

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté de Technologie
Département de Chimie Industrielle



MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : **GENIE CHIMIQUE**

Thème

**photodégradation d'un polluant organique (acétamipride) dans l'eau par
des semi-conducteurs en suspension(TiO_2)**

Réalisé par :

MOUZAOUI Oussama

Encadré par :

Mr: D. TASSALIT (promoteur)

Mr : W. NACEUR (co-promoteur)

Membres du Jury :

Mr	KHALAF	Président
Mr	TABET	Examineur
Mr	ISSADI	Examineur
Melle	CHIKIR	Examinatrice

Promotion 2013-2014

REMERCIEMENT

Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire de valorisation et épuration des eaux de rejet au sein de l'Unité de Développement des Equipements Solaires (UDES) de Bou-Ismaïl.

Je tiens à remercier Monsieur TASSALIT Djilali, Docteur chercheur à l'UDES. J'ai eu le Privilège de travailler sous sa direction durant toute la période de la réalisation de mon projet de fin d'étude, j'ai apprécié ses valeurs, ses compétences et son sens du devoir qui m'ont énormément touché. Il a bien voulu me confier ce travail intéressant, me guider à chaque étape de sa réalisation malgré ses obligations professionnelles.

Je remercie Monsieur NACEUR Wahib Professeur à l'université Saad Dahlab de Blida non seulement pour avoir accepté de me Co-encadrer et juger ce travail, mais encore pour son amabilité, son soutien et ses précieux conseils.

J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur Hadj Sadouk pour sa gentillesse d'avoir bien voulu mettre à ma disposition le logiciel MODD.6 et d'avoir accepté de m'aider et de m'orienter au cours de la réalisation de mon travail.

Je remercie tous les membres du jury qui m'on fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail et l'enrichir afin de mieux comprendre certains problèmes rencontrés au cours de ce projet de recherche avec leur esprit critique constructif et commentaires.

Je témoigne ma reconnaissance à mademoiselle MAHIDINE sarah qui fait partie du personnel d'appui à la recherche de l'UDES. Quoi dire, une personne exceptionnelle qui a su me soutenir tout au long de mon travail, toujours disponible à m'aider, prête à m'épauler et m'encourager dans les moments difficiles.

Je remercie tout particulièrement mademoiselle CHEKIR Nadia attachée de recherche à l'UDES. pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail en acceptant d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury. Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour son immense soutien dans les moments difficiles. Je lui dois également une profonde gratitude pour son aide, pour ses conseils et surtout pour son amitié.

Un grand merci à ma famille pour m'avoir toujours encouragé et qui m'a particulièrement aidé tout au long de mon parcours universitaire, merci pour cette confiance sans laquelle je n'aurais jamais pu tenir le coup tout au long de ce parcours universitaire.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Résumé

Ce travail consiste en l'optimisation et la modélisation de la photodégradation d'un polluant organique persistant (l'acétamipride) dans un photoréacteur hexagonal en utilisant deux types différents de TiO_2 (P25, T42). L'utilisation du plan d'expérience nous a permis de déterminer les effets simultanés et l'interaction des paramètres opératoires sur le rendement de la photodégradation. Les paramètres étudiés sont la concentration initiale du polluant, la concentration et le type du catalyseur et enfin le pH de la solution.

Afin de mieux comprendre la photodégradation de l'acétamipride, une étude de la cinétique de dégradation de ce dernier a été effectuée, les résultats obtenus ont été comparés à ceux déterminés par le plan d'expérience.

Mots clés: *photocatalyse, acétamipride, plan d'expérience, optimisation.*

Abstract

This work involves the optimization and modeling of photo-degradation of a persistent organic pollutant (acetamiprid) in a hexagonal photoreactor using two different kinds of Titanium dioxide TiO_2 (P25 and T42). The use of experimental design allowed us to determine the simultaneous effects and interaction between operating parameters on the performance of photodégradation of this pollutant. The studied parameters were the initial concentration of the pollutant, the concentration and type of catalyst and then the pH of the solution.

To better understand the photodegradation of the acetamiprid, a study of the degradation kinetics of this pollutant has been performed, the obtained results are compared with those determined by the experimental design.

Keywords: *photocatalysis, acetamiprid, experimental design, optimization.*

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى تبيين ونمذجة التحلل الضوئي للملوث العضوي الثابت (أسيتامبريد) في مفاعل ضوئي سداسي الأوجه باستعمال نوعين مختلفين من ثاني أكسيد التيتان كمحفز لمعادلة التفاعل. لقد سمح لنا استعمال التصميم التجريبي بتحديد آثار و تفاعل مختلف العوامل المؤثرة على مردود التحفيز الضوئي. العوامل المؤثرة المدروسة هي التركيز الأولي للملوث، تركيز ونوع المحفز و حموضة المحلول.

لفهم أفضل للتحليل الضوئي للأسيتامبريد. قمنا بدراسة حركية تحلل هذا الأخير. تم مقارنة النتائج المتحصل عليها مع نتائج التصميم التجريبي.

كلمات البحث: تحفيز ضوئي، أسيتامبريد، التصميم التجريبي، والتبيين.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Généralité sur l'eau	3
I.1.1.Introduction	3
I.1.2 Pollution de l'eau	3
I.2.Pollution par les pesticides	3
I.2.1 Définition des pesticides	4
I.2.2.Classification des pesticides	4
I.2.2.1. Classification chimique	5
I.2.2.2. Classification biologique.....	8
I.2.3. Devenir des pesticides dans l'environnement	8
I.2.4. Contamination des eaux	9
I.2.5. Toxicité des pesticides	10
I.3. Procédés de traitement de la pollution organique	10
I.3.1. Procédés biologiques	10
I.3.2. Procédés physico-chimiques	11
I.3.3. L'incinération	11
I.3.4. Procédés d'oxydation avancée	11
I.3.4.1. Procédés basés sur la photolyse	12
I.3.4.2. Réaction de fenton	13
I.3.4.3. Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs	14
I.4. Principe de la photocatalyse	15
I.5. Etat de l'art et travaux antérieurs	16
CHAPITRE II INSTALLATION EXPERIMENTALE ET METHODES DE MEUSURE	
II.1. Installation expérimentale	19
II.2. Source d'irradiation	20
II.3. Préparation de la solution	20
II.3.1. Polluant utilisé	20
II.3.2. Réactifs chimiques	21
II.3.3. Photocatalyseurs	21
II.4. Méthodes d'analyse	22
II.4.1 Structures des catalyseurs	22
II.4.2. Mesure de la concentration du polluant	23

II.4.3. Mesure du pH	23
II.5. Procédure expérimentale	24
CHAPITRE III RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION	
III.1. Caractérisation des photocatalyseurs	25
III.1.1. Microscopie électronique à balayage (M.E.B)	25
III.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)	25
III.1.3. Analyse BET	27
III.2. Etude des effets et des interactions influençant la photodégradation de l'acétamipride par plan d'expérience.....	27
III.2.1. Réponse expérimentale et facteurs choisis	28
III.2.2. Domaine expérimental étudié	29
III.2.3. Matrice d'expériences	29
III.2.4. Résultat du plan d'expérience	30
III.2.4.1. Analyse des effets et interactions	31
III.2.4.2. Analyse des courbes de réponse	33
III.2.4.2.1. pH constant	34
III.2.4.2.2. Concentration du polluant fixe	35
III.2.4.2.3. Concentration du catalyseur fixe	36
III.2.4.3. Optimisation des facteurs influençant la photodégradation	37
III.3. Etude de la cinétique de la photodégradation de l'acétamipride	37
III.3.1. Comparaison de l'efficacité des différents types de TiO ₂	38
III.3.2. Comparaison entre les différents procédés de dégradation de l'acétamipride	38
III.3.3. Influence de la concentration en TiO ₂	39
III.3.4. Influence de la concentration initiale en Acétamipride	42
III.3.4.1. Vérification du modèle de Langmuir–Hinshelwood	44
III.3.5. Effet du pH de la solution	46
III.3.6. Effet d'ajout de peroxyde d'hydrogène	48
CONCLUSION	50
Références	
Annexe 1: Courbe d'étalonnage de la pompe.	
Annexe 2: Détermination de la longueur d'onde d'adsorption de l'acétamipride	
Annexe 3: Courbe d'étalonnage de la concentration de l'acétamipride	
Annexe 4: Courbe spectrale de la lampe U.V.	
Annexe 5: Cinétique de la photodégradation	

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1. Les familles principales des pesticides organiques 5

Tableau I.2. Persistance de certains pesticides dans l'eau 9

CHAPITRE II INSTALLATION EXPERIMENTALE ET METHODES DE MEASURE

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs utilisés 21

CHAPITRE III RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Tableau III.1. Valeurs des tailles des grains de TiO₂-P25 et de TiO₂-42..... 27

Tableau III.2. Valeurs des surfaces BET de TiO₂ P25 et de T42..... 27

Tableau III.3. Gammes et niveaux expérimentaux des variables indépendantes d'essais... 29

Tableau III.4. Matrice du plan expérimental..... 29

Tableau III.5. Plan d'expérience 30

Tableau III.6. Rendements de dégradation pour les différentes concentrations du catalyseur (TiO₂ P25 et T42). 33

Tableau III.7. Comparaison des rendements trouvés par plan d'expérience et par expérimentation..... 40

Tableau III.8. Constantes cinétiques pour les différentes concentrations en TiO₂..... 42

Tableau III.9. Valeurs des constantes cinétiques pour les différentes concentrations d'acétamipride 43

Tableau III.10. Comparaison des rendements trouvés par plan d'expérience et par expérimentation 44

Tableau III.11. Constantes cinétiques de réaction et d'équilibre d'adsorption de l'acétamipride..... 45

Tableau III.12. Valeurs des constantes cinétiques pour les différentes valeurs de pH 48

Tableau III.13. Valeurs des constantes cinétiques pour les différentes concentrations de H₂O₂ ajouté..... 50

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 Mécanismes de transferts et de transformations des pesticides dans les milieux de l'environnement.....	9
Figure I. 2 Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO	12
Figure I.3. Différentes étapes de la photocatalyse	14

CHAPITRE II INSTALLATION EXPERIMENTALE ET METHODES DE MEUSURE

Figure II.1. Installation expérimentale	19
Figure II.2 Schéma de l'installation expérimentale utilisée	20
Figure II.3 molécule d'Acétamipride	21
Figure II.4. Appareil mesures de la diffraction des rayons X.....	22
Figure II.5. Microscopie électronique à balayage.....	22
Figure II.6. Spectromètre UV-Visible à double faisceau de type Shimadzu UV1800....	23
Figure II.7 Multi-paramètre type Consort C3010	23

CHAPITRE III RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Figure III.1. Photographie des grains de TiO ₂ -P25 et de TiO ₂ -T42 obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	25
Figure III.2.Spectre de diffraction RX du TiO ₂ -P25 et TiO ₂ -T42.....	26
Figure III.3. Analyse graphique des effets	31
Figure III.4.Diagramme de Pareto	32
FigureIII.5. Courbes de réponse du rendement de la photodégradation en fonction de la concentration du catalyseur et la concentration du polluant. pH=3,6 et 9.....	34
Figure III.6. Courbes de réponse du rendement de la photodegradation en fonction de la concentration du catalyseur et du pH. C _{Polluant} =2,11 et 2mg/L.....	35
Figure III.7.Courbes de réponse du rendement de la photodégradation en fonction de la concentration polluant et du pH. C _{catalyseur} = 0,1, 0,8 et 1,5g/L.....	36
Figure III.8.Histogramme d'évolution temporelle de la d'dégradation de l'acétamipride pour les deux types de dioxyde de titane, C _{acétamipride} = 10mg/L, Q= 5,22 min ⁻¹ , V=5L, pH libre.....	38
Figure III.9. Evolution temporelle de la concentration réduite de l'acétamipride pour différents procédés.....	39
Figure.III.10. Evolution temporelle de la concentration réduite en polluant pour différentes concentrations en catalyseur, C _{acétamipride} =10mg/L, pH libre, V=5L, Q =5,22L/min.....	40

Figure III.11. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations en TiO_2 , $C_{\text{acetamipride}}=10\text{mg/L}$, pH libre, $V=5\text{ L}$, $Q=5,22\text{ L/min}$	41
Figure III.12. Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration du catalyseur TiO_2 , $C_{\text{acetamipride}}=10\text{mg/L}$, pH libre, $V=5\text{L}$, $Q=5,22\text{L/min}$..	42
Figure III.13. Evolution temporelle de la concentration réduite de l'acétamipride. pH libre, $CTiO_2=0,1\text{ g/L}$, $Q=5$, $V=5\text{ L/min}$	43
Figure III.14. Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration initiale de l'acétamipride, pH libre, $C_{TiO_2}=0,1\text{ g/L}$, $Q=5\text{L/min}$, $V=5\text{L}$..	44
Figure III.15. Détermination des constantes cinétiques et d'équilibre par linéarisation du modèle de Langmuir–Hinshelwood.....	45
Figure III.16. Evolution du pH de la solution en fonction du temps. $C_{\text{Acétamipride}}=10\text{ mg/L}$, $C_{TiO_2}=0,1\text{ g/L}$, $Q=5,22\text{ L/min}$, $V=5\text{L}$	46
Figure III.17. Evolution temporelle de la concentration réduite de l'acétamipride, $CTiO_2=0,1\text{ g/L}$, $C_{\text{acetamipride}}=10\text{mg/L}$, $Q=5,22\text{ L/min}$, $V=5\text{L}$	47
Figure III.18. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différent pH de la solution, $C_{\text{acetamipride}}=10\text{mg/L}$, $C_{TiO_2}=0,1\text{g/L}$, $V=5\text{L}$, $Q=5,22\text{ L/min}$	47
Figure III.19. Evolution du rendement en fonction du pH initial de la solution déterminés par plan d'expériences.....	48
Figure III.20. Comparaison des constantes apparentes de vitesse de dégradation de l'acétamipride pour les différentes quantités de peroxyde d'hydrogène ajoutées, $C_{\text{acétamipride}}=10\text{mg/L}$, $C_{TiO_2}=0,1\text{ g/L}$, pH libre, $Q=5,22\text{ L/min}$	49

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

Lettres latines

b	Largeur angulaire du pic de diffraction	radian
C_{Polluant}	Concentration de l'acétamipride	mg/L
C_{TiO_2}	Concentration du catalyseur	g/L
C/C_0	Concentration réduite de l'acétamipride	-
h^+	Trou (déficit électronique)	-
d	Taille des cristallites	nm
e_{bc}^-	Electron excité de la bande de valance	-
K_c	Constante de Scherrer	-
k_{app}	Constante de vitesse apparente	min^{-1}
k	Constante de vitesse	mg/L.min
K	Constante d'adsorption	L/mg
Q	Débit de recirculation	L/min
r	Vitesse de réaction	mmol/L.min
R^2	Coefficient de régression linéaire	
V	Volume réactionnel	L
X1	Concentration initiale du polluant	mg/L
X2	Concentration du catalyseur	g/L
X3	pH	-
Y	Rendement de dégradation	%

Lettres grecques

θ : angle de Bragg	radian
λ : longueur d'onde du rayonnement	nm

ABREVIATION

BET	Méthode Brunauer, Emmett et Teller (mesure de la surface spécifique)
BC	Bande de conduction
BV	Bande de Valance
DRX	Diffraction des rayons
MEB	Microscopie électronique à balayage
POA	Procédés d'oxydations avancés
UV	Ultra-violets

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE II

INSTALLATION EXPÉRIMENTALE ET MÉTHODES DE MESURE

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

ANNEXES

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralité sur l'eau

I.1.1.introduction

En apparence, l'eau est abondante dans le monde, ce qui a donné une fausse impression comme quoi elle était une ressource inépuisable. En effet, 75% du globe terrestre est recouvert d'eau, ce qui donne une impression d'abondance sur terre. Mais 97,2% de cette masse d'eau est formée par de l'eau salée (océans et mers). En soustrayant les glaciers (polaires ou en altitude, 2,15%), les réserve d'eau douce directement utilisables par l'homme ne constitue que 0,65% de la masse globale d'eau dans notre planète. Ce patrimoine mondial de l'humanité n'est donc pas si abondant. Il faut également ajouter que certaines régions dans le monde manquent d'eau. L'homme a toujours eu comme souci d'augmenter ses ressources en eau [1].

I.1.2 Pollution de l'eau

La pollution est la dégradation d'un milieu par l'introduction d'un polluant, qui peut être une substance chimique, génétique ou de l'énergie [2]. La pollution de l'eau connaît plusieurs origines [2]:

- **Naturelle**, qui implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol.
- **Domestique**, qui concerne les eaux usées ménagères (salle de bain, cuisine, etc.), les eaux de vannes, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerce, etc. ...
- **Industrielle**, elle concerne les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures et les produits pharmaceutiques.
- **agricole** elle concerne les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) [2].

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons à la pollution des eaux causée par le secteur agricole plus précisément celle causée par les pesticides.

I.2.Pollution par les pesticides

Les pesticides constituent une des premières sources de contamination des eaux, suivie par les contaminations d'origine bactériologique et par les nitrates. Leur présence dans les

eaux souterraines et de surface provient d'un usage intensif en agriculture, mais aussi de leur utilisation pour le désherbage d'autres surfaces (parkings, jardins..). Les substances sont très nombreuses et de nouvelles molécules sont homologuées chaque année. Leur impact sur l'environnement est incontestable car ils menacent la qualité des nappes souterraines. La pollution causée par les pesticides est en grande partie dépendante des phénomènes naturels et des techniques agricoles utilisées qui sont parfois inadaptées [3,4].

I.2.1 Définition des pesticides

Le terme pesticide désigne toutes les substances naturelles ou de synthèses capables de contrôler, d'attirer, de repousser, de détruire ou de s'opposer au développement des organismes vivants considérés comme indésirables pour l'agriculture, l'hygiène publique, la santé publique, la santé vétérinaire ou les surfaces non agricoles. Le nom officiel des pesticides est produits agropharmaceutiques (Afnor) ou phytopharmaceutiques (directive 91/414/CEE du 15 juillet 1991 du comité européen. Le nom le plus employé par les professionnels est « produits phytosanitaires » [4].

L'Europe distingue ces produits, d'usage spécifiquement agricole et destinés à protéger les végétaux ou à contrôler leur développement, de ceux employés pour détruire, repousser ou neutraliser les espèces indésirables en dehors d'un contexte de protection des plantes, comme les insecticides dirigés contre les insectes vecteurs de maladies ou les produits de traitement des charpentes, par exemple. Les seconds sont appelés biocides (directive du comité européen 98/8/CE du 16 février 1998). Les juristes, les toxicologues, les vétérinaires et les médecins préfèrent parler de produits antiparasitaires à usage agricole. La presse et le grand public ont adopté le nom anglais de pesticides (du mot « *pest* », ravageur). Ce sont toutes les substances et préparations utilisées [4, 5] :

- Pour protéger les cultures et les récoltes contre leurs agresseurs ou leurs compétiteurs ;
- Pour désherber et débroussailler des zones non cultivées ;
- Pour assainir les locaux, matériels et véhicules employés pour l'élevage des animaux domestiques, la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale ;
- Pour lutter contre les insectes domestiques, parasites et vecteurs de maladies de l'homme et du bétail.

Enfin, ceux sont les substances qui exercent une action physiologique sur la croissance des végétaux et le sol, à l'exclusion des engrais [5].

I.2.2. Classification des pesticides

Les deux grandes classifications employées sont fonction des propriétés chimiques et biologiques de la substance active majoritaire : il s'agit respectivement de la classification chimique et de la classification biologique.

I.2.2.1. Classification chimique

Dans cette classification, les pesticides sont regroupés en fonction de leurs caractéristiques chimiques. On distingue tout d'abord les pesticides inorganiques, les pesticides organométalliques et les pesticides organiques [4,6].

➤ Les pesticides inorganiques

Ils sont peu nombreux mais certains sont utilisés en très grandes quantités comme le soufre et le cuivre. Ceux sont aussi des pesticides très anciens dont l'emploi est apparu bien avant les débuts de la chimie organique de synthèse. Il n'existe plus d'insecticide inorganique et un seul herbicide est encore employé aujourd'hui comme désherbant total, le chlore de sodium. L'essentiel des pesticides inorganiques sont des fongicides à base de soufre et de cuivre sous diverses formes dont une des plus utilisées est la bouillie bordelaise ($[\text{Cu}(\text{OH})_2]_x$, CaSO_4) employée pour traiter la vigne, les arbres fruitiers, la pomme de terre et de nombreuses cultures maraîchères.

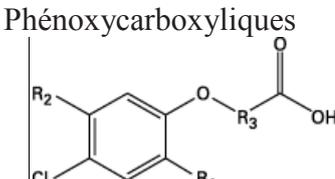
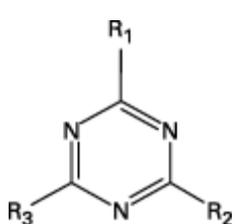
➤ Pesticides organométalliques

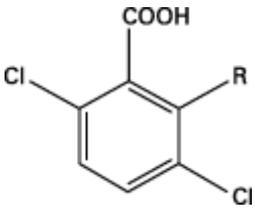
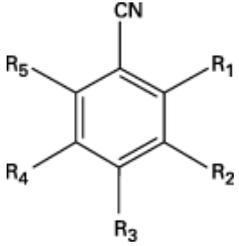
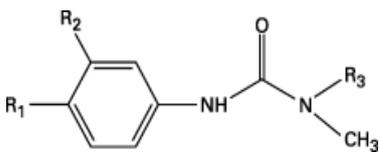
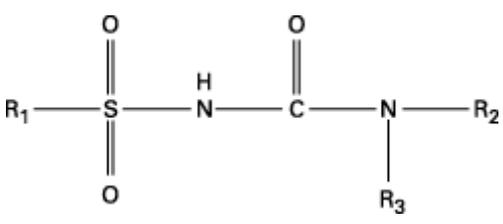
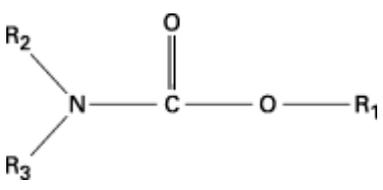
Ceux sont des fongicides dont les molécules sont constituées par un complexe d'un métal tel que le zinc et le manganèse et d'un anion organique Dithiocarbamate. Des exemples de ces pesticides sont le Mancozèbe (avec le zinc) et le Manébe (avec le Manganèse).

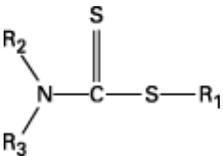
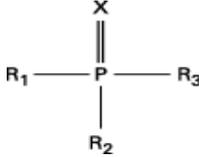
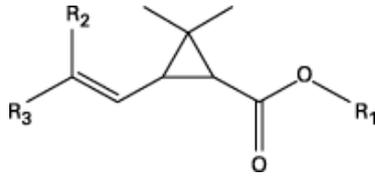
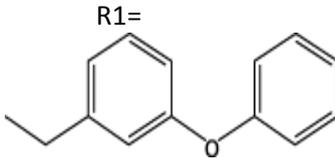
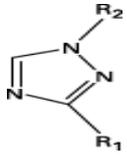
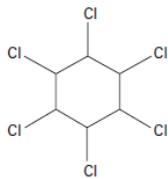
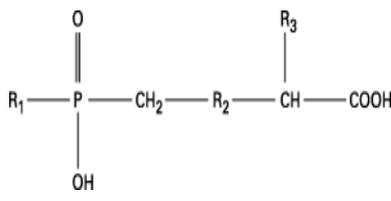
➤ Les pesticides organiques

Les pesticides organiques sont de loin les plus nombreux et les plus utilisés. Ils appartiennent à différentes familles ou classes chimiques. Les pesticides recensés au sein d'une même famille possèdent une structure chimique semblable : Ils sont caractérisés par un même groupe d'atomes. Les principales familles chimiques sont données dans le tableau I.1 avec quelques exemples de molécules.

Tableau I.1. Les familles principales des pesticides organiques

Famille chimique	Exemple de pesticide	Classe biologique
Phénoxy-carboxyliques 	MCPA $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ $\text{R}_2 = \text{H}$ $\text{R}_3 = \text{CH}_2$	Herbicides
Triazines (T) 	Atrazine $\text{R}_1 = \text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ $\text{R}_2 = \text{Cl}$ $\text{R}_3 = \text{NHCH}_2\text{CH}_3$	Herbicides

<p>Acides aromatiques</p> 	<p>Dicamba</p> <p>R = OCH₃</p>	<p>Herbicides</p>
<p>Benzonitriles</p> 	<p>Bromoxynil</p> <p>R₁ = H R₂ = Br</p> <p>R₃ = OH R₄ = Br</p> <p>R₅ = H</p>	<p>Herbicides</p>
<p>Phénylurées</p> 	<p>Diuron</p> <p>R₁ = Cl</p> <p>R₂ = Cl</p> <p>R₃ = CH₃</p>	<p>Herbicides</p>
<p>Sulfonylurées</p> 	<p>Chlorsulfuron</p> <p>R₁ = PhCl</p> <p>R₂ = TCH₃OCH₃</p> <p>T = triazine</p> <p>R₃ = H</p>	<p>Herbicides</p>
<p>Carbamates</p> 	<p>Propamocarbe</p> <p>R₁ = C₃H₇</p> <p>R₂ = CH₂ CH₂ CH₂N(CH₃)</p> <p>R₃ = H</p>	<p>Fongicides</p>

<p>Thiocarbamates</p> 	<p>Thirame</p> <p>$R_1 = \text{CSN}(\text{CH}_3)_2$ $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$</p>	<p>Fongicides</p>
<p>Organophosphorés</p> 	<p>Foséthyl</p> <p>$R_1 = \text{HX} = \text{O}$ $R_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$ $R_3 = \text{OH}$</p>	<p>Fongicides</p>
<p>Pyréthroïdes</p> 	<p>Perméthrine</p>  <p>$R_2 = R_3 = \text{Cl}$</p>	<p>Insecticides</p>
<p>S-triazoles</p> 	<p>Aminotriazole</p> <p>$R_1 = \text{NH}_2$ $R_2 = \text{H}$</p>	<p>Herbicides</p>
<p>Organoclorés R-Cl</p>	<p>Lindane</p> 	<p>Insecticide</p>
<p>(Amino)-phosphonates</p> 	<p>Glufosinate</p> <p>$R_1 = \text{CH}_3$ $R_2 = \text{CH}_2$ $R_3 = \text{NH}_2$</p>	<p>Herbicides</p>
	<p>Glyphosate</p> <p>$R_1 = \text{OH}$ $R_2 = \text{NH}$ $R_3 = \text{H}$</p>	<p>Herbicides</p>

I.2.2.2 Classification biologique

Dans la classification biologique, les pesticides sont regroupés en fonction de la nature des organismes vivants visés, les principaux étant les herbicides, les insecticides et les fongicides.

- **Les herbicides** sont les pesticides les plus utilisés dans le monde. Ils permettent de lutter contre les mauvaises herbes qui entrent directement en concurrence avec les plantes à protéger pour l'utilisation de l'eau, de la lumière et des substances nutritives et de ce fait, ralentissent leur croissance.
- **Les insecticides** sont destinés à lutter contre les insectes qui causent des dégâts aux cultures.
- **les fongicides** sont destinés à lutter contre les maladies causées par les champignons.

Des exemples de molécules insecticides, fongicides et herbicides sont donnés dans le tableau I. 1 où sont confrontées les classifications biologiques et chimiques [4].

I.2.3. Devenir des pesticides dans l'environnement

Malgré un souci croissant de protection de l'environnement, lors de l'utilisation des produits phytosanitaires, une certaine quantité de ces substances se retrouve dans l'environnement, principalement dans l'air par dérive sous forme de gouttelettes ou sur le sol [7]. Ils peuvent alors être soumis à différents processus (Figure I.1) [8]:

- La photodégradation [9] ;
- La dégradation par le phénomène d'hydrolyse aqueuse [10] ou de biodégradation grâce aux micro-organismes présents dans le sol [11] ;
- La rétention dans le sol jusqu'à la formation de résidus liés (adsorption) (par exemple l'accumulation des fongicides à base de cuivre dans les sols) ;
- Le transport vers d'autres compartiments environnementaux par des processus Physico-chimiques (volatilisation) ou via un vecteur, l'eau par lixiviation ou par ruissellement ou par les particules de sol (désorption) [12].

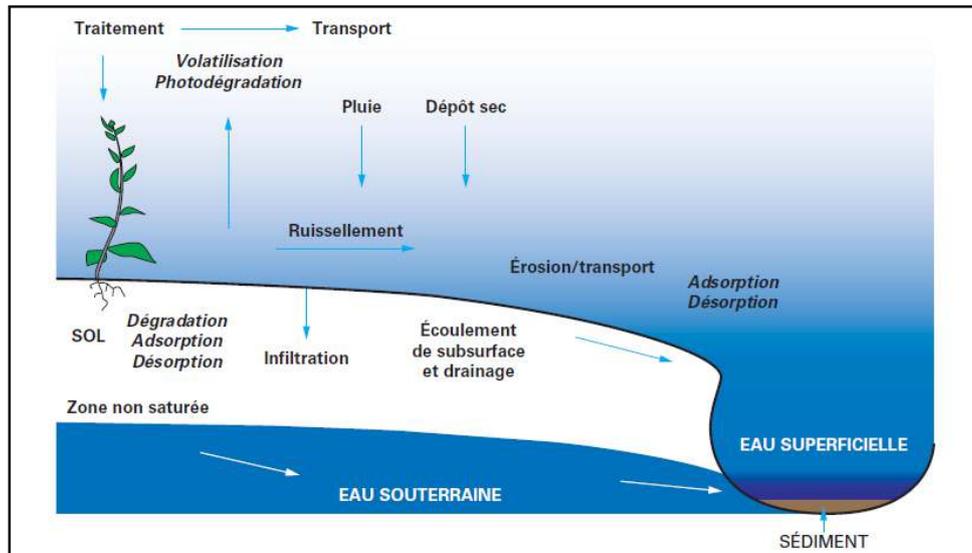


Figure I.1 Mécanismes de transferts et de transformations des pesticides dans les milieux de l'environnement.

I.2.4. Contamination des eaux

Une des conséquences environnementales majeures de l'agriculture intensive actuelle est la dégradation de la qualité des eaux. Cette dégradation se traduit, pour les eaux de surface comme pour les eaux souterraines, par une pollution liée à la dissémination des intrants agricoles que sont les produits phytosanitaires, les engrais minéraux azotés et phosphatés ou encore les effluents d'élevage. Les pesticides peuvent facilement pénétrer dans le sol et les sources d'eau.

Ces molécules peuvent être soumises à des réactions d'hydrolyse ou d'oxydo-réduction qui sont fonction de leur persistance. Les produits très peu solubles dans l'eau ou qui se trouvent en suspension, résistent beaucoup plus aux phénomènes de la dégradation en milieux aqueux. Le tableau I.2 montre la persistance dans l'eau de quelques catégories de pesticides [13].

Tableau I.2. Persistance de certains pesticides dans l'eau

Famille des pesticides	Persistance
Organochlorés	2 à 5 ans
Dérivés de l'urée	4 à 10 mois
Triazines	3 à 18 mois
Acides benzoïques	3 à 12 mois
Amides	2 à 10 mois
Toluidines	6 mois
Nitriles	4 mois

Carbamates	2 à 8 semaines
Acides aliphatiques	3a 10 semaine
Organophosphorées	7 à 84 jours

Par ailleurs, dans certaines régions, une part significative de la contamination des eaux peut parfois provenir du dépôt de substances transportées par voie aérienne ou beaucoup plus fréquemment découler d'usages autres qu'agricoles, qu'il s'agisse du désherbage, des infrastructures de transport ou industrielles, des parcs et jardins ou bien d'utilisations domestiques [14,15].

I.2.5. Toxicité des pesticides

Les pesticides sont d'abord apparus bénéfiques mais avec le temps leurs effets secondaires nocifs ont été rapidement mis en évidence. Leur toxicité, liée à leur structure moléculaire, ne se limite pas en effet aux seules espèces que l'on souhaite éliminer. Ils sont notamment toxiques pour l'homme [16,17]. Leur impact dépend à la fois de leur mode d'action (certains sont beaucoup plus toxiques que d'autres), de leur persistance dans le temps (certains se dégradent beaucoup plus rapidement que d'autres) et de leurs sous-produits de dégradation, lesquels sont parfois plus toxiques et se dégradent moins vite que la molécule mère [18,19].

Les pesticides font parties des molécules susceptibles d'entraîner des effets indésirables sur le métabolisme des êtres vivants, notamment au niveau des glandes endocrines et des mécanismes hormonaux. Ainsi, une réduction de la fertilité, la perturbation de la reproduction humaine et du développement fœtal, des troubles de développement postnatal (effets estrogènes) et l'accroissement du nombre de cancers hormono-dépendants qui ils ont été attribués à ces molécules.

I.3. Procédés de traitement de la pollution organique

La dépollution des eaux usées nécessite très souvent une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques. En dehors de plus gros déchets présents dans les eaux usées, l'épuration doit permettre au minimum, d'éliminer la majeure partie de la pollution carbonée. Selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, différents procédés de traitement sont utilisés.

I.3.1. Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux urbaines [20,21]. 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 de certains polluants. Dans le cas de contaminants non favorables au traitement biologique (difficilement minéralisables), il est nécessaire d'utiliser des

méthodes de traitement plus efficaces que celles adoptées dans les procédés conventionnels. De plus, ces techniques génèrent des quantités de boues, biologiquement importante à retraiter.

I.3.2. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les techniques d'adsorption comme la séparation sur charbon actif [22,23] et les procédés de séparation solide-liquide (précipitation [24], coagulation [25], floculation [26] et décantation [27]). Le principe de ces techniques est de concentrer les polluants puis de les incinérer ou les mettre en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur. D'autres techniques plus récentes ont été mises en œuvre tel que la technique d'échange d'ions [28] et les technologies membranaires [29].

I.3.3. L'incinération

L'incinération [30,31] est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération.

I.3.4. Procédés d'oxydation avancée

Les produits organiques récalcitrants tels que les produits pharmaceutiques, les pesticides et les colorants présents dans les eaux usées municipales et industrielles constituent une menace pour l'environnement et la santé humaine et animale. A cause de leur toxicité élevée et résistivité à la biodégradation, la détection de faible concentration de ces produits dans l'eau montre clairement que certains d'entre eux ne peuvent pas être éliminés pendant le traitement des eaux usées, cela a conduit au développement de nouvelles techniques de traitement des eaux tel que les procédés d'oxydation avancées (POA).

Les POA sont définis par Glaze et *al.* comme étant des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux hydroxyyles en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau [32] elles visent à minéraliser totalement les polluants organiques en CO₂, H₂O et en matières inorganiques [33].

Les procédés d'oxydation avancée constituent une alternative prometteuse dans le domaine du traitement des eaux contaminées par des micropolluants organiques persistants. Ces procédés offrent de nombreux avantages [1] :

- Simple à réaliser;
- Elimination rapide des polluants;
- Production in-situ des radicaux réactifs;
- Ne produisent pas de déchets secondaires;
- Efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables.

Ces techniques présentent un seul inconvénient qui est sans doute le fait qu'ils soient inappropriés aux rejets avec de grandes masses polluantes ; leur usage convient surtout aux

rejets avec des valeurs en DCO (Demande Chimique en Oxygène) inférieures à 5 g/L car des valeurs supérieures à celles ci nécessitent une consommation relativement importante de réactifs. C'est la raison pour laquelle on opte pour l'oxydation humide ou même l'incinération qui s'avèrent être plus efficaces et plus appropriées pour le traitement des eaux fortement chargées en polluants[33].

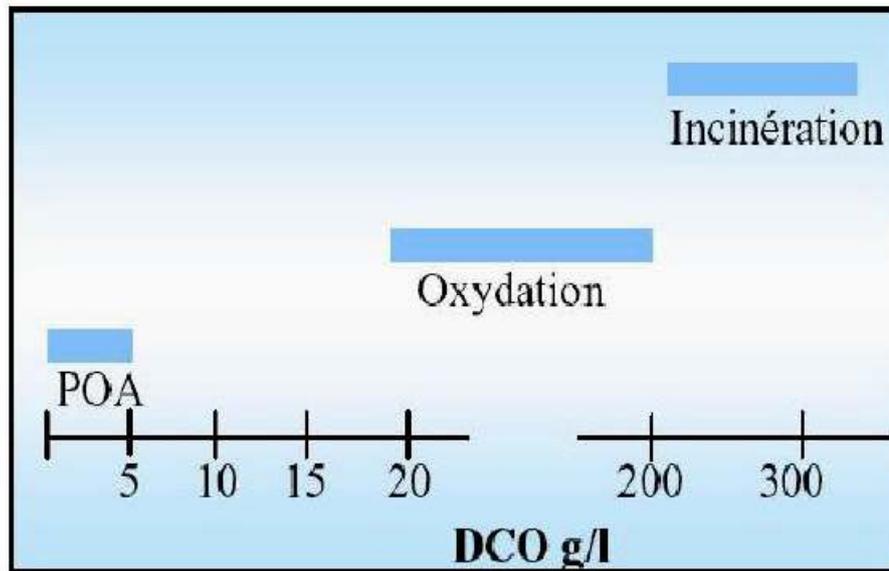


Figure I. 2 Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [33].

Nous pouvons distinguer plusieurs types de procédés d'oxydation avancée, parmi ces procédés on peut citer :

- la photocatalyse ;
- l'ozonation ;
- la réaction de fenton;
- les procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs.

I.3.4.1. Procédés basés sur la photolyse

a. Irradiation U.V.

La photolyse est la dissociation d'un composé, directement provoquée par son exposition au rayonnement. C'est une voie importante d'élimination des polluants organiques chimiquement stables et peu biodégradables, en particulier les pesticides [34-35]. Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation. Le composé oxydé par la photo-excitation initiale réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits [36].



b. U.V/ H₂O₂

Le procédé UV/H₂O₂ se base sur l'absorption des photons par le peroxyde d'hydrogène provoquant son excitation électronique et la rupture de la liaison O-O formant deux radicaux hydroxyles (Equation I.4) qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène selon les équations suivantes [37].



Le procédé U.V./H₂O₂ permet de dégrader une plus large variété de polluants que la simple photolyse. La combinaison U.V./H₂O₂ s'est avérée plus efficace pour dégrader les polluants organiques que la simple photolyse dans les mêmes conditions [38].

c. Ozonation

L'ozone se décompose rapidement dans l'eau en une suite de réactions aboutissant à la formation d'espèces radicalaires très réactives: OH[·] (radical hydroxyle), O₂^{·-} (radical superoxyde), HO₂[·] (radical hydroperoxyde), cependant, les radicaux hydroxyles sont les plus intéressants pour l'oxydation des polluants, la réactivité de O₂^{·-} et de HO₂[·] avec des composés organiques étant moins importante [39].

I.3.4.2. Réaction de fenton

L'augmentation du pouvoir oxydant du H₂O₂ en présence de l'ion de Fe²⁺ (réactif de fenton) a été observée par Henry John Horstman Fenton qui a publié en 1894 son travail sur l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux. Les travaux suivants ont montré que le mélange (Fe²⁺/H₂O₂) nommé « réactif de Fenton », est un oxydant puissant pour une large variété de composés organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols et pesticides. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir d'H₂O₂ et de Fe⁺² selon la réaction suivante :



Les radicaux 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 [1].

I.3.4.3. Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un semi-conducteur (photocatalyseur). Cette substance augmente sous l'action de la lumière la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction. Une fois que ce dernier est photo-excité il va former des sites électro-donneur et électron-accepteur et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. 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 électron-trou se créent dans le semi-conducteur (un trou dans la bande de valence BV et un électron dans la bande de conduction BC). Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et ainsi réagir avec les espèces adsorbées [40].

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme : TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , WO_3 , Sb_2O_4 , Fe_2O_3 , SnO_2 , ZnS [41-42]. Ces études ont montrées que la photocatalyse est plus efficace en présence de l'oxyde de titane. Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [40]:

- Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
- Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
- Désorption des produits ;
- Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

La réaction photocatalytique proprement dite correspond à l'étape où se déroulent les réactions sur la surface de la phase adsorbée, la figure I.3 montre les différentes étapes de la photocatalyse.

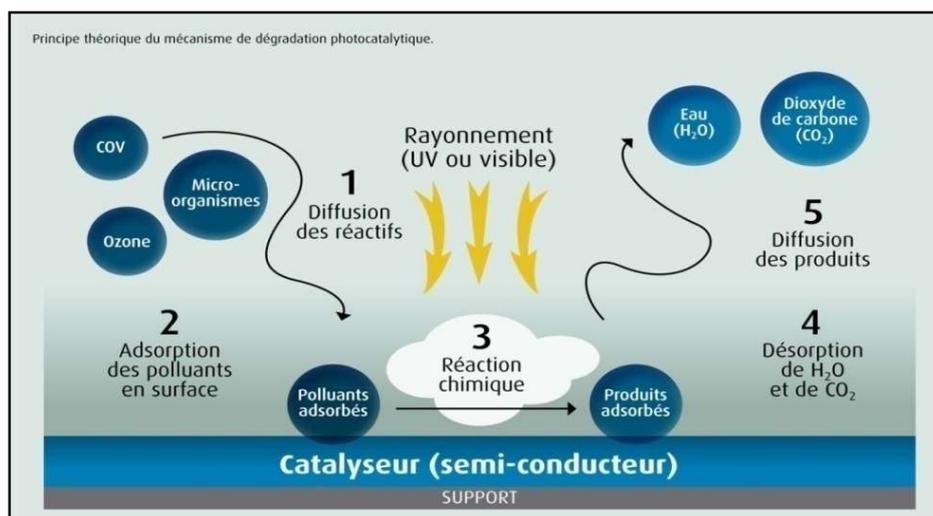


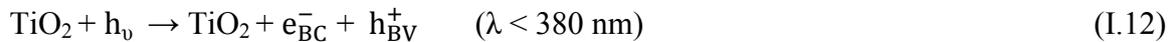
Figure I.3. Différentes étapes de la photocatalyse.

I.4. Principe de la photocatalyse

Electrochimiquement parlant, la méthode repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur, le dioxyde de titane (TiO₂). De manière succincte, le processus est schématisé en quatre étapes successives :

a. Production de paires électron / trou

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par des photons de toutes longueurs d'onde de la région UV ($\lambda < 380$ nm). Ainsi, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou h^+) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron e^-) dans la bande de conduction.



b. Réactions d'oxydation et de réduction

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes :



Ou selon le pH, en sa forme protoné, le radical hydroperoxyde HO₂



Ces radicaux peuvent réagir entre eux pour former du peroxyde d'hydrogène, H₂O₂, ou encore le radical hydroxyle HO•, extrêmement réactifs :



D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R° en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH⁻ et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur :



c. Dégradation des molécules organiques

Les radicaux générés (OH° , O_2° , R°) sont très oxydants et peuvent décomposer des polluants réfractaires, pesticides et colorants, adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone. En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre du picoseconde) [40,43].

I.5. Etat de l'art et travaux antérieurs

En 2014, Chayene *et al.* ont synthétisé 3 catalyseurs : Zn_2SnO_4 , ZnAl_2O_4 , ZnFe_2O_4 afin de tester leur activité photocatalytique pour la dégradation de la molécule du phénol. Une quantité de 0,15 g de chaque catalyseur a été testée pour la dégradation d'une solution aqueuse de phénol de concentration initiale égale à 20 mg/L, après 240 min d'irradiation, ils ont constaté que la dégradation était moins de 5 % en utilisant ZnFe_2O_4 et que l'activité photocatalytique du ZnAl_2O_4 était quasiment nulle contrairement au Zn_2SnO_4 qui a une activité photocatalytique assez intéressante, le rendement d'abattement était de 98% au bout de 240min. La minéralisation du phénol a atteint 80% au bout de 360min d'irradiation [44].

En 2014, Qizhao Wang *et al.* ont synthétisé $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ par une méthode hydrothermique simple à 200 °C pendant 2h avec l'addition de MoS_2 à la suspension du précurseur $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, le catalyseur obtenu avait une meilleure activité photocatalytique que celle du $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ pour la dégradation du rhodamine B sous irradiation UV. La quantité de MoS_2 ajoutée à était variée de 0,2 à 2% en poids, la meilleure efficacité du $\text{MoS}_2/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ a été enregistrée pour une quantité de 0,5% de MoS_2 [45].

En 2014, Ferrari-Lima *et al.* ont synthétisé un mélange TiO_2/ZnO et N- TiO_2/ZnO par la méthode sol-gel, la calcination a été effectuée sous deux températures 380 et 500°C pour chaque catalyseur, ces derniers ont été utilisés pour la dégradation du benzène, toluène et du xylenes (BTX). Le catalyseur le plus efficace était N- TiO_2/ZnO calciné à 500°C avec un rendement de 80% après 120 min d'irradiation [46].

Jinxia Shu *et al.* en 2014 ont préparé un catalyseur AgCl/Ag afin de l'utiliser pour la photodégradation de quatre polluants organiques récalcitrants (Orange de Méthyle, Bleu de Méthylène, Rhodamine B, 4-Nitrophenol) sous irradiation UV et Solaire, tout d'abord ils ont évalué son activité photocatalytique en la comparant avec le TiO_2 commercial (Degussa, P25). A cet effet, ils ont utilisé 100 mg de chaque catalyseur pour la photodégradation de 50 mL de l'Orange de Méthyle (10mg/L) sous irradiation UV. Le rendement d'abattement obtenu est de 95% en utilisant AgCl/Ag , par contre le rendement n'a pas dépassé les 5% dans le cas du TiO_2 [47].

En 2013, Filipe *et al.* ont étudié la persistance du Thirame (fongicide) dans les eaux à traiter. La solution du Thirame a été irradiée par un simulateur solaire. A une concentration initiale du thirame de 2 mg/L, le temps de demi-réaction était de 28 minutes et la cinétique de la réaction de pseudo-premier ordre [48].

En 2013, Niyaz *et al.* ont montré l'efficacité du TiO_2 pour la photodégradation d'un insecticide Thiamethoxam, la cinétique de dégradation est d'ordre 1, elle est influencée par un certain nombre de paramètres à savoir la concentration initiale du Thiamethoxam, le pH du milieu, concentration du TiO_2 et l'ajout d'accepteur d'électron qui augmente notablement la photodégradation. Ils ont aussi déterminé les produits intermédiaires en utilisant la GC-MS [49].

En 2013 Kashif *et al.* ont étudié la photodégradation du phénol et du 4-Chlorophenol dans une suspension aqueuse de TiO_2 sous irradiation UV ainsi que l'effet de différents supports (AC, SiO_2 , ZSM-5) mixés physiquement avec le TiO_2 , ils ont constaté que l'utilisation de ces supports augmente la photodégradation du phénol et du 4-chlorophenol (4-CP), le meilleur rendement a été obtenu en utilisant le support AC, 87.6% pour le phénol et 89.7% pour le 4-chlorophenol après 120 min d'irradiation [50].

En 2013, Ramos-Delgado *et al.* ont synthétisé TiO_2 , WO_3/TiO_2 avec deux pourcentages différents de WO_3 (2 et 5%) par la méthode sol-gel, puis ils les ont utilisés pour la photodégradation d'un pesticide Malathion sous irradiation solaire. Le WO_3/TiO_2 (2%) a la meilleure activité photocatalytique avec un taux de minéralisation de 76% en 300 min comparée à WO_3/TiO_2 (5%) et le TiO_2 qui ont une minéralisation de 28 et 47 % [51].

Vincenzo *et al.* En 2012 ont étudié les mécanismes d'oxydation photocatalytique hétérogène en présence de TiO_2 pour la conversion des composés organiques aliphatiques et aromatiques. L'objectif était de clarifier les étapes de la photo-oxydation des différentes classes de composés et de les relier avec les propriétés du catalyseur et les conditions expérimentales utilisées. Les résultats obtenus par ces chercheurs ont montré que la photodégradation était totale et ont confirmé que non seulement le trou photogénéré mais également les radicaux OH° étaient impliqués dans l'oxydation des substrats [52].

En 2012, Ortega-Liévana *et al.* ont comparé la dégradation photocatalytique de 3-chloropyridine par photocatalyse hétérogène en présence de TiO_2 et homogène (photo-Fenton) en employant deux sources d'irradiation lumineuse (UV, simulateur solaire). Une minéralisation complète a été obtenue dans les deux cas bien que les temps exigés dans le processus de photo-Fenton étaient 5 fois moins importants. Les résultats trouvés à l'échelle de laboratoire (simulateur solaire et 20 mL de solution) ont été extrapolés avec succès à une plus grande échelle (30 L) démontrant de ce fait la validité de la méthode pour le traitement des eaux polluées avec ce genre de produit chimique [53].

L'étude de **Yelda *et al.* En 2012** sur la dégradation photocatalytique de Céfazoline a été effectuée dans des suspensions aqueuses du dioxyde de titane seul ou dopé par l'azote en présence d'irradiation U.V. et la lumière du soleil. Le dioxyde de titane dopé avec différentes teneurs en azote a été préparé par le procédé d'imprégnation à voie humide. Un rendement de 53% a été obtenu au bout de 60 min de temps pour la dégradation de la Céfazoline en utilisant le système U.V./ TiO_2 . Une plus grande activité photocatalytique pour la dégradation de ce polluant a été obtenue dans le cas de N- TiO_2 , soit une élimination de 76% au bout de 50 min. Le TiO_2 dopé par l'azote a montré également une importante activité photocatalytique sous irradiation par les rayons solaires, une dégradation de 80% de Céfazoline a été obtenue dans seulement 30 min [54].

Oller *et al.* ont effectué en 2011 une recherche combinant les POAs (comme une étape de prétraitement ou de post-traitement) et des technologies de bioremédiation pour la décontamination d'un large éventail d'eaux usées industrielles, synthétiques et réelles. Un accent particulier a été également mis sur des études récentes et des systèmes combinés à grande échelle dans les pays méditerranéens développés pour le traitement des eaux usées non biodégradables et leurs réutilisations. L'évaluation globale du travail a été faite sur la cinétique de dégradation et sur la modélisation du réacteur du procédé combiné, et aussi le mécanisme de dégradation des contaminants primaires et les espèces intermédiaires. En outre, un meilleur modèle économique a été développé pour estimer le coût de ce procédé combiné afin d'étudier des eaux de caractéristiques différentes [55].

Bernabeu *et al.* En 2011 ont étudié l'eau prélevée à la sortie d'une station de traitement des eaux usées au sud-est de l'Espagne par photocatalyse solaire en présence de TiO_2 . Une analyse préliminaire a révélé la présence de quantités importantes de neuf polluants émergents : Triméthoprim, l'Ofloxacin, l'Enrofloxacin, la Clarithromycine, l'Acétaminophène, le Diclofénac, la Caféine, la Carbamazépine et le Thiabendazole; et des traces de deux autres polluants ont été détectées, à savoir l'Acétamipride et l'érythromycine. L'irradiation de l'effluent en présence de TiO_2 conduit à une élimination significative de tous ces polluants émergents. En plus de cela, les pourcentages d'élimination des bactéries fécales sont proches de 100% [56].

En 2010, Y.F. rao *et al.* ont étudié l'influence du peroxyde d'oxygène H_2O_2 sur la photodégradation du linuron avec le TiO_2 P25 en suspension et sous irradiation de la lumière visible à 419 nm. L'élimination passe de 10% à 100% par simple ajout de H_2O_2 après 3 heures d'irradiation. La photocatalyse par TiO_2 en présence de H_2O_2 sous irradiation UV peut être optimisée par ajustement de la dose de TiO_2 , la concentration initiale en H_2O_2 et le pH initial du système. Le taux d'élimination du Linuron augmente avec l'augmentation de la dose de TiO_2 alors que la concentration initiale en H_2O_2 n'a pas montré une influence significative sur la vitesse de réaction, le pH neutre a été jugé favorable pour la photodégradation [57].

En 2009, Le Vinh *et al.*, ont étudié la dégradation de trois composés organiques à savoir le Chloro-4phénol, le Nitro-4 Phénol et l'Acide Succinique par plusieurs procédés d'oxydation avancés (couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, couplage $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, ozonation catalytique, irradiation par UV et photocatalyse), ils ont constaté d'après les résultats obtenus lors de leur étude que le procédé $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ est le procédé d'oxydation avancé le moins consommateur d'énergie et le meilleur procédé pour la minéralisation des polluants récalcitrants qui persistent dans l'environnement [58].

En 2008, Laoufi *et al.* ont évalué l'efficacité de l'oxydation photocatalytique du Phénol en présence d'une suspension de dioxyde de titane (TiO_2 P25) dans un réacteur hélicoïdale, et sous différentes conditions opératoires (concentration initiale en Phénol, concentration du catalyseur, pH, puissance de la lampe). Ils ont constaté que la cinétique de dégradation du phénol était du pseudo-premier ordre et que le modèle de Langmuir-Hinshelwood était respecté de manière satisfaisante. Un taux de dégradation de 99% a été obtenu après 6 heures d'irradiations [59].

CHAPITRE II

INSTALLATION EXPERIMENTALE

ET METHODES DE MEUSURE

Dans ce chapitre, nous présentons le matériel et les méthodes utilisés dans le procédé de la photocatalyse hétérogène de l'Acétamipride, ainsi que le montage et les protocoles expérimentaux utilisés.

II.1. Installation expérimentale

La photodégradation du polluant organique (Acétamipride) a été effectuée dans un système à circulation fermée (Figure II.1, II.2) en utilisant une nouvelle conception d'un photoréacteur hexagonal en verre à double parois qui fonctionne en présence de la lumière U.V. artificielle. Une solution synthétique de ce polluant est introduite dans l'espace entre les deux parois intérieures et extérieures du réacteur, différentes quantités de dioxyde de titane (TiO_2) ont été introduites à l'intérieur du réacteur, afin d'assurer la bonne dispersion du catalyseur nous utilisons une pompe péristaltique, la suspension (polluant + catalyseur) a été irradiée en utilisant une lampe UV comme source de lumière.

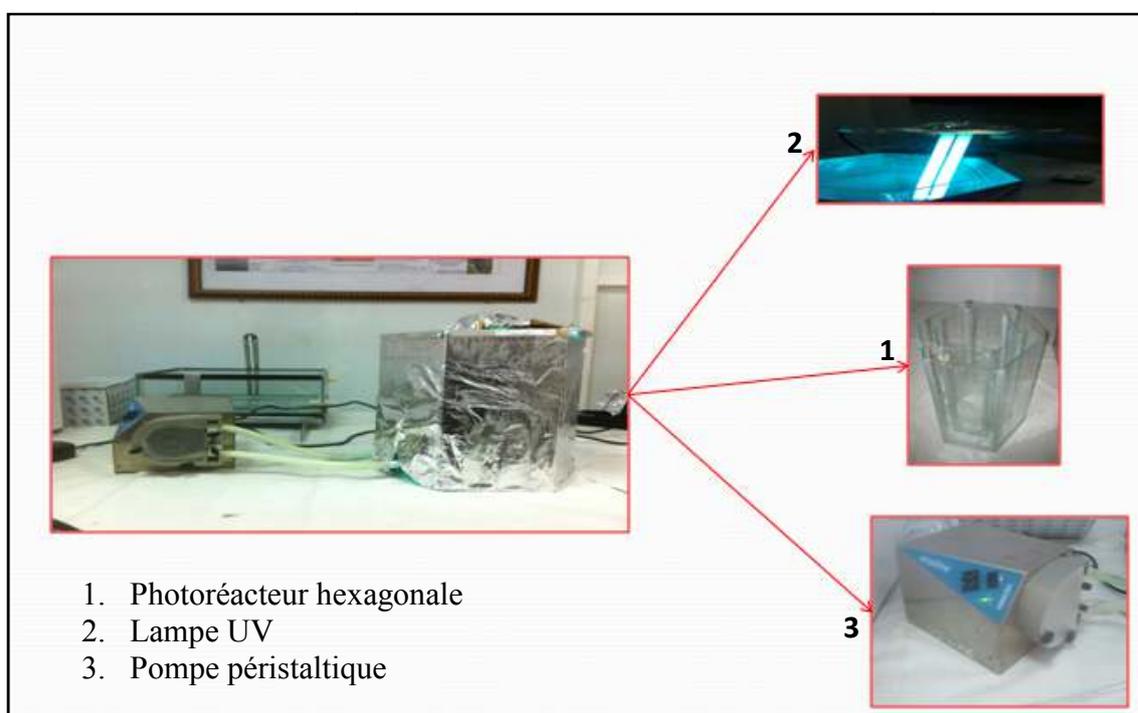


Figure II.1. Installation expérimentale

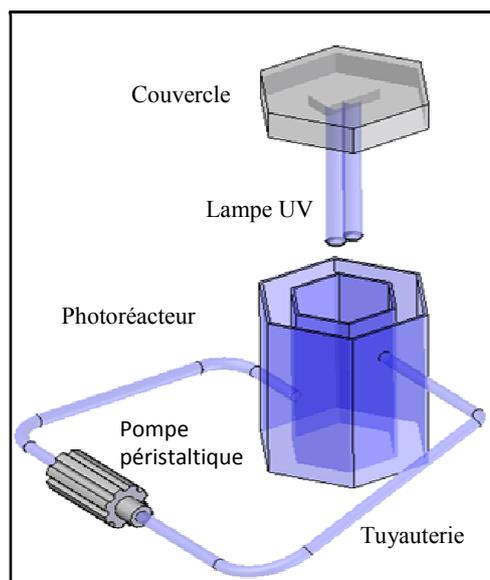


Figure II.2 Schéma de l'installation expérimentale utilisée

II.2. Source d'irradiation

La source lumineuse utilisée est un tube fluorescent de type A Philips ATLD de 24 W de puissance et de 365 nm de longueur d'onde. La distribution spectrale de la lampe est présentée en Annexe.

II.3. Préparation de la solution

II.3.1. Polluant utilisé

Dans le cadre de notre étude l'Acétamipride est utilisé comme polluant organique modèle pour étudier les paramètres influençant la cinétique de dégradation de ce dernier par photocatalyse hétérogène.

L'Acétamipride est un composé organochloré (Figure II.3). C'est un insecticide inodore de la famille des néonicotinoïdes. Il est destiné à lutter contre les insectes suceurs dans les cultures de végétaux feuillus, d'agrumes, de piridions, dans la vigne, dans la culture de coton, de brassica et de plantes ornementales. C'est également un pesticide clé dans la culture de la cerise en raison de son efficacité contre la larve de la mouche de la cerise.

- Propriété physicochimique

- Formule brute : $C_{10}H_{11}ClN_4$
- Masse molaire : 222,674 g/mol
- Pka : 0,7 à 25 °C
- Température de fusion : 98,9 °C
- Solubilité : 4,25 g·L⁻¹ (eau, 25 °C)

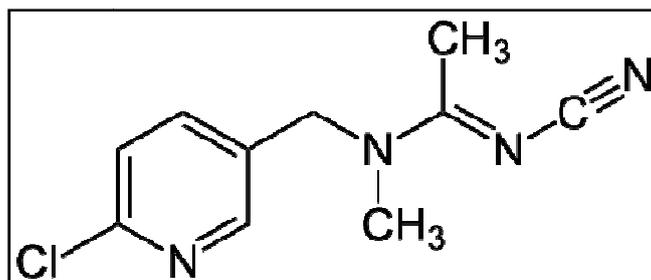


Figure II.3 molécule d'Acétamipride

II.3.2. Réactifs chimiques

Pour étudier l'influence du pH de la solution sur la photocatalyse, le pH a été ajusté en utilisant:

- une solution de HCl 0,1 N
- une solution de NaOH 0,1 N
- L'eau distillée utilisée pour préparer les solutions aqueuses est obtenue à partir d'un système de distillation au niveau du laboratoire.

L'eau oxygénée utilisée pour l'étude de l'effet de l'ajout de l'oxydant est produit par BIOCHEM d'une pureté égale à 30 % en volume.

II.3.3. Photocatalyseurs

Au cours de notre étude, deux types de dioxyde de titane TiO_2 commerciaux sont utilisés sous forme de poudre ces deux catalyseurs sont :

- Le dioxyde de titane de type TiO_2 P- 25 commercialisé par la société Degussa,
- Le dioxyde de titane de type T-42 (marque BIOCHEM).

Les caractéristiques physico-chimiques des deux catalyseurs sont mentionnées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs utilisés

Caractéristiques physico-chimiques	T42	P25
Formule chimique	TiO_2	TiO_2
Masse molaire (g / mol)	79,87	79,87
Apparence	Solide blanc	Solide blanc
Surface spécifique (m^2/g)	4,61	50

II.4. Méthodes d'analyse

Plusieurs méthodes d'analyse ont été utilisées afin de caractériser les catalyseurs utilisés lors de notre étude ainsi que pour la détermination de la concentration du polluant et le pH de la solution.

II.4.1 Structures des catalyseurs

➤ **diffraction des rayons X**

Les mesures de la **diffraction des rayons X** ont été effectuées sur un appareil de type PW 1729X-RAY GENERATOR de marque PHILIPS. Cet équipement utilise une radiation $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Ce diffractomètre dispose d'un goniomètre de 4 cercles, il est composé d'un détecteur courbé permettant de visualiser en même temps une large fenêtre d'angles de diffraction 2θ ; nos mesures ont été réalisées avec un angle d'incidence de 5° .



Figure II.4. Appareil mesures de la diffraction des rayons X.

➤ **Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet l'observation de la forme et des dimensions des phases solides, des vides laissés par ces phases (porosité) et des relations de ces phases entre elles. Les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage pour étudier précisément leur morphologie. Ces échantillons sont déposés sur des supports en aluminium recouverts d'adhésive double faces conductrices. L'appareil utilisé est de type PHILIPS XL 30 illustré dans la figure II.5.

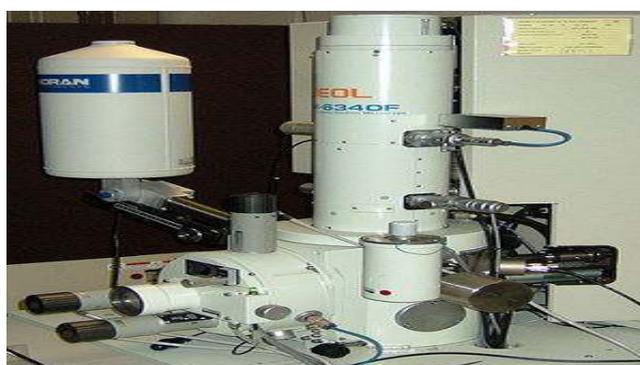


Figure II.5. Microscopie électronique à balayage.

➤ BET

La méthode selon la théorie d'adsorption de gaz de Brunauer, Emmett, and Teller (BET) est effectuée pour déterminer la surface spécifique du TiO_2 . La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit de considérer toute la surface de chaque particule, porosité comprise. Le principe physique est basé sur l'adsorption d'un gaz à basse température, elle permet :

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

II.4.2. Mesure de la concentration du polluant

L'évolution de la concentration de l'Acétamipride en fonction du temps a été déterminée par un spectromètre UV-Visible à double faisceau de type Shimadzu UV1800 (Figure II.5) couplé à un logiciel d'acquisition des résultats UV PROB.



Figure II.6. Spectromètre UV-Visible à double faisceau de type Shimadzu UV1800

II.4.3. Mesure du pH

Le pH de la solution a été mesuré à l'aide d'un multi-paramètre type Consort C3010 équipé d'une électrode combinée de marque WTW (Figure II.7).



Figure II.7 Multi-paramètre type Consort C3010.

II.5. Procédure expérimentale

Les manipulations se sont déroulées suivant les étapes ci-dessous :

- Préparer les solutions de l'Acétamipride avec les concentrations désirées.
- Introduire la solution de l'Acétamipride à l'intérieur du réacteur (5L de solution)
- Introduire le dioxyde de titane dans le réservoir en assurant l'agitation de la suspension à l'aide de la pompe
- Ajuster le pH à la valeur voulue en utilisant des solutions de HCl et de NaOH 0,1N,
- Allumer la lampe UV
- Des prises d'échantillons d'un volume de 2mL sont prélevées à des intervalles de temps réguliers.
- Filtration du volume prélevé à l'aide de filtres millipore afin de séparer la phase liquide de la phase solide.
- Analyse des échantillons prélevés par spectrophotomètre UV/visible.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous communiquons les résultats obtenus lors de notre étude, portée sur la dégradation photocatalytique de l'acétamipride, un insecticide largement utilisé en Algérie. En outre, nous avons étudié l'effet et les interactions des paramètres influençant le rendement de la réaction de photodégradation de ce polluant par l'application du plan d'expérience. Afin d'authentifier les résultats obtenus par le plan d'expérience, une étude de la cinétique de dégradation de l'acétamipride a été effectuée.

III.1. Caractérisation des photocatalyseurs

Les photocatalyseurs utilisés lors de cette étude sont le dioxyde de titane (TiO_2) de type Degussa P25 et le dioxyde de titane T42. Les principales caractéristiques physicochimiques ont été déterminées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage (MEB) et par BET.

III.1.1. Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

Les échantillons sont élaborés sous forme de pastilles par voie sèche à l'aide d'une presse mécanique. Les pastilles sont ensuite frittées dans un four à une température de 600°C pendant 2 h et enfin métallisées à l'aide d'un pulvérisateur Edwards Sputter Coater S150B. Des exemples d'images obtenues pour le TiO_2 -P25 et TiO_2 -T42 sont présentés sur la figure III.1. Les figures montrent l'existence d'une structure poreuse dans les deux surfaces de catalyseurs.

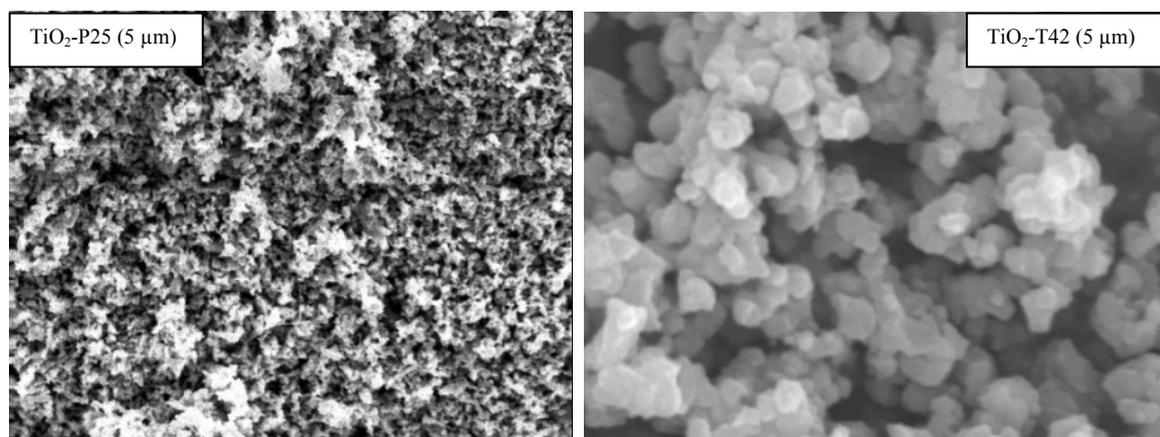


Figure III.1. Photographie des grains de TiO_2 -P25 et de TiO_2 -T42 obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

III.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X des deux catalyseurs a été réalisée (figure.III.2). Les échantillons sont tout d'abord broyés dans un mortier puis déposés et immobilisés sur un support en verre à l'aide d'une solution d'éthanol que l'on évapore avant l'analyse. L'appareil

utilisé est équipé d'une anticathode en cuivre en utilisant la raie K d'une longueur d'onde λ égale à 1,5406nm. Le balayage a été à 5° avec un temps de comptage de 0,2 seconde par pas. L'identification des pics s'est faite à l'aide du logiciel Xpovder et la base de données PDF2.

Les diagrammes de diffraction RX des poudres de TiO₂-P25 et TiO₂-T42 sont représentés dans la Figure III.2. Nous avons constaté que les deux types de catalyseurs ont la même composition de point de vue cristallographique (Anatase et rutile). Les deux phases composantes ce catalyseur sont :

- Le dioxyde de titane de type Rutile est représenté par les pics de valeurs de 2θ égales à 27,21°, 35,97°, 41,41° et 56,34° ;
- La forme Anatase est représentée par les pics à 25,35°, 37,76°, 47,90°, 53,53°, 54,87° et 62,18°.

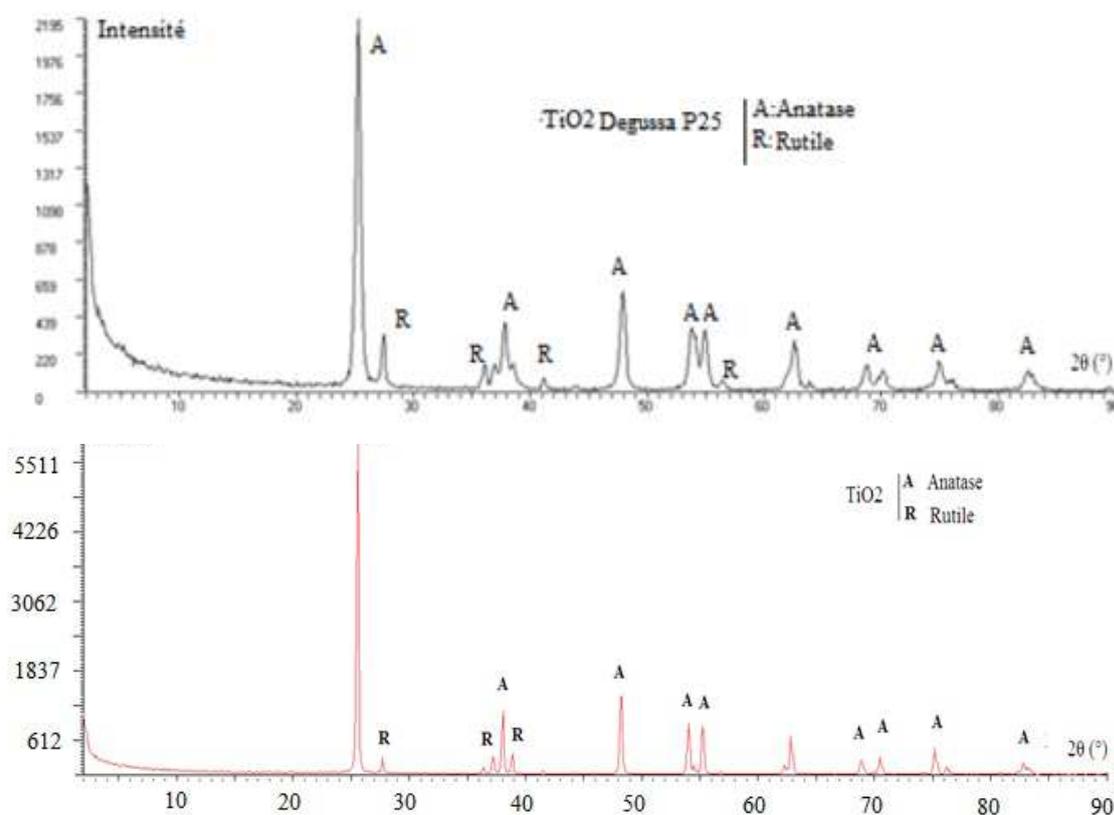


Figure III.2. Spectre de diffraction RX du TiO₂-P25 et TiO₂-T42.

La taille des cristallites (d) est estimée à partir de la pleine largeur à mi-hauteur (m) du pic dominant (TiO₂ anatase: 25,18° et TiO₂ rutile : 27,45°) en utilisant l'équation de Scherrer (III.1). La loi de Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des particules du catalyseur.

$$d = K_c \lambda / b \cos \theta \quad (\text{III.1})$$

Où :

d : taille moyenne des particules en Å ;

k_c : constante de Scherrer, égale à 0,9 ;

b : largeur angulaire du pic de diffraction, en radian ; θ : angle de Bragg en radian ;

λ : longueur d'onde du rayonnement, en Å.

La moyenne de la taille des particules solides du catalyseur est obtenue en supposant que ces dernières sont sphériques. Le tableau III.1 regroupe les valeurs des tailles des grains déduites à partir des spectres DRX.

Tableau III.1. Valeurs des tailles des grains de TiO₂-P25 et de TiO₂-42.

Catalyseur		b (°)	2 θ (°)	d (nm)
T42	Anatase	0,0289	26,63	49
	Rutile	0,0366	27,76	39
P25	Anatase	0,458	25,18	20
	Rutile	0,410	27,45	22

III.1.3. Analyse BET

C'est une technique non destructive qui a été proposée par Brunauer, Emmet et Teller en 1938, elle a pour but de mesurer la surface spécifique des matériaux divisés, ainsi que de déterminer leurs structure poreuses.

Tableau III.2. Valeurs des surfaces BET de TiO₂ P25 et de T42.

Type de TiO ₂	BET (m ² g ⁻¹)
Dégussa P25	50
T42	4,61

III.2. Etude des effets et des interactions influençant la photodégradation de l'acétamipride par plan d'expérience

La méthodologie classiquement utilisée pour étudier l'influence des paramètres opératoires sur une variable d'intérêt consiste à modifier la valeur d'un paramètre tout en maintenant les autres fixes. L'exploitation des résultats et l'étude expérimentale peuvent être fortement simplifiées en utilisant la méthodologie des plans d'expérience. Cette technique permet de créer un modèle statistiquement significatif d'un phénomène qui intègre les interactions entre les variables tout en optimisant le nombre d'essais, à cet effet nous avons utilisé le plan d'expérience pour modéliser la photodégradation de l'acétamipride.

Pour modéliser la photodégradation de l'acétamipride en fonction des paramètres opératoires, tels que la concentration initiale de l'acétamipride, la concentration et le type de catalyseur utilisé, le pH initiale du milieu, nous avons choisi d'utiliser la méthodologie de la recherche expérimentale par l'utilisation du logiciel MODDE 6.0.

Les stratégies proposées dépendent donc des objectifs fixés et des moyens disponibles. La méthodologie de la recherche expérimentale est particulièrement adaptée lorsque les objectifs sont les suivants [60]:

- Isoler les facteurs les plus influents (poids des facteurs) parmi un très grand nombre de facteurs qui pourraient avoir de l'influence sur le phénomène étudié (criblage) ;
- Etudier l'influence de différents facteurs en tenant compte de l'existence éventuelle d'effets d'interaction entre ces facteurs ;
- Elaborer un modèle descriptif ou prévisionnel, relatif au phénomène étudié (modélisation) ;
- Rechercher l'optimum d'une ou plusieurs réponses (optimisation des procédés par exemple).

Cette méthodologie fait appel à un vocabulaire spécifique qu'il faut rappeler ou préciser ici.

- **Facteur** : c'est un paramètre supposé influencer le phénomène étudié, aussi appelé paramètre ou variable naturelle ;
- **Réponse** : c'est un paramètre caractérisant le résultat du phénomène ;
- **Variable codée** : elle correspond à une variable naturelle donnée dans un espace adimensionnel. En général, la variable codée est comprise entre les deux niveaux (-1) et (+1).
- **Niveau** : c'est la valeur que prend la variable codée dans l'espace adimensionnel ;
- **Domaine expérimental** : c'est le domaine de variation des facteurs ;
- **Plan d'expérimentation** : ensemble des conditions expérimentales déterminées par la stratégie expérimentale choisie et le domaine expérimental retenu, ce plan spécifique au problème étudié, est donc exprimé en variables réelles. Il comporte autant de ligne que d'expériences et autant de colonnes que de variables.
- **Matrice d'expérience** : Un tableau exprimé en variable codées utilisables pour un nombre illimité de problèmes car dépendant uniquement de la stratégie expérimentale choisie.

Cette matrice comporte autant de lignes et de colonnes que le plan d'expérimentation qui permet son élaboration. A chacun des points de la matrice d'expérience correspond un point du plan d'expérimentation.

III.2.1. Réponse expérimentale et facteurs choisis

Dans le cadre de notre étude nous avons choisi d'étudier 4 facteurs, 3 facteurs quantitatifs (concentrations initiale de l'acétamipride, pH initiale, concentration du catalyseur) et un facteur qualitatif : le type du catalyseur (TiO₂-T42, TiO₂-P25), la réponse choisie est le rendement de l'abattement de l'acétamipride. Le plan d'expérience le plus adéquat pour notre étude est le D-optimal (il nous a été suggéré par le logiciel MODDE 6.0).

III.2.2. Domaine expérimental étudié

Les niveaux expérimentaux choisis pour les trois facteurs étudiés sont présentés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Gammes et niveaux expérimentaux des variables indépendantes d'essais.

Niveau	Concentration de l'acétamipride	Concentration du catalyseur	pH initial	Type du catalyseur
-1	2	0,1	3	TiO ₂ -T42
+1	20	1,5	9	TiO ₂ - P25

III.2.3. Matrice d'expériences

La matrice d'expériences obtenues est représentée dans le tableau.III.4. qui montre les combinaisons statistiques des variables.

Tableau III.4. Matrice du plan expérimental.

N° d'expérience	X ₁	X ₂	X ₃	Type du catalyseur
1	-1	1	-1	TiO ₂ -P25
2	1	-1	1	TiO ₂ -P25
3	-1	-1	-0,333	TiO ₂ -P25
4	-1	-1	0,333	TiO ₂ -P25
5	-1	0,333	-1	TiO ₂ -P25
6	-1	-0,333	1	TiO ₂ -P25
7	1	1	-0,333	TiO ₂ -P25
8	1	-0,333	-1	TiO ₂ -P25
9	1	0,333	1	TiO ₂ -P25
10	0,333	-1	-1	TiO ₂ -P25
11	-0,333	1	1	TiO ₂ -P25
12	-1	-1	-1	TiO ₂ -T42
13	1	-1	-1	TiO ₂ -T42
14	1	1	-1	TiO ₂ -T42
15	-1	-1	1	TiO ₂ -T42
16	-1	1	1	TiO ₂ -T42
17	1	1	1	TiO ₂ -T42
18	-1	1	-0,333	TiO ₂ -T42
19	1	-1	0,333	TiO ₂ -T42
20	0,333	-1	1	TiO ₂ -T42

21	-0,333	1	-1	TiO ₂ -T42
22	0	0	0	TiO ₂ -T42
23	0	0	0	TiO ₂ -T42
24	0	0	0	TiO ₂ -T42
25	0	0	0	TiO ₂ -T42

X₁: concentration du polluant (l'acétamipride)

X₂: concentration du catalyseur

X₃: le pH initiale

III.2.4. Résultat du plan d'expérience

Les résultats des expériences du plan D-optimal sont représentés dans le tableau ci-dessous qui montre les combinaisons statistiques des variables étudiées (concentration initiale de l'acétamipride, concentration en catalyseur, pH initial du milieu, le type du catalyseur) avec les rendements (%) observés (Y) sur une durée de 300 minutes.

Tableau III.5. Plan d'expérience

N° d'expérience	X ₁	X ₂	X ₃	Type du catalyseur	Y
1	2	1,5	3	TiO ₂ -P25	84,1
2	20	0,1	9	TiO ₂ -P25	41
3	2	0,1	5	TiO ₂ -P25	77,1
4	2	0,1	7	TiO ₂ -P25	69,5
5	2	1,0333	3	TiO ₂ -P25	90,8
6	2	0,5667	9	TiO ₂ -P25	56,2
7	20	1,5	5	TiO ₂ -P25	37,3
8	20	0,5667	3	TiO ₂ -P25	51,2
9	20	1,0333	9	TiO ₂ -P25	38,4
10	14	0,1	3	TiO ₂ -P25	58
11	8	1,5	9	TiO ₂ -P25	85,08
12	2	0,1	3	TiO ₂ -T42	42,3
13	20	0,1	3	TiO ₂ -T42	11,08
14	20	1,5	3	TiO ₂ -T42	43,1
15	2	0,1	9	TiO ₂ -T42	44,1
16	2	1,5	9	TiO ₂ -T42	63,9
17	20	1,5	9	TiO ₂ -T42	45

18	2	1,5	5	TiO ₂ -T42	71,1
19	20	0,1	7	TiO ₂ -T42	34,6
20	14	0,1	9	TiO ₂ -T42	46,2
21	8	1,5	3	TiO ₂ -T42	67,7
22	11	0,8	6	TiO ₂ -T42	63,8
23	11	0,8	6	TiO ₂ -T42	56,5
24	11	0,8	6	TiO ₂ -T42	61,7
25	11	0,8	6	TiO ₂ -T42	58,7

D'après les résultats obtenus en appliquant ce modèle, l'équation du modèle décrivant la photodégradation de l'acétamipride s'écrit :

$$Y = 65,63 - 10,74 X_1 + 6,61 X_2 - 0,58 X_3 + 6,92 \left(\frac{1}{-1} \right) - 8,26 X_1^2 - 1,15 X_2^2 - 1,20 X_3^2 - 1,64 X_1 X_2 + 2,83 X_1 X_3 - 2,87 X_1 \left(\frac{1}{-1} \right) - 0,63 X_1 X_2 - 3,22 X_2 \left(\frac{1}{-1} \right) - 3,13 X_3 \left(\frac{1}{-1} \right)$$

$$Y = 72,55 - 13,61 X_1 + 3,38 X_2 - 3,72 X_3 - 8,26 X_1^2 - 1,15 X_2^2 - 1,20 X_3^2 - 1,64 X_1 X_2 - 0,63 X_2 X_3 + 2,83 X_1 X_3$$

deTiO₂- T42

$$Y = 58,71 - 7,90 X_1 + 9,84 X_2 - 2,54 X_3 - 8,26 X_1^2 - 1,15 X_2^2 - 1,20 X_3^2 - 1,64 X_1 X_2 - 0,63 X_2 X_3 + 2,83 X_1 X_3$$

III.2.4.1. Analyse des effets et interactions

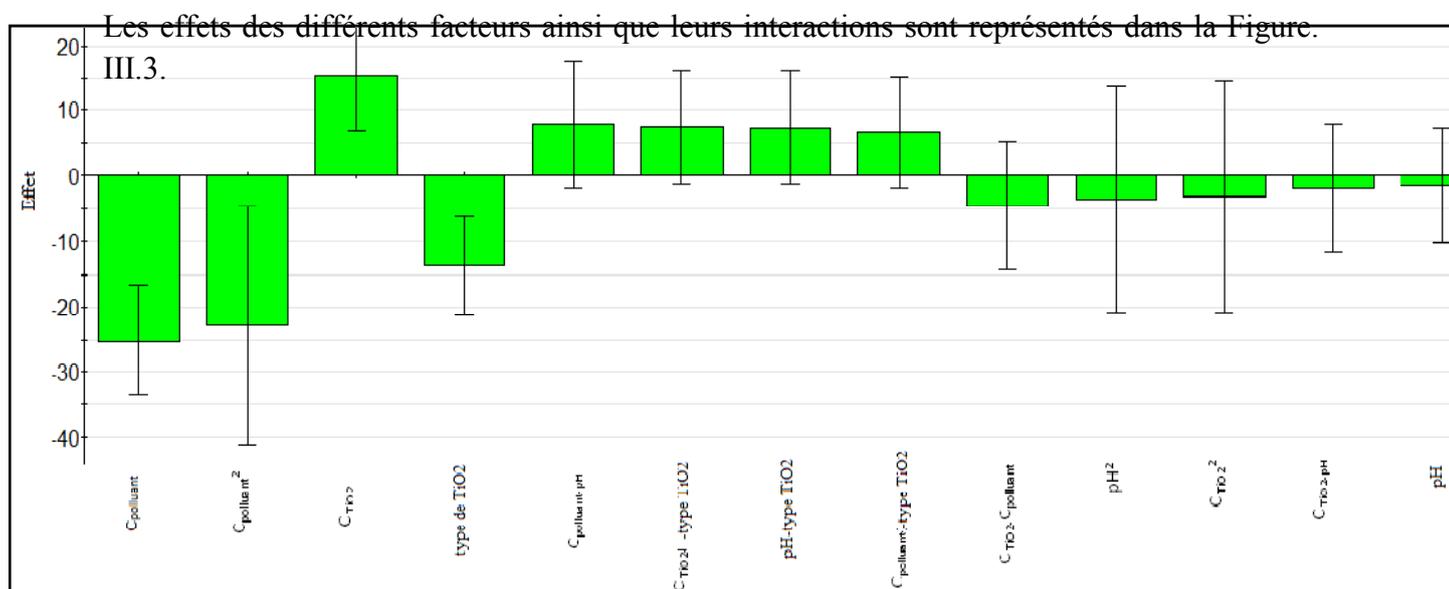


Figure III.3. Analyse graphique des effets

D'après l'analyse graphique des effets, nous constatons que :

- La concentration de l'acétamipride a un effet le plus important sur le rendement de disparition du polluant. Son effet est négatif, lorsque la concentration de l'acétamipride diminue, la vitesse de disparition augmente;
- la concentration du catalyseur présente une influence importante sur le rendement de dégradation et donc influence automatiquement la vitesse de disparition de l'acétamipride. Son effet est positif, toute augmentation de la concentration du catalyseur, augmente la vitesse de disparition;
- Le type de catalyseur utilisé a un effet considérable sur le rendement de dégradation du polluant, comme le montre les rendements présentés dans le tableau III.5 qui favorise le dioxyde de titane de type Degussa P25.
- le pH de la solution présente un effet négligeable sur la vitesse de la réaction;
- l'interaction entre la concentration du polluant et le pH à un effet négatif important sur la réponse ;
- L'interaction entre le type du catalyseur utilisé et les différents paramètres étudiés (pH, C_{Polluant} et C_{TiO_2}) présente un effet considérable sur le rendement de la dégradation mais il reste toujours inférieur à celui enregistré dans le cas de l'influence de la concentration du polluant et la quantité du catalyseur utilisé.

Pour connaître la contribution de chaque effet ainsi que leurs interactions sur la réponse, nous avons eu recours à l'analyse de Pareto [61]. En effet, Pareto se calcul comme suit:

$$P_i = (b_i^2 / \sum b_i^2) * 100 \quad (\text{III.3})$$

L'analyse graphique de Pareto concernant l'influence des différents effets sur le rendement de la photodégradation de l'acétamipride est représentée sur la Figure III.4.

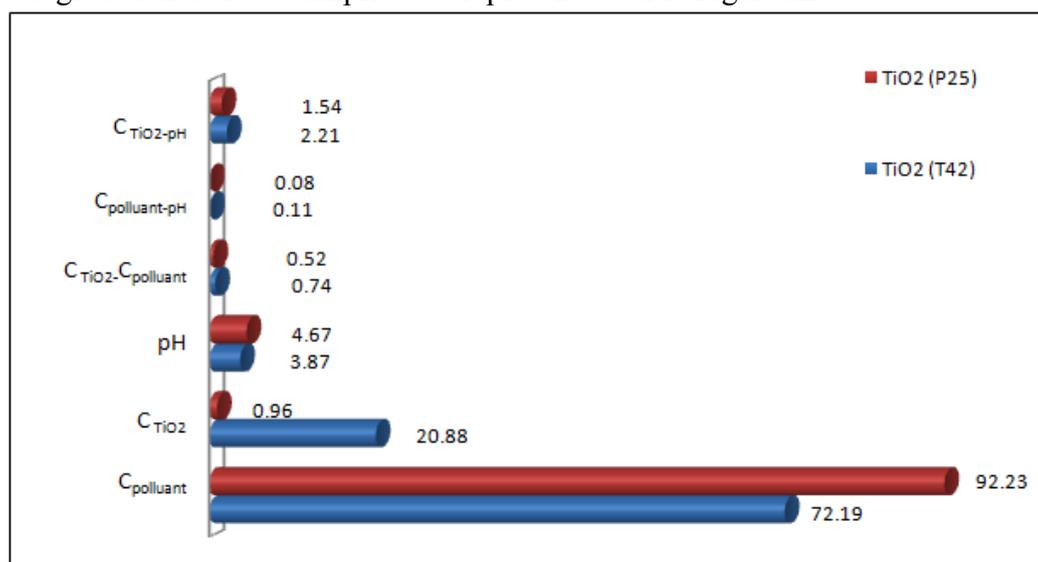


Figure III.4. Diagramme de Pareto

D'après l'analyse graphique de Pareto, nous constatons que la concentration initiale du polluant a une influence de plus de 92% sur le rendement de la réaction de disparition du polluant en présence de TiO₂ de type Degussa P25 et 72% dans le cas de TiO₂ (T42). Le type de catalyseur utilisé influence considérablement le rendement de la dégradation, nous constatons d'après les histogrammes de la figure III.2 que l'influence de la concentration du catalyseur est plus importante dans le cas d'utilisation de TiO₂ de type T42 (20%) alors qu'elle ne dépasse pas 1% dans le cas de TiO₂ de type Degussa P25 malgré que le rendement obtenu en utilisant ce type de catalyseur est important et qui présente plus de 70% après 5 heures d'irradiation U.V.. Pour bien comprendre ce phénomène, une étude de la cinétique de la photodégradation de l'acétamipride avec différentes concentrations en TiO₂ Degussa P25 sera effectuée par la suite de ce travail.

Le pH de la solution a une influence de 3 à 4 % et les interactions cumulées entre les différents paramètres ne présentent que 3%.

D'après les résultats obtenus par le plan d'expérience, pour augmenter le rendement et la vitesse de disparition de la concentration de l'acétamipride, il vaut mieux travailler avec une concentration faible en polluant (2mg/L), un pH acide ou libre et une concentration importante du catalyseur de type T42, mais du point de vue environnemental, l'objectif est de dégrader le maximum de polluant en utilisant une faible quantité de catalyseur afin de minimiser le coût de traitement, ce qui nécessite de prendre en considération ces paramètres. Puisque le catalyseur de type Degussa P25 a donné un rendement très important et presque similaire à celui obtenu en utilisant la plus grande valeur de TiO₂ de type T42 comme le montre les résultats illustrés dans le tableau III.6, il est plus judicieux d'utiliser ce type de catalyseur pour la dégradation de l'acétamipride.

Tableau III.6. Rendements de dégradation pour les différentes concentrations du catalyseur (TiO₂ P25 et T42).

C catalyseur	T42	P25
0,1	48,06	69,28
0,2	50,06	70,21
0,3	52,00	71,09
0,4	53,87	71,89
0,6	57,43	73,31
0,8	60,72	74,47
1,00	63,76	75,36
1,5	70,22	76,00

III.2.4.2. Analyse des courbes de réponse

L'étude des graphes de contours fournit une méthode simple d'optimisation du taux de traitement et d'identification des interactions entre les variables. Chaque courbe représente, dans notre cas, une infinité de combinaisons entre deux variables quand la troisième variable est maintenue à un niveau constant.

III.2.4.2.1. pH constant

Pour l'interaction entre l'effet de la quantité de TiO_2 de type Degussa P25 et la concentration de l'acétamipride pour différents pH fixés à 3, 6 et 9, la figure III.5.A montre que le taux de photodégradation de ce polluant évolue significativement avec l'augmentation de la concentration en TiO_2 dans la zone des concentrations faibles en polluant avec la tendance d'atteindre des plateaux dans le cas des concentrations élevées de l'acétamipride, ceci correspond probablement à un maximum d'absorption du polluant par le photocatalyseur utilisé. L'augmentation de la concentration initiale du polluant entraîne une chute considérable du rendement de dégradation de plus 85% à 45%. Les courbes de réponse du rendement de la photodégradation ont la forme de plateaux verticaux. Pour les faibles concentrations en acétamipride ($<10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), l'augmentation de la concentration en TiO_2 de sa valeur minimale à sa valeur maximale, conduit à un accroissement du taux de dégradation jusqu'à plus de 20%. Ce taux diminue avec l'augmentation du pH fixé de 3 à 9 et au fur et à mesure que la concentration initiale du polluant augmente. L'effet de la concentration du catalyseur devient moins important sur l'efficacité du processus photocatalytique comme le montre la figure ci-dessous.

Dans le cas du catalyseur de type T42, la figure III.5.B montre que l'augmentation de la concentration en TiO_2 entraîne une augmentation du rendement dans la gamme de concentration inférieure à 10 mg/L. L'effet de la quantité de catalyseur est toujours positif dans la gamme de concentration choisie.

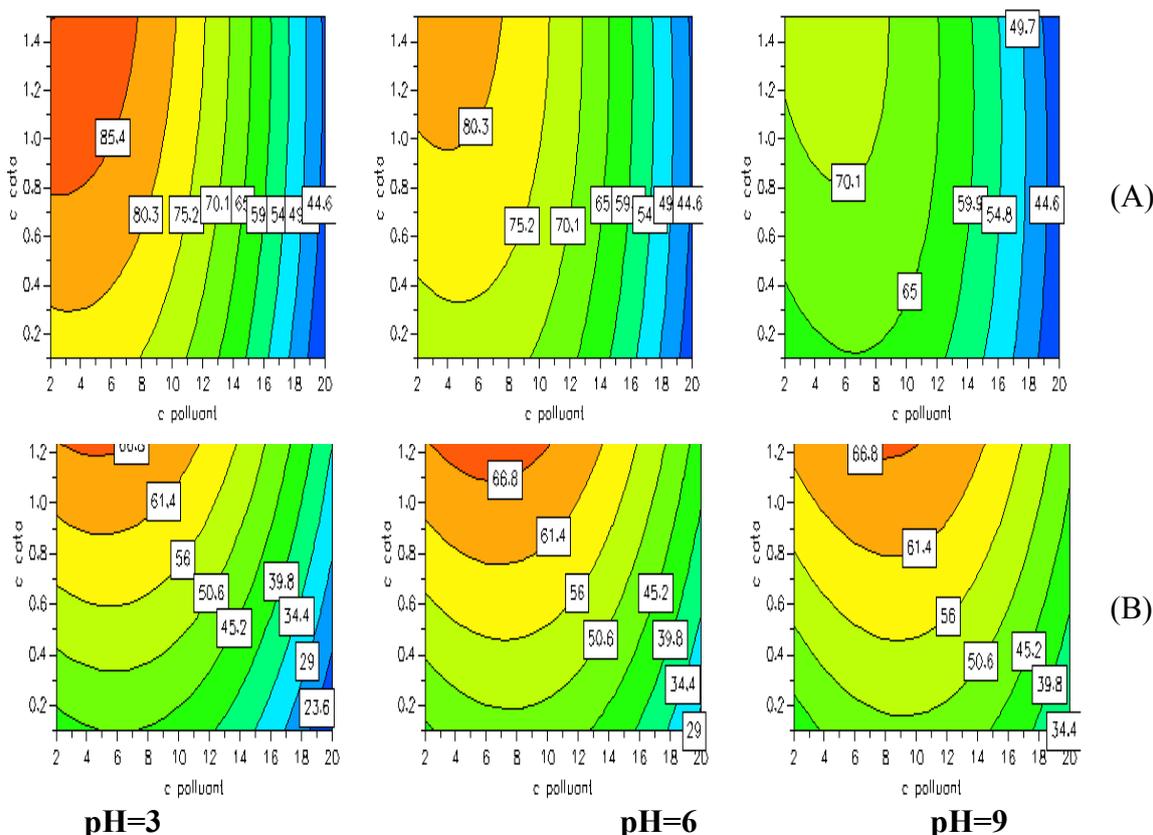


Figure III.5. Courbes de réponse du rendement de la photodégradation en fonction de la concentration du catalyseur et la concentration du polluant. pH=3,6 et 9.

III. 2.4.2.2. Concertation du polluant fixe

Pour l'interaction entre le catalyseur et le pH de la solution, la figure III.6.A qui présente l'interaction de ces paramètres en utilisant le dioxyde de titane de type T42, révèle que le taux de dégradation augmente de 45% à plus de 65% avec l'augmentation de la concentration en TiO_2 et légèrement dans le sens d'augmentation du pH dans le cas des concentrations initiales du polluant égales à 2 et 11g/L. Cependant cette augmentation est fonction des deux paramètres dans le cas des concentrations du polluant élevées (20 mg/L) et tend vers une limite à 50% au fur et à mesure que le pH devient basique.

Dans le cas du catalyseur de type Degussa P25 (figure III.6.B), l'augmentation du rendement est plus importante par rapport au premier catalyseur (T42) et elle est plus importante dans le sens d'augmentation de la quantité du catalyseur et la diminution de la valeur du pH. Dans le cas des concentrations élevées du polluant, nous avons constaté une faible influence de ces deux paramètres sur le rendement de la photodégradation et que le rendement est faible en comparant à celui des deux premiers cas.

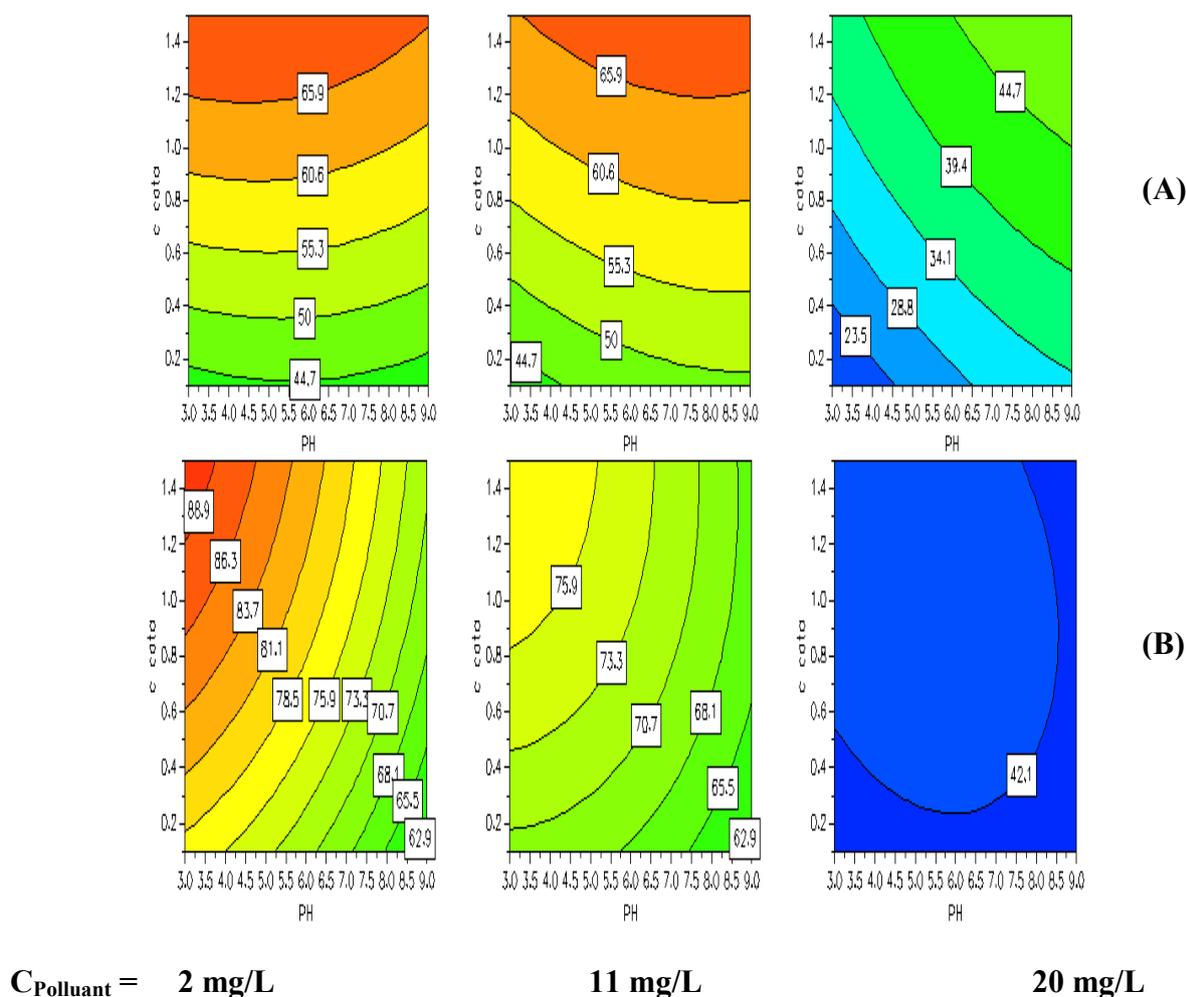


Figure III.6. Courbes de réponse du rendement de la photodégradation en fonction de la concentration du catalyseur et du pH. $C_{Polluant}=2,11$ et 20mg/L .

III. 2.4.2.3. Concentration du catalyseur fixe

L'interaction entre la concentration de l'acétamipride et le pH de la solution présentée dans la figure III.7A (Cas d'utilisation du catalyseur T42) montre que le taux de dégradation est influencé linéairement avec le pH et dans le cas des concentrations élevées en polluant. Les graphes de contours montrent également, que l'interaction entre ces deux variables est plus importante pour le niveau -1 de la concentration en acétamipride, alors qu'elle est négligeable pour le niveau +1. Pour des valeurs faibles de la concentration du polluant, l'effet d'interaction du pH et C_{polluant} sont sous forme de réponses circulaires présente un rendement local maximal dans certains intervalles de pH et de C_{polluant} . D'autre part le rendement diminue en s'éloignant du centre du cercle.

Dans le cas du Degussa P25, le rendement de la photodégradation augmente en diminuant le pH et la concentration du polluant. Les taux les plus élevés sont obtenus avec des pH inférieurs à 7, soit 70 à 75% pour $C_{\text{TiO}_2}=0,1\text{g/L}$, 70 à 80% pour $C_{\text{TiO}_2}=0,8\text{g/L}$ et 75 à 85% pour $C_{\text{TiO}_2}=1,5\text{g/L}$.

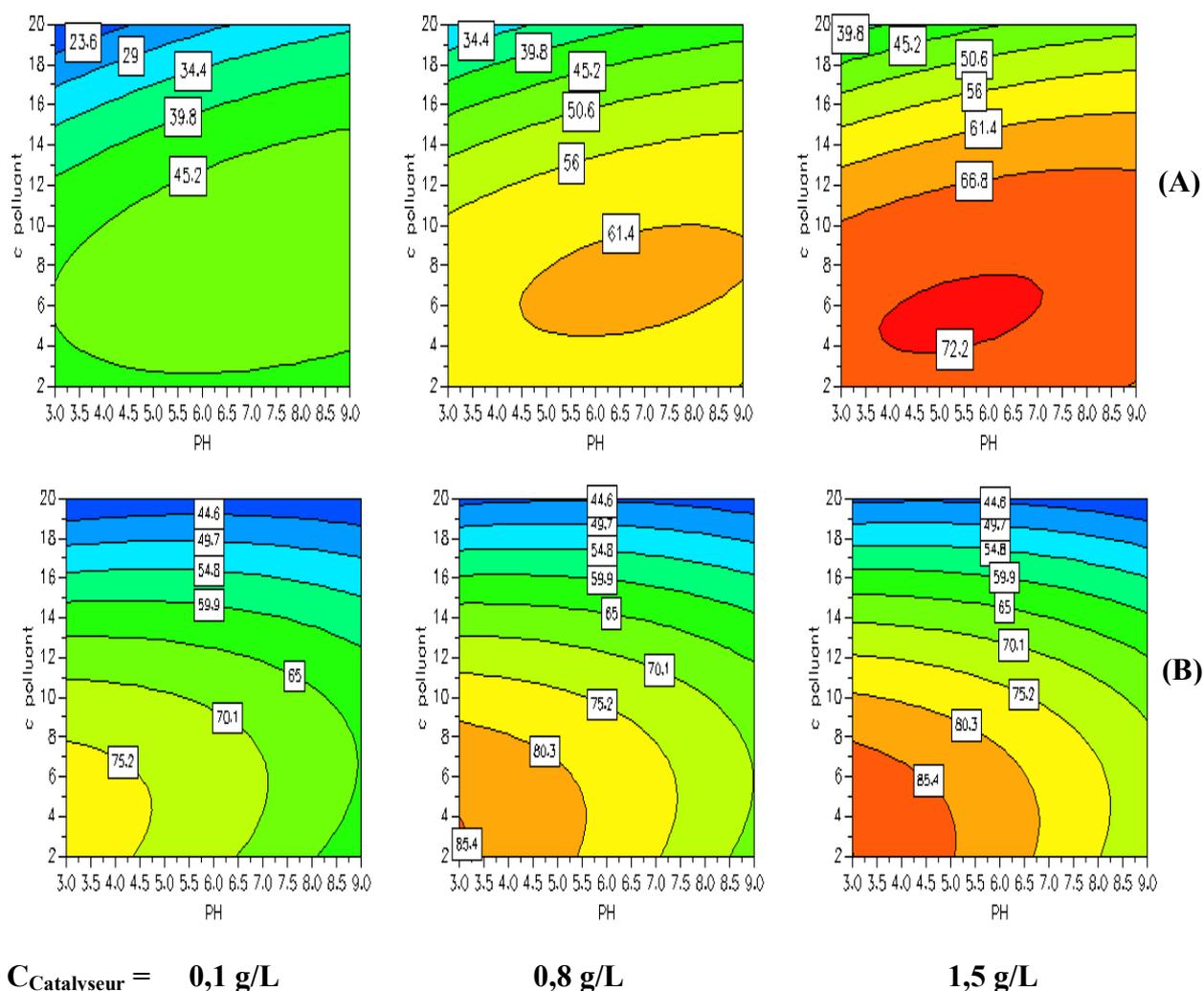


Figure III.7. Courbes de réponse du rendement de la photodégradation en fonction de la concentration polluant et du pH. $C_{\text{catalyseur}} = 0,1, 0,8$ et $1,5\text{g/L}$.

III.2.4.3. Optimisation des facteurs influençant la photodégradation

L'objectif de cette étude est de déterminer la valeur optimale de chaque variable à partir du modèle obtenu par le plan d'expérience et l'analyse expérimentale. Les travaux antérieurs ont tendance à se concentrer sur la manière d'optimiser le paramètre ciblé, et ignorer certains aspects de l'étude par rapport à des conditions de réaction, tels que le coût économique, facteur écologique, le traitement ultérieur. Par conséquent, dans ce travail, le taux de dégradation est non seulement obtenu à partir de l'optimisation des conditions particulières de pH, concentration de TiO_2 et la concentration initiale du polluant mais aussi d'autres aspects sont pris en considération. Tout d'abord, la dégradation maximale de polluant qui est le principal objectif de l'optimisation. Deuxièmement, le niveau optimal de la valeur de pH est proche de la neutralité, autant que possible, car le travail à pH acide ou basique nécessite son réajustement après traitement avant de les rejeter directement dans l'environnement aquatique. En troisième lieu, l'utilisation d'une faible quantité de catalyseur minimise le coût de traitement.

L'optimisation du taux de dégradation en prenant en considération les contraintes déjà citées auparavant est la suivante:

Sur la base du modèle étudié et les contraintes liées au traitement par photocatalyse, l'optimisation numérique a été réalisée en tenant en compte la valeur de chaque réponse. Les conditions optimales pour avoir un taux de dégradation du polluant le plus important possible ont été trouvées pour être comme suit :

- Une valeur de pH libre proche de 6 ;
- Utilisation du catalyseur de type Degussa P25 ;
- Une concentration en TiO_2 la plus faible que possible puisque l'influence de la concentration de TiO_2 est négligeable.

Dans ces conditions optimales, le modèle a prédit un taux de dégradation maximal de plus de 70%.

En conclusion, les tests statistiques et les diagrammes obtenus permettent de considérer le modèle du second degré comme un bon modèle pour représenter les résultats du plan d'expérience. Ce modèle permettra de faire des prévisions dans le domaine d'étude de la cinétique de la photodégradation.

III.3. Etude de la cinétique de la photodégradation de l'acétamipride

Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de la dégradation photocatalytique du micropolluant étudié en présence d'une suspension de dioxyde de titane et dans le but de confirmer les résultats obtenus par le plan d'expériences, nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la cinétique de la photodégradation de l'acétamipride. Les paramètres étudiés sont les suivants:

- La quantité du catalyseur utilisé ;
- La concentration du polluant ;
- Le pH de la solution;

- L'effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ;

III.3.1. Comparaison de l'efficacité des différents types de TiO_2

Une étude comparative a été réalisée afin de comparer l'efficacité des deux types de dioxyde de titane à savoir le TiO_2 Degussa P25 et le TiO_2 -T42 pour la photodégradation de l'acétamipride, pour cela nous avons utilisé 0,1g de chaque catalyseur. Les expériences ont été effectuées selon les conditions opératoires suivantes :

- débit de recirculation de 5L/min;
- concentration initiale d'acétamipride égale à 10mg/L ;
- volume réactionnelle de 5L ;
- pH libre (5,8-6,4).

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.8 sous forme d'histogrammes

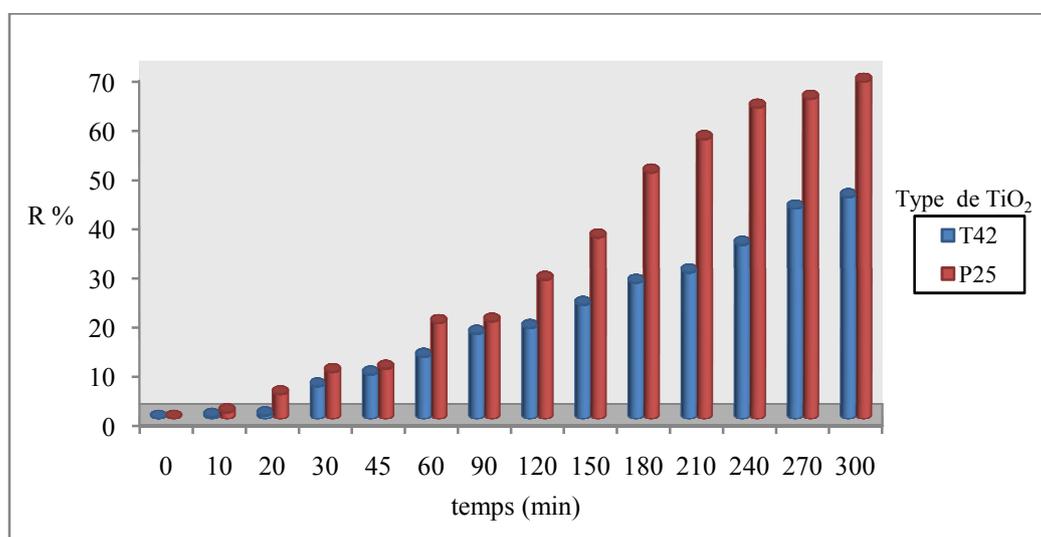


Figure III.8. Histogramme d'évolution temporelle de la dégradation de l'acétamipride pour les deux types de dioxyde de titane, $C_{\text{acétamipride}} = 10\text{mg/L}$, $Q = 5,22 \text{ min}^{-1}$, $V = 5\text{L}$, pH libre.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que le dioxyde de titane de type Degussa P25 est le catalyseur le plus efficace pour la photodégradation de l'acétamipride avec un taux d'abattement du polluant de plus de 69%, alors qu'un taux de 45% est enregistré dans le cas de dioxyde de titane de type T42, cela peut être interprété par la grande surface spécifique du P25 qui offre d'avantage de sites actifs pour la dégradation du polluant. A. Khan et al. (2011) ont constaté que le dioxyde de titane Degussa P25 avait la meilleure activité photocatalytique en le comparant avec 3 autres types de TiO_2 commerciaux (Hombikat UV100, Millennium Inorganic, PC500) pour la dégradation du 3-chloro-4-methoxyaniline [62].

III.3.2. Comparaison entre les différents procédés de dégradation de l'acétamipride

Afin de confirmer l'efficacité de la photocatalyse, nous avons réalisé une étude comparative entre les différents procédés d'élimination de l'acétamipride : l'adsorption, la photolyse et la photocatalyse, nous avons effectué une série d'essais en maintenant les conditions opératoires suivantes :

- concentration initiale en acétamipride : 10 mg/L;
- quantité de dioxyde de titane (TiO₂, de type Degussa P25) : 0,1 g/L;
- volume réactionnel : 5L;
- pH libre (5,8-6,4).

Les résultats de dégradation de l'acétamipride en utilisant différents procédés de traitement en présence d'irradiation U.V. sont illustrés sur la figure III.9.

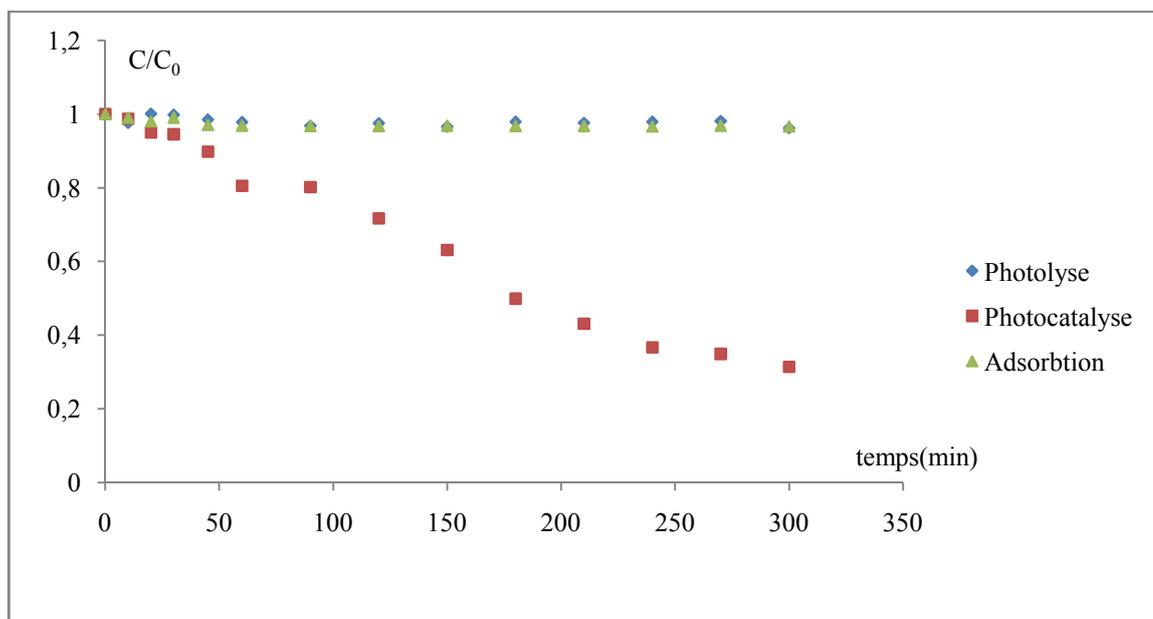


Figure III.9. Evolution temporelle de la concentration réduite de l'acétamipride pour différents procédés.

Les résultats obtenus montrent que la concentration du pesticide diminue d'une façon insignifiante dans les cas de la photolyse et l'adsorption, en effet le taux de dégradation est de 3,8 et 3,4% pour la photolyse et l'adsorption respectivement et cela après 300 min d'irradiation U.V. ce qui confirme que la photolyse et l'adsorption n'ont pratiquement aucun effet sur la dégradation de l'acétamipride, contrairement à la photocatalyse où nous avons enregistré un taux d'abattement de plus de 69%. Ces résultats montrent très bien l'efficacité de la photocatalyse pour la dégradation de ce type de polluants persistants.

III.3.3. Influence de la concentration en TiO₂

Une série d'expérience ont été menées afin d'évaluer, dans nos condition opératoires, l'influence de la concentration en TiO₂ de type Degussa P25 sur la cinétique de dégradation de l'acétamipride, pour cela, nous avons maintenu constant les paramètres suivants:

- débit de recirculation : 5,22 L/min ;
- volume réactionnel de 5 L ;
- concentration initiale d'acétamipride de 10mg/L ;
- pH libre (5,6-6,8).

La figure III.10 présente l'évolution de la concentration réduite de l'acétamipride en utilisant différentes concentrations en catalyseur (de 0,1 à 1,5 g/L).

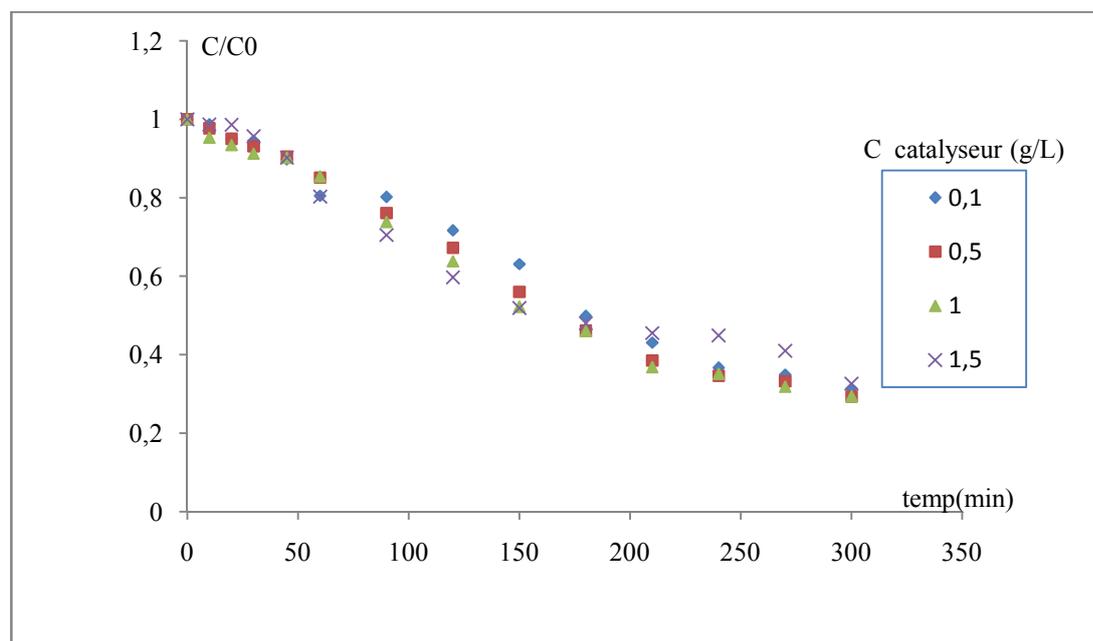


Figure.III.10. Evolution temporelle de la concentration réduite en polluant pour différentes concentrations en catalyseur, $C_{\text{acétamipride}}=10\text{mg/L}$, pH libre, $V=5\text{L}$, $Q=5,22\text{L/min}$.

D'après les résultats de la figure III.10, nous constatons que l'augmentation de la concentration du catalyseur n'influence pas la photodégradation de l'acétamipride d'une façon considérable, cela est en accord avec les résultats obtenus en utilisant le plan d'expérience. Le tableau III.7 présente une comparaison entre les rendements obtenus par l'expérimentation et par le plan d'expériences en utilisant plusieurs concentrations en catalyseur de type Degussa P25. Les valeurs de rendement calculées par les deux méthodes sont très proches avec une légère variation dans le sens de l'augmentation de la concentration en catalyseur.

Tableau III.7. Comparaison des rendements trouvés par plan d'expérience et par expérimentation.

C_{TiO_2} (g/L)	0,1	0,5	1	1,5
$R_{\text{Plan d'expériences}}$ (%)	69,4	72	75	76
$R_{\text{Expérimental}}$ (%)	68,6	70,7	70,6	67,4

L'étude réalisée sur la photodégradation de nombreuse molécules organiques [63,64] indique d'une manière générale que la cinétique est du pseudo premier ordre dont l'intégration de la vitesse se met sous la forme :

$$r = \frac{dC}{dt} = kC \quad (\text{III.3})$$

Où r est la vitesse de réaction et k , la constante de vitesse de réaction.

La linéarisation de la relation (III.3) donne :

$$\ln \frac{C}{C_0} = k t \quad (\text{III.4})$$

Les constantes de vitesse k relatives à chaque concentration de polluant ont été déterminées par régression linéaire à partir du tracé de l'évolution de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps (figure III.11), le tableau III.8 rassemble les résultats de calcul des constantes de vitesse.

La figure III.12 représente l'évolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la quantité du catalyseur utilisée.

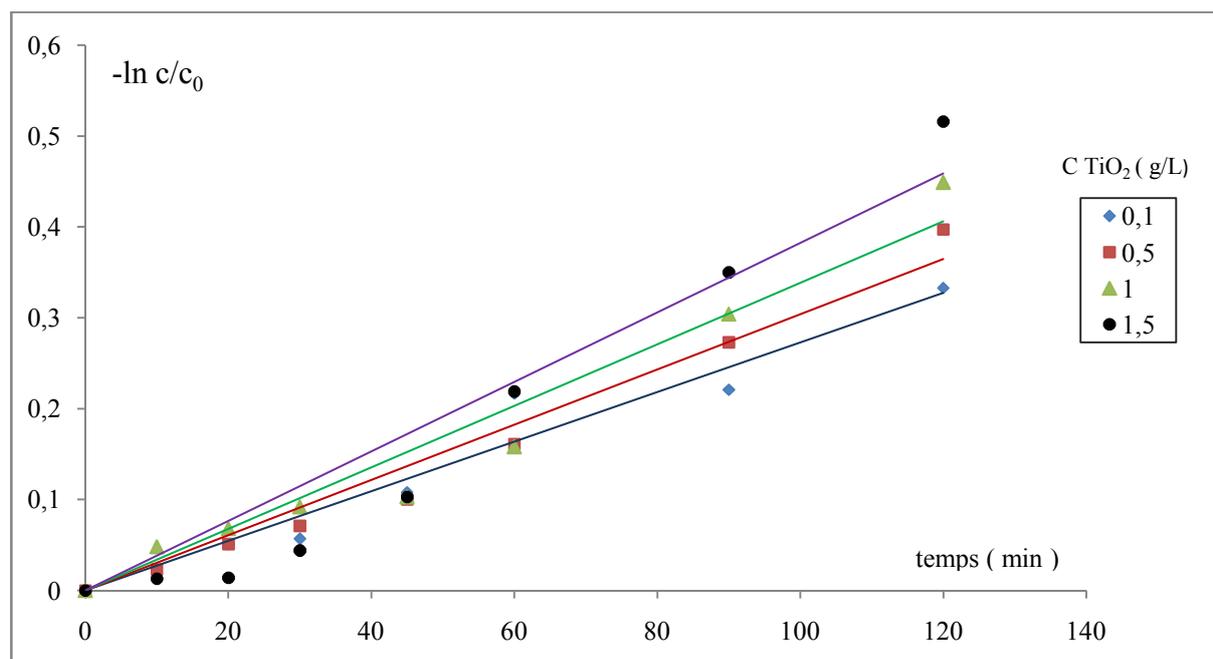


Figure III.11. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations en TiO_2 , $C_{\text{acetamidride}}=10\text{mg/L}$, pH libre, $V=5\text{ L}$, $Q=5,22\text{ L/min}$.

D'après les résultats représentés sur la figure III.12, nous constatons que la cinétique de photodégradation de l'acétamidride est du pseudo premier ordre. La constante de vitesse augmente légèrement avec l'augmentation de la quantité de TiO_2 allant de $0,0027$ à $0,0038\text{min}^{-1}$ pour des concentrations de $0,1$ et $1,5\text{g/L}$ respectivement, ce qui représente une augmentation de 5% de la constante de vitesse en utilisant une quantité de catalyseur 15 fois plus grande. Ainsi, une augmentation de la concentration en catalyseur favorise en général l'absorption du polluant à la surface, ce qui entraîne une augmentation du taux de dégradation mais d'après les résultats obtenus lors de cette étude expérimentale et par le plan d'expériences, une quantité de $0,1\text{g/L}$ en catalyseur est suffisante pour la dégradation de plus de 70% d'acétamidride dans l'intervalle de concentration ce dernier utilisé au cours de cette étude.

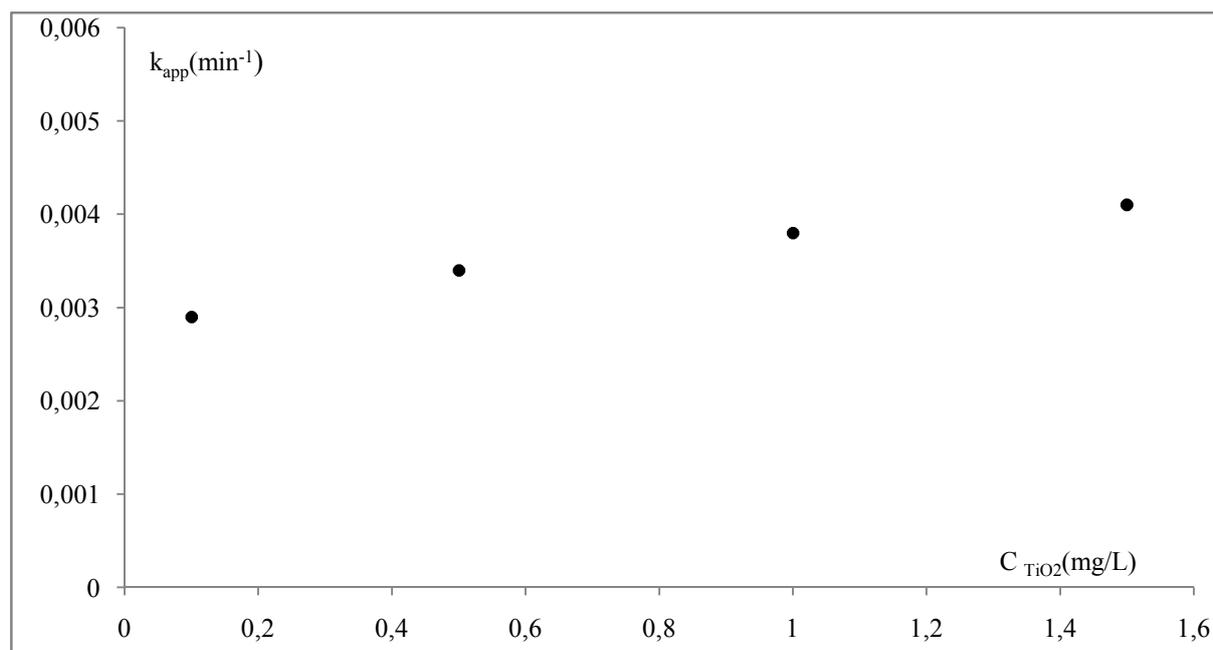


Figure III.12. Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration du catalyseur TiO_2 , $C_{acetamipride}=10mg/L$, pH libre, $V=5L$, $Q=5,22L/min$.

Tableau III.8. Constantes cinétiques pour les différentes concentrations en TiO_2 .

C_{TiO_2} (g/L)	k_{app} (min^{-1})	R^2
0,1	0,0027	0,95
0,5	0,0030	0,97
1	0,0034	0,95
1,5	0,0038	0,92

III.3.4. Influence de la concentration initiale en Acétamipride

Le but de ces essais est d'analyser l'influence de la concentration initiale en Acétamipride à dégrader sur l'efficacité du procédé photocatalytique. En effet, les réactions photocatalytiques sont des réactions de surface qui nécessitent l'adsorption du polluant par le catalyseur. D'autre part, une certaine quantité d'U.V. peut être absorbée par les molécules de polluant plutôt que par la surface du TiO_2 , il est donc clair que l'efficacité de la photocatalyse dépend de la concentration en polluant. C'est pourquoi, une série d'expérience ont été réalisées en variant la concentration initiale du polluant dans une gamme de 2 à 20mg/L tout en maintenant constant les paramètres suivants :

- un volume réactionnel de 5 L ;
- une concentration TiO_2 de 0,1 g/L ;
- pH initiale libre (5,6-6,8) ;
- un débit $Q=5,22$ L/min.

La figure III.13 Représente l'évolution de la concentration réduite de l'acétamipride en fonction du temps, Les résultat obtenus indiquent que la dégradation est d'autant plus importante lorsque la concentration initiale en Acétamipride diminue.

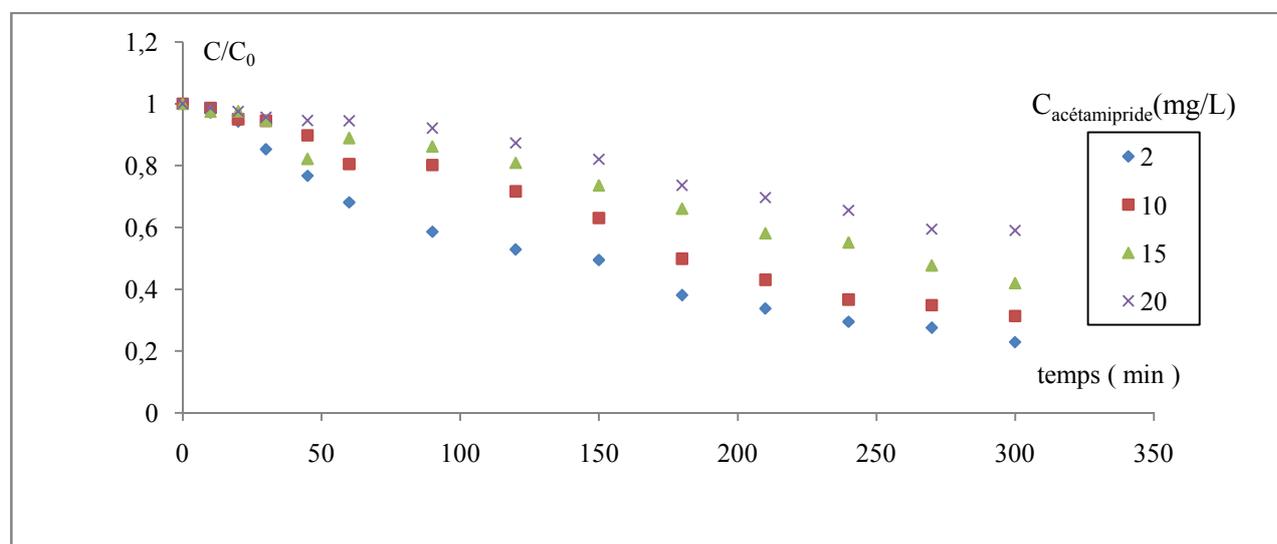


Figure III.13. Evolution temporelle de la concentration réduite de l'acétamipride. pH libre, $CTiO_2 = 0,1$ g/L, $Q = 5$, $V=5$ L/min.

Les constantes apparentes de vitesse k_{app} relatives à chaque concentration on été déterminées par régression linéaire à partir du tracé de l'évolution de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps (Annexe). Le tableau III.9 rassemble les résultats des constantes de vitesse.

Tableau III.9. Valeurs des constantes cinétiques pour les différentes concentrations d'acétamipride

Concentration d'acétamipride (g/L)	k_{app} (min^{-1})	R^2
2	0,0056	0,98
10	0,0026	0,98
15	0,0019	0,97
20	0,0013	0,98

La figure III.14 présente la variation des pseudo-constantes de vitesse en fonction de la concentration initiale de l'acétamipride. Les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation de l'acétamipride est plus rapide pour les concentrations les plus faibles en polluant, une augmentation de la constante de vitesse de 77% est enregistrée en diminuant la concentration initiale en Acétamipride de 20 à 2 mg/L. Plusieurs explications de ce comportement peuvent être envisagées, ceci est expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées (OH° , h^+). De plus, à forte concentration en polluant, la

diminution de la constante de vitesse peut être attribuée à la diminution des sites actifs due à la compétition des intermédiaires [65,66].

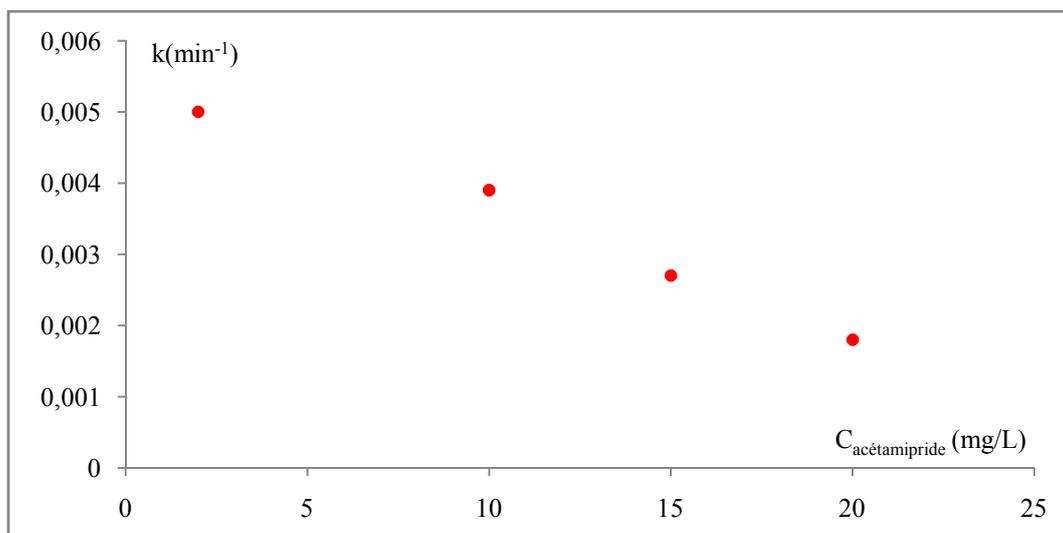


Figure III.14. Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration initiale de l'acétamipride, pH libre, $C_{TiO_2} = 0,1$ g/L, $Q = 5$ L/min, $V = 5$ L.

Le tableau ci-dessous montre que les résultats du rendement obtenus par les expériences et par le plan d'expériences. Les valeurs expérimentales du rendement enregistrées en faisant varier la concentration initiale en polluant entre 2 et 20 mg/L sont en accord avec les résultats obtenus par le plan d'expérience, ces rendements augmentent avec la diminution de la concentration en polluant pour atteindre plus de 70% pour les plus faibles concentrations en polluant.

Tableau III.10. Comparaison des rendements trouvés par plan d'expérience et par expérimentation

C _{Acétamipride} (mg/L)	2	10	15	20
R _{Plan d'expériences} (%)	71,6	69,3	58,9	41,7
R _{Expérimental} (%)	77,1	68,6	58	41

III.3.4.1. Vérification du modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. La vitesse de la réaction s'écrit :

$$r = \frac{dC}{dt} = k_{app} C = \frac{kKC}{1+KC} \quad (III.6)$$

K est la constante d'adsorption de Langmuir-Hinshelwood et k la constante de réaction à la surface.

La linéarisation de l'équation donne :

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

Afin de vérifier la faisabilité du modèle de Langmuir–Hinshelwood, nous avons représenté $1/k_{app}$ en fonction de C_0 . La courbe de la figure (III.15) représente l'inverse de la constante apparente en fonction de la concentration initiale de l'acétamipride. La courbe obtenue est une droite d'une pente correspondant à l'inverse de la constante cinétique et l'ordonnée à l'origine correspondant à $(1/k.K)$. Les résultats des différentes constantes sont reportés dans le tableau (III.10).

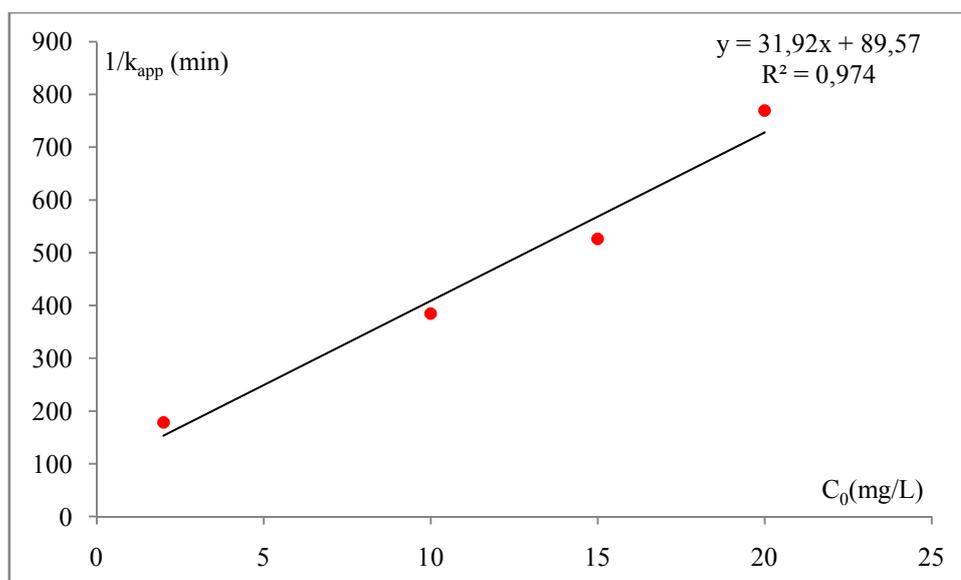


Figure III.15. Détermination des constantes cinétiques et d'équilibre par linéarisation du modèle de Langmuir–Hinshelwood

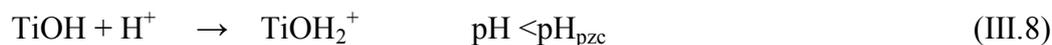
Tableau III.11. Constantes cinétiques de réaction et d'équilibre d'adsorption de l'acétamipride.

k (mg/L.min)	K (L/mg)	R^2
0,031	0,361	0,97

Ces résultats indiquent que la dégradation photocatalytique a lieu principalement à la surface du semi-conducteur [1].

III.3.5. Effet du pH de la solution

Le pH du milieu est un paramètre déterminant aussi bien sur la stabilité du polluant en phase aqueuse ainsi que la charge de surface et la taille des agrégats du catalyseur TiO_2 . Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Zéro Charge (pH_{PZC}). Pour le TiO_2 , sa valeur correspond à 6,5. Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au pH_{PZC} du TiO_2 , la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC} , comme le montrent les équilibres suivants [59] :



Pour étudier l'influence du pH sur le rendement de la réaction de dégradation de l'acétamipride, des essais ont été menés pour différents pH de la solution en utilisant une concentration de polluant de 10 mg/L et une quantité de catalyseur égale à 0.1g/L dans un volume de 5L.

La figure (III.16) représente l'évolution du pH libre de la solution (sans ajustement) au cours du temps de dégradation. Nous constatons d'après cette figure que le pH de la solution reste stable tout au long de la période de dégradation de l'acétamipride, le pH de la solution se situe entre 5,8 et 6,4.

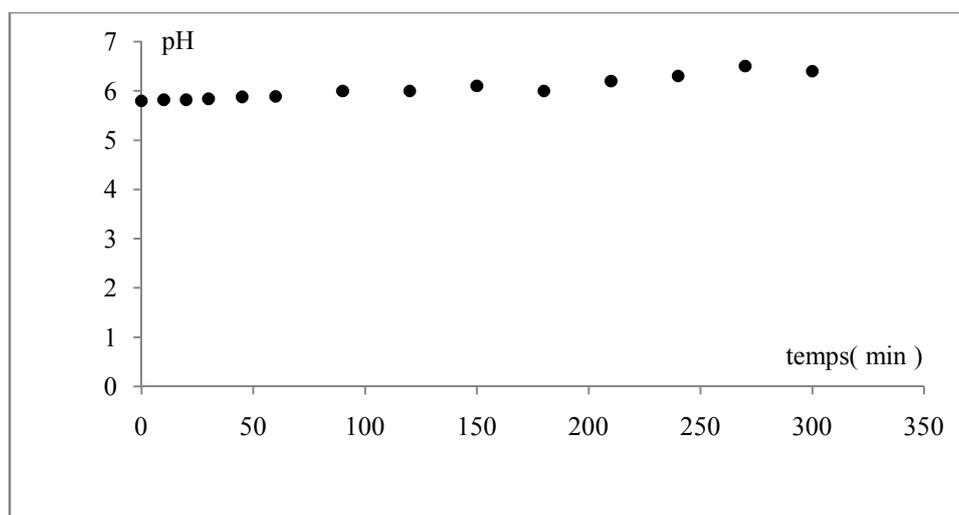


Figure III.16. Evolution du pH de la solution en fonction du temps.

$$C_{\text{Acétamipride}} = 10 \text{ mg/L}, C_{\text{TiO}_2} = 0,1 \text{ g/L}, Q = 5,22 \text{ L/min}, V=5\text{L}.$$

Les courbes de la figure III.17 représentent l'évolution de la concentration réduite de l'acétamipride en fonction du temps pour différentes valeurs de pH, les résultats montrent que les courbes sont presque superposées et donc la variation du pH n'a pas une grande influence sur la dégradation de l'acétamipride.

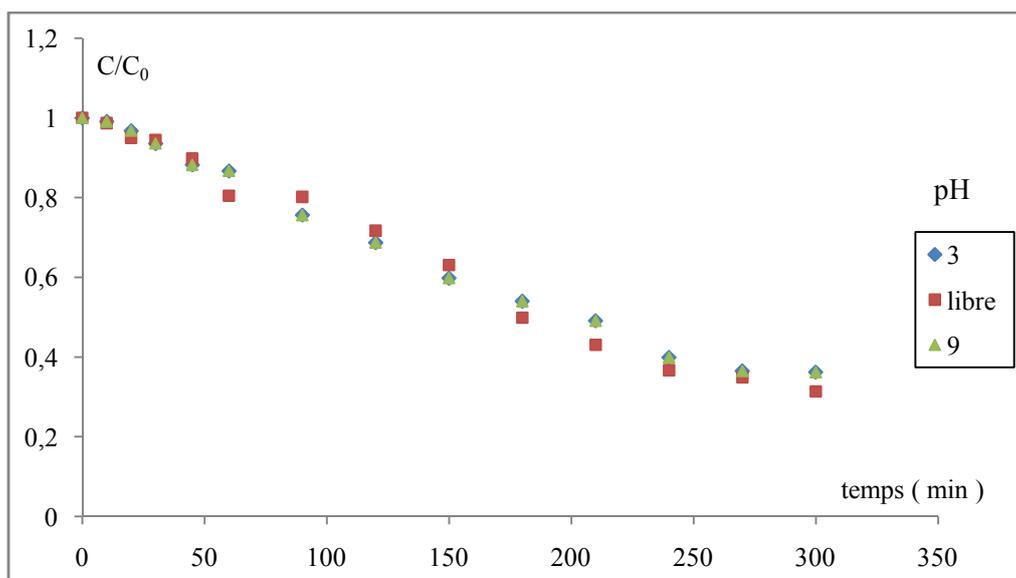


Figure III.17. Evolution temporelle de la concentration réduite de l'acétamipride, $C_{TiO_2} = 0,1 \text{ g/L}$, $C_{\text{acétamipride}} = 10 \text{ mg/L}$, $Q = 5,22 \text{ L/min}$, $V = 5 \text{ L}$.

Les constantes apparentes de vitesse k_{app} relatives à chaque pH ont été déterminées par régression linéaire à partir du tracé de l'évolution de $-\ln C/C_0$ en fonction du temps (figure III.18), le tableau III.11 regroupe les résultats de du calcul des constantes de vitesse. Les résultats montrent que les constantes de vitesse sont très proches ce qui implique que le changement du pH n'a pas un effet important sur la vitesse de dégradation de ce polluant.

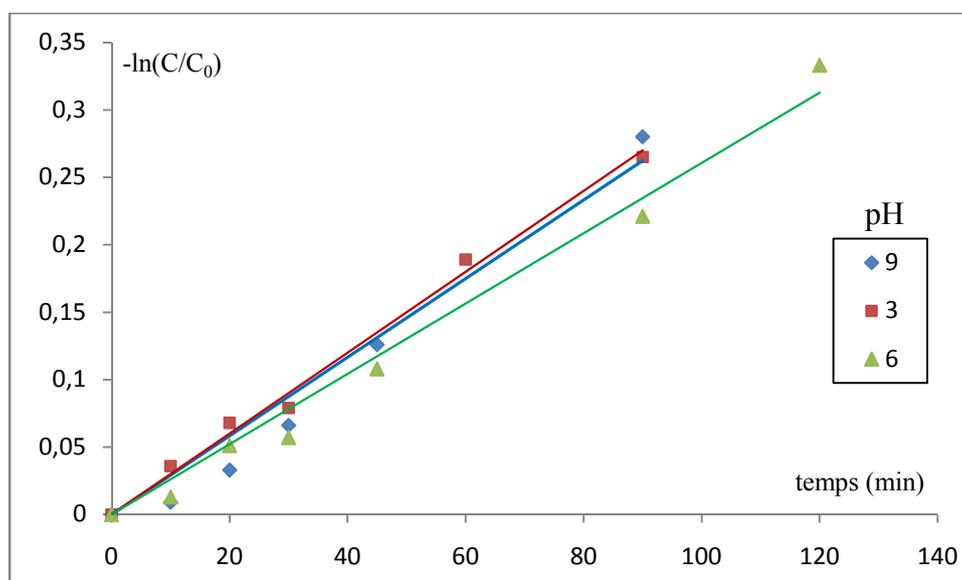
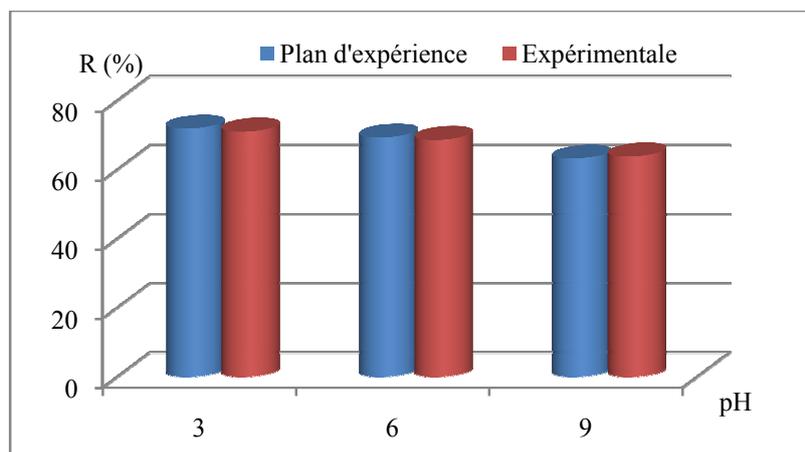


Figure III.18. Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différents pH de la solution, $C_{\text{acétamipride}} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{TiO_2} = 0,1 \text{ g/L}$, $V = 5 \text{ L}$, $Q = 5,22 \text{ L/min}$.

Tableau III.12. Valeurs des constantes cinétiques pour les différentes valeurs de pH

pH	k_{aap} (min^{-1})	R^2
3	0,0029	0,97
Libre	0,0027	0,95
9	0,0029	0,97

Les histogrammes de la figure suivante présentent une comparaison entre les rendements de photodégradation obtenus par plan d'expérience et par expérimentation. D'après ces résultats, nous constatons que les rendements d'élimination du polluant trouvés par les deux méthodes sont très proches.

**Figure III.19.** Evolution du rendement en fonction du pH initial de la solution déterminée par plan d'expérience.

III.3.6.Effet d'ajout de peroxyde d'hydrogène

Pour mettre en évidence l'effet d'ajout du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sur la cinétique de photodégradation de l'acétamipride, nous avons effectué une série d'expérience en ajoutant différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène (100, 250 et 500 mg/L) tout en maintenant les conditions expérimentales suivantes:

- concentration initiale d'acétamipride de 10 mg/L ;
- quantité de dioxyde de titane 0,1 g/L ;
- volume réactionnel de 5 L ;
- pH libre (5,8-6,4) ;
- débit de recirculation $Q=5,22$ L/min.

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.17 qui représente la comparaison de la constante apparente de vitesse k_{app} pour les différentes quantités de peroxyde d'hydrogène ajoutées.

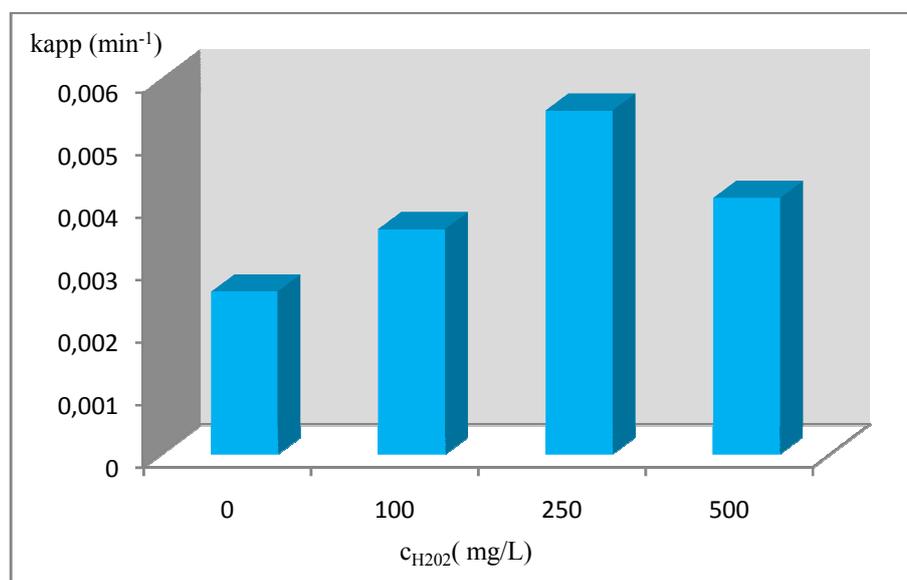


Figure III.20. Comparaison des constantes apparentes de vitesse de dégradation de l'acétamipride pour les différentes quantités de peroxyde d'hydrogène ajoutées, $C_{acétamipride}=10\text{mg/L}$, $C_{TiO_2}=0,1\text{ g/L}$, pH libre, $Q=5,22\text{ L/min}$.

Les résultats de la cinétique de dégradation de l'acétamipride sont rassemblés dans le tableau III.13. D'après ces résultats nous constatons que l'addition de H_2O_2 accélère la vitesse de dégradation du pesticide, qui atteint un maximum pour une concentration de 250 mg/L de H_2O_2 , cet accroissement de vitesse peut être attribué à une augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles $OH\cdot$ à la surface de TiO_2 ainsi qu'à la limitation du phénomène de recombinaison des paires électrons trou selon la réaction suivante :



La valeur de la constante de vitesse de dégradation a diminué lorsque qu'on ajoute une quantité de 500mg/L de H_2O_2 . En effet, pour des concentrations élevées de H_2O_2 , ce dernier joue un rôle d'inhibiteur de la réaction de photodégradation de l'acétamipride, cela peut être expliqué par la consommation des radicaux hydroxyles ($OH\cdot$) nécessaires à la photodégradation du polluant selon les deux réactions suivantes :



Ces résultats sont en accord avec les résultats de Niyaz A.Mir et *al.* (2013) effectués pour la dégradation Thiamethoxam[49].

Tableau III.13. Valeurs des constantes cinétiques pour les différentes concentrations de H₂O₂ ajoutées.

C _{H2O2} (mg/L)	K _{app} (min ⁻¹)	R ²
0	0,0026	0,98
100	0,0036	0,99
250	0,0055	0,97
500	0,0041	0,98

CONCLUSION GENERALE

Ce travail constitue une contribution à l'élimination par photocatalyse hétérogène d'un polluant organique persistant et l'étude de l'interaction des différents paramètres sur la dégradation de ce polluant en utilisant le plan d'expérience. Pour illustrer cette étude, nous avons choisis un pesticide model, il s'agit de l'acétamipride.

La comparaison de la photodégradation du pesticide avec les procédés d'adsorption et de photolyse montre clairement que la photocatalyse est le procédé le plus efficace pour l'élimination de l'acétamipride.

La méthodologie du plan d'expérience nous a permis de modéliser le rendement de la dégradation photocatalytique de l'acétamipride en fonction des paramètres opératoires (concentration initiale du polluant, type et quantité du dioxyde de titane utilisé, pH initiale de la solution) selon un modèle polynomiale du second degré pour une gamme de concentration en acétamipride de 2 à 20mg/L et de 0,1 à 1,5g/L en TiO_2 . L'exploitation de ce modèle nous a permis de tirer plusieurs conclusions.

Le dioxyde de titane de type Degussa P25 est le catalyseur le plus efficace et le plus rentable par rapport au T42 pour l'abattement de l'acétamipride. L'augmentation de la concentration des deux catalyseurs augmente le taux d'abattement, ce résultat est valable pour toute la gamme de concentration en utilisant le dioxyde de titane de type T42, mais dans le cas du catalyseur de type Degussa P25, l'influence de l'augmentation de la concentration de ce dernier sur le rendement est pratiquement négligeable.

L'effet le plus influençant sur la variation du rendement est la concentration en acétamipride, qui a un effet inversement proportionnel au taux d'abattement, suivi de l'effet du catalyseur puis l'effet du pH qui est très faible.

Il existe des interactions entre les différents paramètres, en effet nous avons constaté l'existence d'interaction entre le type du catalyseur utilisé et les différents paramètres étudiés (pH, C_{Polluant} et C_{TiO_2}) ainsi que l'interaction entre la concentration du polluant et le pH néanmoins leurs effets sur le rendement restent moins importants que celui de la concentration du polluant et l'effet du catalyseur.

Le modèle obtenu nous a permis de prévoir les rendements d'abattement du polluant avec un minimum d'expérimentation ce qui présente un gain économique considérable. D'autre part, il nous a permis d'établir une relation mathématique qui rassemble tous les paramètres influençant la photodégradation du polluant.

L'étude de la cinétique de photodégradation de l'acétamipride a été effectuée afin de confirmer les résultats obtenus par le plan d'expérience.

Cette étude a montrée que la dégradation de l'acétamipride suit une cinétique du pseudo premier ordre et la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale du polluant. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition photocatalytique de cet insecticide.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus en utilisant le plan d'expérience, les valeurs de rendement sont très proches et l'influence de la concentration du polluant est le paramètre le plus important alors que l'effet du pH et de la concentration en TiO₂ Degussa P25 est insignifiant.

L'étude de l'influence de l'ajout d'un oxydant a montré que la vitesse de la photodégradation de l'acétamipride augmente considérablement avec l'ajout du peroxyde d'hydrogène jusqu'à une valeur de 250 mg/L, au-delà de cette quantité, l'eau oxygénée aura un effet inhibiteur.

INTRODUCTION GENERALE

L'eau représente pratiquement les trois quart de l'espace de la planète, la quasi-totalité de cette eau est salée, et seulement une partie infime est accessible à l'homme afin d'irriguer ses cultures et d'étancher sa soif. Il faut savoir qu'actuellement plus de 1 milliard de personnes ne disposent pas d'eau potable, et 2,4 milliard de personnes n'ont pas accès à un système d'assainissement de l'eau potable, donc l'eau est une denrée rare et elle doit être préservée des substances toxiques portant atteinte à la santé humaine et aux écosystèmes.

Ces dernières années, le développement intensive des différents secteurs industriels a conduit à l'apparition de nouveaux composés organiques récalcitrants dans les eaux superficielles et souterraines (produits pharmaceutiques, colorants de textile et pesticides etc...). L'expérience a montré que les techniques conventionnelles de traitement des eaux sont soit inefficaces devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût très élevé ou bien une source de pollution secondaire (formation de boue). En effet, les traitements physicochimiques requièrent des quantités considérables d'agents oxydants coûteux et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et même toxiques. De plus certains produits résistent à ce type de traitement. Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant certains composés toxiques et persistants tels que les pesticides d'où la nécessité de développer des méthodes plus efficaces pour le traitement de ce genre de polluants, permettant une minéralisation complète : les procédés d'oxydation avancée.

A la fin du 20^{ème} siècle la photocatalyse hétérogène est apparue comme étant une technique d'oxydation avancée émergente, ce procédé est basé sur la double aptitude d'un semi-conducteur (essentiellement le dioxyde de titane) à adsorber efficacement les polluants organiques ainsi que les photons qui sont une source d'énergie nécessaire à l'initiation des réactions chimiques conduisant à l'oxydation et l'élimination du polluant.

L'objectif de ce travail est de montrer l'efficacité de la photocatalyse hétérogène pour la dégradation de l'acétamipride (modèle de polluants organiques persistants) dans un réacteur photocatalytique hexagonal, évaluer les effets et interactions entre les différents paramètres en utilisant la méthode de recherche expérimentale.

Ce mémoire a été structuré en trois chapitres, le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les pesticides ainsi que leurs caractéristiques, leurs impacts sur l'environnement et les différentes techniques de traitement. Egalement, nous présentons quelques types de procédés d'oxydation avancée tout en se basant sur la photocatalyse hétérogène et nous finalisons avec une synthèse bibliographique ou nous citons quelques travaux qui ont été réalisés au cours des dernières années.

Le deuxième chapitre, décrira les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.

Quant au dernier chapitre, il sera consacré à la détermination d'un modèle mathématique décrivant le phénomène de photodégradation de l'acétamipride en fonction des différents paramètres en utilisant le plan d'expérience D-optimale. En effet, une évaluation de l'effet de chaque paramètre ainsi que les différentes interactions entre ces derniers a été envisagée. Une étude expérimentale a permis de valider l'effet de chaque paramètre, avec les résultats obtenus par le modèle défini.

Référence bibliographique

- [1] **G. Crini et P.M. Badot.** Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Universitaires de Franche-comté 2007.
- [2] **D. Tassalit.** Dégradation photocatalytique de polluants organiques dans une suspension aqueuse. Thèse de Doctorat, Université des sciences et de la technologie houari boumediene, 2013.
- [3] **O. Atteia.** Chimie et pollutions des eaux souterraines. Lavoisier, Tec&Doc, Paris, 2005.
- [4] **S. SAYEN, E. GUILLON.** Transfert des produits phytosanitaires : du sol à l'eau, technique de l'ingénieur, af6820, 2010.
- [5] **J. FOURNIER.** Pesticides : fonctions et premiers développements, technique de l'ingénieur, af6815, 2012.
- [6] **E.Barriuso, C. Bedos, p. Benoit, M. Charnay, Y.Coquet.** Les pesticides dans le sol conséquences agronomiques et environnementales, France agricole, 2005.
- [7] **D. Pimentel.** Amounts of pesticides reaching target pest: environmental impacts and ethics. Journal of Agricultural and Environmental Ethics, 8,17-29, 1995.
- [8] **INERIS.** (2005). Détermination des pesticides à surveiller dans le compartiment aérien : approche par hiérarchisation. Institut national de l'environnement industriel et des risques. <http://www.ineris.fr>
- [9] **L. Marcheterre, G. Choudhry, G. Webster.** Environmental Photochemistry of Herbicides. Reviews of Environmental Contaminations and Toxicology, 103, 61-126, 1988.
- [10] **N. Wolfe, U. Mingelgrin, G. Miller.** Abiotic transformations in water, sediment sand soils. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, USA, 1990.
- [11] **F. Colin.** Approche spatiale de la pollution chronique des eaux de surface par les produits phytosanitaires Cas de l'Atrazine dans le bassin versant de Sousson (Gers, France). Thèse de Doctorat préparée à L'Unité Mixte de Recherche Cemagref-ENGREF "Structures et Systèmes Spatiaux", Montpellier, 2000.
- [12] **H. Van Der Werf.** Assessing the impact on the environment. Agriculture. Ecosystems and Environment, 60, 81-96, 1996.
- [13] **H. EL Bakouri.** Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles. These de doctorat. Université Abdelmalel Essaadi, faculté des sciences et techniques. Tanger, 2006.
- [14] **D. Revitt, J. Ellis, N. Llewellyn .** Seasonal removal of herbicides in urban runoff. Urban Water, 4, 13-19, 2002.

- [15] **H. Blanchoud, F. Farrugia, J. Mouchel** .Pesticide uses and transfers in urbanized catchments chemosphere. 55 (66) 90, 5-913, 2004.
- [16] **A. Meyer, J. Chrisman, J.C. Moreira, S.Koifman**. Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil Environmental Research, **93**,264-271, 2003.
- [17] **J.F. Viel, B. Challier, A. Pitard, D. Pobel**. Brain cancer mortality among French farmers: the vineyard pesticide hypothesis. Arch. Environ. Health, **53**, 65–70, 1998.
- [18] **S. Forman, J. Novák, R. Tykva, J.Kás, Z. Wimmer, T. Ruml**. Evaluation of toxicity of pesticides and their biodegradation products using human cells. Chemosphere, **46**, 209-217, 2002.
- [19] **C. Guillard , M. Fischer , J. Herrmann, A. Agüera , A. Tejedor, L. Piedra , A.Fernandez-Alba** . Analyse des métabolites de dégradation photocatalytique de divers pesticides dans les eaux de la région d'Almeria (Espagne). Actes du 30ème congrès du groupe français des pesticides, pp. 29-37, 2001.
- [20] **T. Vroumsia, , R. Steiman, F. Seigle-Murandi, J. Benoit-Guyod, A. Khardani**. Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlorotoluron, diuron, and isoproturon) by soil fungi. Chemosphere, 33, 2045-2056, 1996.
- [21] **M. Daumer, F. Beline, F. Guiziou, M. Sperandio**. Influence of pH and Biological Metabolism on Dissolved Phosphorus during Biological Treatment of Piggery Wastewater. Biosystems Engineering, 96, 3, 379–386, 2007.
- [22] **E. Barbot, P. Moulin**. Swimming pool water treatment by ultrafiltration adsorption process. Journal of Member Science, 314, 50-57, 2008.
- [23] **M. Ormad, N. Miguel, A. Clavier, J. Matesanz, J. Ovelleiro**. Pesticides removal in the process of drinking water production. Chemosphere, 71, 97-106, 2008.
- [24] **J. Sado**. Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité. Afnor Technique, 1991.
- [25] **B. Gao, Q.Yue, Y. Yang**. Coagulation performance of polyaluminum silicate chloride (PASiC) for water and wastewater treatment. Sepa, Purif, Technol, 56, 225- 230, 2007.
- [26] **P.Costaz, J.Miquel, M. Reinbold**. Simultaneous electroflotation and disinfection of sewage. Wat. Res, 17:3, 255-262, 1983.
- [27] **C. Allegre, M. Maiseub, F. Charbita, P. Moulina**. Coagulation flocculation decantation of dry house effluents: concentrated effluents. Journal of Hazard Mater, B116, 57-64, 2004.
- [28] **Y.Berbar, M. Amara, H. Kerdjouj**, Anion exchange resin applied to separation between nitrate and chloride ions in the presence of aqueous soluble polyelectrolyte. Desalination, 223, 238-242,

- [29] **J. Kim, Z. Cai, M. Benjamin.** Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. *Journal of Membrane Science*, 310, 356-364, 2008.
- [30] **B. Ahling, K. Wiberger.** Incineration of Pesticides Containing Phosphorus. *Journal of Environmental Quality*, 8, 12-13, 1979.
- [31] Conseil national de recherches du Canada, (1979). Carbofurane : Critères pour interpréter les effets de son utilisation sur l'état de l'environnement. CNRC no.16741, Ottawa.
- [32] **M. Horáková, S. Klementová, P. Kříž, S. Krishna, P. Špatenka, O. Golovko, P. Hájková, P. Exnar.** The synergistic effect of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds. *Surface & Coatings Technology*, 241, 154–158, 2014.
- [33] **R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta,** 'Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery', *Catalysis Today*, 53, 51 – 59, 1999.
- [34] **S. Aziz, S. Dumas, M. El Azzouzi, M.Sarakha, J.M.Chovelon.** Photophysical and photochemical studies of thifensulfuron-methyl herbicide in aqueous solution *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 209, (2-3) 210-218, 2010.
- [35] **K. Djebbar, A. Zertal, N. Debbache, T. Sehili,** Comparison of Diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environmental Management*, 88, (4) 1505-1512, 2008.
- [36] **O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun.** Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev*, 93, 671-698, 1993.
- [37] **G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross.** Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH• /O•-) in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry*, 17, 513-759, 1988.
- [38] **J. Benner, T.A. Ternes, J. Scholz.** Ozonation of beta-blockers: kinetic studies, identification of oxidation products and pathways. *Environ. Sci. Technol.* 42, 10–18, 2009.
- [39] **Y. Moussa, H. Aleboeyh,** *Dyes and Pigments*, 66, 2, 129-134, 2005.
- [40] **C. GUILLARD, B. KARTHEUSER, S. LACOMBE.** La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants, *technique de l'ingénieur*, J1270, 2011.
- [41] **J. Fenoll, P. Hellín, P. Flores, C. Martínez, S. Navarro.** Photocatalytic degradation of five sulfonylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions under natural sunlight, *Chemosphere*, 87, 954–961, 2012.
- [42] **J.M. Herrmann, M. Mozzanega, P. Pichat.** Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light, *Journal of Photochemistry*, 22, 333-343, 1983.
- [43] **J. C. SIMON, Ir B. DAUBY.** Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue Scientifique des ISILF n°22*, 2008.

- [44] **G. Anchieta, D. Sallet, E. Foletto, S. daSilva, O. Filhob, C. doNascimento.** Synthesis of ternary zinc spinel oxides and their application in the photodegradation of organic pollutant, *Ceramics International*, 40, 4173–4178, 2014.
- [45] **Q. Wang, G. Yun, Y. Bai, N. An, J. Lian, H. Huang, B. Su.** Photodegradation of rhodamine B with MoS₂/Bi₂O₂CO₃ composites under UV light irradiation. *Applied Surface Science* (2014).
- [46] **A.M. Ferrari-Limaa, R.P. de Souza, S.S. Mendes, R.G. Marques, M.L. Gimenes, N.R.C. Fernandes-Machado,** Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts, *Catalysis Today* (2014).
- [47] **J. Shu, Z. Wang, G. Xia, Y. Zheng, L. Yang, W. Zhang.** One-pot synthesis of AgCl/Ag hybrid photocatalyst with high photocatalytic activity and photostability under visible light and sunlight irradiation, *Chemical Engineering Journal* 252, 374–381, 2014.
- [48] **O. Filipe, A. Sónia, M. Santos, M. Rosário, M. Domingues, A. Vidal, D. Silvestre, C. Neto, E. Santos.** Photodegradation of the fungicide thiram in aqueous solutions. Kinetic studies and identification of the photodegradation products by HPLC–MS/MS. *Chemosphere*, 91, 993–1001, 2013.
- [49] **N. A. Mir, A. Khan, M. Muneer, S. Vijayalakshmi.** Photocatalytic degradation of a widely used insecticide tiametoxam in aqueous suspension of TiO₂: Adsorption, kinetics, product analysis and toxicity assessment. *Science of the Total Environment*, 458–460 (2013) 388–398
- [50] **K. Naeem, F. Ouyang.** Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Journal of Environmental Sciences*, 25(2) 399–404, 2013.
- [51] **N.A. Ramos-Delgado, M.A. Gracia-Pinilla, L. Maya-Treviño, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzman-Mar, A. Hernández-Ramírez.** Solar photocatalytic activity of TiO₂ modified with WO₃ on the degradation of an organophosphorus pesticide, *Journal of Hazardous Materials* 263, 36–44, 2013.
- [52] **V. Augugliaro, M. Bellardita, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal.** Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 13, 224–245, 2012.
- [53] **M. Ortega-Liébanas, E. Sánchez-López, A. Hidalgo-Carrillo, J. Marinas, F. Marinas, Urbano.** A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 316–322, 2012.

- [54] **Y. Gurkan, N. Turkten, A. Hatipoglu, Z. Cinar.** Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT. *Chemical Engineering Journal*, 184,113-124, 2012.
- [55] **I. Oller, S. Malato, J. Sánchez-Pérez, A.** Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination, *Science of the Total Environment* 409, 4141-4166,2011
- [56] **A. Bernabeu, R.F. Vercher, L. Santos-Juanes, P.J. Simón, C. Lardín, M.A. Martínez, J.A. Vicente, R. González, C. Llosá, A. Arques, A.M. Amat.** Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*, 161, 235-240, 2011.
- [57] **Y.F. Rao, W. CHU.** Linuron decomposition in aqueous semiconductor suspension visible light irradiation with and without H₂O₂. *Chemical eng*, 158,181-187, 2010.
- [58] **L. Hoang.** Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers. (2009).
- [59] **N.A.LAOUFI, D.Tassalit, F. Bentahar.** The degradation of phenol in water solution by TiO₂ photocatalysis in a helical reactor. *Global NEST Journal*, 10, 3,404-418, 2008.
- [60] **J. Goupy.** pratiquer les plans d'experiences .Collection: Technique et Ingénierie, Dunod, 2005.
- [61] **D.P. Haaland,** *Experimental Design in Biotechnology*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1989.
- [62] **A. Khan, Niyaz A. Mir, M. M. Haque , M. Muneer , S. Vijayalakshmi, C. Boxall.** Heterogeneous photocatalyzed degradation of a pesticide derivative, 3-chloro-4-methoxyaniline, in aqueous suspensions of titania.
- [63] **G.R. Boyd, H. Reemtsma, D.A. Grimm, S. Mitra.** Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *The Science of the Total Environment*. 311, 135-149, 2003.
- [64] **T. Heberer.** Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131:5-17. 2002.
- [65] **M. Magureanu, D. Piroi, N. B. Mandache, V. David , A. Medvedovici.** Degradation of pharmaceutical compound pentoxifylline in water, *water research*. 44, 3445-3453, 2010.
- [66] **Amine-Khodja A. (2003).** Caractérisation des espèces réactives mises en jeu dans la photocatalyse de deux phénylurées (métoxuron, métobromuron) et dans la transformation de l'orthophényl phénol photoinduite par les acides humiques en solution aqueuse. Thèse, Université Mentouri-Constantine, 2003.

ANNEXES

Annexe.1 : Courbe d'étalonnage de la pompe.

Afin d'étalonner la pompe péristaltique, nous avons procédé à des prélèvements d'eau à la sortie de la pompe et chronométré le temps de remplissage de l'éprouvette pour un volume donné. Le calcul du débit volumique se fait en utilisant l'expression suivante:

$$Q = V/t$$

Q : débit volumétrique (L/min);

V: volume prélevé (L);

t: temps de prélèvement (min)

la figure (A.1) représente les variations du débit volumétrique en fonction des graduations sur la pompe.

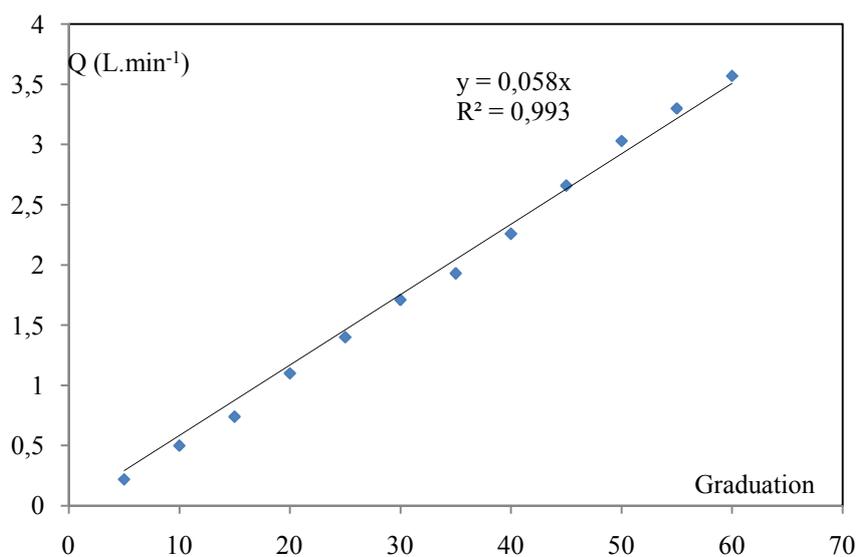


Figure A.1. Courbe d'étalonnage de la pompe.

Annexe 2 : Détermination de la longueur d'onde d'adsorption de l'acétamipride

Le spectre d'adsorption de l'acétamipride indique une longueur d'onde maximale à $\lambda = 244$ nm. Cette longueur d'onde a été obtenue après avoir effectué un balayage spectral sur l'échantillon, elle correspond à un maximum d'absorbance.

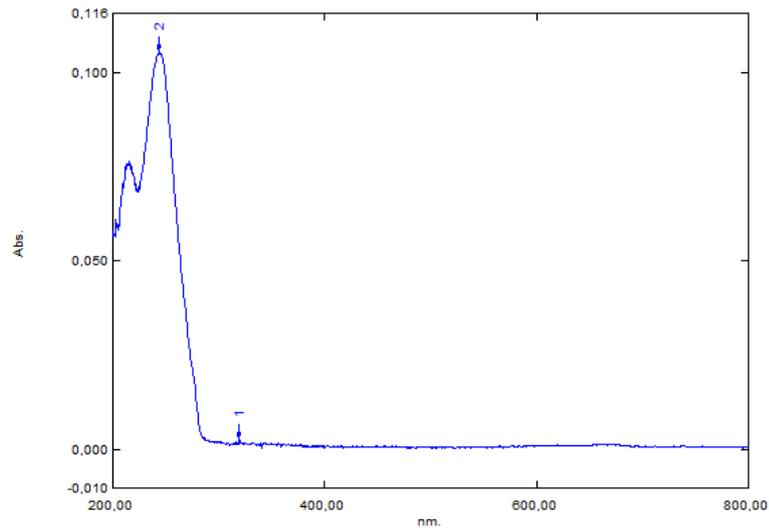


Figure A.2. Spectre d'adsorption de l'acétamipride.

Annexe 3 : Courbe d'étalonnage de la concentration de l'acétamipride

Nous avons effectués des dilutions de concentration variant de 1 à 10mg/L à partir d'une solution mère de concentration de 20 mg/L. Ces solutions sont analysées à l'aide du spectromètre UV.

La figure A.3. représente la courbe d'étalonnage tracée à partir des absorbances relevées à $\lambda = 244$ nm.

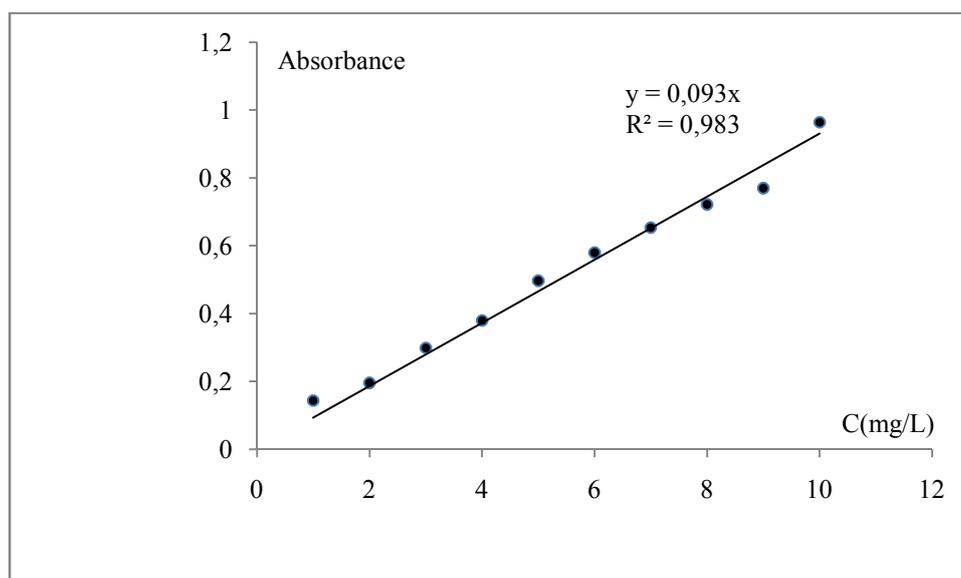


Figure A.3. Courbe d'étalonnage de la concentration de l'acétamipride

Annexe 4 : Courbe spectrale de la lampe U.V.

La lampe utilisée est de type UV Philips PL-L 24W/10/4P avec un maximum d'émission à 365 nm. La distribution spectrale de la lampe est donnée dans la Figure A-1 (données Philips).

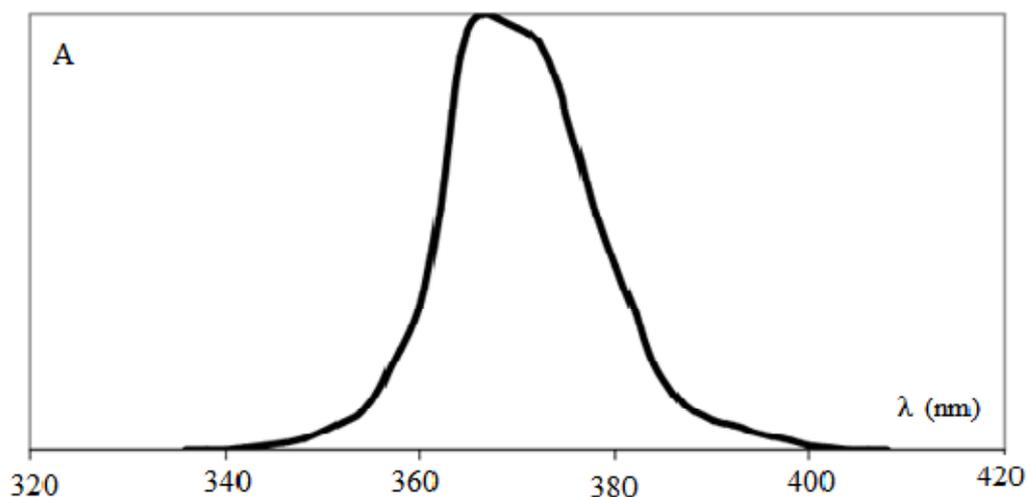


Figure A.4. Distribution spectrale de la lampe Philips PL-L 24W/10/4P.

Annexe 5: Cinétique de la photodégradation

A partir du tracé $-\ln C/C_0$ en fonction du temps, nous avons déterminé par régression linéaire les valeurs des constantes de vitesse apparentes.

Annexe 5.1.Effet de la concentration de l'acetamipride

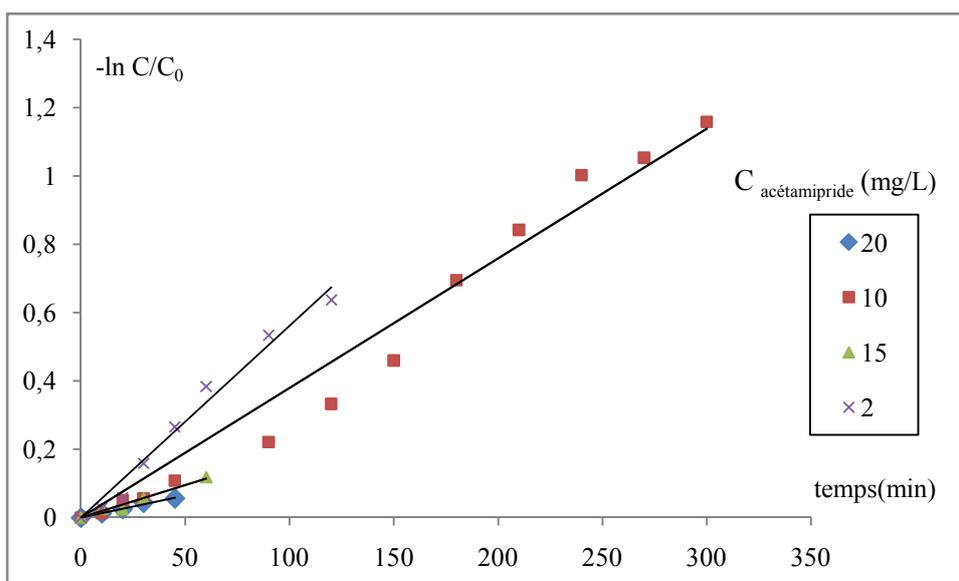
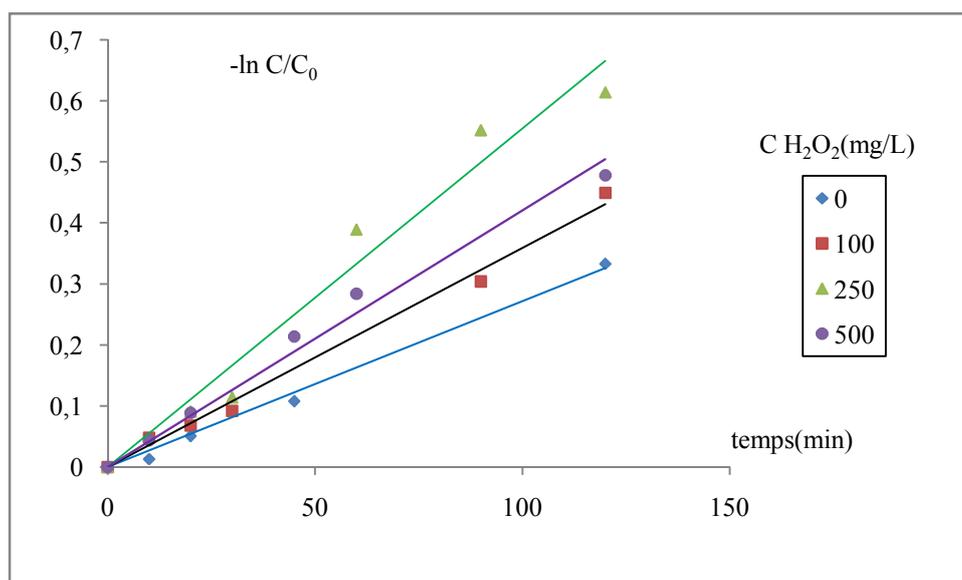


Figure A.5.1.Evolution temporelle de $-\ln C/C_0$ pour différentes concentrations d'acetamipride

Annexe 5.2.Effet de l'ajout de H₂O₂Figure A.5.2.Evolution temporelle de $-\ln C/C_0$ pour différente concentration de H₂O₂ ajouté