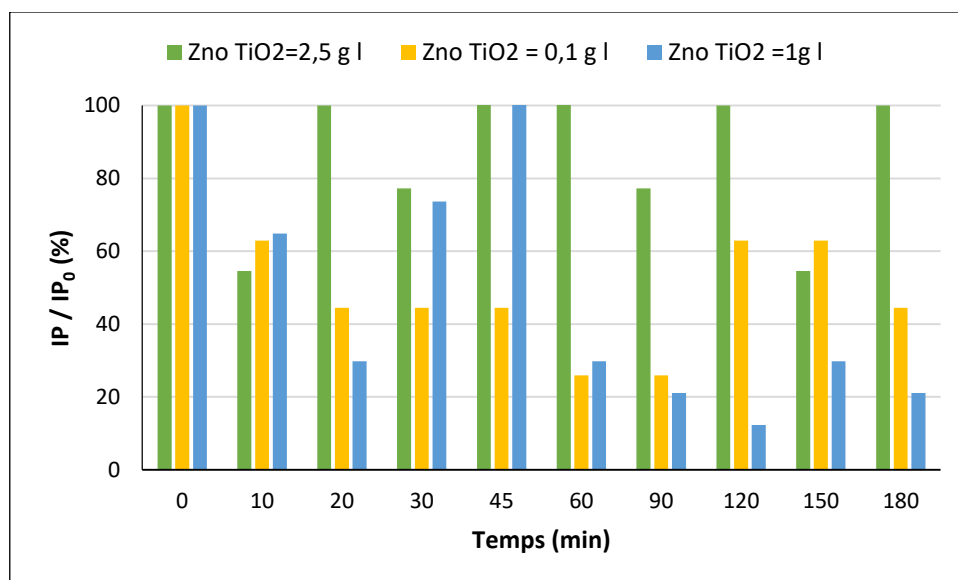
AB

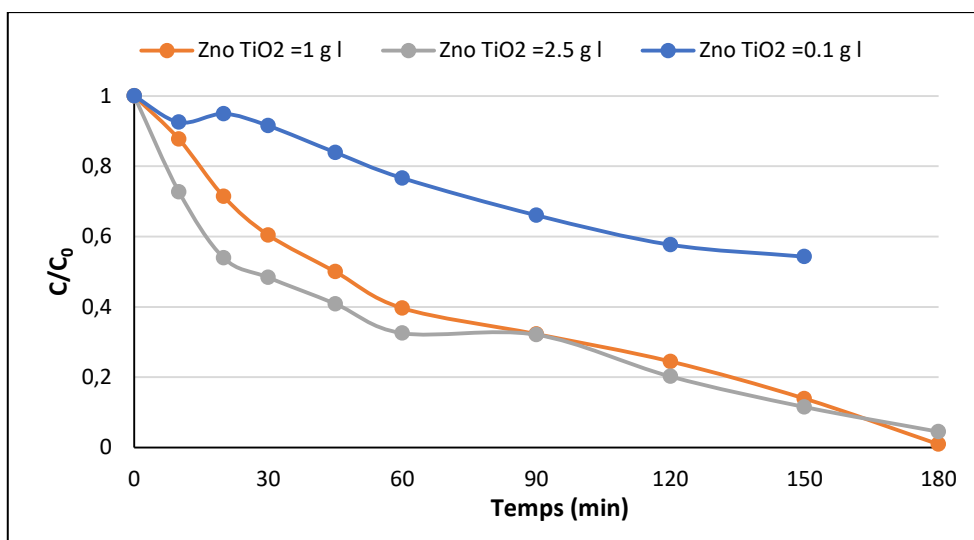
Fig IV.6 La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO (A) et de l'indice de permanganate (B) pendant sa dégradation par photocatalyse.

Conditions Opératoires : [THB]₀ = 0,1 mM, (ZnO:TiO₂) = (3:1) (400°C), V = 200 mL,
T = 25°C, UV-A ([λ_{Min} = 355 nm, λ_{Max} = 375 nm]).

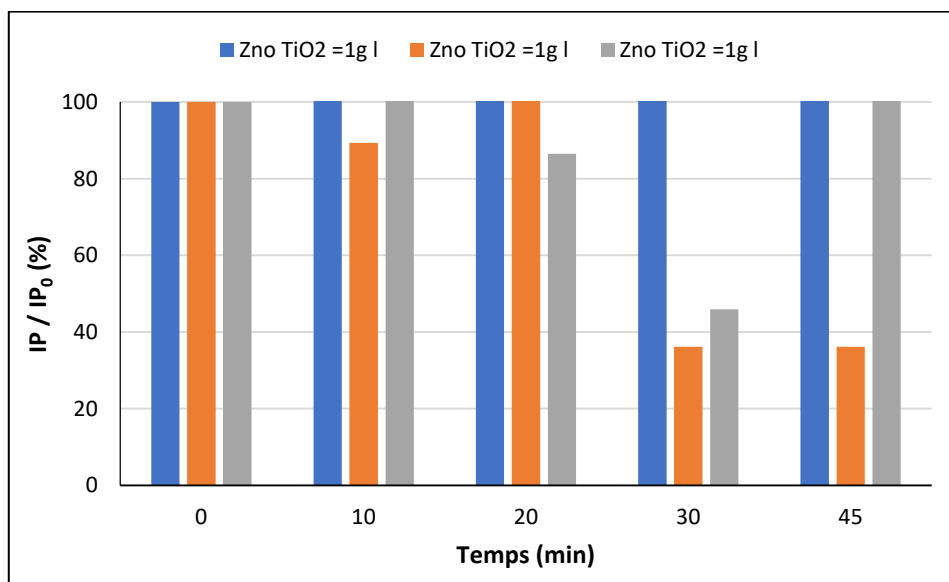
La patrie B, montre que l'indice d'oxydabilité (IP) atteint 79% pour 1g/L, 55% pour 0,1 g/L et ne diminue pas pour 2,5g/L après 180 min.

b. 600°C :

La figure IV.7 représente les résultats obtenus pour le rapport ZnO/TiO₂ (3:1) calciné à 600 °C.



A



B

Fig IV.7 La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO (A) et de l'indice de permanganate (B) pendant sa dégradation par photocatalyse.

Conditions Opératoires : [THB]₀ = 0,1 mM, (ZnO:TiO₂) = (3:1) (600°C), V = 200 mL,

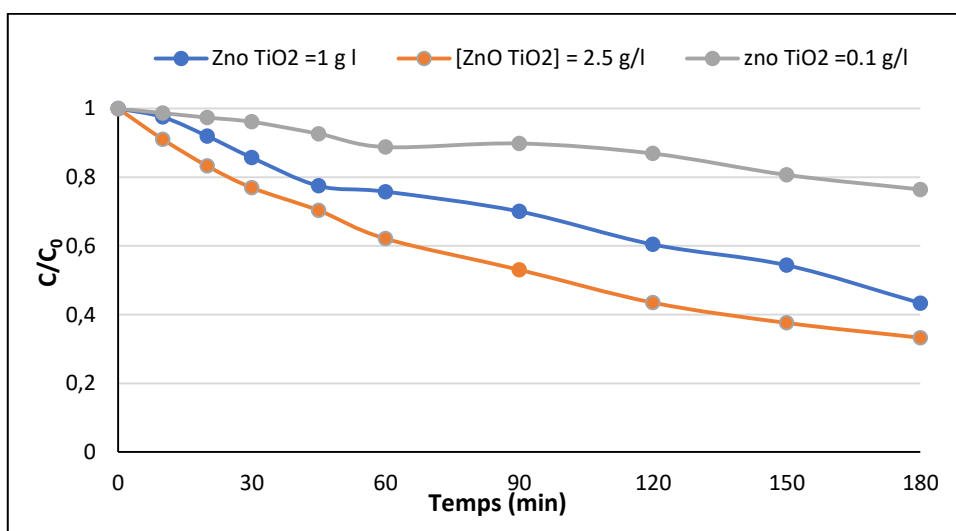
T = 25°C, UV-A ($\lambda_{\text{Min}}=355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Max}}=375 \text{ nm}$).

La partie A, montre que l'élimination du THB dépend de la concentration du catalyseur et a atteint **95%** pour 2,5g/L et **99%** pour 1g/L après 180 min et 45% pour 0,1 g/L après 150min.

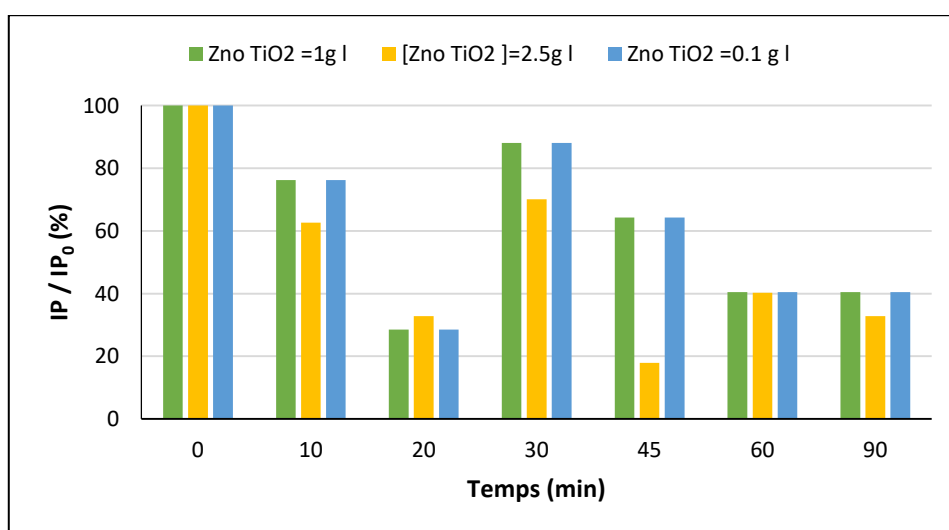
La partie B, montre que l'indice d'oxydabilité (IP) atteint 64% pour 1g/L et ne diminue pas pour 2,5g/L et 0,1 g/L après 45 min.

IV.3.3 Rapport molaire (ZnO:TiO₂) = (9:1):

a. 400°C :



A



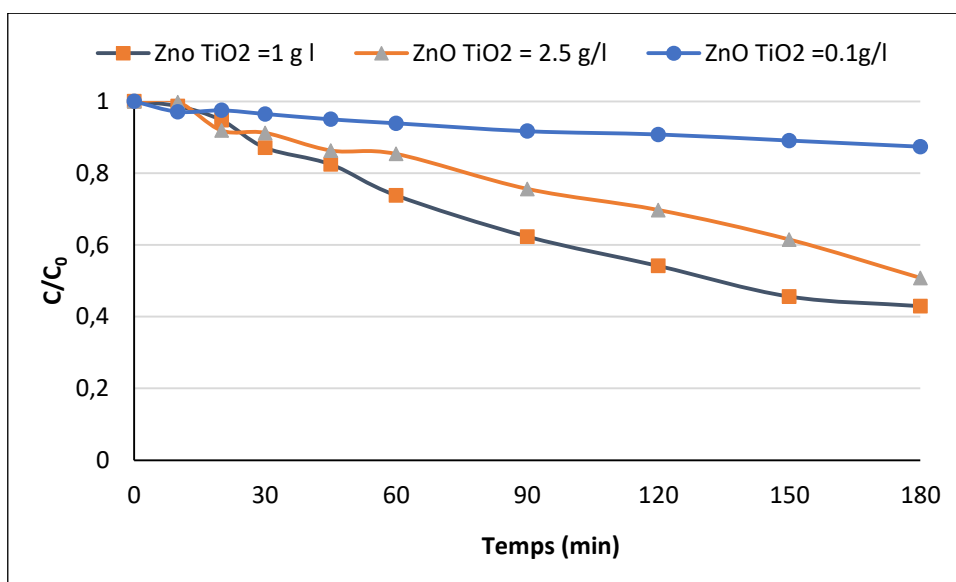
B

Fig IV.8 La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO (A) et de l'indice de permanganate (B) pendant sa dégradation par photocatalyse.

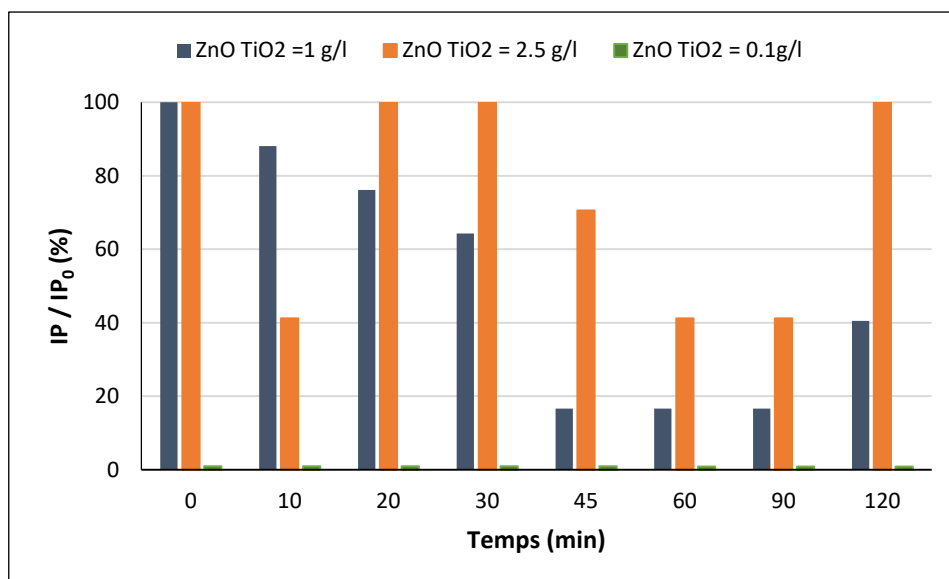
Conditions Opératoires : $[\text{THB}]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $(\text{ZnO}:\text{TiO}_2) = (9:1)$ (400°C), $V = 200 \text{ mL}$,
 $T = 25^\circ\text{C}$, UV-A ($\lambda_{\text{Min}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Max}} = 375 \text{ nm}$).

La figure IV.8 représente les résultats obtenus pour le rapport ZnO/TiO_2 (9:1) calciné à 400°C , la partie A, montre que l'élimination du THB dépend de la concentration du catalyseur et a atteint 67% pour 2,5g/L, 57% pour 1g/L et 24% pour 0,1 g/L après 180 min et la partie B, montre que l'indice d'oxydabilité (IP) atteint 67% pour 2,5g/L et 60% d'abattement pour 1g/L et 0,1 g/L après 90 min.

b. 600°C :



A



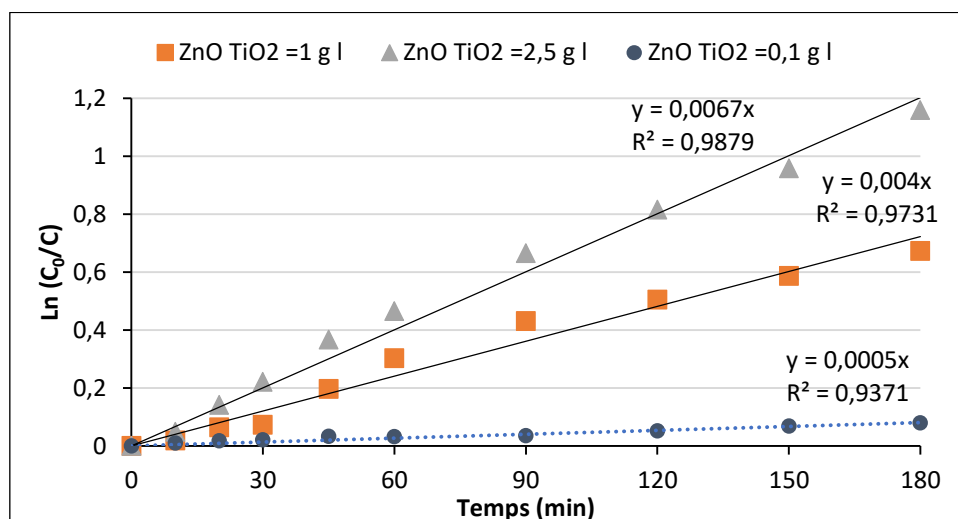
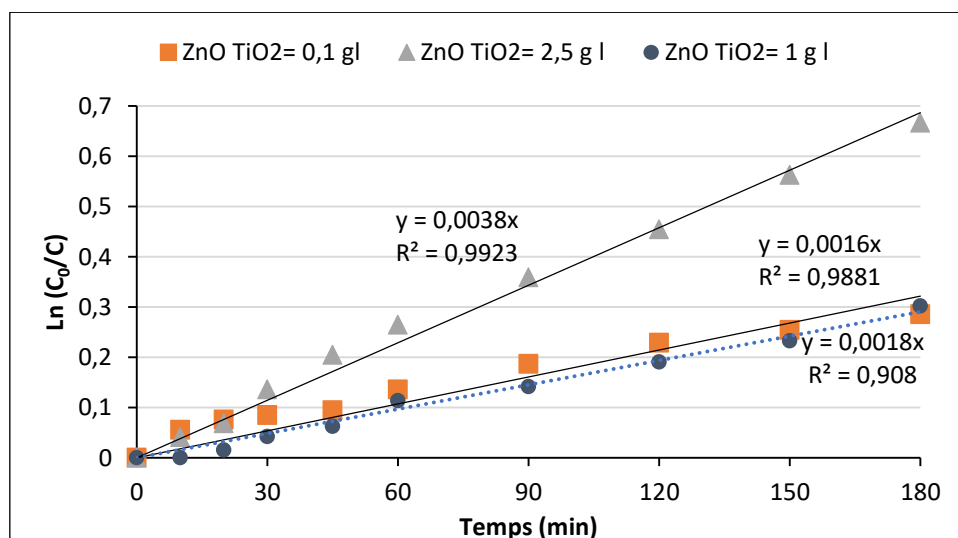
B

Fig IV.9 La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO (A) et de l'indice de permanganate (B) pendant sa dégradation par photocatalyse.

Conditions Opératoires : $[THB]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $(ZnO:TiO_2) = (9:1)$ (600°C), $V = 200 \text{ mL}$,
 $T = 25^\circ\text{C}$, UV-A ($\lambda_{\text{Min}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Max}} = 375 \text{ nm}$).

La figure IV.9 représente les résultats obtenus pour le rapport ZnO/TiO_2 (9:1) calciné à 600°C , la partie A, montre que l'élimination du THB dépend de la concentration du catalyseur et atteint 49% pour 2,5g/L et 57% pour 1g/L et 13% d'abattement pour 0,1 g/L après 180 min et la partie B, montre que l'indice d'oxydabilité (IP) atteint 60 % d'abattement pour 1g/L et ne diminue pas pour 2,5g/L après 180 min.

IV.3.4. Modélisation cinétique :

**A**

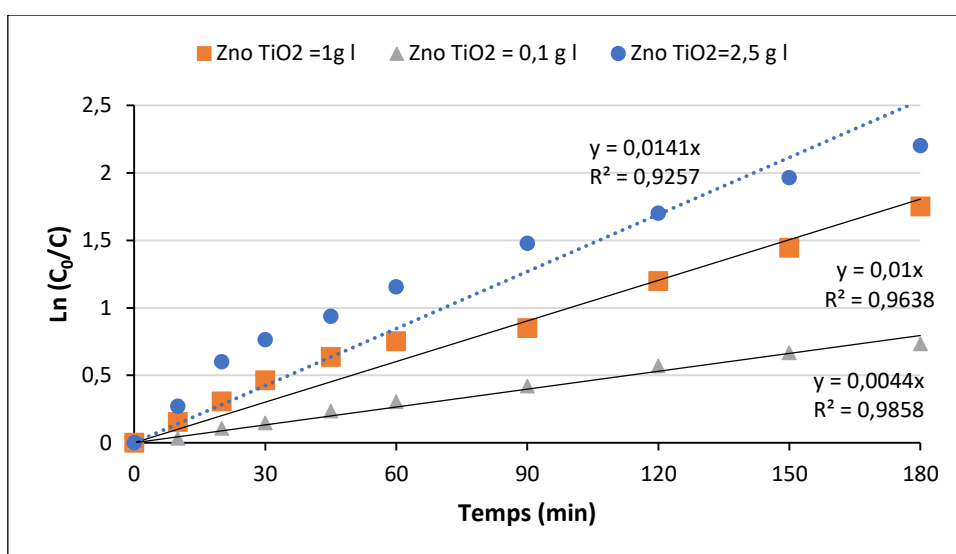
B

Fig IV.10 Modélisation Pseudo premier ordre de l'opération de l'élimination de la phase active THB dans le TECTO par la photocatalyse.

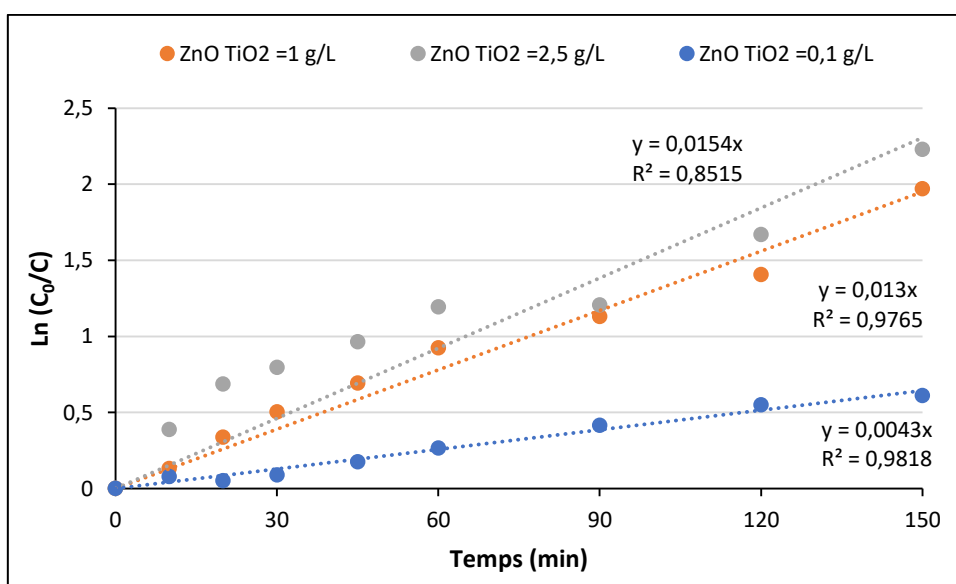
Conditions Opératoires : $[THB]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $(ZnO:TiO_2) = (1:1)$, A : (400°C) et B : (600°C) ,
 $V = 200 \text{ mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$, UV-A ($[\lambda_{\text{Min}}=355 \text{ nm}, \lambda_{\text{Max}}=375 \text{ nm}]$).

Pour le rapport $(ZnO:TiO_2) = (1:1)$, la dégradation du THB a été déterminée à l'aide d'un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre selon l'équation suivante :

$$\ln \frac{C_0}{C} = k t \quad (\text{III-1}) \text{ avec } k : \text{ constante de vitesse de la réaction de dégradation.}$$



A

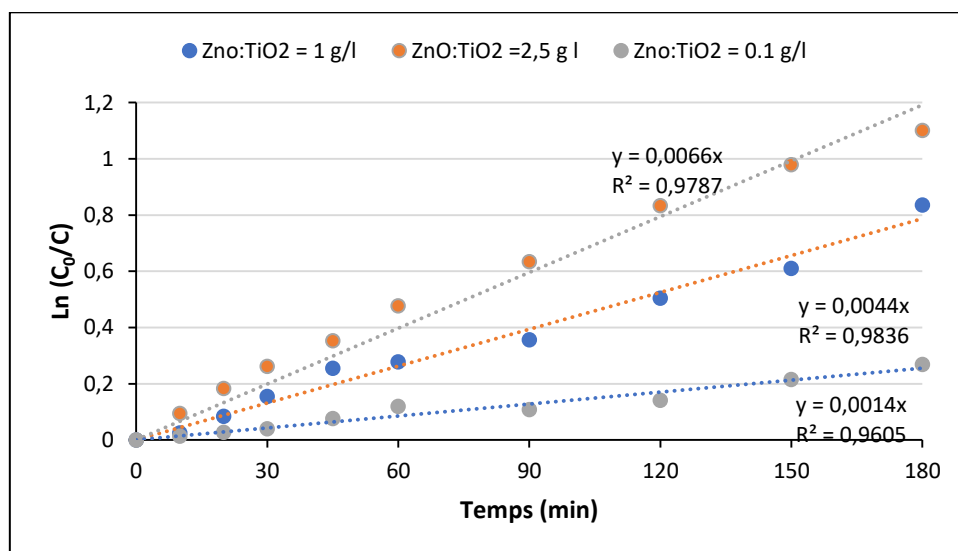


B

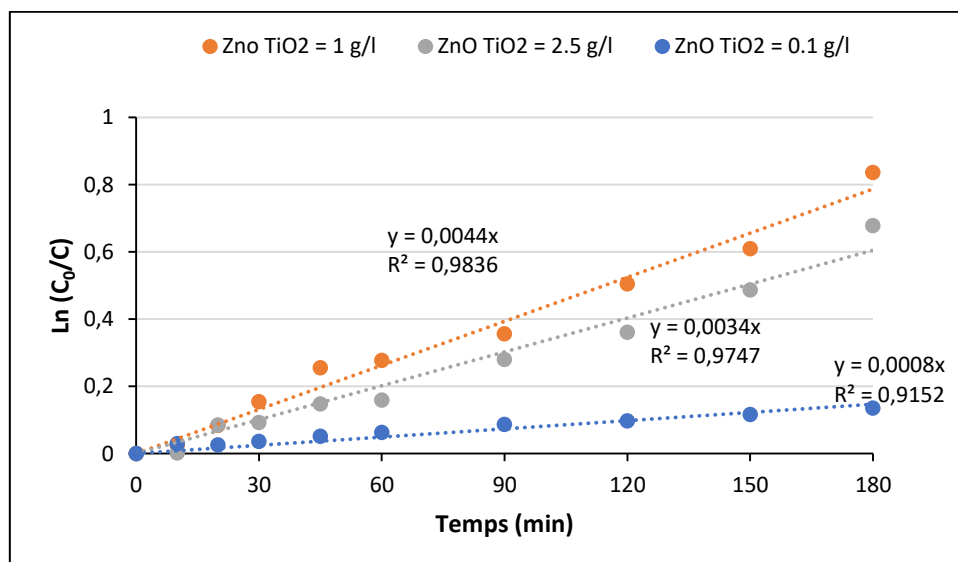
Fig IV.11 Modélisation Pseudo premier ordre de l'opération de l'élimination de la phase active THB dans le TECTO par la photocatalyse.

Conditions Opératoires : $[THB]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $(ZnO:TiO_2) = (3:1)$, A : (400°C) et B : (600°C) ,
 $V = 200 \text{ mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$, UV-A ($[\lambda_{\text{Min}}=355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Max}}=375 \text{ nm}]$).

Pour le rapport $(ZnO:TiO_2) = (3:1)$, la dégradation du THB a été déterminée à l'aide d'un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre selon l'équation (III-1).



A



B

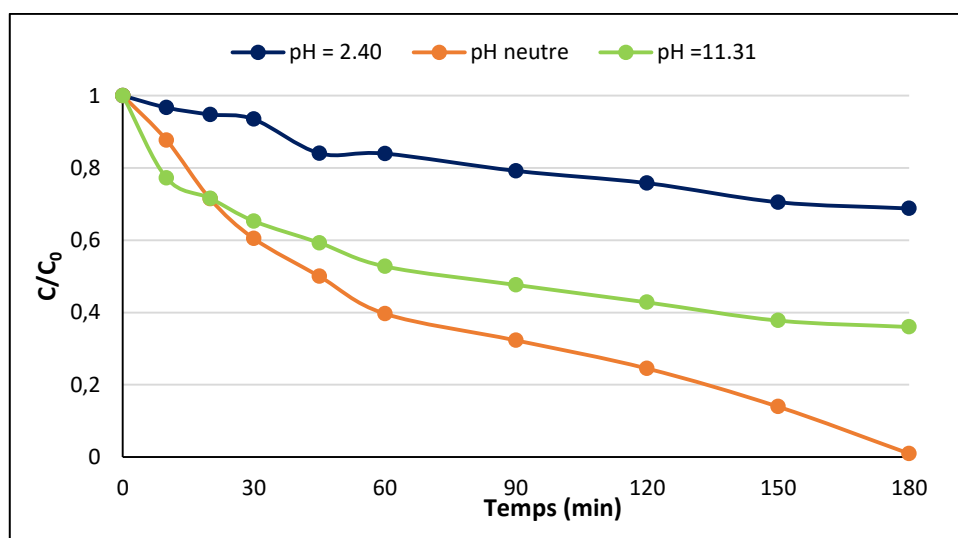
Fig IV.12 Modélisation Pseudo premier ordre de l'élimination de la phase active THB dans le TECTO par la photocatalyse. Conditions Opératoires : $[THB]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $(ZnO:TiO_2) = (9:1)$,
A : (400°C) et B : (600°C) , $V = 200 \text{ mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$, UV-A ($[\lambda_{\text{Min}}=355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Max}}=375 \text{ nm}]$).

Pour le rapport $(\text{ZnO}:\text{TiO}_2) = (9:1)$, la dégradation du THB a été déterminée à l'aide d'un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre selon l'équation (III-1).

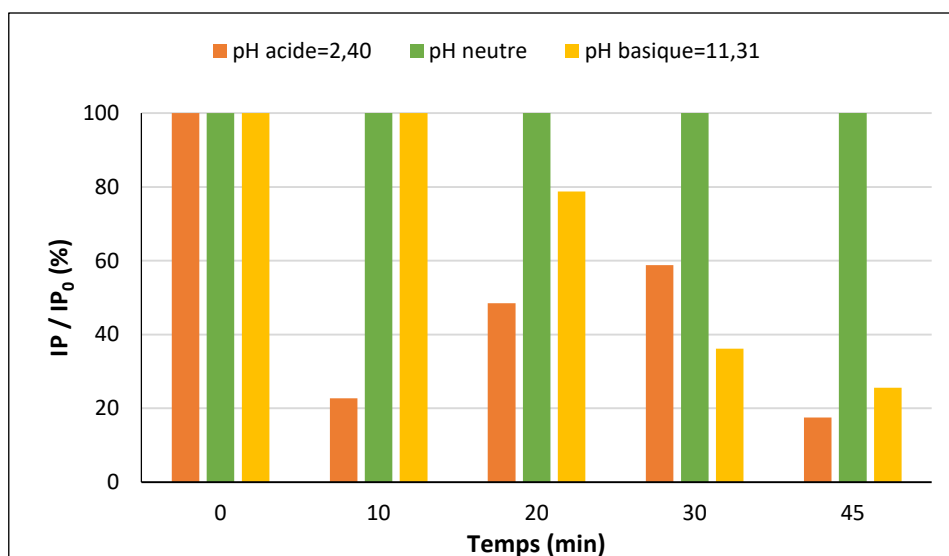
On observe que le rapport (3:1) permet une dégradation plus rapide, après 180 min d'irradiation, la quasi-totalité de la molécule est dégradée soit 99% pour 1g/L de catalyseur calciné à 600°C avec une constante de vitesse de 0,013, un résultat qui confirme ce qui a été déjà trouvé par d'autres travaux comme celui réalisé par S. D. BABA [50] qui a utilisé d'autres POA pour éliminer le Thiabendazole.

IV.3.5. L'effet pH :

Les expériences précédentes ont toutes été réalisées sous pH neutre = 6.20, le changement de milieu a des conséquences majeures sur la production de radicaux hydroxyles et le comportement du catalyseur, pour cela nous avons réalisé deux expériences, la première, pour avoir milieu acide de PH 2.4 on a ajouté 0,1 ml de H_2SO_4 (2M) à la solution le second en milieu basique avec un pH de 11,57 a été obtenu après ajout de 2ml de NaOH (1M).



A



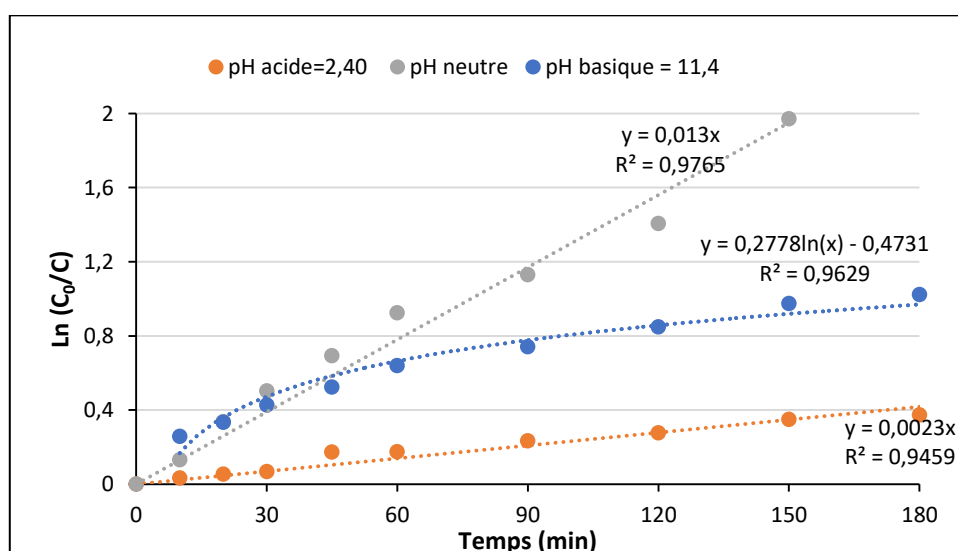
B

Fig IV.13 La variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO (A) et de l'indice de permanganate (B) pendant sa dégradation par photocatalyse sous différents milieux pH.

Conditions Opératoires : [THB]₀ = 0,1 mM, (ZnO:TiO₂) = (3:1) (600°C), V = 200 mL,

T = 25°C, UV-A (λ_{Min} = 355 nm, λ_{Max} = 375 nm).

La partie A de la figure IV.13 montre que l'élimination du THB est optimale dans le milieu neutre en atteignant **99%** contre 64% dans le milieu basique et 31% dans le milieu acide après 180 min. La partie B, montre que l'indice d'oxydabilité (IP) atteint 82 % d'abattement pour le milieu acide et 75% pour le milieu basique et ne diminue pas pour le milieu neutre après 45 min.



A

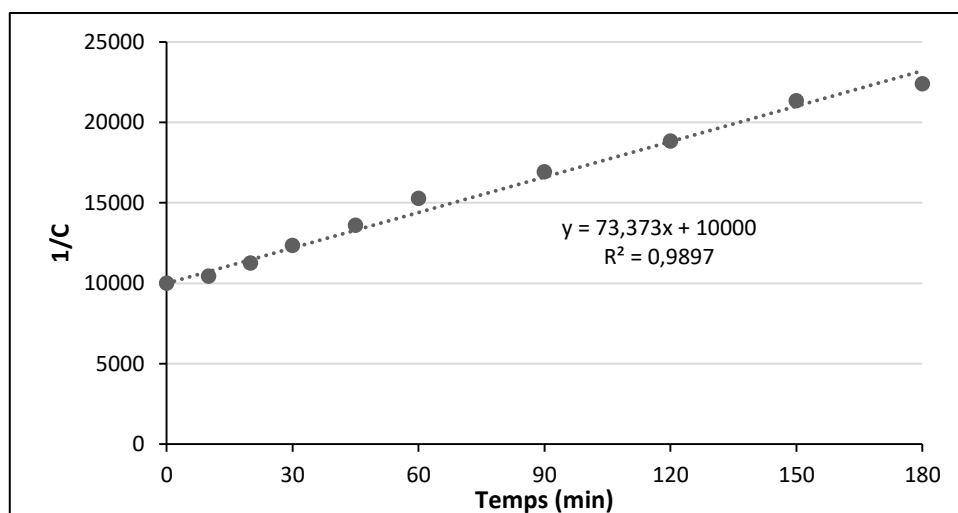
**B**

Fig IV.14 Modélisation cinétique de l'opération de l'élimination de la phase active THB dans le TECTO par la photocatalyse. A : sous différents milieux pH, B : dans le milieu basique. Conditions Opératoires : $[\text{THB}]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $(\text{ZnO}:\text{TiO}_2) = (3:1)$ calciné à 600°C , $V = 200 \text{ mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$, UV-A ($\lambda_{\text{Min}} = 355 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Max}} = 375 \text{ nm}$).

D'après la partie A de la figure IV.14, la dégradation du THB a été déterminée à l'aide d'un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre selon l'équation (III-1) pour le milieu acide et neutre, par contre, pour le milieu basique, cette dégradation suit le modèle de cinétique de pseudo-second ordre selon l'équation suivante : $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k t$ (III-2) avec k : constante de vitesse de la réaction de dégradation selon la partie B de la figure IV.15.

Enfin de ce chapitre nous avons constaté que :

La photocatalyse du THB en milieu aqueux a été étudié en utilisant plusieurs photocatalyseurs dans différentes conditions :

La photodégradation de la solution commerciale sans l'ajout d'un catalyseur, ne dégrade pas le THB et reste stable ce qui nous a emmené à utiliser la photocatalyse pour essayer de l'éliminer, pour cela nous avons utilisé deux types de catalyseurs, le ZnO et le TiO_2 :

Nous avons constaté que les meilleurs rendements obtenus sont 81% pour $[\text{ZnO}] = 5 \text{ g/L}$ et 72 % pour $[\text{TiO}_2] = 0,2 \text{ g/L}$ en introduisant une concentration initiale de $[\text{THB}]_0 = 0,1 \text{ mM}$.

Afin d'optimiser ce procédé, nous avons opter pour le dopage des deux catalyseurs, plusieurs rapports molaires sont utilisés ($\text{ZnO}:\text{TiO}_2$) = (1:1, 3:1 et 9:1) sous deux températures de calcination 400 et 600°C.

Le rapport qui a donné le meilleur rendement est ($\text{ZnO}:\text{TiO}_2$) = (3:1), 99%, 95% pour 600°C et 89%, 83% pour 400°C ce qui nous confirme que le dopage des deux catalyseurs a augmenté le pouvoir photocatalytique du procédé.

Concernant la nature du milieu, à pH neutre est loin d'être la meilleure condition pour dégrader notre pesticide (99%) contre 64% à pH basique et 31% en milieu acide.

Enfin, pour la modélisation cinétique, nous avons constaté que la photocatalyse du THB suit un modèle de pseudo premier ordre sous les différentes conditions opératoires utilisées dans ce travail sauf pour le milieu basique elle suit un modèle de pseudo second ordre.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire du département de Génie des Procédés à l'Université de Saida.

Sa première partie était consacrée à l'étude bibliographique des méthodes de traitement spécifiques à des polluants difficilement dégradables tels que les pesticides, ces méthodes sont appelées Procédés d'Oxydation Avancée « POA » et se basent sur la génération d'oxydants très forts tels que les radicaux hydroxyles, pour cela, dans la deuxième partie, nous avons décidé de mener une étude expérimentale sur la photocatalyse du THB dans une solution aqueuse en utilisant le ZnO et le TiO₂ ainsi que leur mélange et qui a abouti à :

- La photocatalyse du THB en milieu aqueux a été étudiée en utilisant plusieurs photocatalyseurs dans différentes conditions :

- La photodégradation de la solution commerciale sans l'ajout d'un catalyseur, ne dégrade pas le THB et reste stable ce qui nous a emmené à utiliser la photocatalyse pour essayer de l'éliminer, pour cela nous avons utilisé deux types de catalyseurs, le ZnO et le TiO₂ :

- Les meilleurs rendements obtenus sont 81% pour [ZnO] = 5 g/L et 72 % pour [TiO₂] = 0,2 g/L en introduisant une concentration initiale de [THB]₀ = 0,1 mM.

Afin d'optimiser ce procédé, nous avons opté pour le dopage des deux catalyseurs, plusieurs rapports molaires sont utilisés (ZnO:TiO₂) = (1:1, 3:1 et 9:1) sous deux températures de calcination 400 et 600°C.

- Le rapport qui a donné le meilleur rendement est $(\text{ZnO}:\text{TiO}_2) = (3:1)$, 99%, 95% pour 600°C et 89%, 83% pour 400°C ce qui nous confirme que le dopage des deux catalyseurs a augmenté le pouvoir photocatalytique du procédé.
- Concernant la nature du milieu, à pH neutre est loin d'être la meilleure condition pour dégrader notre pesticide (99%) contre 64% à pH basique et 31% en milieu acide.
- Enfin, pour la modélisation cinétique, nous avons constaté que la photocatalyse du THB suit un modèle de pseudo premier ordre sous les différentes conditions opératoires utilisées dans ce travail sauf pour le milieu acide elle suit un modèle de pseudo second ordre.

Les perspectives de ce travail sont :

- L'étude de l'influence d'autres paramètres tels que la température et optimiser le procédé en le combinant avec d'autres procédés comme l'adsorption afin de récupérer le catalyseur et procéder à sa régénération.
- Estimer la toxicité de la solution étudiée pendant la dégradation par la mesure de la DCO et la DBO_5 et ainsi calculer le rapport de Biodégradabilité DBO_5/DCO durant le traitement pour évaluer le risque du procédé.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] F. E. Imkenti, *les étapes de traitement des eaux et contrôles de qualités*, projet de fin d'étude: Université de Tlemcen (2015 / 2016).
- [2] Introduction sur l'eau, une ressource essentielle, consulté le 11/06/2022 à 12h.
<https://www.etudier.com/dissertations/Introduction-Sur-l'Eau/257071.html>.
- [3] F. Z. Khennane, *Modélisation de la qualité des eaux du cours d'eau de Mouillah par weap*. Mémoire de magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf 23 p 23. 94 (2015).
- [4] M. Köck-Schulmeyer, M. Villagrasa, ML. De Alda, R. Cespedes-Sanchez, F. Ventura and D. Barcelo, *Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact* Sci Total Environ, 458-460, 466-476 (2013)
- [5] P. Jas, I. Carra, C. Sirtori, A. Agüera and B. Esteban, *Fate of thiabendazole through the treatment of a simulated agro-food industrial effluent by combined MBR/Fenton processes at µg/L scale* Water Res, 51 55-63 (2014).
- [6] K. Attrassi, B. Attarassi, R. Benkirane, A. Badoc and A. Douira, *Efficacité De Deux Fongicides Benzimidazolés Et De L'anilinopyrimidine Sur La Pourriture Des Pommes En Conservation*. Bull. Soc Pharmacie, Bordeaux, 146 195-210 (2007).
- [7] C. Sirtori, A. Agüera, I. Carra and J.A. Sánchez Pérez, *Identification and monitoring of thiabendazole transformation products in water during Fenton degradation by LC-QTOF-MS*, A B Chem, DOI 10.1007/s00216-014-7942-1 (2014).
- [8] A. Veneziano, G. Vacca, S. Arana, F. De Simone and L. Rastrelli, *Determination of carbendazim, thiabendazole and thiophanate-methyl in banana (Musa acuminata) samples imported to Italy* Food Chem, 87 383-386 (2004).
- [9] L. Castillo, C. Ruepert and E. Solis, *Pesticide residues in the aquatic environment of banana plantation areas in the North Atlantic Zone of Costa Rica* Environ Toxicol Chem, 19 1942- 1950 (2000).

[10] C. Müller, L. David, V. Chis and SC Pinzaru, *Detection of thiabendazole applied on citrus fruits and bananas using surface enhanced Raman scattering Food Chem*, 145 814-820 (2014).

[11] S. Heena Khan, B. Pathak, *Zinc oxide based photocatalytic degradation of persistent pesticides: A comprehensive review*, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management , May 2020, 100290.

[12] M. BOUKHETALA, S. ZEBIRI, *Recherche documentaire : modèles de prévision de la qualité de l'eau*, Mémoire de Master en Génie des Procédés de l'environnement. Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj. P 09.10 (2021).

[13] Z. Chenouf, *Optimisation du traitement de l'eau cimentaire à l'aide de la méthode des plans d'expériences*, Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme master en Génie des Procédés de l'environnement . Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj. P 13.14 (2021).

[14] S. Tababouchet, *Etude de la pollution des eaux superficielles et souterraines du bassin versant du sebaou*. Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme master en hydraulique. Ecole nationale supérieure d'hydraulique- ARBAOUI Abdellah. p 19.20 (2017).

[15] Y. Aimer, *Traitement par Oxydation Electrochimique des Rejets Agricoles Chargés en Pesticides*, Thèse de doctorat en sciences, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, France (2019).

[16] D. Batsch, *l'impact des pesticides sur la santé humaine*, thèse de Doctorat d'Etat en Pharmacie, faculté de pharmacie, Université Henri Poincare - Nancy 1, 2011.

[17] S. J. Toth, and W. G. Buhler *Environmental effects of pesticides. Department of Entomology and Horticultural Science*, North Carolina State University (2009).

[18] I. La Jeunesse, A. Amiot, D. Landry, A. Jadas-Hécart, P. Y. Communal, A. Ballouche, B. Vitrai and L. Mounereau, *Transferts de pesticides dans un petit bassin versant viticole des coteaux du Layon : importance des pics lors du ruissellement*, La directive cadre sur l'eau à l'échéance 2015. Les façades océaniques 235 | 2015.

[19] H. El Bakouri, *Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par l'utilisation des Substances*

Organique Naturelle (S.O.N.), Thèse de doctorat en sciences de l'environnement, Université Abdelmalek Es-Saadi Tanger, Maroc, 2006.

[20] M. BETTATI, *le droit international de l'environnement*, édition Odile Jakop, Paris 2012, p33.

[21] <https://www.futura-sciences.com/planete/questions-reponses/agriculture-pesticides-pays-plus-gros-consommateurs-10757/> consulté le 10/06/2022 à 11h.

[22] N. Khaddem Benadjal, *Enquête sur la gestion des pesticides en Algérie et recherche d'une méthode de lutte alternative contre Meloidogyne incognita (nematoda : Meliodogynidae)* école supérieure agronomique el Harrach Alger 2012.

[23] H Kaid, M, Meskine, *Etude d'un système d'épuration des eaux usées de la commune de youb wilaya de Saïda*, Mémoire de DEUA. Université de Saïda.2003.

[24] J. M. Berland, C. Boutin, P. Molle, and P. Cooper. *Procédés extensifs d'épuration des eaux usées*. Office des publications des communautés européennes, Luxembourg, 2001.

[25] Z. M. Hadj-Sadok, *Modélisation et estimation dans les bioréacteurs ; prise en compte des incertitudes : application au traitement de l'eau*, Mémoire Master : Faculté des sciences de l'ingénieur, Université de Nice – Sophia Antipolis, France, 1999.

[26] I. Aimer et K. Laradji, *Etude de l'élimination des pesticides par la photodégradation* Mémoire Master : Faculté de Technologie, Université de Saïda 2020.

[27] S. Dalhatou. *Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries*. Université de Grenoble, 2014. France.

[28] S. I. Belayachi, *Elimination d'un colorant anionique par Fenton et traitement biologique : Modélisation par plan d'expériences*, Mémoire de Master en génie des procédés (génie chimique), Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem p03 2018-2019.

[29] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier et J.F. Blais, *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires*, Revue des sciences de l'eau, 22, 4, p. 461-573 (2009).

- [30] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, *Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution)*, Journal of Physical and Chemical Reference Data 17, 513 (1988).
- [31] M. Doré, *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Technique et Documentation-Lavoisier. 1989.
- [32] S. P. Devipriya, S. Yesodharan, *Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO_2 and ZnO* , Journal of Environmental Biology, 31 (3), 2010, 247-249.
- [33] H. Lahmar, *Cours catalyse et application*, Université Jijel 2016/2017.
- [34] G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa, R. Fournet, *Cinétique et catalyse*. Lavoisier, 2011.
- [35] T. E. Agustina, H. M. Ang, V. K. Vareek, *A review of the synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 6 (4), 264–273. 2005.
- [36] A. Elbar, S. E. Mailbi, *Étude comparative des effets de dopage et co-dopages (Mg, Mn, F) sur les propriétés optoélectroniques des nanostructures de ZnO* . Mémoire Master, Université Msila, 2020-2021
- [37] C. S. Turchi, D. F. Ollis, *Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack*, Journal of Catalysis 122, 178- 192 (1990).
- [38] J. Hupka, A. Zaleska, M. Janczarek, E. Kowalska, P. Górska & R. Aranowski, *UV/Vis light-enhanced photocatalysis for water treatment and protection*, Soil and Water Pollution Monitoring. Protection and Remediation. 3–23 2006.
- [39] S. Baruah, M. A. Mahmood, *Enhanced visible-light photocatalysis through fast crystallization of Zinc Oxide nanorods*. Beilstein journal of Nanotechnology (2010), 1, 14–20.
- [40] Li, W.X. *Photocatalysis of oxide semiconductors*. Journal of The Australian Ceramic Society. 49 (2), 41– 46 2013.
- [41].D. Rajamanickam and M. Shanthi. *Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide–solar process*. Arabian Journal of Chemistry, 2012.

- [42] J. Kenneth. M. Donald and K. -Shin Choi, *Synthesis and Photoelectrochemical Properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ Composite Photoanodes for Use in Solar Water Oxidation*, Journal of the American Chemical Society, 23, 21, 4863–4869. (2011).
- [43] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*, Reports on Progress in Physics, 72, 12, (2009).
- [44] D.B. Soro, D.L. Kouadio, K.N. Aboua, M. Diarra, L. Meite, K.S. Traore, *Dégradation photo-catalytique du Thiabendazole en solution aqueuse*, Afrique Science, 14(4) (2018) 55 – 63.
- [45] A. Baddouh, M.M Rguiti, M. Errami, B. El Ibrahimi, L. Bazzi, M. Hilali, Electrochemical degradation of Thiabendazole fungicide by anodic oxidation on the tin oxide electrode (SnO_2), Applied Journal of Environmental Engineering Science. 3 N°3(2017) 213-221.
- [46] Ibarz, R., Garvín, A., Aguilar, K., Ibarz, A., Kinetic study and modelling of the UV photo-degradation of thiabendazole, Food Research International, 81, (2016), 133-140.
- [47] D. Gupta, R. Chauhan, N. Kumar, V. Singh, V. Chandra Srivastava, P. Mohanty, T. Kumar Mandal, *Enhancing photocatalytic degradation of quinoline by $\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ mixed oxide: Optimization of operating parameters and mechanistic study*, Journal of Environmental Management 258 (2020) 110032.
- [48] J. Rodier, et Coll. *L'analyse de l'eau : eau naturelle ; eau résiduelle ; eau de mer* ; 8ème Edition. Dunod (2005) Paris.
- [49] M. A. Moreno, B. Maté, Y. Rodríguez-Lazcano, O. Gálvez, P. C. Gómez, V. J. Herrero, and R. Escribano, *The Structure and Spectroscopy of Cyanate and Bicarbonate Ions. Astrophysical Implications*, Journal of Physical Chemistry A, 117, 39, 9564–9573(2013).
- [50] D.B Soro, *Photodégradation en milieu aqueux de trois pesticides : thiabendazole, diméthoate et diazinon*, Thèse Doctorat en Sciences et Gestion de l'Environnement de l'Université d'Abobo-Adjamé, Côte d'Ivoire, Novembre 2012.

دراسة للتحفيز الضوئي لإزالة مبيد باستخدام البنى النانوية لمحفزات مختلفة (ZnO و TiO₂)

ملخص :

إن استخدام المبيدات في الزراعة في تزايد كما أن خطر التلوث في المجالات المختلفة (الماء والهواء والتربة) وما يفاقم من تأثيرها هو حقيقة أن معظمها عضوية غير قابلة للتحلل بيولوجيا. لهذا، نستخدم ما يسمى بعمليات الأكسدة المتقدمة، والتي تعتمد على توليد جذور الهيدروكسيل ذات إمكانات الأكسدة العالية من أجل القضاء على هذه المواد الخطرة. في هذا العمل دراسة تحلل مبيد فطري يستخدم على نطاق واسع في إنتاج الفواكه مثل الحمضيات والتفاح يسمى Tecto 500 الذي يحوي جزيء نشط يدعى ثيابندازول عن طريق التحفيز الضوئي الذي يتم إجراؤه باستخدام مفاعل يستخدم البنى النانوية لمحفزات مختلفة مثل ZnO و TiO₂ وذلك بقياس اختفاء الجزيء النشط باستخدام مقياس الطيف الضوئي / UV Vis وكذلك تلك المتعلقة بالحمولة العضوية. يتم استخدام العديد من النسب المولية (ZnO: TiO₂) = (9:1 ، 3:1 و 1:1)، يتم تحميمها عند درجات حرارة مختلفة (400 و 600 درجة مئوية) ، يتم التخلص من الثيابندازول تمامًا على عكس استخدام المحفزين بشكل منفصل ، مما أكد لنا أن دمج البنى النانوية لهذين المحفزين زاد من القوة التحفيزية للعملية ، وأظهرت الدراسة الحركية أن هذا التحلل يتبع نموذجًا زائفاً من الدرجة الأولى.

الكلمات المفتاحية: تحفيز ضوئي، مبيد، تلوث زراعي، أكسيد مختلط.

Study of the Photocatalytic Degradation of Pesticide Using Mixed Oxide Nanostructures (ZnO, TiO₂)

Abstract:

The use of pesticides in agriculture is on the rise as well as the risk of pollution in the different spheres (water, air and soil) and what aggravates their impact is the fact that they are, for the most part, organic -recalcitrant. For this, we use so-called advanced oxidation “AOP’s” processes, which are based on the generation of hydroxyl radicals with a high oxidation potential in order to eliminate these dangerous substances. In this work, a study of the degradation of a pesticide, the TECTO 500 SC whose active molecule is Thiabendazole is a fungicide widely used in the production of fruits such as citrus fruits and apples, by photocatalysis which is carried out at the using a photo-reactor using the doping and nanostructures of different catalysts such as TiO₂ and ZnO and measuring the disappearance of the active molecule using a UV/Vis spectrophotometer as well as global parameters concerning the organic charge. Several molar ratios are used (ZnO: TiO₂) = (9:1, 3:1 and 1:1), calcined at different temperatures (400 and 600°C), the Thiabendazole is totally eliminated contrary to the use of the two catalysts separately, which confirmed to us that the doping of these two catalysts increased the catalytic power of the process, and the kinetic study showed that this degradation follows a pseudo first-order model.

Keywords : Photocatalysis, Pesticide, Agricultural Pollution, Mixed Oxide.