

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<sup>r</sup>. 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 :

***Ikram AIMER & Khadidja LARADJI***

# *Etude de l'Elimination des Pesticides par la Photodégradation*

*Soutenu le 07/07/2020*

*Devant le jury :*

**Mme O. BELARBI**

**Maitre Assistante A**

**Université de Saida**

**Présidente**

**Mr. M. OUAZENE**

**Maitre de Conférences B**

**Université de Saida**

**Examineur**

**Mr Y. AIMER**

**Maitre de Conférences B**

**Université de Saida**

**Rapporteur**

**Année Universitaire : 2019-2020**

## *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 parents, qui ont toujours cru en moi, pour leur amour et leurs efforts.*

*À ma petite sœur Rihem, ma source de bonheur et d'énergie*

*À mes frères Hakim et Ali*

*Ikram.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à : A mes parents ; A ma Chère Mère Yamina,  
A mon Père Ahmed.*

*Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne  
cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet;  
mes frères et sœurs : Farouk, Yahia, Asmaa et Sara, sans oublier ma copine  
Imane.*

*A mes chers : Soumia et Bachir, et à tous ceux qui ont contribué de près  
ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.*

*Khadija*

## *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 étant président du jury et Mr M. OUAZENE 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 S. DAOUDI chef du département.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenus de près comme de loin et principalement Mr B. GUEZZEN et Mme S. BOUDALI.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>2</b>
<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION DES EAUX PAR LES PESTICIDES</b>	
I-1 Définition de l'eau usée	5
I-2 Origine des eaux usées	6
a- Origine domestique	6
b- Origine industrielle	7
c- Origine agricole	7
I-3 Caractéristiques des eaux usées	8
I-3-1 Paramètres Physiques	8
1. La température	8
2. Les matières en suspension (MES)	8
I-3-2 Paramètres Organoleptiques	9
1. La Turbidité	9
2. La couleur	9
I-3-3 Paramètres Chimiques	9
1. Le potentiel Hydrogène (pH)	9
2. La Conductivité	9
3. L'Oxygène Dissous	10
4. La Demande Chimique en Oxygène (DCO)	10
5. La Demande Biochimique en Oxygène (DBO)	10
6. Indice de permanganate	11
7. L'azote	11
8. Les nitrates	11
9. L'azote ammoniacal	12
10. Le Phosphore	12
11. Le sulfate	13
I-4 L'agriculture source de pollution	13
I-4-1 Nutriments	15
I-4-2 Pesticides	16

a- Sources de pollution par les pesticides	17
b- Classification des pesticides	18
c- Utilisation mondiale des pesticides	20
d- Impact des Pesticides	22
I-4-3 Sels	27
I-4-4 Sédiments et autres polluants	27
<b>CHAPITRE II : PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX ET PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE « POA »</b>	
II.1. Procédés de traitement	30
II.1.1. Procédés physiques	30
II.1.2. Les procédés biologiques	31
II.1.3. Procédés Chimiques	32
II.2. Les procédés classiques d'oxydation chimique	32
a- Le chlore (Cl <sub>2</sub> )	33
b- L'oxygène (O <sub>2</sub> )	33
c- Le peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	33
d- L'ozone (O <sub>3</sub> )	33
II.3 Procédés d'oxydation avancée (POA)	34
II.3.1 Réactivité des Radicaux Hydroxyles	36
II.3.2 Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène	37
II.3.2.1. Procédé d'ozonation	37
II.3.2.2. Procédé Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	39
II.3.3. Procédés photo-catalytiques en phase homogène	39
II.3.4. Procédés photo-catalytiques en phase hétérogène	42
a- TiO <sub>2</sub>	43
b- ZnO	46
II.3.4.1. Modification des photo-catalyseurs	50
a. Dopage	51
b. L'avantage du dopage	51
c. Types de dopage	52
II.4. Travaux sur les Pesticides	52
II.4.1. Photocatalyse pour l'assainissement de divers pesticides	52
II.4.2. Approches hybrides pour l'assainissement des pesticides	54

<b>CHAPITRE III : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</b>	
III.1 Produits Utilisées	57
III.1.1 Choix des molécules étudiées	57
III.1.2. Photo-catalyseurs	58
III.1.3. Autres Produits	58
III.2 Photo-réacteur (UV-A)	59
III.3 Méthodes d'Analyse	60
III.3.1 L'indice de Permanganate (Oxydabilité)	60
- Mode Opérateur	60
III.3.2 Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis)	62
- Loi d'absorption du rayonnement	62
<b>CHAPITRE IV : ETUDE PRELIMINAIRE SUR LA PHOTO-DEGRADATION DU THIABENDAZOLE</b>	
IV.1. Dégradation du Thiabendazole dans le TECTO	66
IV.1.1 Modélisation cinétique	67
IV.1.2 Minéralisation du THB	68
IV.2 Influence de l'effluent réel (présence d'un autre pesticide)	68
IV.2.1 Modélisation cinétique	69
IV.2.2 Influence du mélange sur la Minéralisation	70
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	72
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	

# *LISTE DES ABREVIATIONS*

ERU	Eaux résiduaires urbaines
MES	Matières en suspension
ASTM	American Society for Testing Material
JTU	Jackson Turbidity Unit
FTU	Formazine Turbidity Unit
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
pH	Potentiel Hydrogène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DBO <sub>5</sub>	Demande biologique en oxygène pendant 5 jours.
COD	Carbone organique dissous
OP	Organophosphorés
OC	Organochlorés
OH	Organohalogénés
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
OPS	Organophosphates
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
Cl <sub>2</sub>	Chlore
O <sub>2</sub>	Oxygène
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxyde d'hydrogène
O <sub>3</sub>	Ozone
E°	Potentiel standard
•OH	Radical hydroxyle
THB	Thiabendazole
DIM	Diméthoate
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

## *Liste des Figures*

<i>Figures</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Fig I.1</b>	Les principales sources de pollution par les pesticides	<b>18</b>
<b>Fig I.2</b>	Classification des pesticides selon l'organisme ciblé	<b>19</b>
<b>Fig I.3</b>	Dispersion des pesticides dans l'environnement et voies de contamination	<b>24</b>
<b>Fig II.1</b>	Différents procédés d'oxydation avancée	<b>36</b>
<b>Fig II.2</b>	Schéma réactionnel du procédé photo Fenton	<b>42</b>
<b>Fig II.3</b>	Schéma du processus photo-catalytique dans une particule de TiO <sub>2</sub>	<b>46</b>
<b>Fig II.4</b>	Mécanisme du processus de dégradation photo-catalytique à la surface du catalyseur (ZnO)	<b>48</b>
<b>Fig III.1</b>	Photo-réacteur Vilbert Lourmat™ BLX-E365	<b>59</b>
<b>Fig III.2</b>	Protocole expérimental de l'indice de permanganate jusqu'à l'obtention de la coloration rose pâle.	<b>62</b>
<b>Fig III.3</b>	L'absorbance d'une solution [THB]=0,5 mol.L <sup>-1</sup> en fonction de la longueur d'onde $\lambda$	<b>64</b>
<b>Fig III.4</b>	Courbe d'étalonnage du THB détecté par UV-Vis	<b>64</b>
<b>Fig IV.1</b>	Influence de différents facteurs sur la variation temporelle de [THB] dans le TECTO pendant sa dégradation par photo-dégradation	<b>66</b>
<b>Fig IV.2</b>	Cinétique Pseudo premier ordre de l'opération de l'élimination du THB dans le TECTO par la photocatalyse en phase hétérogène (système en agitation).	<b>67</b>
<b>Fig IV.3</b>	Variation de l'IP pendant le traitement du Tecto par la photo-dégradation et la photocatalyse en phase hétérogène	<b>68</b>
<b>Fig IV.4</b>	Variation de la concentration [THB] dans le Tecto et dans le mélange Tecto + Danadim pendant le traitement photo-catalytique avec agitation.	<b>69</b>
<b>Fig IV.5</b>	Pseudo premier ordre de l'opération de l'élimination du THB dans le TECTO par la photocatalyse en phase hétérogène	<b>69</b>
<b>Fig IV.6</b>	Variation de l'IP pendant le traitement du Tecto et du mélange	<b>70</b>

# Liste des Tableaux

<i>Tableaux</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Tableau I.1</b>	Catégories des principaux polluants de l'eau issus de l'agriculture et contribution relative des systèmes de production agricole	<b>14</b>
<b>Tableau I.2</b>	Classification des Pesticides	<b>20</b>
<b>Tableau I.3</b>	Utilisation de pesticides agricoles au niveau national (de 1990 aux dernières données : 2007-2012).	<b>22</b>
<b>Tableau II.1</b>	Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux	<b>35</b>
<b>Tableau II.2</b>	Valeur de l'écart de bande d'énergie des photo-catalyseurs semi-conducteurs couramment utilisés	<b>50</b>
<b>Tableau III.1</b>	Structure des pesticides étudiés	<b>58</b>
<b>Tableau III.2</b>	Caractéristique physico-chimique d'oxyde de zinc	<b>58</b>
<b>Tableau III.3</b>	Liste des produits chimiques utilisés	<b>59</b>

# INTRODUCTION GENERALE

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les besoins en eau potable augmentent régulièrement avec l'accroissement démographique et l'industrialisation de nombreux pays émergents. Souvent réputés être liés au tiers monde, la problématique de l'eau potable s'est généralisée au point que les pays développés comme les Etats-Unis et l'Australie commencent à ne plus négliger la préservation de cette ressource naturelle.

Le principal problème de l'accès à l'eau potable est dû à une mauvaise répartition dans le monde, mais aussi à une pollution continue des ressources en eau par l'industrie, l'agriculture et les rejets urbains [1].

Les eaux usées souvent sous estimées et considérées comme un fardeau à éliminer ou une nocivité à ignorer, elle doit faire l'objet d'une plus grande importance et doit être plutôt considéré comme une composante essentielle du cycle de l'eau car elle est potentiellement une source abordable et durable d'énergie, de nutriments et de matière organique.

Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico chimiques tels que l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore, ozone), la floculation/coagulation et la biodégradation.

Cependant ces traitements se sont avérés soit insuffisants (limitation de leurs capacités d'oxydation), soit trop onéreux (les polluants éliminés devraient subir d'autres traitements complémentaires comme l'incinération et/ ou enfouissement.

De nombreux procédés ont été développés ces dernières décennies. L'efficacité de ces systèmes, appelés communément procédés d'oxydation avancés réside essentiellement en la production in situ de radicaux hydroxyles, qui sont considérés comme des espèces très réactives et non sélectives vis-à-vis de la plupart des composés organiques [2]. Ces techniques qui sont des plus prometteuses seront donc appelées à jouer un rôle important dans le processus de décontamination des ressources en eau (eaux résiduaires industrielles et potables), en fournissant un moyen très efficace de minéralisation de ces polluants organiques.

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur [3]. L'objectif de notre travail est d'étudier la photo-dégradation des pesticides

Ce travail s'organise donc autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre inclut des généralités sur la pollution des eaux 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 avancée qui ont été appliqués pour la dépollution de plusieurs eaux usées.

Quant au troisième, nous évoquons les différentes méthodes d'investigation telle que les produits utilisés, le dispositif expérimental et les méthodes d'analyse.

Enfin le quatrième chapitre est consacré au suivi des essais, à la présentation des résultats préliminaires obtenus ainsi que leurs interprétations, nous terminons notre étude 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'eau, une ressource vitale naturelle, pour cela elle doit être préservée et protégée. Cependant, ces dernières années, le monde entier a connu un véritable stress hydrique, en Algérie par exemple plusieurs facteurs ont provoqué cela, tel que :

- La baisse de la pluviométrie depuis trois décennies, avec un pic de sécheresse en 2001-2002 [4].
- Position géographique caractérisée par un climat méditerranéen et sa proximité du système anticyclonique des Açores
- La croissance de la demande en eau (multipliée par quatre en quarante ans), notamment dans le Nord du pays et dans les zones urbaines (neuf Algériens sur dix vivent dans le Nord du pays, soit 13% de la superficie nationale, et six Algériens sur dix vivent dans plus de 550 agglomérations urbaines) [5].

Depuis que cette croissance ne cesse d'augmenter et étant donné que la plupart des activités humaines qui utilisent de l'eau produisent des eaux usées, alors la quantité de cette dernière ainsi que leur charge polluante globale sont en constante augmentation dans le monde entier et notamment en Algérie et ceci selon le rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau apparu en 2017 [6].

En parlant d'eau usée il est très important de savoir sa définition, son origine et ses caractéristiques.

#### **I-1 Définition de l'eau usée :**

Une eau usée est une eau ayant subi une altération des caractères physico-chimiques, biologiques et organoleptiques produites par les activités humaines domestiques, industrielle et agricoles.

## **I-2 Origine des eaux usées :**

D'après Rodier et al [7], On peut classer comme eaux usées, les eaux d'origine urbaines constituées par des eaux ménagères (lavage corporel et du linge, lavage des locaux, eaux de cuisine) et les eaux de vanes ; toute cette masse d'effluents est plus ou moins diluée par les eaux de lavage de la voirie et les eaux pluviales. Peuvent s'y ajouter suivant les cas les eaux d'origine industrielle et agricole. L'eau, ainsi collectée dans un réseau d'égout, apparaît comme un liquide trouble, généralement grisâtre, contenant des matières en suspension d'origine minérale et organique à des teneurs extrêmement variables. En plus des eaux de pluies, les eaux résiduaires urbaines sont principalement d'origine domestique mais peuvent contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle d'extrême diversité. Donc les eaux résiduaires urbaines (ERU) sont constituées par :

- Des eaux résiduaires ou eaux usées d'origine domestique, industrielle et/ou agricole
- Des eaux pluviales ou de ruissellement urbain.

### ***a- Origine domestique :***

Les effluents domestiques sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines : (eaux vanes) et eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Ces eaux sont généralement constituées de matières organiques dégradables et de matières minérales, ces substances sont sous forme dissoute ou en suspension. Elles se composent essentiellement par des eaux de vanne d'évacuation de toilette, et d'eaux ménagères d'évacuation des cuisines et salles de bains.

Elles proviennent essentiellement :

- Des eaux de cuisine qui contiennent des matières minérales en suspension provenant du lavage des légumes, des substances alimentaires à base de matières organiques (glucides, lipides, protides) et des produits détergents utilisés pour le lavage de la vaisselle et ayant pour effet la solubilisation des graisses.
- Des eaux de buanderie contenant principalement des détergents.
- Des eaux de salle de bain chargées en produits utilisés pour l'hygiène corporelle généralement des matières grasses hydrocarbonées.
- Des eaux de vanes qui proviennent des sanitaires (WC.), très chargées en matières organiques hydrocarbonées, en composés azotés, phosphatés et microorganisme [8].

### ***b- Origine industrielle :***

Les déchets et les effluents industriels définissent largement la qualité et le taux de pollution de ces eaux usées. Les établissements industriels utilisent une quantité importante d'eau qui tout en restant nécessaire à leur bonne marche, n'est réellement consommée qu'en très faible partie le reste est rejeté. On peut néanmoins, faire un classement des principaux rejets industriels suivant la nature des inconvénients qu'ils déversent :

- Pollution due aux matières en suspension minérales (Lavage de charbon, carrière, tamisage du sable et gravier, industries productrices d'engrais phosphatés...).
- Pollution due aux matières en solution minérales (usine de décapage, galvanisation...).
- Pollution due aux matières organiques et graisses (industries agroalimentaires équarrissages, pâte à papier...).
- Pollution due aux rejets hydrocarbonés et chimiques divers (raffineries de pétrole, produits pharmaceutiques ...).
- Pollution due aux rejets toxiques (déchets radioactifs non traités, effluents radioactifs des industries nucléaires...).

Les eaux résiduaires d'origine industrielle ont généralement une composition plus spécifique et directement liée au type d'industrie considérée. Indépendamment de la charge de la pollution organique ou minérale, de leur caractère dégradable ou non, elles peuvent présenter des caractéristiques de toxicité propres liées aux produits chimiques transportés [7].

### **c- Origine agricole :**

Ce sont des eaux qui ont été polluées par des substances utilisées dans le domaine agricole. Dans le contexte d'une agriculture performante et intensive, l'agriculteur est conduit à utiliser divers produits d'origine industrielle ou agricole dont certains présentent ou peuvent présenter, des risques pour l'environnement et plus particulièrement pour la qualité des eaux. Il s'agit principalement :

- Des fertilisants (engrais minéraux du commerce ou déjections animales produites ou non sur l'exploitation).
- Des produits phytosanitaires (herbicides, fongicides, insecticides, ...) [9].

Donc ces eaux sont l'issus :

- Des apports directs dus aux traitements des milieux aquatiques et semi-aquatiques tels que le désherbage des plans d'eau, des zones inondables (faucardage chimique) et des fossés, ainsi que la démoustication des plans d'eau et des zones inondables (étangs et marais).
- Des apports indirects dus en particulier à l'entraînement par ruissellement, aux eaux de rinçage des appareils de traitement, aux résidus présents dans des emballages non correctement rincés ou détruits, aux eaux résiduaires des usines de fabrication et de conditionnement [9].

### **I-3 Caractéristiques des eaux usées :**

Les principaux paramètres physicochimiques analysés ainsi que les paramètres bactériologiques les plus rencontrés dans les eaux usées, seront évoqués dans la partie suivante :

#### **I-3-1 Paramètres Physiques :**

##### **1. La température :**

Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision. En effet, celle-ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, dans la dissociation des sels dissous donc sur la conductivité électrique, dans la détermination du pH, pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuels...etc. [7].

##### **2. Les matières en suspension (MES) :**

La pollution particulaire est due à la présence de particules de grande taille, supérieure à  $10\mu\text{m}$ , en suspension dans l'eau, et que l'on peut assimiler aux matières en suspension (MES)[8]. En fait, les matières en suspension ne sont des particules solides véritablement en suspension que dans des conditions moyenne d'écoulement des effluents correspondant à une vitesse minimale de 0,5 m/s. En fonction de la taille des particules, on distingue les matières grossières ou décantables (diamètre supérieur à  $100\mu\text{m}$ ) et les matières en suspension. On peut également prendre en compte une partie des matières colloïdales, de dimension inférieure, qui constitue la limite entre la phase solide et la phase dissoute (entre 1 et  $10^{-2}\mu\text{m}$ ).

#### **I-3-2 Paramètres Organoleptiques :**

## 1. La Turbidité :

La turbidité représente l'opacité d'un milieu trouble. C'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matières non dissoutes [8]. Elle est causée, dans les eaux, par la présence de matières en suspension (MES) fines, comme les argiles, les limons, les grains de silice et les microorganismes. Une faible part de la turbidité peut être due également à la présence de matières colloïdales d'origine organique ou minérale. Les unités utilisées pour exprimer la turbidité proviennent de la normalisation ASTM (American Society for Testing Material) qui considère que les trois unités suivantes sont comparables :

Unité JTU (Jackson Turbidity Unit) = unité FTU (Formazine Turbidity Unit) = unité NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

## 2. La couleur :

Une eau pure observée sous une lumière transmise sur une profondeur de plusieurs mètres émet une couleur bleu clair car les longueurs d'ondes courtes sont peu absorbées alors que les grandes longueurs d'onde (rouge) sont absorbées très rapidement [8]. La coloration d'une eau est dite vraie ou réelle lorsqu'elle est due aux seules substances en solution. Elle est dite apparente quand les substances en suspension y ajoutent leur propre coloration [7].

### I-3-3 Paramètres Chimiques :

#### 1. Le potentiel Hydrogène (pH) :

L'acidité, la neutralité ou l'alcalinité d'une solution aqueuse peut s'exprimer par la concentration en  $H_3O^+$  (noté  $H^+$  pour simplifier). De manière à faciliter cette expression ; on utilise le logarithme décimal de l'inverse de la concentration en ion  $H^+$  : c'est le pH [10].

$$pH = \log 1/[H^+] \quad (I.1)$$

#### 2. La Conductivité :

La conductivité est la propriété que possède une eau de favoriser le passage d'un courant électrique. Elle est due à la présence d'ions dans le milieu qui sont mobiles dans un champ électrique. Elle dépend de la nature de ces ions dissous et de leurs concentrations [8].

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de  $1 \text{ cm}^2$ .

L'unité de conductivité est le siemens par mètre (S/m).

$$1 \text{ S/m} = 104 \mu\text{S/cm} = 103 \text{ mS/m. [7]} \quad (\mathbf{I.2})$$

### **3.L'Oxygène Dissous :**

L'oxygène dissous est un composé essentiel de l'eau car il permet la vie de la faune et il conditionne les réactions biologiques qui ont lieu dans les écosystèmes aquatiques. La solubilité de l'oxygène dans l'eau dépend de différents facteurs, dont la température, la pression et la force ionique du milieu. La concentration en oxygène dissous est exprimée en mg O<sub>2</sub>/L [8].

### **4.La Demande Chimique en Oxygène (DCO) :**

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. En fait la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau quel que soit leur origines organique ou minérale.

La DCO étant fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives, des possibilités de l'oxydation.

La DCO est la concentration, exprimée en mg/L, d'oxygène équivalente à la quantité de dichromates consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans des conditions définies par la norme [8].

### **5. La Demande Biochimique en Oxygène (DBO) :**

Pratiquement, la demande biochimique en oxygène devrait permettre d'apprécier la charge du milieu considéré en substances dégradables, son pouvoir auto-épuration et d'en déduire la charge maximale acceptable, principalement au niveau des traitements primaires des stations d'épuration [7].

Selon Rejsek F, la demande biochimique en oxygène après 5 jours (DBO<sub>5</sub>) d'un échantillon est la quantité d'oxygène consommé par les microorganismes aérobies présents dans cet échantillon pour l'oxydation biochimique des composés organiques et/ou inorganiques. [8]

### **6. Indice de permanganate :**

L'indice permanganate d'une eau est la concentration en masse d'oxygène en relation avec la quantité d'ions permanganate consommée par un échantillon d'eau, dans des conditions définies. Exprimé en mg/L d'oxygène, il correspond à une mesure conventionnelle pour évaluer la contamination d'un échantillon d'eau faiblement chargé en matière organique.

Il est utilisé pour le suivi de la qualité des eaux superficielles, mais aussi pour celui des eaux potables. Quelques substances réductrices non organiques peuvent interférer ( $\text{NO}^2-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ...) et beaucoup de composés organiques ne sont que partiellement oxydés lors de ce test. Malgré cela, l'analyse des eaux naturelles fait souvent apparaître une relation entre l'indice permanganate et la teneur en carbone organique dissous (COD) des eaux, qui varie entre 1 et 2 mg d'oxygène par mg de carbone.

Le principe est simple, ça consiste à mesurer en milieu acide la quantité d'oxygène utilisée pour la réduction du permanganate de potassium par les matières oxydables contenues dans une eau [11].

### **7. L'azote :**

L'azote présent dans l'eau peut avoir un caractère organique ou minéral. L'azote organique est principalement constitué par des composés tels que des protéines, des polypeptides, des acides aminés, de l'urée.

Le plus souvent ces produits ne se trouvent qu'à de très faibles concentrations. Quant à l'azote minéral (ammoniacque, nitrate, nitrite), il constitue la majeure partie de l'azote total [7].

### **8. Les nitrates :**

Les nitrates se trouvant naturellement dans les eaux provenant en grande partie de l'action de l'écoulement des eaux sur le sol constituant le bassin versant.

Leurs concentrations naturelles ne dépassent pas 3 mg /L dans les eaux superficielles et quelques mg/L dans les eaux souterraines.

La nature des zones de drainage joue donc un rôle essentiel dans leur présence et l'activité humaine accélère le processus d'enrichissement des eaux en nitrates.

La teneur en nitrates est en augmentation ces dernières années, de l'ordre de 0,5 à 1 mg/l/an, voire 2 mg/l/an dans certaines régions.

Cette augmentation a plusieurs origines :

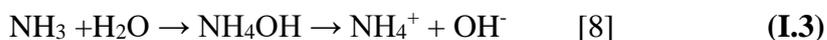
- Agricole : agriculture intensive avec utilisation massive d'engrais azoté ainsi que rejets d'effluents d'élevage. Cette source représente les 2/3 de l'apport en nitrates dans le milieu naturel
- Urbaine : rejet des eaux épurées des stations d'épuration où l'élimination de l'azote n'est pas totale et qui peuvent rejeter des nitrates ou des ions ammonium qui se transformeront en nitrates dans le milieu naturel. Cette source représente les 2/9 des apports
- Industrielle : rejet des industries minérales, en particulier de fabrication des engrais azotés. Cette source représente 1/9 des apports [8].

### 9. L'azote ammoniacal :

Pour désigner l'azote ammoniacal, on utilise souvent le terme d'ammoniaque qui correspond aux formes ionisées ( $\text{NH}_4^+$ ) et non ionisées ( $\text{NH}_3$ ) de cette forme d'azote.

L'ammoniaque constitue un des maillons du cycle de l'azote. Dans son état primitif, l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) est un gaz soluble dans l'eau, mais, suivant les conditions de pH, il se transforme soit en un composé non combiné, soit sous forme ionisée ( $\text{NH}_4^+$ ).

Les réactions réversibles avec l'eau sont fonction également de la température et sont les suivantes :



### 10. Le Phosphore :

Le phosphore peut exister dans les eaux en solution ou en suspension, à l'état minéral ou organique.

Les composés phosphorés qui, sans hydrolyse ou minéralisation, répondent au test spectrophotométrique sont considérés comme étant des orthophosphates.

L'hydrolyse en milieu acide fait apparaître le phosphore hydrolysable et minéralisation, le phosphore organique.

Chaque fraction (phosphore en solution ou en suspension) peut être séparé analytiquement en orthophosphates, phosphore hydrolysable et phosphore organique. Suivant les cas, la teneur en phosphates peut être exprimée en mg/l de  $\text{PO}_4$  ou de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

$$1\text{mg/l } \text{PO}_4 = 0,747 \text{ mg/L } \text{P}_2\text{O}_5 = 0,326 \text{ mg/L } \text{P} \quad [7] \quad (\text{I.4})$$

### 11. Le sulfate :

La concentration en ion sulfate des eaux naturelles est très variable. Dans les terrains ne contenant pas une proportion importante de sulfates minéraux, elle peut atteindre 30 à 50 mg/L, mais ce chiffre peut être très largement dépassé (jusqu'à 300 mg/L) dans les zones contenant du gypse ou lorsque le temps de contact avec la roche est élevé.

La teneur en sulfates des eaux doit être reliée aux éléments alcalins et alcalinoterreux de la minéralisation. Leur présence dans l'eau est généralement due à des rejets en provenance d'ateliers de blanchiment (laine, soie, etc.), d'usines de fabrication de cellulose (pâte à papier, etc.) et d'unités de déchloration.

Sont utilisées, par ailleurs, les propriétés réductrices des sulfites dans les eaux de chaudières pour éviter la corrosion liée à la présence d'oxygène dissous ; l'injection dans le circuit se fait habituellement en continu à la concentration de 20 mg/L.

Cependant un excès d'ions sulfites dans les eaux de chaudières peut avoir des effets néfastes car il abaisse le pH et peut alors développer la corrosion.

En cas de rejet dans l'environnement, les sulfites se combinent à l'oxygène en donnant des sulfates [7].

#### **I-4 L'agriculture source de pollution :**

L'agriculture est à la fois un producteur et un utilisateur d'eaux usées. En conséquence, le secteur peut à la fois provoquer et subir les conséquences de la pollution. Ces dernières années, l'intensification de l'agriculture a augmenté dans l'agriculture aussi bien industrielle que traditionnelle, contribuant non seulement à l'augmentation de la productivité agricole, mais entraînant également une augmentation des charges de pollution d'origine hydrique, ce qui affecte les écosystèmes et la santé humaine. Dans le même temps, les industries et les villes se développent et contribuent à une augmentation de la charge de polluants qui pénètrent dans l'eau utilisée dans l'agriculture, avec des effets néfastes pour le secteur [6].

Au cours de ces 50 dernières années, l'agriculture a connu une expansion et s'est intensifiée afin de satisfaire la demande alimentaire croissante déclenchée principalement par la croissance démographique et les changements dans les régimes alimentaire.

La zone équipée pour l'irrigation a pu que doublée passant d'environ 1.4 million de Km<sup>2</sup> en 1961 à environ 3.2 millions de Km<sup>2</sup> en 2012 [12].

L'intensification de l'agriculture s'accompagne fréquemment d'une augmentation de l'érosion des sols, d'une augmentation des charges sédimentaires dans l'eau et d'une utilisation excessive ou abusive d'intrants agricole (pesticides et engrais par exemple). Lorsque l'utilisation de tels produits dépasse la capacité d'assimilation des systèmes agricoles, elle entraîne une augmentation de la charge des polluants dans l'environnement.

L'utilisation excessive de l'eau d'irrigation augmente également les flux retours d'eaux usées d'origine agricole dans les masses d'eau sous forme de percolation profonde en direction des aquifères et de ruissellement vers les eaux de surface.

Les activités agricoles libèrent plusieurs types de polluants dans l'environnement. (Voir le tableau).

**Tableau I.1** : Catégories des principaux polluants de l'eau issus de l'agriculture et contribution relative des systèmes de production agricole [16]

Catégorie de polluant	Indicateurs/exemples	Contribution relative de		
		Production agricole	Elevage	Aquaculture
Nutriments	Principalement l'Azote et le Phosphore présent dans les engrais chimiques et organiques, les excréments d'animaux et également dans l'eau sous forme de nitrate, ammoniac ou phosphate	***	***	*
Pesticides	Herbicides, insecticides, fongicides et bactéricides, y compris les organophosphates, les carbamates, les pyréthrinoides, les pesticides organochlorés et autres (nombreux d'entre eux, par exemple le DDT, sont interdits dans la plupart des pays mais continuent d'être utilisés illégalement).	***	-	-
sels	Notamment les ions du sodium ( $\text{Na}^+$ ), le chlorure ( $\text{Cl}^-$ ), le potassium ( $\text{K}^+$ ), le magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), les sulfates ( $\text{So}_4^{2-}$ ), le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), et les bicarbonates ( $\text{HCo}^{3-}$ ), entre autres.	***	*	*

Sédiments	Mesurés dans l'eau en tant que matières en suspension totales ou unité de turbidité néphélométrique, provenant notamment du drainage des étangs pendant la récolte.	***	***	*
Matières organiques	Substances chimiques ou biochimiques qui requièrent de l'oxygène dissous dans l'eau pour la dégradation (des matières organiques telles que les matières végétales et les excréments du bétail)	*	***	**
Agents pathogènes	Bactéries et indicateurs pathogènes y compris E.coli, les coliformes totaux, les coliformes fécaux et les entérocoques.	*	***	*
Métaux	Notamment le sélénium, le plomb, le cuivre, le mercure, l'arsenic le manganèse.	*	*	*
Polluants émergents	Résidus des médicaments, hormones, additifs alimentaires, etc.	-	***	**

\*Mesurée directement dans l'eau comme matières dissoutes totales ou indirectement comme conductivité électrique.

\*\*Mesurée dans l'eau comme DCO et DBO

#### I-4-1 Nutriments :

Depuis le XIXe siècle, les engrais ont été ajoutés aux sources naturelles de nutriments. En vue d'augmenter la production agricole, on affirme aujourd'hui que la mobilisation excessive des nutriments est allée au-delà des frontières planétaires. [13]

Dans la production agricole la pollution de l'eau par les éléments nutritifs se produit lorsque la quantité d'engrais appliquée est largement supérieure à la capacité d'absorption des cultures, ou lorsque l'engrais est lavé à la surface du sol avant d'avoir été absorbé par les plantes, l'excédent d'Azote et de phosphate peut s'infiltrer dans les eaux souterraines ou comme ruissellement de surface dans les cours d'eau. En outre, les nitrates l'ammoniac sont très solubles contrairement aux phosphates qui a tendance à être absorbé sur les particules du sol il entre dans les plans par les bords des sédiments à travers l'érosion des sols. Ces charges de

nutriments peuvent conduire à l'eutrophisation des lacs, réservoirs et étangs causant une prolifération d'algues qui opprime d'autres plantes et animaux aquatiques [14]. Une accumulation excessive de nutriment peut également accroître les effets néfastes sur la santé telle que le syndrome du bébé bleu, qui peut être causé par une forte concentration de nitrates dans l'eau potable [15]

#### **I-4-2 Pesticides :**

Les pesticides sont un groupe de produits chimiques très répandus utilisés pour améliorer la production agricole. Cependant, ces composés peuvent être classés dans une catégorie de polluants organiques persistants qui persistent dans l'eau pendant longtemps, s'accumulent dans les sols ou se bioaccumulent dans le biote, sont transférés sur de longues distances ou ont des effets toxiques sur l'environnement, la santé humaine et les organismes vivants, même à faible concentration. Cette classification est basée sur la solubilité et le Log-Kow (une mesure de leur hydrophobie) de ces composés. Les personnes sont exposées aux pesticides par la consommation de boissons, d'aliments et d'autres milieux environnementaux contaminés [17]

Dans de nombreux pays, les insecticides, herbicides, et fongicides sont fortement utilisés en agriculture. [18]. Lorsqu'ils sont mal choisis et gérés, ils peuvent polluer les ressources en eau par des substances cancérigènes et d'autres substances toxiques, qui peuvent affecter l'être humain et plusieurs espèces d'animaux sauvages. Les pesticides peuvent aussi affecter la biodiversité en détruisant les mauvaises herbes et les insectes, ce qui peut avoir des répercussions négatives sur la chaîne alimentaire.

A l'heure actuelle, des millions de tonnes d'ingrédients actifs de pesticides sont utilisés en agriculture [19] et les cas aigus d'empoisonnement par les pesticides représentent une importante morbidité et mortalité dans le monde, en particulier dans les pays en développement [20], ou les agriculteurs pauvres utilisent souvent des préparations pesticides extrêmement dangereuses plutôt que des alternatives plus sûres.

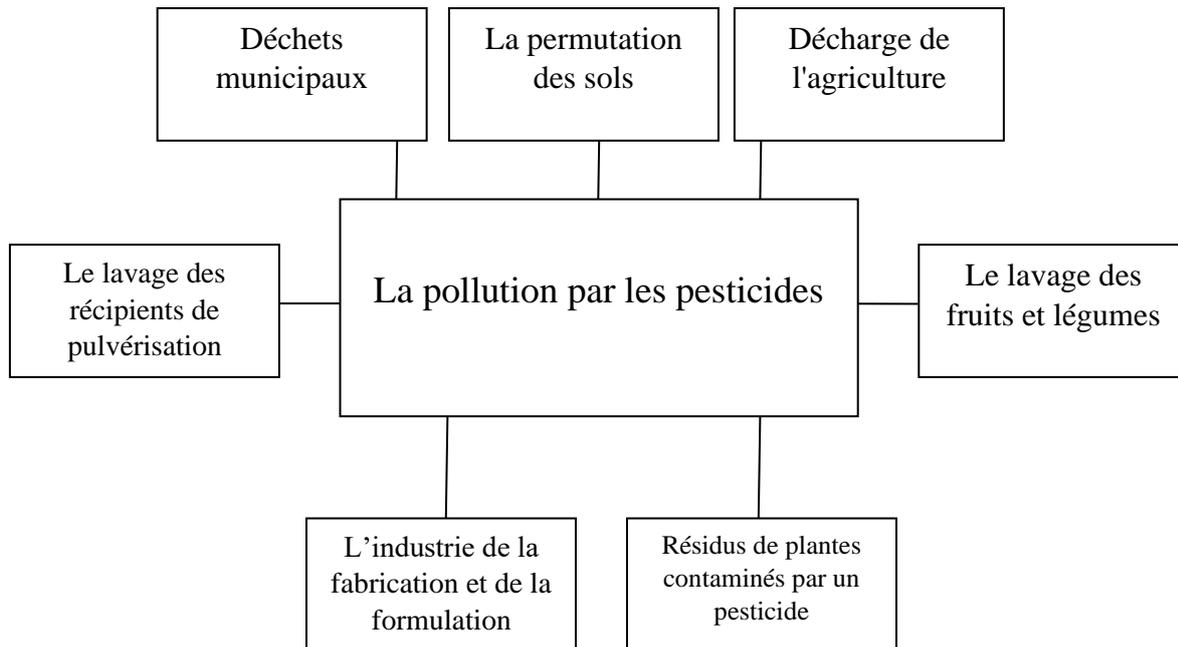
L'utilisation excessive des pesticides a conduit à leur présence dans les sources d'eau de surface et souterraines, principalement par le biais du ruissellement, du drainage, des usines de fabrication et autres [21]. En raison de leur persistance dans l'environnement sol-eau et de leur accumulation dans la chaîne alimentaire, la pollution par les pesticides devient une menace environnementale majeure. La présence de contaminants organiques dans l'eau montre clairement que la plupart de ces composés sont persistants, récalcitrants et non biodégradable et peut rester dans l'environnement pendant une période prolongée. Malgré le traitement

physico-chimique et biologique des pesticides, on trouve encore des déchets de pesticides résiduels dans l'environnement terrestre et aquatique. Des doses plus élevées de ces produits chimiques aggravent la pollution car la plupart des pesticides de synthèse sont liposolubles dans la nature et peuvent facilement être retenus dans le corps des organismes, ce qui entraîne une bio-amplification dans la chaîne alimentaire. Les pesticides ciblent le système nerveux ; ils imitent les hormones, provoquant le cancer dans de nombreux cas, et conduisent à la mort dans les cas extrêmes [22]. Selon Miller, chaque année, plus d'un million de travailleurs des champs agricoles présentent des symptômes aigus et mortels d'empoisonnement par les pesticides [23]. En ce qui concerne les sources naturelles, l'environnement lui-même contrôle l'effet de la contamination dans une certaine mesure, mais en ce qui concerne les sources anthropiques, le niveau de pollution est si élevé que même la plus faible concentration peut avoir des effets néfastes sur l'écologie et l'environnement [24].

#### **a- Sources de pollution par les pesticides :**

Il existe plusieurs contaminants persistants présents dans un environnement, tels que les produits chimiques industriels, les solvants organiques, les pesticides synthétiques et les détergents. Parmi ceux-ci, les pesticides solubles dans l'eau sont très préoccupants [25]. La principale source de contamination par les pesticides est une gestion inadéquate, en particulier la manipulation des pesticides dans les exploitations agricoles [26]. Les pesticides provenant de différentes sources telles que le ruissellement agricole, les effluents industriels et les déversements de produits chimiques peuvent contribuer de manière significative à la contamination de l'environnement par bio-amplification. Les voies d'entrée possibles des pesticides dans l'environnement sont soit directes, soit indirectes [27]. Il existe deux types de sources de pollution par les pesticides : les sources ponctuelles et les sources diffuses. Les sources ponctuelles sont la source connue et identifiable du contaminant. Les sources courantes de rejet de pesticides dans l'environnement sont : les rejets des terres agricoles, les déchets municipaux, l'application de pesticides dans l'agriculture, les eaux usées de l'industrie agricole (lavage des fruits et légumes), les résidus végétaux contaminés par les pesticides, la manipulation et l'élimination inadéquates des déchets organiques à proximité des sources d'eau, la perméation du sol, les eaux usées provenant du rinçage des récipients de pulvérisation, et la source la plus fréquente de pollution par les pesticides est le rinçage des récipients usagés. Les sources non ponctuelles sont celles qui proviennent de la vaste zone où il n'est pas possible de distinguer la source de la contamination, comme le transfert de pesticides des eaux de surface à partir de sources multiples et la pollution de l'eau par les pesticides qui polluent l'écosystème

aquatique et terrestre. En effet, l'élimination des déchets agricoles, les entreprises de fabrication de pesticides et les eaux de ruissellement constituent le plus grand danger pour les masses d'eau et, parfois, en raison de la photo-oxydation, ils forment les intermédiaires toxiques qui sont beaucoup plus nocifs que les composés parents [28]. La quantité de ce polluant dans l'eau varie de  $\text{ng/L}^{-1}$  à  $\text{mg/L}^{-1}$ . De nombreuses technologies de traitement ont été pratiquées jusqu'à présent mais la plupart d'entre elles ne permettent pas d'obtenir une dégradation satisfaisante [29]. La figure 1 montre les différentes sources de rejet de pesticides dans l'environnement. [22]



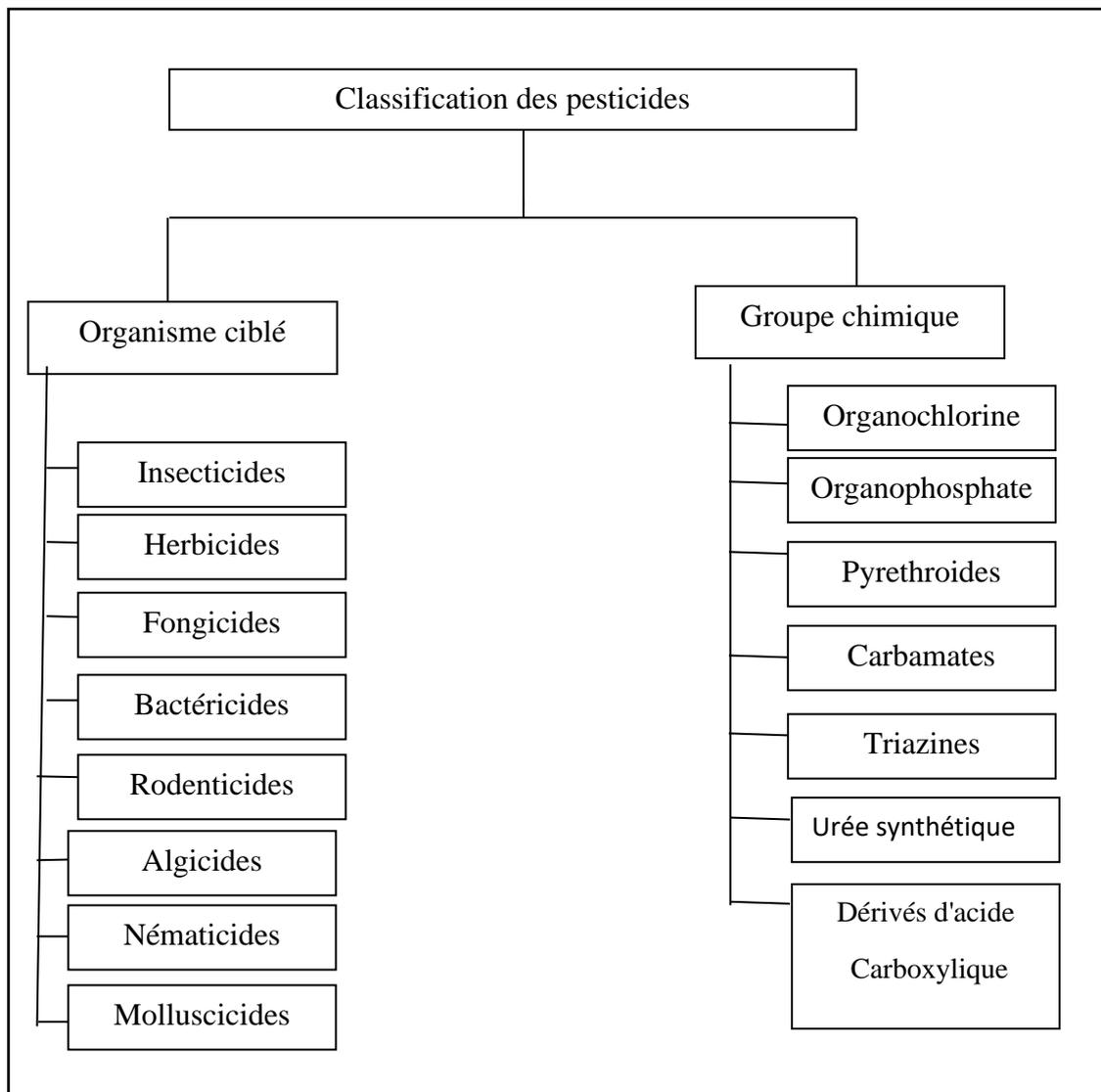
**Fig I.1:** les principales sources de pollution par les pesticides

### **b- Classification des pesticides :**

L'utilisation des pesticides de synthèse a commencé en 1940 et depuis lors, elle a progressé rapidement, si bien qu'aujourd'hui environ 1500 pesticides sont enregistrés sous la forme de plus de 10 000 formulations dans le monde entier [30]. Les pesticides peuvent être classés en deux grandes catégories : (a) le type de parasite ciblé et (b) le groupe chimique.

Sur la base des organismes ciblés, les pesticides sont classés comme insecticides (tuent les insectes), herbicides (tuent les mauvaises herbes), rodenticides (tuent les rongeurs), algicides (tuent les algues), fongicides (tuent les champignons), bactéricides (tuent les bactéries), etc. Les pesticides sont classés en grandes catégories : pesticides inorganiques (vert paris, fluorure de

sodium, soufre, zinc, manganèse, cuivre, etc.), pesticides organiques (OP, OC, carbamate, etc.) et biopesticides (produits à base de neem/ huile de neem, huile de colza, bicarbonate de soude, micro-organismes, etc.) L'objectif fondamental du développement de différents pesticides est d'obtenir un meilleur rendement des champs agricoles grâce à une large gamme d'insectes et de parasites. Sur la base du groupe chimique, les pesticides peuvent être divisés en classes suivantes : organophosphorés (OP), organochlorés (OC), organohalogénés (OH), triazines, carbamates, urée substituée, dérivés du phénol et pyréthroïdes synthétiques ; autres, comme le montre la figure 2 [31].



**Fig I.2:** Classification des pesticides selon l’organisme ciblé [22]

Le tableau suivant montre les différentes classes des pesticides avec des exemples :

**Tableau I.2 :** Classification des Pesticides [22]

Classe	Exemples
Organochlorines	DDT, Endosulfan, BHC, Aldrin, Chlordane, Heptachlor, Atrazine, Endrin, Lindane
Organophosphate	Malathion, Chlorpyrifos, Diazinon, Dimethoate, Parathion, Acephate, Glyphosate 3
Carbamates	Carbofuran, Dinocap, Carbaryl, Baygon, Oxamyl, Methomyl, Aldicarb, Pirimicarb
Dérivés d'acide Carboxylique	Trichloroacetate, Dalapon, 2,4,5-T (2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid), 2,4-D (2,4-dichlorophenoxy acetic acid), MCPA (4-chloro-2-methylphen-oxyacetic acid) 5
Urée synthétique et substitut	Diuron, Monuron, Linuron, Prosulfuron, Triasulfuron, Chlorimuron-ethyl, Bensulfuron-methyl
Triazines	Atrazine, Simazine
Pyrethroides	Deltamethrin, Cypermethrin, Fenvalerate Bifenthrin, Fenpropathrin, Permethrin,

### c- Utilisation mondiale des pesticides :

Le début du XXe siècle a été caractérisé par l'utilisation accrue de composés dangereux comme l'arsenic, le cyanure et le mercure. La plupart d'entre eux avaient une large action sur les parasites et les maladies. Certains autres, comme le sulfate de fer, se sont avérés avoir des propriétés herbicides sélectives contre les mauvaises herbes. L'arséniate de calcium a remplacé le Paris Green, et dans les années 1920, les insecticides à base d'arsenic étaient largement utilisés sur les légumes. Les années 1930 ont vu le début de l'ère des composés organiques synthétiques, avec l'introduction des insecticides à base de thiocyanate d'alkyle, puis la découverte en 1939 des remarquables propriétés insecticides du dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT).

Le DDT a été suivi par la fabrication d'autres hydrocarbures chlorés, notamment l'aldrine, l'endrine, l'heptachlore et l'endrine, et la reconnaissance de l'activité herbicide des acides phénoxyacétiques MCPA et 2,4-D.

Ces produits synthétisés ont été valorisés pour leur persistance dans l'environnement. À la même époque, les premiers organophosphates (OPS), tels que le parathion et le malathion, sont entrés dans le commerce, certains s'avérant toxiques pour les mammifères, mais tous se dégradant rapidement dans l'environnement en composés secondaires non toxiques. Les générations suivantes de composés comprenaient les carbamates et les pyréthroïdes synthétiques, tous deux peu toxiques pour l'homme, les herbicides et fongicides modernes et, plus récemment, les néonicotinoïdes qui sont chimiquement similaires à la nicotine.

Bien que les rapports sur l'utilisation et la commercialisation des pesticides soient inégaux et irréguliers, il est généralement clair que l'utilisation des pesticides synthétiques dans l'agriculture a augmenté régulièrement et s'élève maintenant à 3,5 milliards de kg de matière active (m.a.) par an. Les taux de croissance les plus élevés du marché mondial ont été enregistrés dans les années 1960, avec 12 % par an, puis sont retombés à 2 % et moins dans les années 1980-1990, avant de remonter à 3 % par an jusqu'en 2014. La valeur du marché mondial est aujourd'hui de 45 milliards de dollars US par an [32-36]. Les herbicides représentent 42 % des ventes, les insecticides 27 %, les fongicides 22 % et les désinfectants et autres produits agrochimiques 9 %. Les marchés les plus importants se situent en Europe et en Asie (12 milliards de dollars US chacun), en Amérique latine (10 milliards de dollars) et en Amérique du Nord (9 milliards de dollars) ; le marché du Moyen-Orient et de l'Afrique est de 1,5 milliard de dollars (toutes les données de 2012). Les pesticides synthétiques impliquent des coûts énormes ; on estime à 250 millions de dollars le coût de mise sur le marché d'un seul ingrédient actif, après avoir synthétisé 140.000 composés pour chaque succès [37].

Le tableau montre également des changements importants dans l'utilisation des insecticides, des herbicides et des fongicides en Afrique :

**Tableau I.3.** Utilisation de pesticides agricoles au niveau national (de 1990 aux dernières données : 2007-2012). [32, 33, 35].

Pays	Année la plus récente (M kg) Par ordre décroissant	Évolution de l'utilisation des pesticides sur une période d'environ 20 ans (Variation en %)				Période des données
		Tous les pesticides	Insecticides	Herbicides	Fongicides	
Afrique du sud	27	154%	159%	134%	179%	1994–2000
Ghana	15	1683%	591%	5936%	2064%	1995–2009
Cameroun	11	766%	582%	1620%	587%	1990–2011
Algérie	4	34%	28%	229%	28%	1990–2009
Ethiopie	4	1256%	465%	2380%	413%	1995–2010
Kenya	1.6	44%	27%	64%	47%	1994–2001
Burkina-Faso	0.8	4800%	662%	24,800%	No Data	1994–2001

#### d- Impact des Pesticides

##### - Sur la Santé

Les pesticides pénètrent l'organisme humain généralement par voie cutané ou par inhalation et ça suite à une ingestion volontaire ou non, on trouve 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. [38]

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. [38]

L'exposition aux pesticides engendre des conséquences dangereuses sur la santé de l'être humain, on cite :

a) Intoxication aiguë : les impacts liés à une intoxication aiguë par les pesticides se repèrent immédiatement ou quelques heures après une exposition importante :

b) Intoxications chroniques : L'intoxication chronique survient après des expositions répétées à faibles doses de pesticides. Le délai avant l'apparition des symptômes peut être parfois très long, dans certains cas il s'agit de plusieurs dizaines d'années. C'est pourquoi il est difficile de faire le lien entre une exposition à un toxique et des symptômes observés.

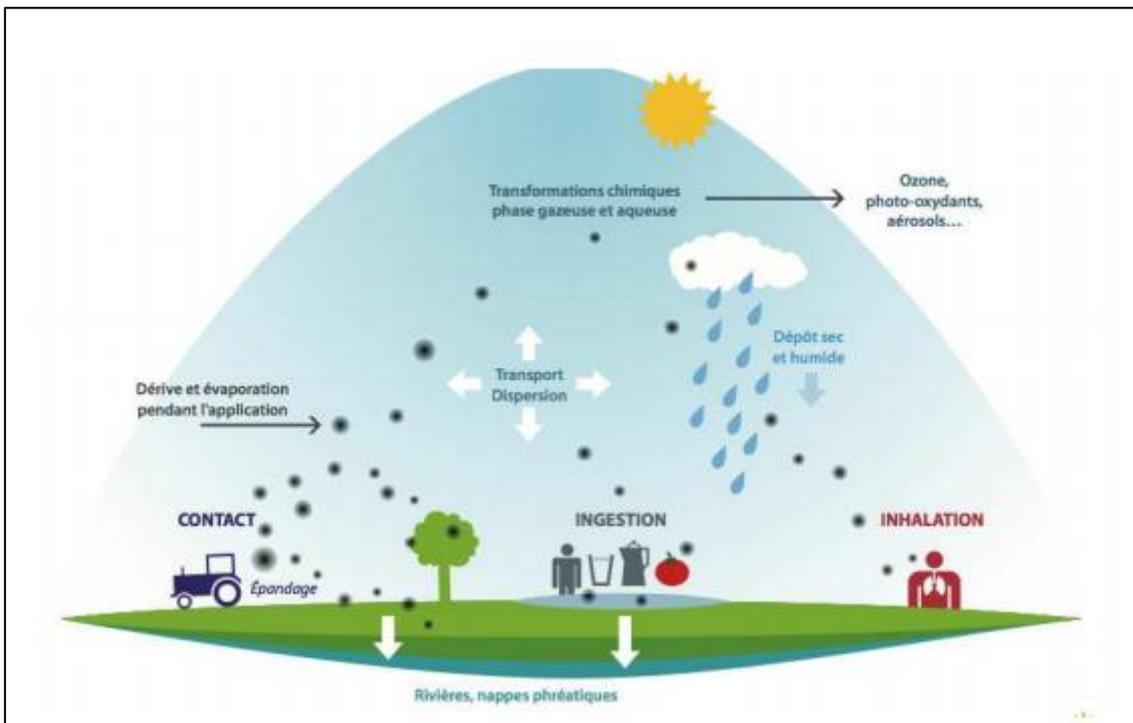
Pathologies découlant d'une intoxication chronique : principalement les cancers tels que le cancer d'estomac, de peau, la leucémie ou même le cancer du cerveau. Le cancer constitue le risque sanitaire associé à l'emploi des pesticides le plus emblématique et médiatisé. L'augmentation de l'incidence de nombreux types de cancers dans la plupart des pays occidentaux au cours des dernières décennies conduit à s'interroger légitimement sur ses causes. [38], les pesticides sont à l'origine de beaucoup d'autres maladies telles que maladies neurodégénératives, dans le cadre de l'étude PHYTOPARK menée en 2003 par [39], les auteurs ont pu montrer un risque plus important de développer cette maladie dans la population masculine travaillant au contact de pesticides. Cependant ce risque n'est pas significatif chez les femmes. Une récente étude américaine [40] a également montré que l'exposition aux pesticides peut augmenter le risque de démence, et la survenue de la maladie d'Alzheimer ultérieurement, notamment suite à une exposition aux organophosphorés, ainsi que des troubles

de fertilité, Aux États-Unis, chez des femmes consultant pour infertilité, l'usage d'herbicides ou de fongicides a été identifié comme facteur de risque alors que le fait de résider dans une zone rurale ou dans des fermes a été retrouvé comme facteur protecteur de fertilité [41] et ceci est prouvé par plusieurs études épidémiologiques et toxicologiques.

- Sur l'Environnement

Afin de pouvoir répondre aux besoins alimentaires des populations qui ne cessent d'augmenter, les agriculteurs sont amenés à intensifier les quantités de pesticides utilisées de plus en plus, cet acte a fait que ces produits phytosanitaires ont contaminé presque toutes les parties de notre environnement [42].

Comme le montre la figure suivante :



**Fig I.3 :** Dispersion des pesticides dans l'environnement et voies de contamination [38]

Les substances et les molécules issues des pesticides sont susceptibles de se retrouver dans l'air, le sol, les eaux et les sédiments, ainsi que dans les aliments. Ces substances et molécules présentent, par leur migration entre les compartiments de l'environnement, des dangers importants pour l'homme et les écosystèmes, avec un impact à court ou à long terme [43].

- Contamination du sol

Un traitement important des sols avec des pesticides peut entraîner une baisse des populations de microorganismes du sol bénéfiques. Selon la scientifique du sol Elaine Ingham: " Si nous perdons les bactéries et les champignons, le sol se dégrade". L'utilisation excessive d'engrais chimiques et de pesticides a des effets sur les organismes du sol [44].

Une utilisation excessive des pesticides peut provoquer les phénomènes suivants :

Phénomènes de rétention : Soit par absorption par les végétaux ou la microflore du sol, soit par adsorption par la matière humique du sol. Et aussi les pesticides peuvent être absorbés 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. [38]

Phénomènes 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 [38]. Cette transformation peut se traduire par la minéralisation complète et relativement rapide ; ce qui peut entraîner une détoxification du milieu ou au contraire provoquer une intoxication

Phénomènes de transport par lixiviation, lessivage ou ruissellement : ce qui pourra conduire à la contamination des eaux de drainage, des eaux de surfaces ou des nappes phréatiques [38]

Autres phénomènes liés à la production agricole, la production se trouve confrontée à:

- un phénomène d'érosion de l'efficacité des produits phytosanitaires lié à une utilisation massive qui augmente les probabilités de survenue de résistance chez les bio-agresseurs visés. Actuellement, en France, toutes les productions (grandes cultures, arboriculture fruitière, vigne) sont confrontées à ces problèmes de résistance, qui concernent la plupart des familles chimiques de pesticides ;

- un risque économique, lié à la concurrence de produits issus de formes d'agriculture plus respectueuses de l'environnement, vers lesquels se tournent les consommateurs de divers pays européens. [45]

- Contamination de l'air

La dissémination des pesticides dans l'atmosphère se produit soit au moment de l'épandage, notamment lorsqu'ils sont pulvérisés, soit par évaporation, à partir des plantes sur lesquelles ils ont été répandu ou à partir du sol où ils se sont déposés [46]. 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 [47]. 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 [38]. 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 [48].

- Contamination l'eau

La pollution des eaux souterraines due aux pesticides est un problème mondial. 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. Le nettoyage peut également être très coûteux et complexe [49]. En ce qui concerne les eaux souterraines, elles sont de manière générale moins contaminées que les cours d'eau [50].

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. Les résultats d'un ensemble complet d'études effectuées par l'US Geological Survey (USGS) sur les principaux bassins fluviaux du pays du début au milieu des années 90 ont donné des résultats surprenants. Plus de 90% des échantillons d'eau et de poisson de tous les cours d'eau contenaient un ou plusieurs fois plusieurs pesticides [51].

Cette contamination provoque d'une manière directe des modifications et des dégradations des écosystèmes aquatiques.

### **I-4-3 Sels :**

Au cours des dernières décennies, la production de l'eau de drainage saumâtre et d'eaux de lessivage provenant de l'agriculture a augmenté proportionnellement à l'accroissement de l'irrigation.

Les sels accumulés dans les sols peuvent être mobilisés par l'irrigation (fraction de lixiviation), transportés par l'eau de drainage, et causent la salinisation des masses d'eau réceptrices. En outre, une irrigation excessive peut augmenter le niveau des nappes phréatiques provenant d'aquifères salins, ce qui peut augmenter l'infiltration d'eaux souterraines salines dans les cours d'eau et en augmenter la salinisation. L'intrusion de l'eau salée dans les nappes aquifères est une autre cause majeure de salinisation des ressources en eau dans les zones côtières. Cette intrusion est souvent le résultat d'un prélèvement excessif des eaux souterraines [52].

Les eaux fortement salines altèrent les cycles géochimiques avec d'autres éléments majeurs tels que le carbone, l'azote, le phosphore, le soufre, la silice et le fer [53], avec une incidence globale sur les écosystèmes. La salinisation peut affecter le biote d'eau douce à trois niveaux [54]:

- Des changements au sein des espèces
- Des changements dans la composition de la communauté
- La perte de la biodiversité (y compris des microorganismes, des algues, des plantes et des animaux).

### **I-4-4 Sédiments et autres polluants :**

L'utilisation non durable des terres et la mauvaise gestion du sol dans l'agriculture sont les principales causes de l'érosion et du ruissèlement des sédiments dans les rivières et les lacs.

Les sédiments dans les systèmes fluviaux sont un mélange complexe de matière organique et minérale qui affecte la vie aquatique en modifiant et étouffant l'habitat ainsi que l'obscurcissement des branchies de poissons. Les sédiments peuvent aussi transporter des polluants chimiques tels que les pesticides ou le phosphate [6].

L'agriculture est à l'origine de plusieurs autres agents insalubres sous forme de matières organiques dont une forte concentration conduit aux risques d'eutrophisation et de prolifération d'algues dans les lacs, on y trouve aussi les agents pathogènes, les métaux lourds et les contaminants émergents.

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 POA ont été proposés pour diminuer la DCO, la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques.

Ces procédés reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes, tel que les pesticides, en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principaux procédés d'oxydation avancée qui ont été appliqués pour la dépollution de plusieurs eaux usées.

#### II.1. Procédés de traitement :

Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Ils forment une chaîne de traitement, plus ou moins sophistiquée qui doit être évolutive étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées. Les méthodes utilisées sont classées selon 3 catégories principales : les procédés physiques, biologiques et chimiques [55].

##### II.1.1. Procédés physiques :

Ce sont des opérations de séparation de phases non-miscibles dont l'une au moins est liquide [56]. Parmi ces procédés, les plus courantes sont :

**Le dégrillage** permettant d'éliminer les corps flottants et les gros déchets par l'intermédiaire de grilles placées en travers du canal d'amenée afin de protéger les installations contre les obstructions [57].

**La filtration**, passage d'un mélange liquide-solide à travers un milieu poreux (filtre) qui retient les solides (gâteau de filtration) et laisse passer les liquides (filtrat) [58].

**La décantation** utilisant les forces de gravité pour séparer les particules de densité supérieure à celle du liquide en provoquant leur dépôt [59].

**La centrifugation**, opération de séparation par action de la force centrifuge, du mélange entraîné dans un mouvement de rotation [56].

**La flottation** visant à séparer les phases solides des phases liquides par la poussée d'Archimède. En flottation naturelle, les floccs de faible densité remontent librement à la surface. La flottation assistée s'obtient par l'injection d'air [60].

### **II.1.2. Les procédés biologiques :**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés en particulier pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. 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.

Ces techniques peuvent être utilisées in situ ou ex-situ (à travers des bioréacteurs) sous des conditions aérobies ou anaérobies [61].

Le traitement in situ présente de nombreux avantages en termes de simplicité, de coût et d'efficacité [62]. Au sein d'une station d'épuration, il est souvent utilisé en aval des procédés physiques.

Un bioréacteur est un système dans lequel la dégradation biologique des contaminants est effectuée ex-situ selon des paramètres (température, pH, aération, agitation) bien définis et contrôlés. Par ce procédé, il a été rapporté dans la littérature de nombreux cas réussis de traitement d'eau contaminée par divers polluants chimiques (perchlorates [63], bromates [64], hydrocarbures chlorés [65] ou encore des hydrocarbures aromatiques polycycliques [66]).

Les principaux inconvénients des bioréacteurs sont l'apport d'énergie nécessaire et le pompage de l'eau à traiter.

Suivant les conditions de l'environnement des cellules dans l'unité de dépollution, on distingue deux modes de traitement [67,56] :

**Le traitement aérobie** est un type de traitement qui fait appel aux bactéries aérobies qui se développent en présence d'oxygène. La dégradation des polluants est effectuée par des réactions d'oxydation dans un milieu aéré.

**Le traitement anaérobie** s'effectue en condition d'anaérobiose c'est-à dire en absence d'oxygène. Les bactéries anaérobies assurent la décomposition métabolique des composés biodégradables par des processus de fermentation.

Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité.

### **II.1.3. Procédés Chimiques :**

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étapes de prétraitement pour les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des substances organiques dangereuses présentes en faibles concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Les réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$ ,  $Cl_2$  et  $O_3$ .

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [68]. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant.

L'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue :

- Les procédés classiques d'oxydation chimique.
- Les procédés d'oxydation avancée.

### **II.2. Les procédés classiques d'oxydation chimique :**

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

**a- Le chlore (Cl<sub>2</sub>) :**

Est un oxydant puissant et peu couteux 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 cancérigènes pour l'homme (chloramines).

**b- L'oxygène (O<sub>2</sub>) :**

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

**c- Le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) :**

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<sub>3</sub>) :**

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.3 Procédés d'oxydation avancée (POA) :

Bien que les technologies d'épuration des eaux aient fortement progressé, elles se heurtent toujours à certaines molécules difficilement dégradables telles que pesticides, colorants et autres résidus industriels ou agricoles.

Afin de venir à bout de celle-ci, la recherche s'est intéressée à de nouveaux procédés. Ainsi, de nombreux articles scientifiques traitent actuellement des procédés d'oxydation avancés (POA) qui constituent un développement récent pour l'élimination de polluants résistants à d'autres méthodes de traitement plus classiques. Ces POA regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photo-catalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone, ou du processus Photo-Fenton, qui ont largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques, la photocatalyse hétérogène émerge depuis quelques années.

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques biologiquement récalcitrants. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en sous-produits biologiquement dégradables ou en composés minéraux, tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  : ce sont les Procédés d'Oxydations Avancées (POA). Ces procédés reposent sur la formation in situ de radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels, tels que  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire  $\cdot\text{OH}$  par différentes techniques. Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant dans une étape biologique [69, 70].

Le tableau I-1 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ( $E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ).

**Tableau II.1:** Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [71].

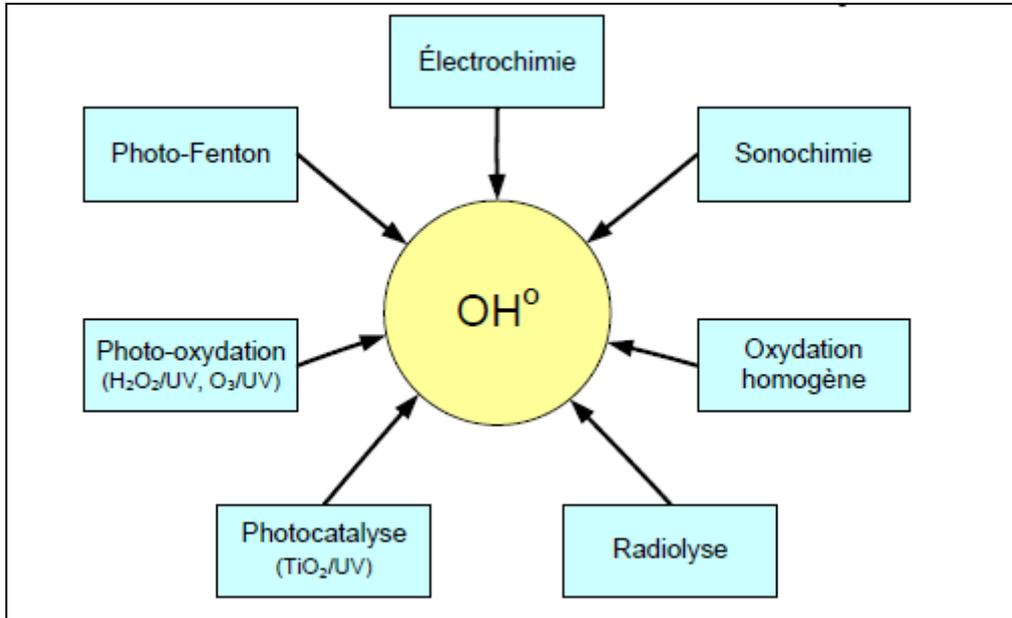
Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
$\cdot\text{OH}$	2,80
$\text{O}_3$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,77
$\text{HO}_2$	1,70
$\text{MnO}_4^-$	1,67
$\text{Cl}_2\text{O}_2$	1,50
$\text{Cl}_2$	1,36
$\text{O}_2$	1,23

D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques (par exemple, constantes de vitesse de l'ordre de  $10^7$  à  $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de  $10^8$ - $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  [71, 72]. Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la Figure .1.

Les POA peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique, ...

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit

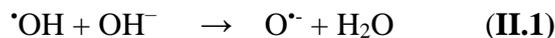
également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des  $\bullet\text{OH}$  par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle sont de  $1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$  et  $4,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivement) [73].



**Fig II.1** : Différents procédés d'oxydation avancée.

### II.3.1 Réactivité des Radicaux Hydroxyles :

Le radical hydroxyle est une espèce très réactive, comprend un électron non apparié. Il possède un caractère électrophile [74]. C'est un acide faible. Son pKa est égal à 11,9 dans le couple  $\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$ . Il se trouve sous forme de  $\bullet\text{OH}$  à pH acide et neutre. Le couple redox ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ ) présente le potentiel d'oxydation le plus élevé de la famille de l'oxygène (**Tableau I-1**). Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de  $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 188 nm [75]. Les radicaux hydroxyles sont donc des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres), le coefficient de diffusion étant de l'ordre de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [76]. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production. Les radicaux hydroxyles ont une forte réactivité sur les composés organiques [77]. En milieu fortement alcalin ( $\text{pH} > 11,9$ ), ils sont convertis en leur base conjuguée  $\text{O}^{\bullet-}$  (**réaction I-1**).



Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réaction [78]:

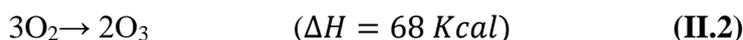
- ✓ Par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation).
- ✓ Par addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation).
- ✓ Par transfert d'électrons (oxydoréduction).

### II.3.2 Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène :

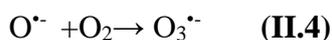
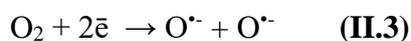
#### II.3.2.1. Procédé d'ozonation :

##### a. L'ozonation simple (O<sub>3</sub>) :

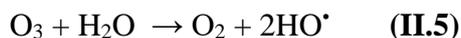
L'ozone a été aperçu en 1839 par C. F. Schombain. C'est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire [79] ; ainsi, son temps de demi-vie dans l'atmosphère est d'environ 12 h [80]. Toutefois, sa décomposition est accélérée par l'augmentation de la température, ainsi qu'avec le taux de dilution de l'ozone dans l'air [81]. L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de son instabilité, l'ozone doit être généré sur site, juste avant son utilisation. La réaction globale de formation est la suivante :



Par conséquent, une énergie de 34 kcal est nécessaire pour la production d'une mole d'ozone. La voie la plus courante de génération de l'ozone est celle par décharge électrique dans un plasma froid [82]. Il se produit alors les réactions suivantes :



L'ozone peut être produit, soit à partir d'oxygène pur, soit à partir d'air (éventuellement enrichi en oxygène) avec un rendement d'environ deux fois plus faible. Par ailleurs, l'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide. Ainsi, à 20 °C, le temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau est d'environ 20-30 min [80]. Peleg [79] a proposé la réaction suivante pour rendre compte de la décomposition de l'ozone en solution aqueuse :



L'oxydation des composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes [83-84-85] :

1- une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse (attaque électrophile sur les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatiques,

2- une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire.

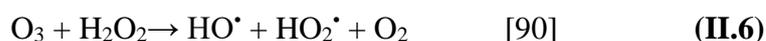
Les réactions directes par O<sub>3</sub> sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires.

L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition [86-87]. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer, alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [88].

Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre les capitaux et coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques [86,87]. De plus, l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O<sub>3</sub> dans l'eau (environ 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> à 20 °C [89]) et par son transfert de masse assez lent.

#### b. Peroxonation (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) :

Les projets études précédents ayant montré que la décomposition de l'ozone dans l'eau est accélérée en présence de HO<sub>2</sub><sup>-</sup> Base conjuguée du peroxyde d'hydrogène. En conséquence la décomposition d'O<sub>3</sub> en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à la formation des radicaux réactifs selon l'équation I.6. Pour cette raison, le couplage O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, plus souvent cité sous le nom de procédé peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux.



En outre, Malgré que ce procédé soit plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est bornée par la vitesse de réaction entre  $O_3$  et  $H_2O_2$ . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de  $O_3$ , la forte consommation énergétique et la dépendance de nombreux paramètres tels que le pH, la température, présence des réactions parasites consommant les  $HO^\bullet$  et le type de polluant [91]. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés photochimiques, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

### II.3.2.2. Procédé Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) :

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman [72] Fenton mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement d'eau [92,93]. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir d' $H_2O_2$  et de  $Fe^{+2}$ .



Les radicaux  $\bullet OH$  générés par cette réaction peuvent ensuite dégrader les polluants organiques dissous dans l'effluent à traiter par une réaction d'oxydoréduction classique. Ce procédé est attractif car il a déjà prouvé son efficacité pour la dégradation et la minéralisation de nombreux polluants. De plus, le fer et le peroxyde d'hydrogène sont des réactifs relativement peu chers et non toxiques.

### II.3.3. Procédés photo-catalytiques en phase homogène :

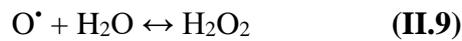
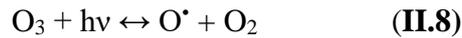
#### a. Photolyse directe UV :

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse. Le composé oxydé par la photo-excitation initiale réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits. Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents. Le traitement des composés organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la

faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin a été l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable [69].

**b. Photolyse de l'ozone (O<sub>3</sub> / UV) :**

Le procédé O<sub>3</sub> / UV, un peu plus complexe que les précédents, produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles. Les réactions initiales généralement citées sont les suivantes :



Ce schéma réactionnel permet de comprendre que le système O<sub>3</sub> / UV peut être assimilé à un couplage des procédés d'oxydation O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV. La production de radicaux hydroxyles dépend donc à la fois de la décomposition de l'ozone dans l'eau et de celle de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous l'effet du rayonnement UV. Du rayonnement UV par les molécules organiques présentes en solution, dépendance aux conditions de PH et coût des installations de traitement. Cependant, leurs avantages sont non négligeables car ces techniques permettent de dégrader des composés récalcitrants qui ne sont détruits par aucune autre méthode de traitement.

**c. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV) :**

Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans l'effluent à traiter. Le mélange subit ensuite une irradiation UV. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de l'UVC (≈254nm) [94] ou de l'UVA (≈365 nm) [95,96]. Certains auteurs ont aussi utilisé une lampe à vapeur de mercure moyenne pression présentant des raies d'émissions en UVA, B et C [97]. Le rayonnement UV provoque le clivage homolytique de la molécule d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :



La vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène augmente en conditions basiques [98] mais en fonction du polluant à traiter, des auteurs ont prouvé que la décomposition pouvait être plus rapide en conditions acides [99]. Le procédé est donc très dépendant du pH. Le principal inconvénient est que la présence de composés organiques dans

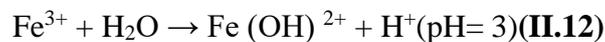
l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant la vitesse de décomposition de  $H_2O_2$  en deux radicaux  $\cdot OH$ .

**d. Photo-peroxonation (UV et  $O_3$ ) :**

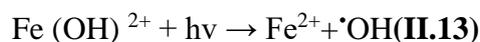
La combinaison simultanée de l'irradiation du peroxyde d'hydrogène de l'ozone assure un meilleur rendement de dégradation des polluants réfractaires ou toxiques. Cette synergie entre les procédés accroît la quantité des radicaux hydroxyles produits, ce qui améliore grandement l'efficacité de l'oxydation. Cependant, ce procédé dépend tout de même de la solubilité de l'ozone et de la concentration du peroxyde d'hydrogène [100].

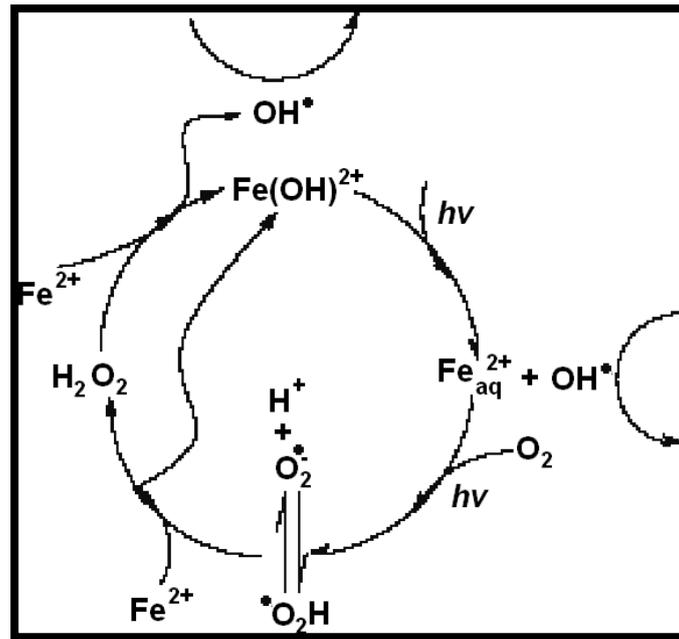
**e. Procédé Photo-Fenton (système  $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$ ) :**

Le procédé photo-Fenton repose sur l'association des irradiations UV ou visibles et les réactifs de Fenton, ce qui améliore significativement l'efficacité de dégradation des substances réfractaires. Il est à noter que le fer se présente sous différentes formes en solution aqueuses :  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)^{2+}$ ,  $Fe(OH)_2^+$ ,  $Fe_2(OH)_2^{4+}$  et  $Fe_2O_4^+$ . En milieu acide (en particulier à  $pH=3$ ) le complexe aqueux  $Fe(OH)^{2+}$  absorbe dans l'UV (avec un maximum d'absorbance à 297 nm), induisant à son excitation photochimique[101].



L'apport d'énergie par le rayonnement UV et visible favorise la régénération photocatalytique des ions ferreux dans la solution ; ce qui entraîne l'augmentation de la vitesse de production des radicaux hydroxyles.





**Fig II.2 :** Schéma réactionnel du procédé photo Fenton [102].

Le cycle photo-catalytique créé par le système  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  entraîne l'utilisation d'une faible quantité de catalyseur pour éviter que la turbidité de la solution ne soit affectée.

Bien que le procédé photo Fenton soit plus efficace que le procédé Fenton, il présente des inconvénients tels que la dépendance du pH entre 2,5 et 3 ainsi que le coût énergétique conséquent qui est liée à l'utilisation de la lampe UV dont la durée de vie reste limitée [103].

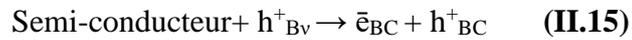
#### II.3.4. Procédés photo-catalytiques en phase hétérogène :

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier, naturellement par le soleil (technique viable) ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur (catalyseur) [104], en général un semi-conducteur (type n) pour former des sites électrodonneurs ou électro-accepteurs d'électrons qui induit à des réactions d'oxydoréduction [105]. La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes.

**a- TiO<sub>2</sub> :**

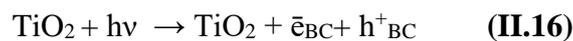
En 1972 (**Fujishima et Honda**) qu'une électrode de TiO<sub>2</sub> sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène ont réalisé. Quatre ans plus tard, Carey et al réalisèrent la dégradation du biphenyle et du chlorobiphenyle en présence de TiO<sub>2</sub> [106].

La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, le photon va être absorbé. Des électrons arrivent alors à s'échapper de la bande de valence sont ainsi excités et promus dans la bande de conduction, ce qui s'accompagne de la formation de trous positifs dans la bande de valence (les lacunes h<sup>+</sup><sub>BV</sub>). Il en résulte la création de porteurs de charge sous forme de photoélectrons et de trous électroniques selon l'équation.



L'activité photo-catalytique du TiO<sub>2</sub> est dorénavant un processus bien connu en raison de la faible énergie nécessaire à son activation (E<sub>act</sub>= 3,2 eV) Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique (sauf sous forme nano particulaire) et moins coûteux, généralement employé pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nocives pour l'environnement ou la santé. Ce procédé sans résidu est entièrement écologique (il respecte notre environnement). Une excellente revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse [107].

Le processus repose sur l'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par des photons UV de toutes longueurs d'onde de la région des UV (G < 380 nm) et une énergie supérieure à l'énergie d'activation du semi-conducteur. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur.



$$(\Delta E = 3.2 \text{ eV} ; \lambda < 385 \text{ nm})$$

Les indices BC, BV et ads signifient respectivement bande de conduction, bande de valence et adsorbé.

La durée de vie des paires ( $e^-/h^+$ ) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés on assiste à une réaction de recombinaison trou/électron très rapide à lieu [107].



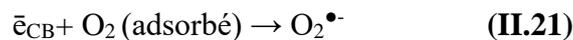
Cette réaction peut être en compétition avec les réactions citées précédemment. Un grand nombre de ces lacunes électrons se recombinent sans régir avec les espèces adsorbées. Pour éviter cette recombinaison il faut que les trous  $h^+_{\text{BV}}$  se mettent en contact avec des donneurs d'électrons. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons qui entraînent la dégradation de la molécule organique (polluant) [108].

Une propriété caractéristique des oxydes métalliques semi-conducteurs est le fort pouvoir oxydant de leurs trous ( $h^+_{\text{BV}}$ ). Ceux-ci peuvent réagir pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs ( $\text{HO}^\bullet$ ) via une simple oxydation de l'eau adsorbée ou de groupes hydroxyles superficiels.

Les trous  $h^+$  (fort pouvoir oxydant) réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions  $\text{OH}^-$  adsorbés et les produits organiques  $\text{R}$  adsorbés à la surface du semi-conducteur ; [109] en forment des radicaux hydroxyles et  $\text{R}^\bullet$  selon les équations suivantes :



Le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur ( $\text{Ti}^{3+}$  au lieu de  $\text{Ti}^{4+}$ ) ou ils réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) très réactifs [110]. Ces ions sont eux aussi des radicaux très réactifs capables d'oxyder la matière organique.



Le procédé est dit Hétérogène car il comporte deux phases actives : solide et liquide [111] ont montré que les composés phénoliques pouvaient être traités par oxydation photocatalytique.

L'efficacité de la technique comme moyen de dépollution des eaux dépend de cinq principaux facteurs qu'il faudrait optimiser.

**1-** La masse de catalyseur mise en jeu lorsque ce dernier est sous forme de poudre :

- ✓ La surface hydroxylée du catalyseur : les groupements hydroxyles à la surface du  $\text{TiO}_2$  favorisent l'adsorption de  $\text{O}_2$ .
- ✓ La surface spécifique du catalyseur : une grande surface spécifique augmente les interactions catalyseur/polluants.

**2-** L'activité photocatalytique est influencée par la longueur d'onde de rayonnement lumineux et la nature de la source d'irradiation qui peut être solaire [112], UV [113] soit lumière visible [114].

**3-** La matrice dans laquelle se trouve le polluant et le type de polluant [115] ainsi que sa concentration initiale la porosité des particules des petites particules présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse, favorisent les interactions photons/catalyseur/polluants ;

**4-** La géométrie et les dimensions du réacteur.

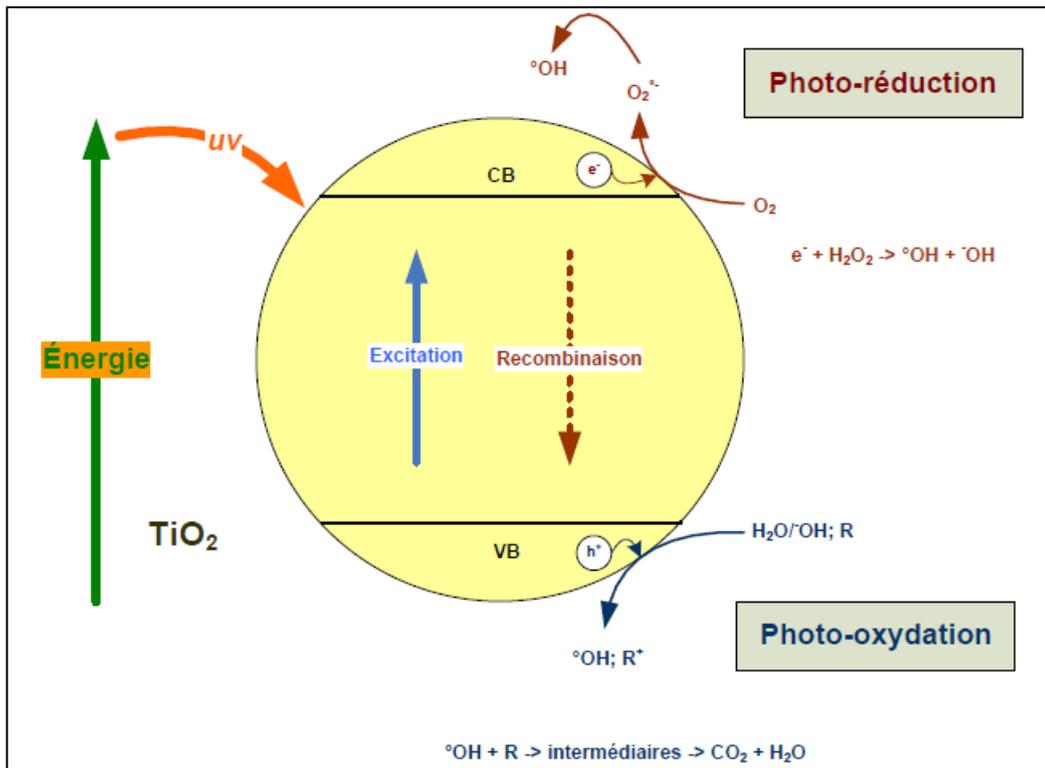
**5-** Le pH de la solution influence la charge de surface du  $\text{TiO}_2$  (pH = 7 la charge est nulle, pH inférieur à 7 la charge est positive et pour pH supérieur à 7 la charge est négative) il est évident que si le polluant et la surface portent la même charge, l'adsorption sera très faible [116] ainsi que le facteur de température.

**6-** La turbidité, causée par la présence de particules et matières en suspension, est une mesure de l'aptitude de l'eau à disperser et adsorber la lumière.

La recombinaison des électrons et des trous est le principal facteur limitant les vitesses d'oxydation des substrats organiques. En milieu aqueux, la réaction qui génère  $\text{HO}^\bullet$  à partir des groupes  $\text{OH}^-$  présents à la surface du dioxyde de titane est très importante, pour y remédier plusieurs solutions sont envisagées :

- ✚ Le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'absorption du rayonnement UV).

- ✚ L'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $Fe^{3+}$ ).



**Fig II.3 :** Schéma du processus photo-catalytique dans une particule de  $TiO_2$

### b- ZnO :

Le mécanisme et la théorie de la photocatalyse à base de semi-conducteurs ont été discutés dans diverses publications [117].

Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène où le ZnO est pris comme photo-catalyseur 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 :**

Pesticides +  $h^{+VB} \rightarrow$  Produits d'oxydation



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



**b) Réaction réductrice :**

Pesticides +  $e^{-CB} \rightarrow$  Produits de réduction

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

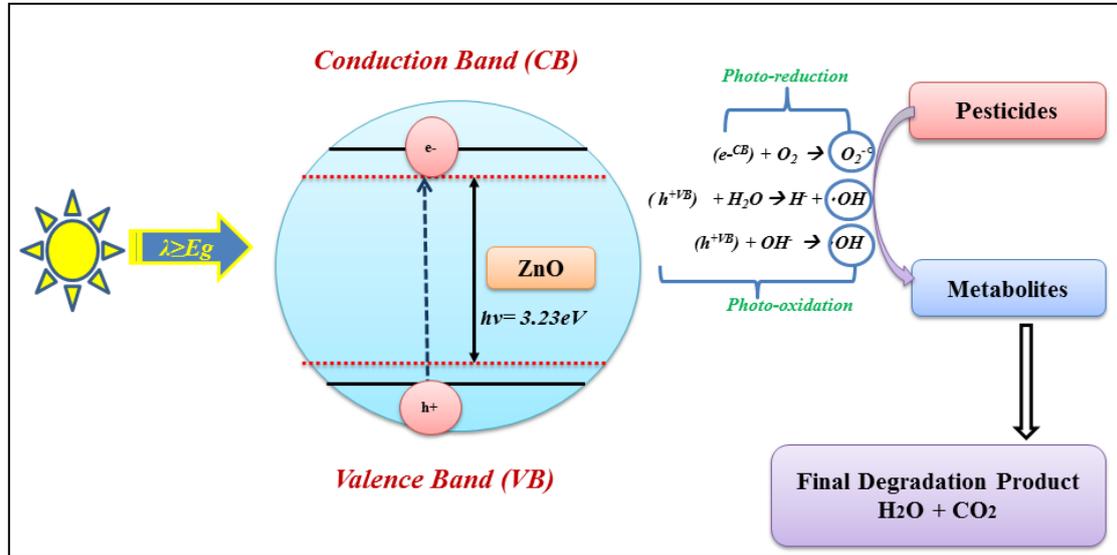


Pesticides +  $\cdot OH \rightarrow$  Produit de dégradation finale

Dans les étapes ci-dessus, la génération du radical hydroxyle ( $\cdot OH$ ) et du radical anion superoxyde ( $O_2^{\cdot-}$ ) sont les espèces oxydantes les plus importantes pour la réaction d'oxydation photo-catalytique [118].

Dans un processus photo-catalytique, 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  $\cdot OH$  attaque le contaminant organique, il implique la génération de divers composés intermédiaires, ces intermédiaires réagissent à nouveau avec le radical  $\cdot OH$  pour produire des produits de réaction finale tels que le  $CO_2$  et l'eau [119]. Un point le plus important pour le PCD 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 [120]. Le PCD des contaminants en général appelé 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 photo-catalytique du composé pesticide en utilisant ZnO comme photo-catalyseur. Ici,  $h\nu$  est l'énergie photonique nécessaire à l'excitation d'un électron de VB à CB.



**Fig II.4:** Mécanisme du processus de dégradation photo-catalytique à la surface du catalyseur (ZnO) [121]

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 photo-catalyseur 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 [122].

Jusqu'à présent, le photo-catalyseur le plus étudié pour la dégradation d'une large gamme de colorants, de produits pharmaceutiques et de composés organiques est sans aucun doute le  $\text{TiO}_2$ , mais en raison de certains inconvénients, la communauté scientifique s'est tournée vers l'utilisation du ZnO comme photo-catalyseur en raison de la similitude dans l'énergie de bande interdite (3,2 eV) [123]. Comme ZnO présente une énergie de bande interdite presque similaire à  $\text{TiO}_2$ , son efficacité photo-catalytique devrait être similaire à celle de  $\text{TiO}_2$ . Le ZnO est

relativement moins cher que le  $\text{TiO}_2$ , ce qui le rend inefficace pour les opérations de traitement de l'eau à grande échelle [124].

Le ZnO est un matériau respectueux de l'environnement en raison de sa compatibilité avec les organismes vivants, ce qui en fait un candidat approprié pour la large gamme d'applications quotidiennes qui ne poseront aucun risque pour la santé humaine et l'environnement. Ainsi, ZnO a reçu beaucoup d'attention dans l'assainissement des polluants environnementaux [125].

Les caractéristiques structurelles et de surface des matériaux semi-conducteurs, c'est-à-dire la surface, la taille moyenne des particules, la structure cristalline, la bande interdite, la porosité, la densité de surface sont les principaux paramètres influents à considérer pour la dégradation efficace des contaminants organiques [126].

Les propriétés optiques, structurelles et magnétiques du ZnO peuvent être améliorées et modifiées. La surface de la plupart des oxydes métalliques tels que ZnO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etc. agit comme acide et base de Lewis, qui agit comme d'excellents adsorbants des contaminants organiques. Le plus grand avantage de l'utilisation du ZnO est sa capacité à absorber une grande partie du spectre solaire que la plupart des oxydes métalliques semi-conducteurs [31] et les principaux inconvénients sont son énergie à large bande interdite et sa photo-corrosion. L'absorption lumineuse de ZnO est limitée dans la région de la lumière visible, ce qui est dû à son énergie à large bande interdite résultant de la recombinaison rapide des porteurs de charge et, finalement, de la faible efficacité photo-catalytique [127]. Mais il peut être surmonté par la modification de surface de ZnO au moyen d'un dopage pour adapter la bande interdite.

Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite en raison de sa bande interdite directe, de son énergie de liaison excitonique élevée à température ambiante et il absorbe une grande partie du rayonnement UV [128]. La photocatalyse ZnO, sous forme de suspension / suspension, est un important processus d'oxydation avancé pour dégrader les composés dangereux. Le tableau 2 présente la liste des différents semi-conducteurs largement utilisés pour les applications environnementales avec leurs valeurs de bande d'énergie.

**Tableau II. 2:** Valeurs de l'écart de bande d'énergie des photo-catalyseurs semi-conducteurs couramment utilisés

Semi-conducteur	Valeur d'écart de bande (en eV)	Références
TiO <sub>2</sub> – Anatase	3.2	[129]
TiO <sub>2</sub> – Rutile	3.0	[130]
ZnO	3.2	[131]
WO <sub>3</sub>	2.7	[132]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	[133]
CuO	1.7	[134]
CuO <sub>2</sub>	2.2	[134]
CdS	2.4	[135]
ZnS	3.7	[136]
AgI	2.7	[137]
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.4	[132]
CeO <sub>2</sub>	2.7	[138]
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3	[139]
BiPO <sub>4</sub>	3.8	[140]
SnO <sub>2</sub>	2.1	[141]
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	[142]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.8	[143]

**II.3.4.1. Modification des photo-catalyseurs :**

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 [144]. Pour résoudre ces problèmes, la modification de surface du photo-catalyseur 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 photo-catalytique. L'approche la plus réussie pour la modification du photo-catalyseur 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.

#### **a. Dopage :**

Habituellement, le dopage implique l'utilisation de métaux ou de non-métaux et est destiné à étendre l'activité photo-catalytique 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 [145]. Il s'agit de l'introduction « d'éléments étrangers » dans le photo-catalyseur 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 photo-catalyseur 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.

#### **b. L'avantage du dopage :**

Les quelques 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 photo-catalytique.
- 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.

### **c. Types de dopage :**

Il existe deux types de dopage, à savoir de type n et de type p, pour le type n [146], selon leur nombre d'électrons de valence, les dopants (en tant que donneurs) peuvent soit donner des excès d'électrons en tant que porteurs de charge gratuits négatifs à la bande de conduction des semi-conducteurs à température modérée (dopage de type n), soit (en tant qu'accepteurs) peuvent accepter des électrons supplémentaires provenant de les atomes environnants pour compléter la liaison chimique covalente, laissant des trous chargés positivement comme porteurs de charge dans la bande de valence semi-conductrice (dopage de type p) [147]. Par temps semi-conducteur dopé, il est de type p ou de type n, le niveau de Fermi est décalé (décalage bleu & décalage rouge) par les impuretés, illustré par leurs bandes interdites [148]. L'électron et le trou peuvent se recombiner très rapidement, ce qu'on appelle la recombinaison de charge ; il n'est pas souhaitable pour le photo-catalyseur car il libère l'énergie de l'électron sous forme de chaleur provoquant finalement la fin de la réaction. Pour séparer la charge de la recombinaison, un dopage avec les ions métalliques est suggéré qui empêche l'électron de se recombiner avec le trou. La durée de vie d' $e^-h^+$  est femto seconde, mais suffisante pour favoriser la réaction redox à la surface du catalyseur [149].

## **II.4. Travaux sur les Pesticides :**

### **II.4.1. Photocatalyse pour l'assainissement de divers pesticides:**

La nano-photocatalyse suscite un intérêt accru car elle a un grand potentiel pour contribuer à résoudre les problèmes environnementaux. L'utilisation de photo-catalyseurs pour la dégradation des pesticides dans l'eau a reçu beaucoup d'attention au cours des dernières décennies. Il peut différer du pesticide organochloré (OC) hautement persistant aux organophosphates (OP), organohalogènes (OH), carbamates et pyréthroides synthétiques à dégradation rapide [150] ; [151]. Le défi majeur de la communauté scientifique travaillant sur la photocatalyse est d'augmenter la sensibilité spectrale du photocatalyseur des UV à la région visible seulement alors la recherche en photocatalyse sera possible pour la communauté [152]. De nombreux travaux sont en cours pour éliminer les effets nocifs des herbicides et des pesticides sur les plantes et le sol, principalement par photocatalyse utilisant des nanoparticules d'oxyde métallique [153];[154]; [127].

Le catalyseur dominant étudié dans la littérature est l'oxyde semi-conducteur, l'anatase  $\text{TiO}_2$ , le  $\text{ZnO}$  étant un deuxième choix modeste [155]. Les deux sont considérés comme un photo-catalyseur parfait en raison de leur grande stabilité chimique et de leurs trous photo-générés hautement oxydants. Ainsi, la plupart des recherches se sont concentrées sur le  $\text{TiO}_2$ , en particulier le Degussa P-25 et les nanoparticules d'oxyde de zinc [156] ; [154]. Cependant, d'autres matériaux tels que le séléniure de zinc ( $\text{ZnS}$ ), le séléniure de cadmium ( $\text{CdS}$ ) et les colloïdes ont également été étudiés pour leurs propriétés photochimiques [136]. La plupart des recherches effectuées en utilisant le  $\text{ZnO}$  comme catalyseur suggèrent que l'activité photo-catalytique du  $\text{ZnO}$  en milieu aqueux dépend largement de divers paramètres de fonctionnement tels que les conditions de réaction, la source et l'intensité de la lumière, le type de catalyseur, la concentration de pesticides et la présence d'agent oxydant, pH et température de la solution [157] ; [158].

[159] ont comparé l'activité PCD des  $\text{ZnO}$  et  $\text{TiO}_2$  commerciaux (Degussa P-25) sur Acid Brown sous la lumière solaire. Le taux de dégradation le plus élevé pour le  $\text{ZnO}$  suggère qu'il absorbe la large gamme du spectre solaire que le  $\text{TiO}_2$ . De même, Malato et al. (1999) ont étudié la minéralisation de deux pesticides, le lindane et le méthamidophos sous la lumière du soleil et l'irradiation UV par  $\text{TiO}_2$ . La réduction du carbone organique total et l'analyse des phosphates ont confirmé la minéralisation du pesticide. L'ajout d'oxydants comme le peroxyde a été recommandé pour dissocier les pesticides en produits finaux non toxiques.

Des études ont confirmé que le  $\text{ZnO}$  présente plus d'efficacité que le  $\text{TiO}_2$ , parmi les autres semi-conducteurs, le  $\text{ZnO}$  semble être un photocatalyseur très prometteur.) [160] ont utilisé un analyseur de carbone organique total (COT) pour confirmer la minéralisation complète du carbofurane en présence de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{ZnO}$ . Des expériences similaires avec  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  ont été faites sur un insecticide organophosphoré (dichlorvos), également connu sous le nom de DDVP, qui est largement utilisé dans les pays en développement. Le DDVP est si toxique qu'il peut être classé comme pesticide à usage restreint (RUP). Un mécanisme général par lequel les photocatalyseurs décomposent les molécules de polluants organiques en acides minéraux et en fragments organiques plus petits a également été suggéré [161].

Les nanoparticules bimétalliques Ag / Cu synthétisées en vert de Rosbero et Camacho en 2017 [162] ont été synthétisées à l'aide d'une méthode de micro-émulsion et utilisées comme photo-catalyseur pour la dégradation du chlorpyrifos dans l'eau. Les produits de dégradation identifiés après la réduction du chlorpyrifos étaient le diéthylthiophosphate (DETP) et le trichloropyridinol (TCP). L'étude a aidé à fournir une voie non toxique pour la synthèse des NP

bimétalliques, qui peuvent être utilisés pour traiter l'eau provenant de la contamination par les pesticides.

#### **II.4.2. Approches hybrides pour l'assainissement des pesticides :**

Pour une application pratique, la plus grande limitation impliquant l'utilisation de nanoparticules est la difficulté de séparation post-traitement. Pour surmonter ce problème, une étape supplémentaire doit être impliquée pour la séparation du catalyseur. Cette étape doit être cruciale pour éviter la perte de photo-catalyseur sans introduire de nouveau polluant dans l'eau traitée. La récupération du catalyseur peut être obtenue par hybridation de processus de photocatalyse avec la filtration sur membrane ou diverses filtrations sur membrane [163].

Au cours des dernières décennies, l'intérêt pour le développement de technologies hybrides a été observé en raison de leur potentiel substantiel à surmonter certains des inconvénients associés aux applications individuelles de la combinaison du processus de photocatalyse (séparation chimique) avec la filtration sur membrane (séparation physique) apparaît comme la technologie la plus prometteuse. Bien que la revue de la littérature soit encourageante en termes de plausibilité, le manque d'exemples indique un besoin d'efforts substantiels pour exploiter pleinement les possibilités suggérées pour le développement du processus [164].

Jusqu'à présent, la plupart des travaux de recherche impliquant l'utilisation de la photocatalyse UV avec MF, UF et NF pour le traitement des eaux usées se sont concentrés sur l'utilisation de photocatalyseurs sous forme suspendue, dans laquelle le processus photocatalytique a lieu avant la filtration [165]. La filtration sur membrane et de la photocatalyse [166].

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 ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) [167].
- Baddouh et al (2017), la dégradation électrochimique en utilisant l'oxydation anodique sur l'électrode d'oxyde d'Éteint en couche mince ( $\text{SnO}_2$ ) [168].
- Ibarz et al (2016) qui ont réalisé une étude cinétique et modélisation de la photo-dégradation UV du thiabendazole [169].

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 surtout agricole.
- La photocatalyse est un procédé efficace contre un bon nombre de polluants organiques.
- Le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{ZnO}$  présentent les meilleurs catalyseurs dans ce domaine.

C'est pour cela que nous avons décidé de mener une étude expérimentale sur la photo-dégradation du THB dans une solution aqueuse et notamment une photocatalyse en utilisant le  $\text{ZnO}$  à cause de sa disponibilité et son coût relativement faible.

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 photo-dégradation des pesticides 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 les pesticides 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 deux pesticides, le premier, 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. [170].

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 500 g / L, le reste sont des émulsifiants.



**Tecto 500 SC**

Le deuxième, un organophosphoré OPP, le Diméthoate qui très utilisé dans la région méditerranéenne notamment dans l'oléiculture pour son efficacité contre la mouche d'olivier [170,171].

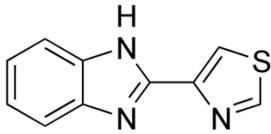
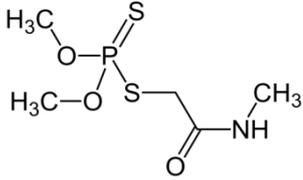
Le Dimethoate est un insecticide OPP d'action indirecte, il est converti dans le corps en métabolite actif, Demithoxon [172], il présente un risque réel d'effets néfastes sur la santé suite à une exposition chronique cumulée dans les fruits, en particulier lorsque les fruits frais sont consommés par des enfants [173].

Le Danadim Progress, la solution commerciale utilisée par les agriculteurs, produit par Cheminova, contient du Dimethoate 400 g / L, de la cyclohexanone (43% poids), du xylène (13% en poids) et des émulsifiants (5% en poids).



**Danadim Progress**

**Tableau III.1** Structure des pesticides étudiés.

Pesticides (Pureté %)	Formule Générale	Poids Moléculaire (g/mole)	Structure	Fournisseur
Thiabendazole (+98%)	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> S	201,248		Alfa Aesar Johnson Matthey
Dimethoate (<98.5%)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	229.28		Dr. Ehrenstorfer GmbH Company

### III.1.2. Photo-catalyseurs

Lors de cette étude, nous avons utilisé de l'oxyde de Zinc (ZnO) commercial sous forme de poudre fourni par Biochem Chemopharma (pureté : 99%). Ce travail consiste à réaliser une étude de la photo-dégradation des pesticides en présence de l'oxyde de zinc. 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 7.5 ml sont effectués toutes les (0, 20, 40, 60, 90, 120, 180) minutes.

**Tableau III.2** Caractéristique physico-chimique d'oxyde de zinc

Nom	Oxyde de Zinc
Formule Chimique	ZnO
Apparence	Solide Blanc

### 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 =5.60 et de 24 $\mu$ S de conductivité.

**Tableau III. 3** Liste des produits chimiques utilisés.

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

### III.2 Photo-réacteur (UV-A)

L'irradiation UV-A a été réalisée avec un photo-réacteur **Vilbert Lourmat™ BLX-E365** (figureIII.1) comporte 6 lampes, l'appareil a un intervalle de longueur d'onde [ $\lambda_{\text{Min}}$ =355 nm,  $\lambda_{\text{Max}}$ =375 nm] et un temps réglable allant jusqu'à 180 minutes.



**Fig III.1** 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**.

### III.3 Méthodes d'Analyse

#### III.3.1 L'indice de Permanganate (Oxydabilité) [11]

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.

##### ➤ Mode Opérateur

Le protocole se décompose en 4 étapes : acidifier échantillon et le porter à 98 °C, ajouter le permanganate de potassium et maintenir l'ébullition pendant 10 minutes ( $\pm 15$  secondes) : au cours de cette phase, le permanganate de potassium sera consommé par les matières oxydables contenues dans l'échantillon, après 10 minutes ( $\pm 15$  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 ajouté 5 ml de solution de permanganate de potassium 0,01 N. Noter l'heure. Au bout de 10 min ( $\pm 15$  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.

$V_1$  : Parallèlement à l'essai, procéder à un essai à blanc dans les mêmes conditions mais sur 25 ml d'eau distillée.

$V_2$  : 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 :

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

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).

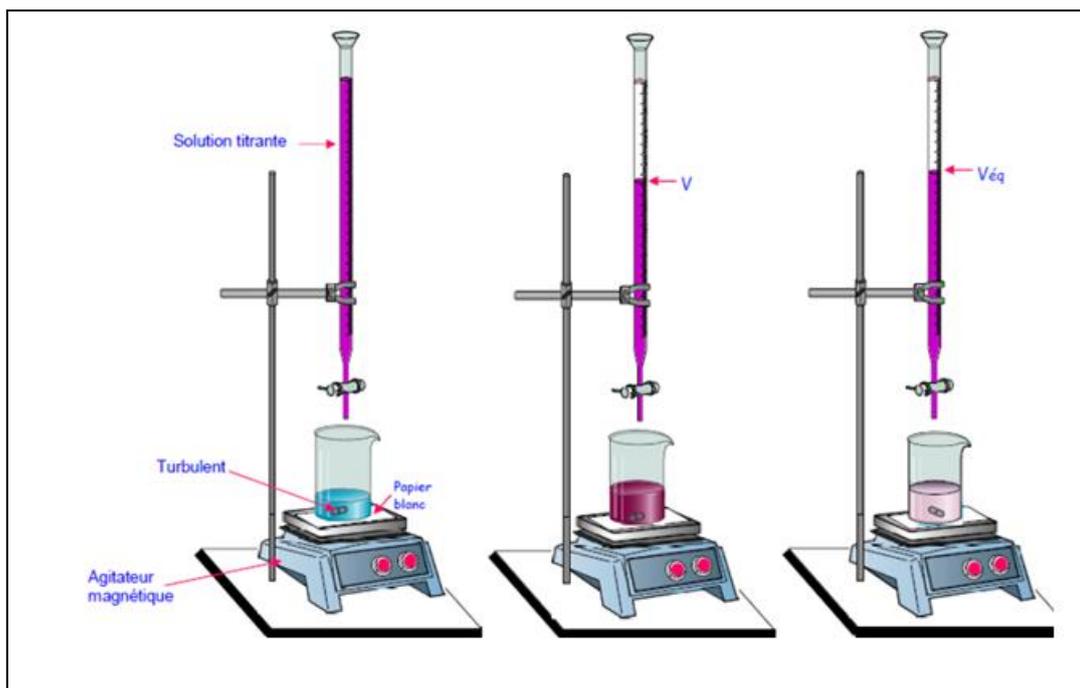
$V_1$  : volume en ml de la solution de permanganate de potassium consommé pour l'échantillon.

$V_0$  : volume en ml de la solution de permanganate de potassium consommé pour l'essai à blanc.

$V_2$  : volume en ml de la solution de permanganate de potassium utilisé pour le titrage de la solution.

$V_{\text{échantillon}}$  : 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.



**FigIII.2** 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 [174]. 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 [175].

#### ➤ 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.

$\epsilon$  : Coefficient d'absorption.

**L** : Trajet optique

**T**: Transmittance.

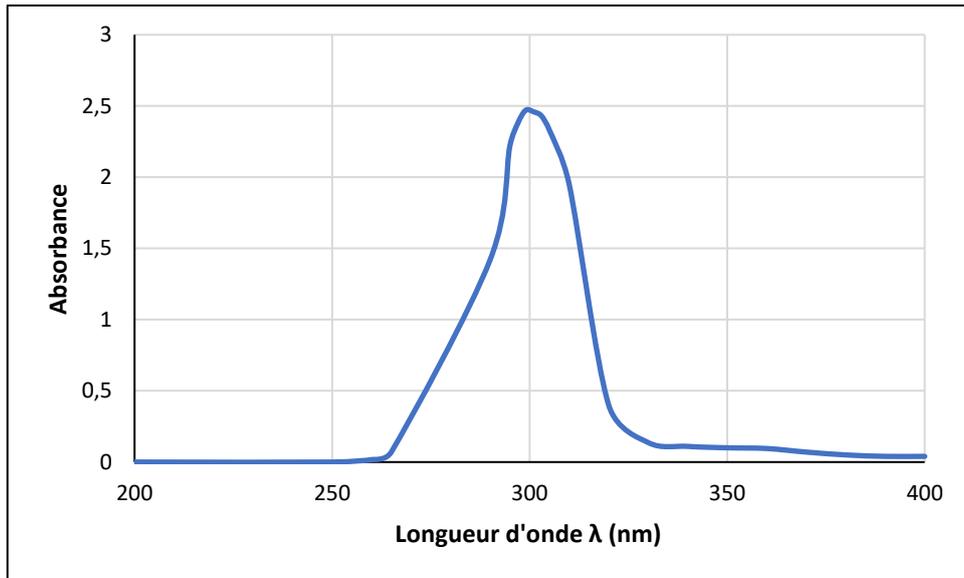
**I<sub>0</sub>** : radiation incidente.

**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) [176]. 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 ».

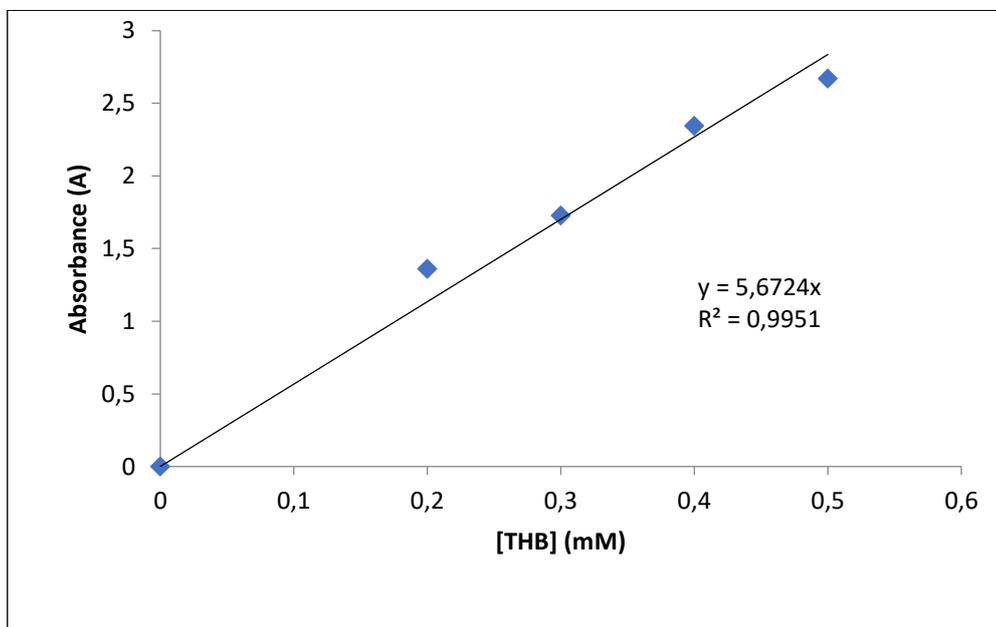
Le Thiabendazole est détecté dans le domaine d'ultraviolet, un balayage a été effectué de 200 à 400 nm (Fig. III.3) pour déterminer la longueur d'onde qui correspond à l'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ).



**Fig III.3** Courbe d'absorption d'une solution [THB]=0.5 mmol.L<sup>-1</sup> en fonction de la longueur d'onde λ.

D'après cette **figure III.3**,  $\lambda_{\text{max}} = 299 \text{ nm}$ .

La courbe d'étalonnage obtenue est représentée dans la figure III.4.



**Fig III.4** Droite d'étalonnage du THB détecté par UV-Vis.

CHAPITRE IV :

ETUDE PRELIMINAIRE SUR  
LA PHOTO-DEGRADATION  
DU THIABENDAZOLE

## Chapitre IV :

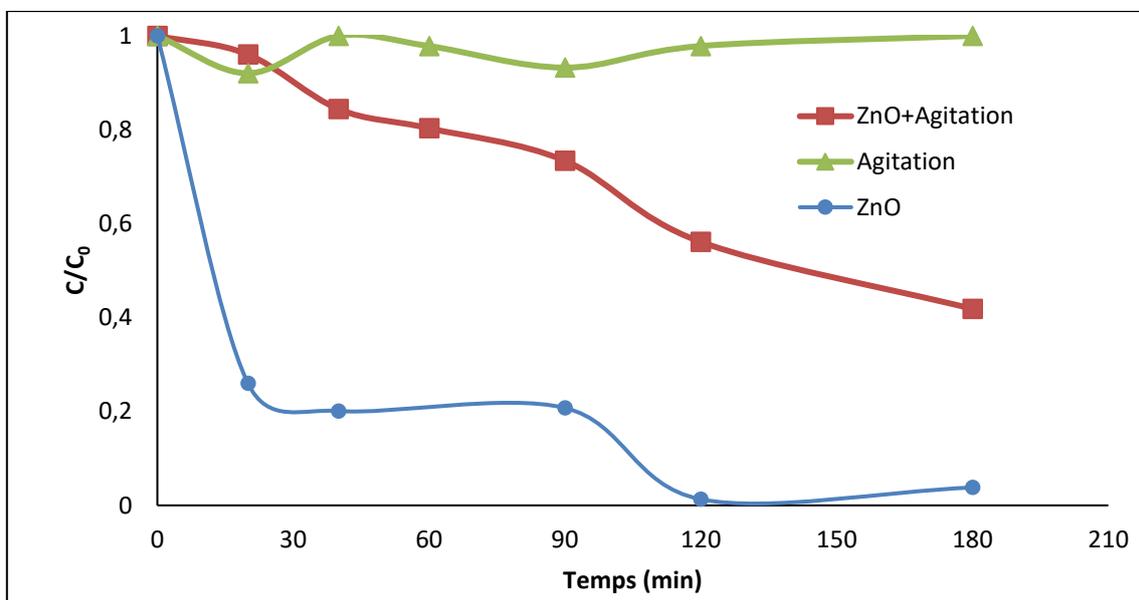
### Etude Préliminaire sur la Photo-dégradation du Thiabendazole

Dans ce chapitre les résultats de dégradation du Thiabendazole dans sa solution commerciale ainsi que dans un mélange avec un autre pesticide qui est le Diméthoate par la photo-dégradation seront présentés, discutés et comparés avec d'autres travaux réalisés dans le même domaine.

Notons que les résultats présentés sont qu'une étude préliminaire, et que nous n'avons pas pu terminer tous ce qui a été programmé à cause de la fermeture de l'université pour des raisons sanitaires liés au COVID-19.

#### IV.1. Dégradation du Thiabendazole :

Dans un premier temps, nous avons procédé à la photo-dégradation du Thiabendazole en utilisant sa solution commerciale et en modifiant deux paramètres : l'agitation et l'ajout d'un photo-catalyseur qui est le ZnO.



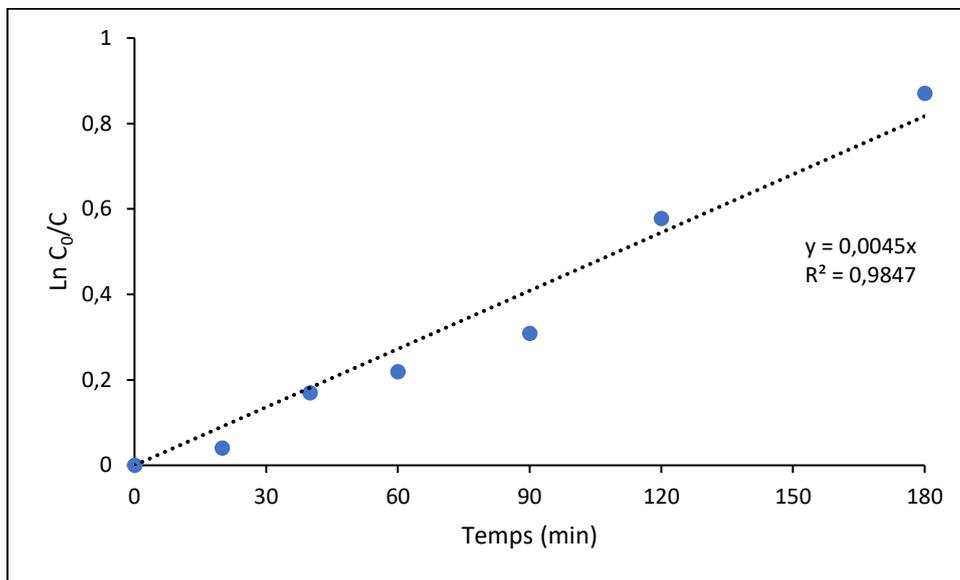
**Fig IV.1** Influence de différents facteurs sur la variation temporelle de la phase active [THB] du TECTO pendant sa dégradation par photo-dégradation.

Conditions Opératoires :  $[THB]_0 = 0,5$  mM,  $V = 120$  mL,  $[ZnO] = 500$  mg/L,  $T = 25^\circ C$ , UV-A ( $\lambda_{Min} = 355$  nm,  $\lambda_{Max} = 375$  nm).

La Fig IV.1 montre que la performance de la photocatalyse est plus remarquable notamment en absence de l'agitation et presque la totalité du [THB] disparaît après 2h de traitement, contrairement qu'avec l'agitation qui atteint les 60% de dégradation après 3 heures d'expérience, pour la photolyse le THB ne se dégrade pas et reste stable.

Cette expérience nous confirme l'efficacité du ZnO comme photo-catalyseur et nous montre que l'agitation gêne la dégradation catalytique du THB.

#### IV.1.1 Modélisation cinétique :



**Fig IV.2** Modélisation Pseudo premier ordre de l'opération de l'élimination de la phase active THB dans le TECTO par la photocatalyse en phase hétérogène (système en agitation).

La dégradation du THB a été déterminée à l'aide d'un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre. On obtient une valeur de constante de vitesse de  $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  selon l'équation suivante (III-1) :

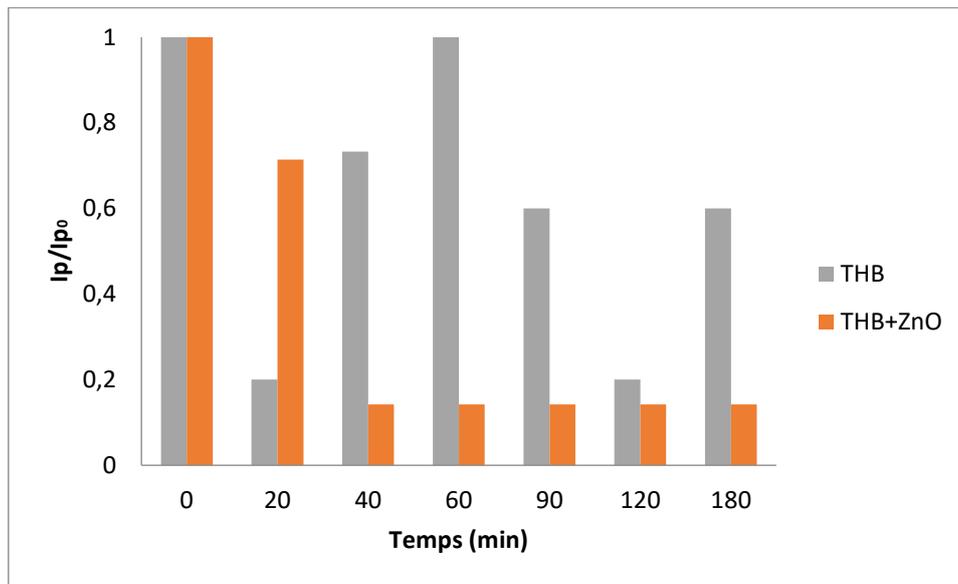
$$\ln \frac{C_0}{C} = k t$$

Avec k : constante de vitesse de la réaction de dégradation.

### IV.1.2 Minéralisation du THB :

La figure suivante montre l'influence du catalyseur ZnO sur la minéralisation du THB, comme il est indiqué le degré de l'élimination de l'IP a atteint les 85% dès 40 minutes de traitement et reste stable jusqu'à la fin de l'expérience, par contre lorsqu'il s'agit d'une photolyse il est instable et atteint 40% à la fin de l'expérience.

Cela confirme une autre fois l'efficacité du photo-catalyseur qui est le ZnO.

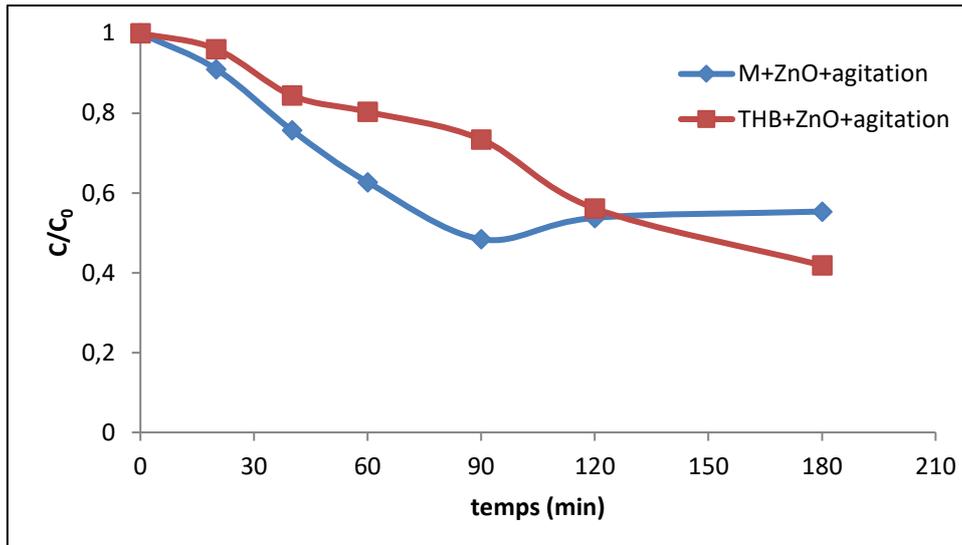


**Fig IV.3** Variation de l'IP pendant le traitement du Tecto par la photo-dégradation et la photocatalyse en phase hétérogène. Conditions Opératoires :  $[THB]_0 = 0,5 \text{ mM}$ ,  $V = 120 \text{ mL}$ ,  $[ZnO] = 500 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , UV-A ( $\lambda_{\text{Min}} = 355 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Max}} = 375 \text{ nm}$ ).

### IV.2 Influence de l'effluent réel (présence d'un autre pesticide) :

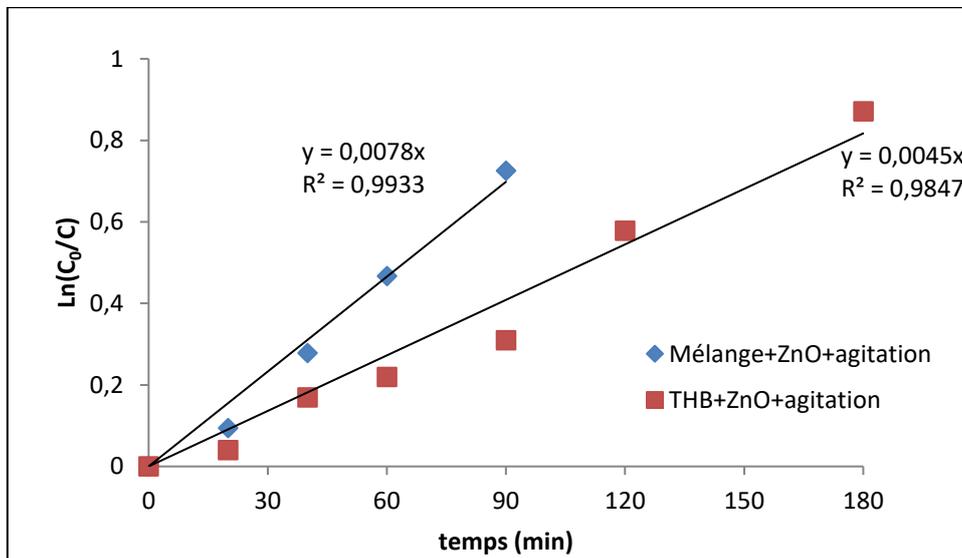
Nous avons utilisé un mélange de deux solutions commerciales : le Tecto (THB) et le Danadim (DIM) afin de comprendre l'influence de la présence d'autres molécules actives dans la solution et ainsi se rapprocher de la mention « Effluent réel ».

D'après les résultats (FigIV.4), on remarque deux parties, avant 120 min la photo-dégradation du THB dans le mélange est plus rapide que celle dans le Tecto, mais après il se produit le contraire, la  $[THB]$  atteint les 60% d'élimination dans le Tecto contre 45% dans le mélange à la fin de l'expérience (180min). On peut expliquer ça par le cumul des produits intermédiaires dans le mélange à la fin de l'expérience qui a freiné la dégradation du THB.



**Fig IV.4** Variation de la concentration de la phase active [THB] dans le Tecto et dans le mélange Tecto + Danadim pendant le traitement photo-catalytique avec agitation. Conditions Opératoires :  $[THB]_0 = 0,5$  mM,  $[DIM]_0 = 0,1$  mM.  $V = 120$  mL,  $[ZnO] = 500$  mg/L,  $T = 25^\circ C$ , UV-A ( $\lambda_{Min} = 355$  nm,  $\lambda_{Max} = 375$  nm).

#### IV.2.1 Modélisation cinétique :



**Fig IV.** Modélisation Pseudo premier ordre de l'opération de l'élimination de la phase active THB dans le TECTO par la photocatalyse en phase hétérogène (système en agitation)

La figure IV.5 nous montre que les deux réactions de la dégradation du THB ont été déterminées à l'aide d'un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre. On obtient une de

constante de vitesse  $k = 7,8.10^{-3} \text{min}^{-1}$  pour le THB dans le mélange et  $k = 4,5.10^{-3} \text{min}^{-1}$  pour le THB (Tecto) selon l'équation (III-I) :

$$\text{Ln} \frac{C_0}{C} = k t$$

Donc nous constatons que la présence de la molécule active de DIM dans le mélange influe de manière positive sur la vitesse de réaction de dégradation du THB dans le mélange.

Un résultat qui confirme ce qui a été déjà trouvé par d'autres travaux comme celui réalisé par S. D. BABA qui a étudié la Photo-dégradation en milieu aqueux de trois pesticides : Thiabendazole, Diméthoate et Diazinon, (THESE de Doctorat en Sciences et Gestion de l'Environnement de l'Université d'Abobo-Adjamé, Novembre 2012) [177].

La constante de vitesse trouvée pour le THB est de  $1,4.10^{-3} \text{min}^{-1}$  et la cinétique de pseudo premier ordre pour une photolyse (sans ajout d'un photo-catalyseur).

#### IV.2.2 Influence du mélange sur la Minéralisation :

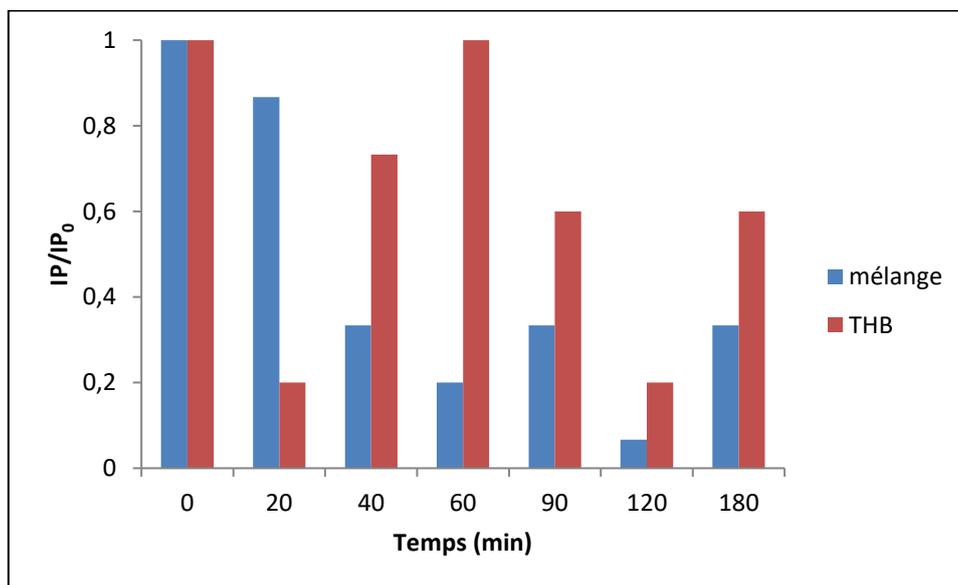


Fig IV.6 Variation de l'IP pendant le traitement du Tecto et du mélange.

D'après la figure IV.6, l'abattement de l'IP atteint plus de 90% en 2h de traitement dans le mélange Danadim+Tecto contre 80% du Tecto seul, on peut dire qu'une minéralisation presque totale de la matière organique a été atteinte.

Enfin de ce chapitre nous avons constaté que :

La photo-dégradation du THB en milieu aqueux a été étudié en utilisant un photo-réacteur dans différentes conditions :

L'élimination est plus rapide en utilisant un photo-catalyseur (ZnO) et que l'agitation gêne la dégradation catalytique du THB ainsi qu'une minéralisation presque totale (85%) est atteinte après 40 min.

Cette dégradation a été déterminée à l'aide d'un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre et nous avons obtenu une constante de vitesse  $k = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

Dans la 2<sup>ème</sup> partie, nous avons utilisé un mélange de deux solutions commerciales : le Tecto (THB) et le Danadim (DIM) et il s'est avéré que la photo-dégradation du THB dans le mélange est plus rapide que celle dans le Tecto. Le modèle de cinétique de pseudo-premier ordre n'est pas gêné par la présence d'autres molécules actives où nous avons obtenu une constante de vitesse  $k = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  et la minéralisation de l'effluent qui a atteint un taux de 90% ainsi la présence de la molécule active de DIM dans le mélange influe de manière positive sur la vitesse de réaction de dégradation du THB dans le mélange.

# CONCLUSION GENERALE

## **CONCLUSION GENERALE**

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire du département de Génie des Procédés à l'Université de Saida et nous n'avons pas pu le mener à son terme à cause de la fermeture de l'université pour des raisons sanitaires liés au COVID-19.

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 et à la fin nous avons constaté les points suivants :

- La photo-dégradation est un POA très sollicité par les recherches scientifiques depuis ces dernières décennies.
- La pollution organique est tellement vaste qu'il faut étudier chaque polluant de côté et le combiner avec d'autres pour voir leur influence sur sa dégradation.
- Les pesticides sont des polluants organiques très présents dans l'environnement surtout dans le domaine agricole.
- La photocatalyse est un procédé efficace contre un bon nombre de polluants organiques.
- Le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{ZnO}$  présentent les meilleurs catalyseurs dans ce domaine.

C'est pour cela, dans la deuxième partie, nous avons décidé de mener une étude expérimentale sur la photo-dégradation du THB dans une solution aqueuse et notamment une photocatalyse en utilisant le  $\text{ZnO}$  à cause de sa disponibilité et son coût relativement faible et qui a abouti à :

- La photo-dégradation du THB en milieu aqueux a été étudié en utilisant un photo-réacteur dans différentes conditions.
- L'élimination est plus rapide en utilisant un photo-catalyseur ( $\text{ZnO}$ ) et que l'agitation gêne la dégradation catalytique du THB ainsi qu'une minéralisation presque totale (85%) est atteinte après seulement 40 min.

- Cette dégradation a été déterminée à l'aide d'un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre et nous avons obtenu une constante de vitesse  $k = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

- Dans la 2<sup>ème</sup> partie, nous avons utilisé un mélange de deux solutions commerciales : le Tecto (THB) et le Danadim (DIM) et il s'est avéré que la photo-dégradation du THB dans le mélange est plus rapide que seul (Tecto). Le modèle de cinétique de pseudo-premier ordre n'est pas gêné par la présence du deuxième pesticide où nous avons obtenu une constante de vitesse  $k = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  et la minéralisation de l'effluent qui a atteint un taux de 90% ainsi la présence de la molécule active de DIM dans le mélange influe de manière positive sur la vitesse de réaction de dégradation du THB dans le mélange.

Les perspectives de ce travail sont :

- L'étude de l'influence d'autres paramètres tels que : La température, le pH, la concentration du photo-catalyseur ainsi optimiser le procédé en le combinant avec d'autres procédés comme l'adsorption afin de récupérer le catalyseur et procéder à sa régénération.

- Utiliser un autre photo-catalyseur comme le  $\text{TiO}_2$  et comparer les résultats avec ceux obtenus avec le  $\text{ZnO}$ .

- Estimer la toxicité de la solution étudiée par la mesure de la DCO et la  $\text{DBO}_5$  et ainsi calculer le rapport de Biodégradabilité  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  durant le traitement pour évaluer le risque du procédé.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

### **Références Bibliographiques**

- [1] A. Alinsafi , M. Khemis , M.N. Pons, J.P. Leclerc, A. Benhammou, A. Nejmeddine ; Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater ; Chemical Engineering and Processing: Process Intensification ; Volume 44, Issue 4, (2005), Pages 461-470.
- [2] George V. Buxton ; 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).
- [3] Ménana HADDOU, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire, février 2010
- [4] Mohamed Meddi, Amel Talia et Claude Martin, (2009), « Évolution récente des conditions climatiques et des écoulements sur le bassin versant de la Macta (Nord-Ouest de l'Algérie) », PhysioGéo, Vol. 3.
- [5] Morgan Mozas et Alexis Ghosn, Octobre 2013, État des lieux du secteur de l'eau en Algérie, Vol 25, Page 2.
- [6] Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2017, (2017), Les Eaux Usées une Ressource Inexploitée, Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture 7, place de Fontenoy, 75352 Paris 07-SP, VOL 184
- [7] Rodier J, et Coll. L'analyse de l'eau : eau naturelle ; eau résiduelle ; eau de mer ; 8ème Edition. Dunod (2005) Paris.
- [8] Rejsek F., Analyse des eaux : Aspects réglementaires et techniques. Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine (CRDP). (2002) Bordeaux.
- [9] Gérard Groclaude, L'eau Tom II Usages et polluants, INSTITIT NATIONALE DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE, 147 Rue de l'Université 75338, Paris Cadex 07, Editions Quae, 1999 - 210 pages
- [10] Clément MATHIEU et Françoise PIELTAIN, 2003, Analyse chimique des sols – Méthodes choisies, Editions Tec & Doc, Vol 408p

[11] RODIER, J., LEGUBE, B., MERLET, N., et coll, Analyse de l'eau, 9ème Edition. Dunod (2009) Paris.

[12] AQUASTAT. 2014. Area Equipped for Irrigation. Infographic. Rome, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO).

[www.fao.org/nr/water/aquastat/infographics/Irrigation\\_eng.pdf](http://www.fao.org/nr/water/aquastat/infographics/Irrigation_eng.pdf)

[13] Rockström, J., Steffen, W., Noone, K., Persson, A., Chapin III, F. S., Lambin, E., Lenton, T. M., Scheffer, M., Folke, C., Schellnhuber, H. J., Nykvist, B., De Wit, C. A., Hughes, T., Van der Leeuw, S., Rodhe, H., Sörlin, S., Snyder, P.K., Costanza, R., Svedin, U., Falkenmark, M., Karlberg, L., Corell, R. W., Fabry, F. J., Hansen, J., Walker, B., Liverman, D., Richardson, K., Crutzen, P. and Foley, J. 2009. Planetary boundaries: Exploring the safe operating space for humanity. *Ecology and Society*, Vol. 14, No. 2, art. 32.

[www.ecologyandsociety.org/vol14/iss2/art32/](http://www.ecologyandsociety.org/vol14/iss2/art32/)

[14] Agriculture mondiale : horizon 2015/2030 Rapport abrégé Rome, 2002, FAO. [www.fao.org/docrep/Y3557E/Y3557E00.HTM](http://www.fao.org/docrep/Y3557E/Y3557E00.HTM)

[15] OMS (Organisation mondiale de la santé). 2006. Directives OMS pour l'utilisation sans risque des eaux usées, des excréta et des eaux ménagères - — Vol. 2 : Utilisation des eaux usées en agriculture. Genève, Suisse, OMS. VOL 219, P 62.

[16] FAO/GCRAI WLE (Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture/Groupe consultatif pour la recherche agricole internationale sur l'eau, la terre et les écosystèmes). À paraître. *WaterPollution from Agriculture: A Global Review*.

[apps.who.int/iris/bitstream/10665/78280/3/9789242546835\\_fre.pdf?ua=1](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/78280/3/9789242546835_fre.pdf?ua=1)

[17] Katsikantami, I., Colosio, C., Alegakis, A., Tzatzarakis, M.N., Vakonaki, E., Rizos, A.K., Sarigiannis, D.A., Tsatsakis, A.M., 2019. Estimation of daily intake and risk assessment of organophosphorus pesticides based on biomonitoring data – the internal exposure approach. *Food Chem. Toxicol.* 123, 57–71.

[18] Schreinemachers, P. and Tipraqsa, P. 2012. Agricultural pesticides and land use intensification in high, middle and low income countries. *Food Policy*, Vol. 37, No. 6, pp. 616–626.

- [19] FAO, IFAD, UNICEF, WFP and WHO, The State of Food Security and Nutrition in the World (SOFI), 2020, Rome, Italy, 320 p, <http://www.fao.org/documents/card/en/c/ca9692en> (accessed on June, 07, 2020).
- [20] Acute pesticide poisoning : a proposed classification tool (Intoxication aiguë par les pesticides : proposition d'un outil de classification). (2008) Bulletin de l'Organisation mondiale de la santé, vol. 86, pp. 205- 209.[who.int/bulletin/volumes/86/3/07-041814/en/](http://www.who.int/bulletin/volumes/86/3/07-041814/en/)
- [21] Xue, J. et al. 2014. A Residue-Free Green Synergistic Antifungal Nanotechnology for Pesticide Thiram by ZnO Nanoparticles. Scientific Reports. 4,5408, 1–9. doi:10.1038/srep05408.
- [22] Khan SH, Pathak B, ZnO based Photocatalytic Degradation of Persistent Pesticides: A Comprehensive Review, Environmental Nanotechnology, Monitoring and amp; Management (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100290>
- [23] Miller, G. T. 2004: Sustaining the Earth, 6th edition. Thompson learning, Inc. Pacific Grove, California. 9:211-216
- [24] Umar, M. and Aziz, H. A. 2013. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water, Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment, Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment, Author Prof. M.Nageeb. <http://dx.doi.org/10.5772/53699>.
- [25] Ollera S., Malato J. and Sánchez-Pérezb. A. 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. Science of the Total Environment. 409 (20), 15, 4141-4166.
- [26] Anderson, S. W. and Yerraguntla, K. M. 2002. Remedial Alternatives for Agricultural Contamination. Proceedings-Waste Research Technology. No. 312
- [27] Duirk, S. E and Collette, T.W. 2005. National Exposure, and U S Environmental Protection Agency. Organophosphate Pesticide Degradation under Drinking Water Treatment Conditions. EPA/600/R-05/103.
- [28] Herrmann, J. M. and Guillard, C. 2000. Photo-catalytic degradation of pesticides in agricultural used waters. Surface chemistry and catalysis Chemistry. 3(23):417–422.

- [29] Gaya, U. I. and Abdullah, A. H. 2008. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9 (1), 1–12.
- [30] Ecobichon, D. J. 2001. Pesticide use in developing countries, *Toxicology*. 160(1–3), 27–33, ISSN 0300-483X, [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(00\)00452-2](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(00)00452-2).
- [31] Dehghani, M. H. and Fadaei, A. M. 2012. Photocatalytic Degradation of Organophosphorous Pesticide using Zinc Oxide. *Research Journal of Chemistry and Environment*. 16 (3).
- [32] OECD. Dataset: 2013 Edition of the OECD Environmental Database; OECD: Paris, France, 2013.
- [33] China Rural Statistic Yearbook; China Statistic Press: Beijing, China, 2013.
- [34] Jules Pretty , and Zareen Pervez Bharucha , Integrated Pest Management for Sustainable Intensification of Agriculture in Asia and Africa, Department of Biological Sciences and Essex Sustainability Institute, University of Essex, Wivenhoe Park, Colchester CO4 3SQ, UK, Department of Sociology and Essex Sustainability Institute, University of Essex, Wivenhoe Park, Colchester CO4 3SQ, UK, 5 March 2015
- [35] FAO Stat. Rome, Italy, 2014. Available online: [faostat.fao.org](http://faostat.fao.org) (accessed on June, 15, 2020).
- [36] Report Buyer. Global Pesticide and Agrochemical Market to 2018—Market Size, Growth, and Forecasts in Over 50 Countries; [MarketSizeInfo.com](http://MarketSizeInfo.com): Charing, UK, 2014.
- [37] Lamberth, C.; Jeanmart, S.; Luksch, T.; Plant, A. Current challenges and trends in the discovery of agrochemicals. *Science* 2013, 341, 742–746.
- [38] BATSCH Dorothée : l’impact des pesticides sur la santé humaine, thèse pour obtenir le Diplôme de Docteur d'Etat en Pharmacie, faculté de pharmacie, Université Henri Poincare - Nancy 1, 2011.
- [39] BALDI I, CANTAGREL A, LEBAILLY P, TISON F, DUBROCA B, CHRYSOSTOME V, DARTIGUES JF, BROCHARD P. Association between Parkinson's disease and exposure to pesticides in southwestern France. 2003. *Neuroepidemiology* 22:305-10.

- [40] HAYDEN KM, NORTON MC, DARCEY D, OSTBYE T, ZANDI PP, BREITNER JC, WELSH-BOHMER KA. Occupational exposure to pesticides increases the risk of incident AD - The Cache County Study. 2010. *Neurology* 74:1524-1530.
- [41] GREENLEE AR, ARBUCKLE TE, CHYOU PH. Risk factors for female infertility in an agricultural region. 2003. *Epidemiology* 14:429-36.
- [42] AKTAR Md. Wasim, Dwaipayan Sengupta, and Ashim Chowdhury: Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards, *Toxicol Interdiscip*, Slovak Toxicology Society SETOX, Inde, 2009.
- [43] Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer : Commissariat général au Développement durable, Les impacts des pesticides, Agriculture, France, 2015.
- [44] CALVET Raoul et al : les pesticides dans le sol (conséquences agronomique), édition France agricole, France, 2005, p31
- [45] Pesticides, agriculture et environnement, Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux, Expertise scientifique collective, Rapport de l'expertise réalisée par l'INRA et le Cemagref à la demande du Ministère de l'agriculture et de la pêche (MAP) et du Ministère de l'écologie et du développement durable (MEDD) Décembre 2005.
- [46] EL BAKOURI Hicham : 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 pour l'obtention du doctorat en sciences de l'environnement, Université Abdelmalek Es-Saadi Tanger, Maroc, 2006.
- [47] BETTATI Mario : le droit international de l'environnement, édition ODILE JAKOP, PARIS 2012, p33.
- [48] FLORENT Lamiot : Les pesticides dans l'air : quels enjeux ? *Pollution atmosphérique* N° 170, 2001, p 237-246.
- [49] AKTAR Md. Wasim, Dwaipayan Sengupta, and Ashim Chowdhury: Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards, *Toxicol Interdiscip*, Slovak Toxicology Society SETOX, Inde, 2009.
- [50] Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie 2013.

[51] Kole RK, Banerjee H, Bhattacharyya A, Surveillance des échantillons de poissons du marché pour les résidus d'endosulfan et d'hexachlorocyclohexane dans et autour de Calcutta, *Bull Environ Contam Toxicol.* 2001 Oct, 554.

[52] Mateo-Sagasta, J. and Burke, J. 2010. Agriculture and Water Quality Interactions: A Global Overview. SOLAW Background Thematic Report-TR08. Rome, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO).

[53] Herbert, E. R., Boon, P., Burgin, A. J., Neubauer, S. C., Franklin, R. B., Ardón, M., Hopfensperger, K. N., Lamers, L. P. M. and Gell, P. 2015. A global perspective on wetland salinization: Ecological consequences of a growing threat to freshwater wetlands. *Ecosphere*, Vol. 6, No. 10, pp. 1–43.

[54] Lorenz, J. J. 2014. A review of the effects of altered hydrology and salinity on vertebrate fauna and their habitats in northeastern Florida Bay. *Wetlands*, Vol. 34, Supplement 1, pp. 189–200.

[55] K. Gergova, A. Galushko, N. Petrov, V. Minkova, Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapor, *Carbon*, 30, **1992**, 721-727.

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

[57] Alexandre, O, Boutin, C., Duchène, Ph., Lagrange C., Lakel, A., Liénard, A. and Orditz, D., 1998 Filières d'épuration adaptées aux petites collectivités. -Technique et documentation Lavoisier (FNDAE N22), Paris, France.

[58] Iwema, A., Raby, D., Lesavre, J. and Boutin, C., 2005 Epuration des eaux usées domestiques par filtres plantes de macrophytes : recommandations techniques pour la conception et la réalisation-Groupe macrophytes et traitement des eaux, Agence de l'eau, France.

[59] Bürger, R and Wendland, W., 2001- Sedimentation and suspension flows: Historical perspective and some recent developments, *Journal of Engineering Mathematics* Vol 41, pp 101-116.

- [60] Norström, A., 2005 - Treatment of domestic wastewater using microbiological processes and hydroponics in Sweden-Department of Biotechnology, Division of Applied Environmental Microbiology, Royal Institute of Technology, AlbaNova University Center, Stockholm, Sweden, Printed at Intellecta Docu Sys AB, Nacka, Sweden.
- [61] M. Farhadian, D. Duchez, C. Vachelard, C. Larroche, Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors: A review, *Water Res.*, 42, **2008**, 1325 – 1341.
- [62] W. Dott, D. Feidieker, M. Steiof, P.M. Becker, P. Kampfer, Comparison of ex situ and insitu techniques for bioremediation of hydrocarbon-polluted soils. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 35, **1995**, 301–316.
- [63] B. Min, P.J. Evans, A.K. Chu, B.E. Logan, Perchlorate removal in sand and plastic media bioreactors. *Water Res.*, 38, **2004**, 47–60.
- [64] R. Butler, S. Ehrenberg, A.R. Godley, R. Lake, L. Lytton, E. Cartmell, Remediation of bromate-contaminated groundwater in an ex situ fixed-film bioreactor, *Sci. Total Environ.*, 366, **2006**, 12–20.
- [65] K. Ohlen, Y.K. Chang, W. Hegemann, C.R. Yin, S.T. Lee, Enhanced degradation of chlorinated ethylenes in groundwater from a paint contaminated site by two-stage fluidized bed reactor, *Chemosphere*, 58, **2005**, 373–377.
- [66] B. Guieysse, I. Bernhoft, B.E. Andersson, T. Henrysson, S. Olsson, B. Mattiasson, Degradation of acenaphthene, phenanthrene and pyrene in a packed-bed biofilm reactor, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54, **2000**, 826–831.
- [67] Berland, J. M., Boutin, C., Molle, P. and Cooper, P., 2001 Procédés extensifs d'épuration des eaux usées. Office des publications des communautés européennes, Luxembourg.
- [68] Neyens, E., Baeyens, J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 98, Issues 1–3, (2003), Pages 33-50.
- [69] I. Yahiaoui. Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie 2013.

- [70] D. Mansour. Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné : Électro-Fenton -Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels, Thèse de doctorat. Universités de Carthage, Tunisie, (2015).
- [71] Hammami S., « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels » Thèse de doctorat soutenue le 12 Décembre 2008 à paris.
- [72] Andrezzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery, *Catal Today* 53 (1999) 51-59.
- [73] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, *Thèse de doctorat* de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [74] Imamura A., Hirao K., A molecular orbital approach to the electrophilicity of H and •OH radical, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 52 (1979) 287-292.
- [75] Buxton G.V., Grennstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/O•-) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513-886.
- [76] Dorfman L.M., Adams G.E., Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solution, *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat Bur. Stand.* 46 (1973) (USA).
- [77] Land E.J., Ebert M., Pulse radiolysis of aqueous phenol, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 1181-1190.
- [78] Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan Jr. L.P., Strawb M., Worner M., Braun A.M., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions, *J. Phys. Chem. A.* 102 (1998) 5542-5550.
- [79] Peleg M., The chemistry of ozone in the treatment of water, *Water Res.* 10 (1976) 361-365.
- [80] Wei W. K., Use of ozone in the treatment of water for potable purposes, *Wat. Sci. Technol.* 18 (1986) 95-108.

- [81] Benson S. W., Axeworthy A. E. Jr., Implications of data on the gas phase decomposition of ozone, *Advances in Chemistry Series 21* (1959) 398-404.
- [82] Glaze W.H., Drinking-water treatment with ozone, *Envir. Sci. Technol.* 21 (1987) 224-230.
- [83] Hoigné J., Bader H., Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, *Prog. Wat. Tech.* 10 (1978) 657-671.
- [84] Hoigné J., Bader H., Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes, *Ozone Sci. Engng.* 1 (1979) 73-85.
- [85] Hoigné J., Bader H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds, *Water Res.* 17 (1983) 173-183.
- [86] Yediler A., Lienert D., Koch M., Kettrup A., Appropriate technologies for the minimization of environmental impact from industrial wastewaters – textile industry, a case study (AZ: II/72 146). Final report, Submitted to Volkswagen- Foundation, Germany, 2000.
- [87] Alvares A.B.C., Dlaper C., Parsons S.A., Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – a review, *Env. Techn.* 22 (2001) 409-427.
- [88] Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S.N., A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent, *Water Res.* 35 (2001) 2129-2136.
- [89] Lide D.R., *Handbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water*, 79th Ed., Cleveland (OH): Chemical Rubber Co., 1999, pp. 8-86.
- [90] Staehelin J., Hoigné J., Decomposition of ozone in water, rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 16(1982) 676-681.
- [91] Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R., Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *J. Hazard. Mat.* 92 (2002) 33-50.

- [92] F.J. Rivas, V. Navarrete, F. J. Beltran, J.F.Garcia-Araya, Simazine Fenton's oxidation in a continuous reactor , *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 48, Issue 4,8(2004),249-258.
- [93] J.M. Peralta-Hernández, Y. Meas-Vong, F.J. Rodriguez, T.W. Chapman, M. I. Maldonado, L.A. Godinez, In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the fenton reagent: A potentially important new water treatment technology, *Water Research*, Volume 40, Issue 9, (2006), 1754-1762.
- [94] P. K. Malik, S. K. Sanyal, Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Separation and Purification Technology*, Volume 36, Issue 3, (2004), 167-175.
- [95] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Dyes and Pigments*, Volume 62, Issue 3, (2004), 269-275.
- [96] Virender K. Sharma, Nadine N. Noorhasan, Santosh K.Mishra, and NasriNesnas, Ferrate(VI) Oxidation of Recalcitrant Compounds: Removal of Biological Resistant Organic Molecules by Ferrate(VI), *Journal of the American Chemical Society*, (2008),
- [97] Legrini O., E. Oliveros, A. M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical Review*, volume 93, issue 2, (1993),671-698.
- [98] Aleboye, Y. Moussa, H. Aleboye, The effect of operational parameters on UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decolourisation of Acid Blue 74, *Dyes and Pigments*, volume 66, issue 2, (2005),129-134.
- [99] D.K, Lee, CHO I.C, Kin G. S.,D-S, Kin, Yang, Catalytic wet oxidation of reactive dyes with H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixture on Pd-Pt/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Separation and Purification technology*, volume 34,PP: 43-50. (2004).
- [100] Y. Bustos-Terrones, J. G. Rangel-Peraza, A. Sanhouse, E. R. Bandala, and L. G. Torres, Degradation of organic matter from wastewater using advanced primary treatment by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/UV in a pilot plant, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, vol. 91, pp. 61-67, 2016.

- [101] B. C. Faust and J. Hoign, Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain, Atmospheric Environment. Part A. General Topics, vol. 24, no. 1, pp. 79–89, 1990.
- [102] MANSOUR Dorsaf, Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné : Électro-Fenton – Traitement biologique ; Application à la dépollution des effluents industriels, Thèse de doctorat : Chimie, Université de Rennes 1 et l'Université de Carthage, 2009, 152 p.
- [103] S. Giannakis, M. I. P. López, D. Spuhler, J. A. S. Pérez, P. F. Ibáñezbc, and C. Pulgarin, Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—Part 2: A review of the applications for drinking water and wastewater disinfection, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 198, pp. 431–446, 2016.
- [104] Shima Rahim Pouran, A.R. Abdul Aziz, Wan MohdAshri Wan Daud, Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 21, 2015, Pages 53-69.
- [105] Mehmet A. Oturan, Jose Peiroten, Pascal Chartrin, and Aurel J. Acher, Complete Destruction of *p*-Nitrophenol in Aqueous Medium by Electro-Fenton Method, Journal of the American Chemical Society, 2000, 34, 16, 3474–3479.
- [106] Carey JH, Lawrence J, Tosine HM (1976) Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. Bull Environ Contam Toxicol 16:697–701
- [107] Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong. Choi, and Detlef W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Journal of the American Chemical Society, Volume 95, Issue 1, (1995), Pages 69-96.
- [108] Peng George Wang, Ming Xian, Xiaoping Tang, Xuejun Wu, Zhong Wen, Tigwei Cai, and Adam J. Janczuk, Nitric Oxide Donors: Chemical Activities and Biological Applications, Journal of the American Chemical Society, Volume 102, Issue 4, (2002), Pages 1091-1134.

- [109] Michael R. Prairie, Lindsey R. Evans, Bertha M. Stage, and Sheryl L. Martinez, An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Journal of the American Chemical Society*, Volume 27, Issue 9, (1993), Pages 1776-1782.
- [110] Maria Trillas, José Peral, Xavier Domènech, Photocatalyzed Degradation of Phenol, 2,4-Dichlorophenol, Phenoxyacetic Acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid over SupportedTiO<sub>2</sub> in a Flow System, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Volume 67, Issue 3, (1996), Pages 237-242.
- [111] E. Pelizzetti, C. Minero, Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO<sub>2</sub> particles, *Electrochimica Acta*, Volume 98, Issues 1-3, (2003), Pages 33-50.
- [112] Prieto, O., Fermoso, J., Nunez, Y., Del Valle, J.L., Irusta, R., (2005). Decolouration of textile dyes in waste waters by photocatalysis with TiO<sub>2</sub>. *Solar Energy*, 79, 376-383.
- [113] Mohammad Hossein Habibi, Ali Hassanzadeh, Shahla Mahdavi, The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 172, Issues 1, (2005), Pages 89-96.
- [114] B. Sudha, H.N. Madhavan, G. Sitalakshmi, J. Malathi, S. Krishnakumar, Y. Mori\*, H. Yoshioka\* & S. Abraham, Cultivation of human corneal limbal stem cells in Mebiol gel® - A thermo-reversible gelation polymer, *Indian J Med Res* 124, 2006, pp 655-664.
- [115] Hajime Tanaka, Viscoelastic phase separation, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Volume 12, Number 15, (2000).
- [116] T. Roques- Carmes, F. Membrey<sup>1</sup>, C. Filiatre, A. Foissy, Potentiality of Reflectometry for the Study of the Adsorption on Dielectric and Metal Substrates: Application to the Adsorption of Polyvinylimidazole on Silica and Gold, *Journal of Colloid and Interface Science* , Volume 245, Issue 2, ( 2002), Pages 257-266.
- [117] Debabrata Chatterjee, Shimanti Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Volume 6, Issues 2–3, (2005), Pages 186-205.

- [118] Craig S. Turchi, David F. Ollis, Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack, *Journal of Catalysis* 122, 178-192 (1990).
- [119] Twardowska, I., et al., 2006. UV/Vis light-enhanced photocatalysis for water treatment and protection, *Soil and Water Pollution Monitoring. Protect. Remed.* 3–23.
- [120] Baruah, S., Mahmood, M.A., 2010. Enhanced visible-light photocatalysis through fast crystallization of Zinc Oxide nanorods. *Beilstein J. Nanotechnol.* 1, 14–20.
- [121] Samreen Heena Khan, Bhawana Pathak, ZnO based Photocatalytic Degradation of Persistent Pesticides: A Comprehensive Review, (2020).
- [122] Agustina, T.E., Ang, H.M., Vareek, V.K., 2005. A review of the synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 6 (4), 264–273.
- [123] Li, W.X., 2013. Photocatalysis of oxide semiconductors. *J. Aust. Ceram. Soc.* 49 (2), 41–46 2013.
- [124] Rajamanickam D and Shanthi M. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide–solar process. *Arabian, Journal of Chemistry*, 2012.
- [125] Daneshvar, N., et al., 2004. Photocatalytic degradation of an organophosphorus pesticide phosalone in aqueous suspensions of titanium dioxide. *J. Environ. Sci. Health B: Pesticides Food Contam. Agric. Wastes* 39 (2), 285–296.
- [126] Khan, S.H., Pathak, B., Fulekar, M.H., 2016. Development of zinc oxide nanoparticle by sonochemical method and study of their physical and optical properties. *AIP, Conference Proceedings Vol. 1724. AIP Publishing*, pp. 020108 No. 1.
- [127] Chaúque, E.F.C., Zvimba, J.N., Ngila, J.C., Musee, N., 2014. Stability studies of commercial ZnO engineered nanoparticles in domestic wastewater. *Phys. Chem. Earth* 67–69 (Parts A/B/C), 140–144. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2013.09.011>. ISSN 1474-7065.
- [128] Cataño, F.A., et al., 2012. A comparative study between TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalysis: photocatalytic degradation of cibacron yellow Fn-2r dye. *Latin Am. Appl. Res.* 42, 33–38.

- [129] Anna Zielinska, Ewa Kowalska, Janusz W. Sobczak, Izabela Lacka, Maria Gazda, Bunsho Ohtani, Jan Hupka, Adriana Zaleska, Silver-doped TiO<sub>2</sub> prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity, *Separation and Purification Technology*, Volume 72, Issue 3, (2010), Pages 309-318.
- [130] J. Senthilnathan and Ligy Philip, Removal of mixed pesticides from drinking water system by photodegradation using suspended and immobilized TiO<sub>2</sub>, *Journal of Environmental Science and Health, Part B (Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes)*, Volume 44, Issue 3, (2009), Pages 262-270.
- [131] Kamila Bubacz, Julia Choina, Diana Dolat, Antoni W. Morawski, Methylene Blue and Phenol Photocatalytic Degradation on Nanoparticles of Anatase TiO<sub>2</sub>, *Polish J. of Environ. Stud.* Vol. 19, No. 4 (2010), 685-691.
- [132] Durgesh Kumar Tripathi, Vijay Pratap Singh, Dharmendra Kumar, Devendra Kumar Chauhan, Impact of exogenous silicon addition on chromium uptake, growth, mineral elements, oxidative stress, antioxidant capacity, and leaf and root structures in rice seedlings exposed to hexavalent chromium, *Acta Physiol Plant* 34, 279–289 (2012).
- [133] Jinsuo Lu, Yujing Wang, Fei Liu, Liang Zhang, Shouning Chai, Fabrication of a direct Z-scheme type WO<sub>3</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic performances, *Applied Surface Science*, Volume 393, (2017), Pages 180-190.
- [134] Seval Hale Guler, Omer Guler, Ertan Evin, Serkan Islak, Electrical and optical properties of ZnO-milled Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites produced by powder metallurgy route, *Optik*, Volume 127, Issue 6, (2016), Pages 3187-3191.
- [135] Ye Ma, Minggang Zhao, Bin Cai, Wei Wang, Zhizhen Ye, Jingyun Huang, 3D graphene foams decorated by CuO nanoflowers for ultrasensitive ascorbic acid detection, *Biosensors and Bioelectronics*, (2014), Pages 384-388.
- [136] D.P. Das, Niranjana Biswal, Satyabadi Martha, K.M. Parida, Solar-light induced photodegradation of organic pollutants over CdS-pillared zirconium–titanium phosphate (ZTP), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 349, Issues 1–2, (2011), Pages 36-41.

- [137] Pouretedal, H.R., Hasanali, M.A., 2013. Photocatalytic degradation of some  $\beta$ -lactam antibiotics in aqueous suspension of ZnS nanoparticles. *Desalin. Water Treat.* 51 (13-15), 2617–2623.
- [138] Beydoun, D., Amal, R., Low, G., McEvoy, S., 1999. Role of nanoparticles in photocatalysis. *J. Nanoparticle Res.* 1 (4), 439–458.
- [139] Natda Wetchakun, Saranyoo Chaiwichain, Burapat Inceesungvorn, Kanlaya Pingmuang, SukonPhanichphant, Andrew I. Minett, and Jun Chen, BiVO<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> Nanocomposites with High Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity, *Journal of the American Chemical Society*, (2012), 4, 7, 3718–3723.
- [140] Shiba P. Adhikari and Abdou Lachgar, Strategies of charge separation in visible light active semiconductor composites for enhanced photocatalytic activity, *EMCMRE-3 Marrakech-Morocco* (2015).
- [141] Chengsi Pan, Jing Xu, Yi Chen, Yongfa Zhu, Influence of OH-related defects on the performances of BiPO<sub>4</sub> photocatalyst for the degradation of rhodamine B, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volumes 115–116, (2012), Pages 314-319.
- [142] Jinhua Sun, Linhong Xiao, Shidong Jiang, Guoxing Li, Yong Huang, and JianxinGeng, Fluorine-Doped SnO<sub>2</sub>@Graphene Porous Composite for High Capacity Lithium-Ion Batteries, *Journal of the American Chemical Society*, 27, 13,(2015), 4594–4603.
- [143] Jingbo Mu, Bin Chen, Mingyi Zhang, Zengcai Guo, Peng Zhang, Zhenyi Zhang, Yangyang Sun, Changlu Shao, and Yichun Liu, Enhancement of the Visible-Light Photocatalytic Activity of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> Nanofiber Heteroarchitectures, *Journal of the American Chemical Society*, 4, 1, (2012),424–430.
- [144] Kenneth J. McDonald and Kyoung-Shin Choi, Synthesis and Photoelectrochemical Properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Composite Photoanodes for Use in Solar Water Oxidation, *Journal of the American Chemical Society*,23, 21, (2011), 4863–4869.
- [145] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports on Progress in Physics*, Volume 72, Number 12, (2009).

- [146] Chen, W., et al., 2009. Progress in Surface Science Surface transfer doping of semiconductors. *Prog. Surf. Sci.* 84 (9-10), 279–321.
- [147] Bang Lin Lee, Kook Min Han, Jung Han Shin, Sang Yoon Lee, Eun Jeong Jeong, Organic semiconductor copolymers containing oligothiophene and n-type heteroaromatic units, United States Patent, (2008).
- [148] Morteza Amjadi, Aekachan Pichitpajongkit, Sangjun Lee, Seunghwa Ryu, and Inkyu Park, Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensor Based on Silver Nanowire–Elastomer Nanocomposite, *Journal of the American Chemical Society*, 8, 5, (2014), 5154–5163.
- [149] Reynolds, J.G., Reynolds, C.L., 2014. Progress in ZnO acceptor doping: what is the best strategy? *Adv. Condens. Matter Phys.* 457058, 15.
- [150] Reza, M., et al., 2017. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - a review. *J. Environ. Manage.* 198, 78–94.
- [151] Devipriya, S. and Yesodharan A. **2005**. Photocatalytic Degradation of Pesticide Contaminants in Water. *Solar Energy Mat. Solar Cells.* 86 86: 309–48.
- [152] Herrmann, J. M. and Guillard, C. **2000**. Photo-catalytic degradation of pesticides in agricultural used waters. *Surface chemistry and catalysis Chemistry.* 3(23):417–422.
- [153] Angew, H. K. **2012**. Semiconductor photocatalysis-mechanistic and synthetic aspects. *Reviews.* DOI: 10.1002/anie.201201200.
- [154] Ullah, I. et al. **2012**. Nanoscience for Environmental Remediation: A Review. *IJCBS.* 2: 60–77.
- [155] Evgenidou, E., Fytianos, K. and Poullos, I. **2005**. Semiconductor-sensitized photo-degradation of Dichlorvos in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO as catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental.* 59:81–89.
- [156] Barnes, R. J. and Molina, J. R. **2013**. Comparison of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and the correlated inactivation of gram-positive and gram-negative bacteria, *Nanopart Res.* 15:1432.
- [157] Aliabadi, M., and Sagharigar, T. **2011**. Photocatalytic Removal of Rhodamine B from Aqueous Solutions Using TiO<sub>2</sub>Nanocatalyst, *J. Appl. Environ. Biol. Sci.* 1(12), 620–626.

- [158] Baruah, S., Pal, S. K. and Dutta, J. **2012**. Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment, *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*. 2.
- [159] Ying, Y., Song, T. and Huang, H. **2013**. Nanoporous ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Appl Phys A*. 110:351–359.
- [160] Neppolian, B. et al. **2002**. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *Journal of Hazardous Materials*. 89:303–317.
- [161] Mahalakshmi, M. et al. **2007**. Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides, *Hazard Mater*. 143, 240-245.
- [162] Rosbero, T. and Camacho, D. H. **2017**. Green preparation and characterization of tentacle-like silver/copper nanoparticles for catalytic degradation of toxic chlorpyrifos in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 5(3).
- [163] Song, L. et al. **2017**. Performance of hybrid photocatalytic-ceramic membrane system for the treatment of secondary effluent. *Membranes*. 7(2), 20.
- [164] Ho, D. P., Vigneswaran, S. and Ngo, H. H. **2010**. Integration of Photocatalysis and Microfiltration in Removing Effluent Organic Matter from Treated Sewage Effluent. *Sep. Sci. Technol*. 45 (2), 155–162.
- [165] Molinari, R. et al. **2002**. Studies on Various Reactor Configurations for Coupling Photocatalysis and Membrane Processes in Water Purification. *J. Memb. Sci*. 206 (1–2), 399–415. For surface waters containing low concentrations of natural organic matters. *Water research: IWA publishing*. 40(2006): p. 323-330.
- [166] Farag, L. Y. et al. **2012**. Nanomaterials as sorbents to remove heavy metal ions in wastewater treatment. *J Environ Anal Toxicol*. 2:7.
- [167] SORO, D.B., KOUADIO, D.L., ABOUA, K.N., DIARRA, M., MEITE, L., TRAORE, K.S, Dégradation photo-catalytique du thiabendazole en solution aqueuse, *Afrique SCIENCE*, 14(4) (2018) 55 – 63.
- [168] Baddouh, A., Rguiti, M.M, Errami, M., El Ibrahimy, B., Bazzi, L., Hilali, M., Electrochemical degradation of Thiabendazole fungicide by anodic oxidation on the tin oxide

electrode (SnO<sub>2</sub>), Applied Journal of Environmental Engineering Science. 3 N°3(2017) 213-221.

[169] 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.

[170] Ferrer C., Gomez M. J., Garcia-Reyes J. F., Ferrer I., Thurman E. M, Fernandez-Alba A. R., J. Chromatogr. A; Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry ; Journal of Chromatography A ; Volume 1069, Issue 2, ( 2005), Pages 183-194.

[171] Rastrelli L., Totaro K., De Simone F; Determination of organophosphorus pesticide residues in Cilento (Campania, Italy) virgin olive oil by capillary gas chromatography ; Food Chemistry ; Volume 79, Issue 3, (2002), Pages 303-305.

[172] Babina K., Dollard M., Pilotto L., Edwards J.W; Environmental exposure to organophosphorus and pyrethroid pesticides in South Australian preschool children: A cross sectional study ; Environment International ; Volume 48, 1 (2012), Pages 109-120.

[173] Lozowicka B., Mojsak P., Jankowska M., Kaczynski P., Hrynko I., Rutkowska E., Szabunko J. Borusiewicz, A., Toxicological studies for adults and children of insecticide residues with common mode of action (MoA) in pome, stone, berries and other small fruit, Sci. Total Environ.t 566–567 (2016) 144.

[174] Rafael Escribano Torres, The Structure and Spectroscopy of Cyanate and Bicarbonate Ions. Astrophysical Implications; J. Phys. Chem. A,(2013), 117, 39, 9564–9573.

[175] Jack Yarwood, Richard Douthwaite, Simon Duckett, Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Techniques, Materials and Applications, Royal Society of Chemistry, 1 juil. 2012.

[176] Challa S.S.R. Kumar, UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization, Springer Science & Business Media, 19 février 2013.

[177] SORO DONAFOLOGO BABA, Photodégradation en milieu aqueux de trois pesticides : thiabendazole, diméthoate et diazinon, THESE Pour l'obtention du grade de : Docteur en Sciences et Gestion de l'Environnement de l'Université d'Abobo-Adjamé, Novembre 2012.



## دراسة إزالة المبيدات عن طريق التحلل الضوئي

### ملخص:

أصبحت حماية موارد المياه العذبة مصدر قلق كبير للعديد من البلدان في العالم، وحماية البيئة عامل اقتصادي وسياسي مهم للغاية. من بين المصادر الرئيسية لتلوث المياه، الملوثات العضوية، ولا سيما المبيدات المستعملة في الزراعة لتحسين غلة المحاصيل. تشكل هذه الممارسات تهديداً مباشراً للبيئة والكائنات الحية ولا سيما لصحة الإنسان. لذلك، تم تطوير تقنيات لإزالة بقايا هاته المبيدات لتقليل المناطق الملوثة والحد من أخطارها.

في هذا السياق، تم إجراء دراسة نظرية حول تقنيات التحلل الضوئي لتفكيك المبيدات بالإضافة إلى دراسة أولية لأكسدة جزيء نموذج (نوع ثيابندازول) بواسطة نفس التقنية. وتم قياس اختفاء الجزيء العضوي وسيتم تقييم درجة تمعدن المحلول عن طريق قياس الإعدادات الشاملة مثل مؤشر برمنجنات. تم إجراء هذه الدراسة مع محاليل تجارية لدراسة تأثير ودرجة التنافس بين الجزيء النشط والمكونات الأخرى.

من خلال هذه الدراسة تم التوصل إلى أنه تم تفكيك جزيء الثيابندازول حيث بلغت نسبة التفكك 85% خلال 40 دقيقة فقط. كما تبين أن عامل التحريك أعاق عملية التفكيك. في الجزء الثاني من الدراسة استخدمنا خليط من محلولين تجاريين Tecto (THB) و Danadin (DIM) حيث بلغت نسبة التمعدن 90% و بالتالي فإن وجود جزيء THB يؤثر إيجاباً على معدل التحلل في الخليط.

**الكلمات المفتاحية:** التحلل الضوئي، معالجة المياه، جذور الهيدروكسيل، المبيدات.

## Study of Pesticides Removal by Photo-Degradation

### Abstract:

The protection of freshwater resources has become a major concern for many countries in the world, and the protection of the environment, a very important economic and political factor. Among the main sources of water pollution, organic contaminants, in particular pesticides or phytosanitary products, are introduced by agriculture to improve crop yields. These practices constitute a direct threat to the environment, living beings and in particular to human health. Therefore, techniques to remove pesticide residues have been developed to reduce the contaminated areas and matrix.

In this context, a theoretical study is carried out on pesticides photo-degradation process, in addition to a preliminary study of the degradation of a model molecule (Thiabendazole) by the same technique. The disappearance of the organic molecule is measured and the degree of mineralization of the solution is evaluated by the measurement of global parameters such as the permanganate index. This study is carried out with commercial solutions to study in particular the impact and the degree of competition between the active molecule and the other components. Through this study we found out that the degradation of the (Thiabendazole) molecule has reached the rate of 85% in just 40 minutes. It also turned out that the stirring factor has hampered the photo-degradation process. In the second part of the study we used a mixture of the two commercial solutions (Tecto (THB) & Danadin (DIM)), the mineralization degree reached 90%, and thus the presence of the DIM molecule affects positively on the decomposition rate of the THB in the mixture.

**Keywords:** Photo-degradation, water treatment, hydroxyl radicals, pesticide.