République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Médéa
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de génie des procédés et environnement

MEMOIRE

De fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master en génie des procédés

Option : Pollution chimique et gestion environnementale

THEME

Dégradation des pesticides en milieux aqueux par procédé d'oxydation avancée « Fenton »

Encadré par :

M^elle^ KERMET SAID Hadjira

Réalisé par :

M^elle^ Abdellatif Karima

Promotion septembre 2013

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى التحقق من فعالية عملية الفنتون في تفكك اثنين من المبيدات الحشرية ،مبيد عشبي(الميتريبوزين) و مبيد فطري (الهيكزاكونازول).عملية الفنتون هي احدى التكنولوجيات الناشئة، القوية والصديقة للبيئة تستخدم لتفكيك المركبات العضوية وخاصة المركبات العطرية.وقد تمت دراسةتأثيرالعوامل التالية : درجة الحموضة، تركيز كبريتات الحديد،تركيز بيروكسيد الهيدروجين، تركيز المبيد ووقت المعالجة على معدل تفكك كل من المبيدات والنتائجالمحصل عليها أعطت معدلات جيدة من التفكك.قدمت لنادراسةسميةالمبيدينبعد العلاجمعدل وفيات من الفئران يساويالصفر.

كلمات مفاتيح: المبيدات , الاكسدة المتقدمة ,الفنتون, الميتريبوزينو الهيكزاكونازول

Résumé

Cette étude a pour objectif d'étudier l'efficacité du procédé Fenton dans la dégradation de deux pesticides, un herbicide (la Métribuzine) et un fongicide (l'Hexaconazole). Le procédé Fenton est l'un des technologies émergentes, puissantes et respectueuses de l'environnement utilisé pour dégrader les composés organiques, en particulier les composés aromatiques.Les effets des paramètres influençant les taux de dégradation des deux produits phytosanitaires à savoir le pH, la concentration du sulfate ferreux, la concentration du peroxyde d'hydrogène, la concentration du pesticide et le temps de dégradation ont été étudiés et les résultats obtenus nous ont donné de bons taux de dégradation. L'étude de la toxicité des deux pesticides après traitement nous a donné un taux de mortalité des souris égale à zéro.

Mots clés :pesticide, Oxydation avancée, Fenton, Métribuzine, Hexaconazole

Abstract

The aim of this study is to verify of the Fenton effectiveness in the degradation of two pesticides, an herbicide (Métribuzin) and a fungicide (Hexaconazole).The Fenton process is emerging; powerful and environmentally friendly technologiesused for degradingorganic compounds, in particular aromaticcompounds.The effectsof the parameters influencingtherate of degradationof the twopesticides namelypH,ferrous sulfate concentration, the concentration of hydrogen peroxide,The concentration ofpesticideanddegradation timewerestudied andthe resultsgave usgood rates ofdegradation.The studyof the toxicity oftwo pesticidesafter treatmentgave us amortality rate ofzeromice.

Keywords: pesticide, advanced oxidation, Fenton, Métribuzin, Hexaconazole

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier ALLAH le tout puissant, pour m'avoir donné la force, la patience, la santé et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

*En premier lieu, j'exprime ma profonde gratitude à ma promotrice M^elle^* ***HADJIRA KERMET SAID*** *je tiens à la remercie plus vivement pour sa confiance durant la réalisation de ce travail et pour son soutien lors des moments difficiles pour faire évaluer ce projet, je la remercie encore pour son encadrement, sa disponibilité, sa gentillesse et aussi sa bonne humeur pour les tous bons moments passés;un grand merci surtout pour les connaissances pratiques.*

Je remercie également monsieur ***M.NEDJIOUI****, le chef du département de génie des procédés et environnement; monsieur* ***S.FLICI****, le chef du département des sciences et de la technologie.*

Je remercie très chaleureusement Mme ***SADOUKI RACHIDA,***
Pour son aide et son soutien, durant tous mes déplacements à Alger.

*J'adresse également tous mes remerciements à M^elle^* ***K. YOUSSEF ETTOUMI****, je lui exprime toute ma gratitude et mon respect.*

Mes remerciements vont particulièrement au président et membres du jury qui me font l'honneur de juger ce travail.

Je tiens aussi à remercier les responsables des laboratoires du hall technologique de l'université Dr Yahia Farés de Médéa (labo chimie 1, méthode physique d'analyse et biologie), surtout monsieur ***R.ALOUAOUI****, pour avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail. Aussi les responsables de l'Institut National de la Protection des Végétaux d'El Harrach, et les responsables du (CRD) Centre de Recherche et de Développement SAIDAL d'El Harrach, qui m'ont accueilli au sein de leurs établissements, et m'avoir facilité le travail et mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires.*

J'exprime ma profonde gratitude à tous les enseignants du département de génie des procédés de la faculté des sciences et de la technologie de l'université de Médéa, aussi un grand merci pour tout leur aide tout au long de la période de mes études.

Toutes mes salutations à tous mes collègues de la promotion de Master 2013, pollution chimique et gestion environnementale pour les moments sympathiques qu'on a passés ensemble.

Je remercie enfin toutes les personnes qui m'ont aidé de prés ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Un grande merci a tous…

DEDICACE

Au nom d'Allah *qui nous a éclairé les chemins du savoir.*

Je dédie ce modeste travail *:*

À MES TRES CHERES PARENTS, SYMBOLE DE DOUCEUR, DE TENDRESSE ET D'AMOUR, QUI ONT SACRIFIE LES MEILLEURS MOMENTS DE LEUR VIE POUR MON BONHEUR. QU'ILS TROUVENT ICI L'EXPRESSION DE TOUTE MA GRATITUDE POUR LEUR SOUTIEN ET LEUR PATIENCE, TOUT AU LONG DE MES ETUDES.

À mon Frère ***YASSINE*** *Pour ses encouragements perpétuels, son aide et son amour dont il m'a entouré. Qu'Allah lui procure bonheur, santé et grand succès.*

À tous les membres de ma famille paternelle et maternelle.

C'est avec eux que souvent j'ai partagé mes joies et mes peines ils m'ont toujours soutenu grâce à leur présence et leur amitié.

Je leurs souhaite une impeccable vie.

Je dédie ce travail.

À mes adorables amies : HADJER, NEWAL, HIBA, MERIME.

À tous mes collègues de la promotion de pollution chimique et gestion environnementale.

À tous ceux qui me sont chères.

À tous ceux qui m'aiment.

À tous ceux que j'aime.

KARIMA

Liste des abréviations et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale

Chapitre I : Les pesticides

I.1. Introduction 4
I.2. Historiques de l'utilisation des pesticides 5
I.3. Définitions 6
I.4. Classification 8
I.4.1. Les insecticides 8
I.4.1.1 Définition et classification 8
I.4.1.2. Modes d'action 12
I.4.2. Les fongicides 12
I.4.2.1. Définition et classification 12
I.4.2.2. Modes d'action 14
I.4.3. Les herbicides 14
I.4.3.1. Définition et classification 14
1.4.3.2. Modes d'action 17
I.5. Efficacité des pesticides 18
I.6. Processus de dégradation des pesticides dans l'environnement 19
I.7. Impacts environnementaux des pesticides 19
I.8. Impact des pesticides sur la santé 21
I.9. La toxicité des pesticides 24
I.9.1. Evaluation d'un effet toxique 25
I.10. Conclusion 28

Chapitre II : Traitement des pesticides

II.1. introduction 29
II.2. Les procèdes classiques 29
II.2.1. Procédés biologiques 29
II.2.3. Procédés physico-chimiques 30

II.2.4. L'incinération 30
II.3. Procédés physiques 30
II.3.1. Adsorption sur charbon 31
II.3.2. Filtration membranaire 31
II.4. Procédés chimiques 32
II.5. Comparaison des procédés 32
II.6.Méthodes électrochimiques 34
II.6.1 .Electrocoagulation 34
II.6.2.Électro-flottation 35
II.7. les procédés d'oxydation avancée 35
II.7.1.Définition et principe des POA 36
II.7.2.Les radicaux hydroxyles 39
II.7.3 : Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles 40
II.7.4 : Production des radicaux hydroxyles •OH : procédés d'oxydation avancée 42
II.7.4.1 : Procédé Fenton 42
II.7.4.2.Procédés photochimiques 46
II.7.4.3. Procédés électrochimiques 52
II.7.4.4 : Plasma d'air humide 55
II.7.4.5. Comparaison des POA 57
II.8. Conclusion 60

Chapitre III : Etude Expérimentale

III.1. Introduction 61
III.2. Produits, matériels, méthodes et analyses 61
III.2.1. Produits 61
III.2.1.1. pesticides 61
III.2.2.2. Réactifs chimiques 65
III.2.2. Matériel 66
III.2.3. Protocol expérimental 66
III.2.4. Technique analytique 67
III.3. Influence des paramètres opératoires 71
III.3.2. L'effet du pH initial 72

III.3.3. L’effet de la concentration de H_2O_2 74
III.3.3. L’effet de la concentration de $FeSO_4$ 76
III.3.4. L’effet du temps de traitement 78
III.3.6. L’effet de la concentration initiale des pesticides 80
III.4. Test de toxicité 82
III.5. Conclusion 83

Conclusion Générale et perspectives

Références bibliographiques

Liste des Abréviations et symboles

Abréviation	Signification
A	Absorbance.
C_0	concentration initial en g/l
C	concentration à l'équilibre en g/l
CAS	Chemical Abstract Service
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse.
DBO5	Demande Biochimique en Oxygène après 5 jours (mg/l)
DCO	Demande Chimique en Oxygène (mg/l)
DDT	Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane.
DL_{50}	Dose Létale 50.
DT_{50}	Temps de Demi-vie.
E^0	Potentiel standard (V/ESH).
E_{act}	Energie nécessaire à son activation.
Eq	Equation.
ESH	Electrode Standard à Hydrogène.
HCH	Hexachlorocyclohexane.
K	Coefficient d'absorption.
Kow(log)	Logarithme de son coefficient de partage octanol-eau.
MCPA	Acide chloro-4 méthyl-2 phénoxy acétique.
MCPB	Acide chloro-4 méthyl-2 phénoxy-4 butyrique.
m	Masse de l'échantillon (en g).
OMS	Organisation mondiale de la santé.
pH	Potentiel hydrogéne.
PCBs	Piphénylespolychlorés.
POA	Procédés d'Oxydation Avancée.
pKa	constante d'acidité
$R^{\bullet}$	Radicaux organiques.
Td (%)	Taux de dégradation en (%).
tr /min	Tours par minute
UV	Ultraviolet.
λ	Longueur d'onde (nm).
ε	Coefficient d'absorption molaire ($mol^{-1}.l.cm^{-1}$).

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.01 : Représentation chimique de quelques organochlorés 9
Figure I.02 : Structure des PCBs 9
Figure I.03 : Représentation chimique de quelques organophosphorés 9
Figure I.04 : Formule chimique des esters de l'acide méthylcarbamique 10
Figure I.05 : Représentation chimique de quelques carbamates 10
Figure I.06 : Représentation chimique de quelques pyréthrinoïdes 11
Figure I.07 : Représentation chimique de quelques néonicotinoïdes 11
Figure I.08 : Représentation chimique d'un insecticide, le fipronil 12
Figure I.09 : Représentation chimique du thiabendazole 13
Figure I.10 : Représentation chimique de deux dithiocarbamates 13
Figure I.11 : Représentation chimique du captane 13
Figure I.12 : Représentation chimique de la vinchlozoline 14
Figure I.13 : Représentation chimique du chlorthalonil 14
Figure I.14 : Représentation chimique des acides chlorophénoxy-alcanoïques 15
Figure I.15 : Représentation chimique du glyphosate 15
Figure I.16 : Représentation chimique des bipyridiles 15
Figure I.17 : Représentation chimique des benzonitriles 16
Figure I.18 : Représentation chimique des Triazoles 16
Figure I.19 : Représentation chimique des Triazines 16
Figure I.20 : Représentation chimique des atrazines et terbutylazines 16
Figure I.21 : Interactions entre les pesticides et les écosystèmes 20
Figure I.22 : Devenir des pesticides dans l'environnement 21
Figure I.23 : Effets possibles des produits phytosanitaires chez l'Homme 23
Figure I.24 : Toxicologie et devenir des pesticides 24
Figure I.25 : Détermination de la dose létale 50 (DL_{50}) 27

Chapitre II

Figure II.01 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles 38
Figure II.02 : Schéma d'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle 42

Figure II.03: Schéma réactionnel du procédé photo Fenton 48
Figure II.04: Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles 52
Figure II.5 : Production électrocatalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé Electro- fenton 54
Figure II.06 : Cycle réactionnel des radicaux $H^{\bullet}$, $OH^{\bullet}$ et $HO_2^{\bullet}$ 57

Chapitre III:

Figure III.01: Structure chimique de la métribuzine 62
Figure III.02 : Structure chimique de l'hexaconazole 64
Figure III.03 : Dispositif expérimental utilisé pour le traitement fenton. 66
Figure III.04 : Spectrophotomètre UV-Visible 68
Figure III.05 : Spectre d'absorption de la métribuzinedans le domaine UV-visible (C_0=60mg/l). 69
Figure III.06 : Courbe d'étalonnage de la métribuzine à λ max = 293 nm. 70
Figure III.07 : Spectre d'absorption de l'hexaconazole dans le domaine visible (C_0=18 mg/l) 70
Figure III.08 : La courbe d'étalonnage de l'hexaconazole à λ max = 203 71
Figure III.10 : Effet du pH initial sur les taux d'élimination de la métribuzine et l'hexaconazole. 72
Figure III.11 : Effet de la concentration de H_2O_2 sur les taux d'élimination des deux pesticides. (a) :héxaconazole ; (b) : métribuzine. 75
Figure III.12 : Effet de la concentration de $FeSO_4$ sur les taux d'élimination des deux pesticides. (a) : métribuzine ; (b) :héxaconazole ; 77
Figure III.13 : Effet du temps de traitement sur les taux de dégradation des deux pesticides ; (a) : métribuzine ; (b) : hexaconazole. 79
Figure III.14 : Effet de la concentration initiale du pesticide sur le taux de dégradation de l'hexaconazole. 81
Figure III.15 : Effet de la concentration initiale du pesticide sur le taux de dégradationde la métribuzine. 82

Liste des tableaux

Chapitre I:

Tableau I.01 : Les formes d'intoxication 25

Tableau I.02 : Comparaison entre l'exposition aiguë ou chronique et l'effet aigu ou chronique 26

Tableau I.03 : Influence de facteurs sur la dose létale 50, et concentration létale 50 de différents produits 27

Chapitre II:

Tableau II.01 : Comparaison des différents procédés de dépollution 33

Tableau II.02 : Potentiel d'oxydation des oxydants utilisable en milieu aqueux 37

Tableau II.03 : Potentiel standard d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide (T=25°C) 39

Tableau II.04 : Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes 43

Tableau II.05 : Espèces chimiques de fer pouvant participer aux réactions photochimiques 49

Tableau II.06 : comparaison des procédés d'oxydation avancée 58

Chapitre III:

Tableau III.01 : Principales propriétés physico-chimiques et environnementales de la Métribuzine 62

Tableau III.02 : Principales propriétés physico-chimiques et environnementales de l'Héxaconazole 64

Tableau III.03 : Absorbance à 293 nm en fonction de la concentration de la métribuzine 69

Tableau III.04 : L'absorbance à 203 nm en fonction de la concentration de l'hexaconazol 71

Tableau III.05 : Effet du pH initial de milieu sur les taux de dégradation (%) de la métribuzine et de l'hexaconazole 72

Tableau III.06: Effet de la concentration de H_2O_2sur les taux de la dégradation (%) de la métribuzine 74

Tableau III.07 : Effet de la concentration de H_2O_2 sur les taux de la dégradation (%) de l' hexconazole 74

Tableau III.08 : Effet de la concentration de $FeSO_4$sur les taux de la dégradation (%) de métribuzine 76

Tableau III.09 : Effet de la concentration de $FeSO_4$sur les taux de la dégradation (%) de l'hexaconazole 77

Tableau III.10 : Effet du temps de traitement sur les taux de dégradation (%) de la métribuzine et de l'hexaconazole. 79

Tableau III.11 : Effet de la concentration initiale du pesticide sur le taux de dégradation de métribuzine. 80

Tableau III.12 : Effet de la concentration initiale du pesticide sur le taux de dégradation de l'hexaconazole. 81



Introduction Générale

Introduction Générale

L'utilisation des insecticides, herbicides, fongicides, etc. regroupés sous le nom de pesticides ou encore produits phytosanitaires, a permis d'améliorer les rendements et la diversité des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle liée à l'accroissement de la population mondiale **[1]**. On estime à 2 million et demi de tonnes la quantité de pesticides utilisée chaque année dans le monde (50 à 60% des pesticides utilisés sont des herbicides, 20 à 30% des insecticides et 10 à 20% des fongicides, variable selon le pays et continent) **[2]**. L'Algérie utilise environ 6 000 à 10 000 tonnes de pesticides par an **[3]**. Malheureusement, une très grande partie des pesticides répandus n'atteignent pas leur cible. Une partie importante des pesticides répandus est dispersée dans l'atmosphère, soit lors de leur application, soit par évaporation ou par envol à partir des plantes ou des sols sur lesquels ils ont été répandus. Disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, ils retombent avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols d'où ils sont ensuite drainés jusqu'aux milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration) **[4]**.

Les pesticides sont ainsi aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine toutes les eaux continentales : cours d'eau, eaux souterraines et zones littorales. Cette utilisation a également provoqué indirectement des effets néfastes sur l'environnement. Des études ont montré la présence de résidus de pesticides dans les aliments ainsi que la contamination des eaux superficielles et souterraines **[1]**.

Si les pesticides sont d'abord apparus bénéfiques, 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 **[5,6]**. Estimer les effets sur les écosystèmes d'une pollution liée aux pesticides s'avère difficile, car il existe un millier de familles de pesticides, soit des dizaines de milliers de principes actifs. Ils sont en outre utilisés à faibles doses et leurs comportements sont très divers. 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 **[7,8]**. Leurs effets sur les êtres vivants sont, eux aussi, encore très mal connus

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose **[9]**.

Lorsque l'eau est polluée par des substances toxiques et persistantes, un traitement adéquat est nécessaire pour la protection de l'environnement. Il existe des techniques classiques d'élimination des pesticides tels que les méthodes physiques de transfert de masse (décantation, précipitation, adsorption des polluants sur le charbon actif), l'incinération, ou la voie biologique. L'expérience a montré que tous ces procédés sont soit inefficaces devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût rédhibitoire, soit source de pollution secondaire (formation de boue). En effet, les traitements physico-chimiques requirent 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 rechercher de meilleures alternatives.

D'autres alternatives pour dégrader les polluants organiques récalcitrants font aujourd'hui l'objet d'études, notamment les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) dont la particularité est de générer in situ des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$) qui sont des puissants oxydants et capables de décomposer la plupart des composés organiques les plus récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le CO_2et H_2O **[1]**.

Durant les dernières années, le développement des procédés d'oxydation avancée (POA), faisant intervenir le radical hydroxyle, qui est une espèce très réactive et peu sélective, a fait progresser le traitement des eaux. Les POA incluent des procédés d'oxydation en phase homogène : H_2O_2/Fe(II) (réactif de Fenton), O_3/OH- (ozonolyse), O_3/H_2O_2 (peroxonation), etc. ; des procédés photochimiques : UV seul, H_2O_2/UV (photolyse de H_2O_2), O_3/UV ; H_2O_2/Fe(III) (photocatalyse homogène ou photo-Fenton), TiO_2/UV (photocatalysehétérogène), etc. ; des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton), des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc.) **[2]**.

L'objectif de ce mémoire est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée (le procédé Fenton) sur la dégradation des polluants organiques sélectionnés. Dans ce contexte,

l'étude a porté sur l'oxydation de deux pesticides ; un herbicide (la Métribuzine) et un fongicide (l'Hexconazole) en solution aqueuse.

Ce mémoire est constitué de deux parties :

- Etude bibliographique : elle est constituée de deux chapitres :

  - Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur les pesticides, définition des pesticides, leur classification et leur impact sur l'environnement…etc.
  - Le deuxième chapitre, décrira les différentes techniques de traitement des pesticides avec leurs avantages et inconvénients. Egalement, nous présentons les différents procédés d'oxydation avancée, et les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles, les réactions prépondérantes intervenant dans le réactif de Fenton et dans les procédés d'oxydation par voie Fenton,

- Etude expérimentale : dans cette partie nous avons utilisé une méthode de traitement d'oxydation avancée ''fenton'' dans le but de dégrader deux produits phytopharmaceutiques à savoir la métribuzine et l'hexaconazole. Pour cela nous avons essayé d'optimiser les paramètres influençant le procédé fenton. Ces paramètres incluant, le pH, la concentration de H_2O_2, la concentration de $FeSO_4$, le temps de traitement, et la concentration initiale des pesticides. Une étude de la toxicité a été effectuée vis à vie les conditions optimales obtenus.

- L'étude se termine enfin par une conclusion générale qui regroupe les résultats obtenus et quelques perspectives.



Etude Bibliographique

Chapitre I : Les pesticides

I.1. Introduction

Les polluants organiques sont généralement les substances chimiques qui persistent essentielle au maintien de la fertilité du sol dans l'environnement, et la pollution par ces substances est perçue au travers de leur présence dans les milieux aqueux (dans l'air ou le sol) ainsi que par leur accumulation dans les tissus des organismes vivants à travers la chaîne alimentaires.

Les polluants organiques sont classiquement les hydrocarbures, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les pesticides, les colorants, les dioxines, les dérivés du phenol certains métabolites (nitrosamines), les organo-mercuriques, et des médicaments divers, etc. Chaque famille de polluants a des caractéristiques physico-chimiques différentes qui conditionnent leur devenir dans les sols, dans l'air ou en milieu aqueux, et surtout leur comportement dans l'environnement **[2]**.

Les pesticides ont des effets nocifs sur l'homme mais aussi sur les animaux et les plantes. Ainsi, 15 à 20% de ces produits chimiques sont cancérigènes et la plupart d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens **[5,6]**.L'impact sur l'environnement des pesticides utilisés pour l'agriculture est aujourd'hui une réalité manifeste et une menace sérieuse à moyen terme pour la qualité des nappes souterraines. Les risques potentiels liés à l'utilisation des pesticides sont un sujet controversé.

En effet, la pollution environnementale est en grande partie dépendante des phénomènes naturels dont l'intensité relève des aléas météorologiques mais aussi de techniques agricoles utilisées qui sont parfois inadaptées **[1]**.

La toxicité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan dans les processus d'homologation. Or, même si la plupart des traitements sont appliqués sur les parties aériennes des plantes, une certaine proportion du produit atteint toujours le sol où vivent des bactéries, des champignons, des algues, des vers de terre et des insectes. Les effets toxiques sur la microflore du sol sont considérables et destructeurs car celle-ci est essentielle au maintien de la fertilité du sol **[1].**

I.2. Historiques de l'utilisation des pesticides

La lutte contre les organismes nuisibles aux cultures a certainement été de tous temps une préoccupation de l'agriculteur. Pendant longtemps, l'essentiel des moyens était de nature physique comme par exemple: le ramassage des larves, des œufs, des insectes adultes, destruction par le feu des plantes malades, désherbage manuel et puis le désherbage mécanique.

L'utilisation des produits chimique existe depuis des millénaires: l'usage du soufre remonte à la Grèce antique (cité par Homère vers 1000 ans avant J.-C.) et de l'arsenic qui est recommandé par Pline, naturaliste romain, en tant qu'insecticide.

Depuis la fin du XVIIe siècle l'arsenic a été utilisé comme insecticide. Aussi, découverte par Jean de la Quintinie la nicotine a été recommandée à l'usage agricole à cause de ses propriétés toxiques.

Utilisation des produits chimiques contre les nuisibles des cultures s'est beaucoup développée au cours de la 2eme moitié de XIX siècle. En effet, l'augmentation de rendements dans l'agriculture et la protection de la qualité des produits alimentaires ont contribué à l'utilisation plus élevée des produits chimiques. Les traitements insecticides, fongicides et herbicides apparaissent et prennent une grande importance au cours de cette période en raison de développement de graves épidémies qui atteignent des productions agricoles vitale.

Au XXième siècle deux périodes distinguent le développement des pesticides: la première et la deuxième moitié approximativement séparées par la deuxième guerre mondiale.

Pendant la période d'avant 1950, l'usage des composés arsenicaux est très répandu. Ils sont utilisés contre les insectes ravageurs des arbres fruitiers, de vigne et aussi contre un ravageur notoire de la pomme de terre. A côté des insecticides minéraux, on assiste au développement considérable des insecticides organiques d'origine naturelle et synthétique. En 1874, Zeidler synthétise le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) mais ses propriétés insecticides furent découvertes par Muller et Weissman de la Société Ciba- Geygy en 1939**[2]**.Le premier herbicide synthétique, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D), fut conçu en 1945 **[10,11]**. La Seconde Guerre mondiale a généré, à travers les recherches engagées pour la mise au point de gaz de combat, la famille des organophosphoré qui, depuis 1945, a vu un développement considérable encore en actualité aujourd'hui pour certains de ces produits, tel le malathion. A partir de ce moment, plusieurs substances chimiques ont été

développées telles que les triazines (1955) et les chloroacétamides (1956) **[10]**.Dans les années 70-80, de nouvelles familles d'herbicides à faible dose d'application se sont développées, comme les sulfonylurées et les phosphonates (ayant des propriétés fongicides et herbicides) **[12]**.

Aujourd'hui on compte plus de 30 000 types de mauvaises herbes dans le monde et plus de 200 groupes d'herbicides permettant de les contrôler. Les herbicides sont les pesticides les plus utilisés dans le monde toutes cultures confondues (50 % du tonnage mondial en 2002, fongicides, 22% ; insecticides, 25% ; et divers, 3%) **[13]**. Les herbicides représentent 60% des ventes totales mondiales de pesticides **[10]**.

I.3. Définitions

Le terme Pesticide dérive du mot anglais « Pest » qui désigne tout animal ou plante (virus, bactérie, champignon, ver, mollusque, insecte, rongeur, oiseau et mammifère) susceptibles d'être nuisible à l'homme et à son environnement **[14]**, se terminant par le suffixe -cide (latin -cida, du verbe latin caedo, caedes, caedere, caedi, caedum : « tuer ») **[15]**, et regroupe toute substance destinée pour protéger les cultures contre leurs ennemis ou bien utilisée pour l'assainissement des locaux, matériels et véhicules qui sert pour l'élevage des animaux domestiques ou encore dans la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale**[16]**.

Les pesticides à usage agricole peuvent être désignés de différentes façons : produits phytosanitaires pour les firmes qui les fabriquent et les vendent, produits Phytopharmaceutiques pour la réglementation européenne et produits agro pharmaceutiques pour les scientifiques agronomes.

Dans les textes relatifs à la réglementation européenne, on distingue :

- **Les produits phytopharmaceutiques** (au sens de la Directive 91/414/CE du 15 Juillet 1991) : ils sont utilisés principalement pour la protection des végétaux en agriculture contre les attaques de champignons parasites, d'insectes, d'acariens, de rongeurs champêtres ou encore pour lutter contre les adventices ou "mauvaises herbes". Leurs utilisations peuvent s'élargir dans d'autres secteurs (sylviculture, aménagement des paysages et entretien des abords d'axes de transport, jardinage amateur). Le décret

n°94-359 du 5 mai 1994 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques désigne par **produits phytosanitaires** « les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives qui sont présentes sous la forme dans laquelle elles sont livrées à l'utilisateur et destinées à :

- ✓ protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leur action ;
- ✓ exercer une action sur les processus vitaux des végétaux, pour autant qu'il ne s'agisse pas de substances nutritives (par exemple, les régulateurs de croissance) ;
- ✓ assurer la conservation des produits végétaux, pour autant que les substances ou produits ne fassent pas l'objet de dispositions particulières du Conseil ou de la Commission concernant les agents conservateurs ;
- ✓ détruire les végétaux indésirables, ou ;
- ✓ détruire des parties de végétaux, freiner ou prévenir une croissance indésirable des végétaux ».

- **Les biocides** (au sens de la directive 98/8/CE) : les produits dénommés anciennement « pesticides à usage non agricole » sont maintenant appelés « produits biocides». Ils concernent « les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou les combattre de toute autre manière par une action chimique ou biologique». Les biocides sont destinés à des usages domestiques, par exemple dans des applications comme la protection du bois contre les champignons ou les termites, les insecticides ménagers, les produits antiparasitaires (anti-acariens, antipuces), etc.

En ce qui concerne les produits utilisés pour le jardinage, ils sont vendus séparément des produits à usage professionnel, étiquetés « emploi autorisé dans les jardins » depuis l'arrêté du 23 Décembre 1999 **[17]**.

I.4. Classification

On classe les pesticides d'après la nature des cibles que l'on veut contrôler en herbicides, insecticides, fongicides molluscicides, nématicides,etc… et selon leur structure chimique, le mode et le type d'action

Les trois principales classes sont :

I.4.1. Les insecticides

I.4.1.1. Définition et classification

Un insecticide est une substance destinée à détruire les insectes, leurs larves, leurs œufs, les acariens, les pucerons. Il existe des insecticides de surface, déposés à la surface des feuilles ou de tout autre support, qui pénètrent dans l'insecte par inhalation ou par contact. Il est également possible de distinguer les insecticides systémiques absorbés par les parties aériennes de la plante ou ses racines et véhiculés par la sève. Et pour finir les insecticides gazeux à grande efficacité mais qui sont les plus dangereux **[18]**

Les insecticides sont divisés en deux catégories chimiques :

- insecticides inorganiques ou minéraux,
- insecticides organiques de synthèse qui sont de loin les plus utilisés actuellement.

➢ **Les organochlorés :** Les pesticides organochlorés sont des substances chimiques dont les molécules renferment au moins une liaison carbone-chlore. Les organochlorés peuvent être réparties en quatre groupes : le groupe du Le dichlorodiphényléthane (DDT), le groupe de l'hexachlorocyclohexane (HCH), les biphénylespolychlorés (PCBs), et aussi et surtout le groupe qui intéresse les cyclodiènes. Ils peuvent persister très longtemps dans le sol, les tissus des végétaux et les graisses **[16]**. Leurs formules chimiques sont représentées sur la figure I.01.ce produit est interdit à cause de son accumulation dans les organismes et de sa dose létale de quelques dizaines de grammes pour un homme de corpulence moyenne.

L'emploi du lindane est également interdit depuis 2002 à cause de sa toxicité lors de son ingestion ou de son inhalation.

Concernant la famille des cyclodiènes, seul l'endosulfan est aujourd'hui encore disponible sur le marché des produits phytosanitaires. Il agit par contact et par ingestion mais n'est pas efficace chez des insectes tels que les guêpes, les abeilles et certains coléoptères.

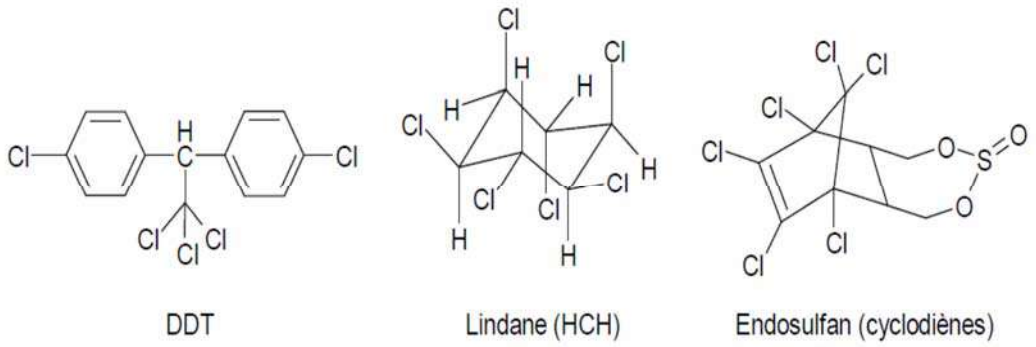


Figure I.01 : Représentation chimique de quelques organochlorés **[18].**

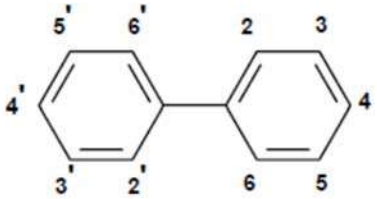


Figure I.02 : Structure des PCBs **[16]**.

- **Les organophosphorés :** Ils constituent la classe d'insecticides la plus représentée en nombre de produits L'ensemble des produits de cette famille est issu de dérivés de l'acide phosphorique. Ces produits sont extrêmement toxiques pour les mammifères.

On distingue trois groupes de produits qui sont représentés chimiquement sur la figure I.03

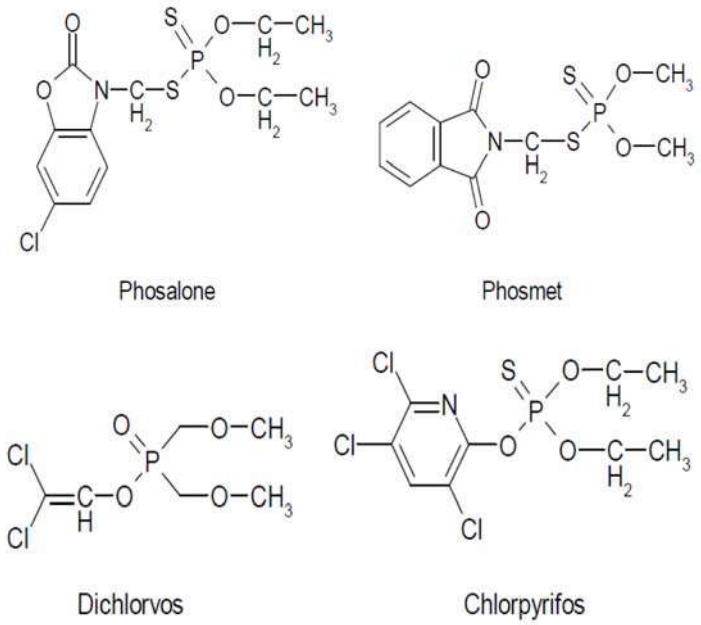


Figure I.03 : Représentation chimique de quelques organophosphorés **[18].**

- **Les carbamates :** Ces substances constituent des dérivés de l'acide carbamique, de l'acide thiocarbamique ou encore de l'acide dithiocarbamique. Ce sont des esters de l'acide méthylcarbamique dont la formule est présentée sur la figure I.04. Ils agissent par contact, ingestion et parfois inhalation **[18]**.

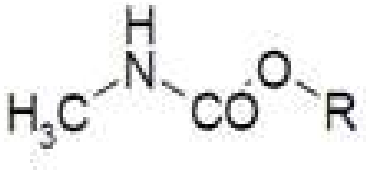


Figure I.04 : Formule chimique des esters de l'acide méthylcarbamique **[18]**.

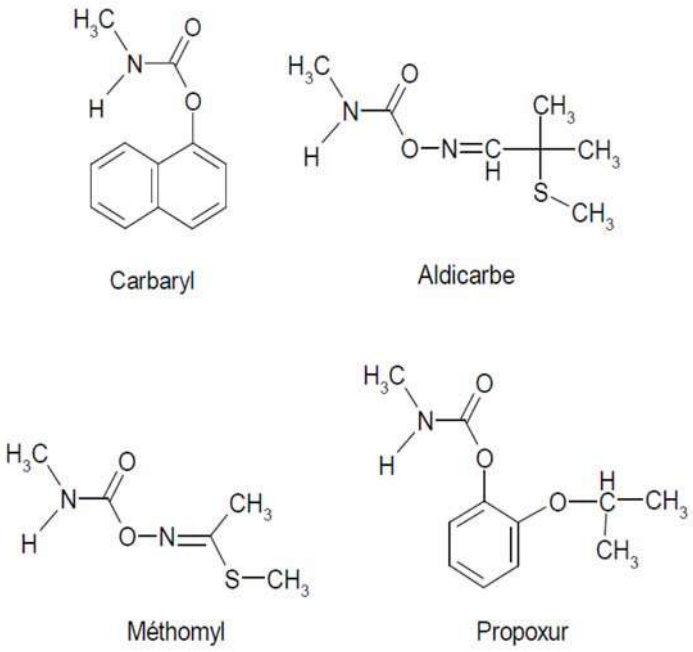


Figure I.05 : Représentation chimique de quelques carbamates **[18]**.

- **Les pyréthrinoïdes :** Ce sont des substituts synthétiques des pyréthrines naturelles, généralement sous forme d'esters de l'acide cyclopropane-carboxylique. Les pyréthrines de synthèse ne sont plus utilisées car ces molécules sont rapidement inactivées par la lumière. Cette famille de molécules est de plus en plus utilisée et en 2007, elle représentait le plus grand nombre de produits sur le marché mondial des insecticides en termes de chiffre d'affaires **[18]**.

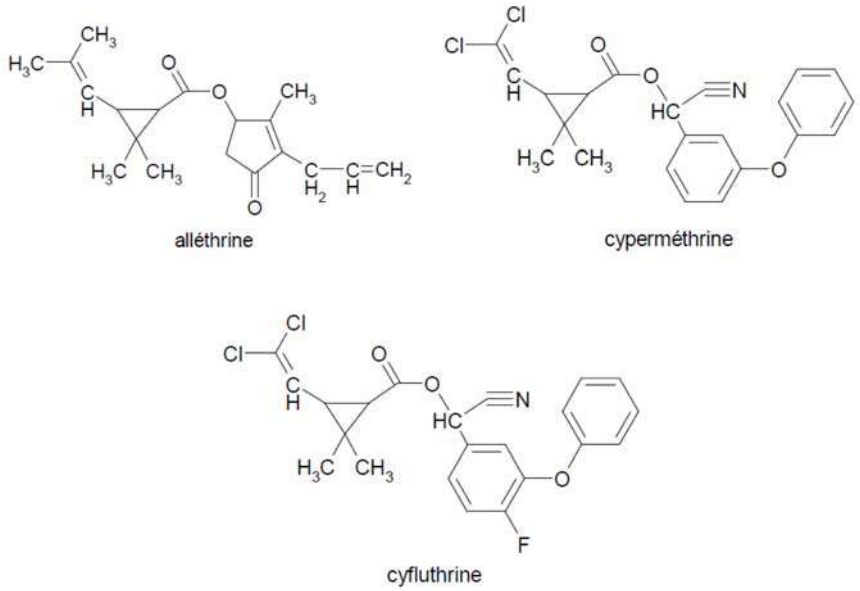


Figure I.06 : Représentation chimique de quelques pyréthrinoïdes **[18].**

- **Les néonicotinoïdes :** C'est un groupe d'insecticides récent apparu depuis une trentaine d'années environ. Des produits tels que le lmidachlopride, la clothianidine font partie de cette famille, avec la représentation de ces molécules sur la figure I.07. Ces molécules ont un large spectre d'action et agissent par contact et par ingestion. Ils peuvent être employés sur de nombreuses cultures comme le riz, les cultures légumières ou les cultures fruitières **[18]**.

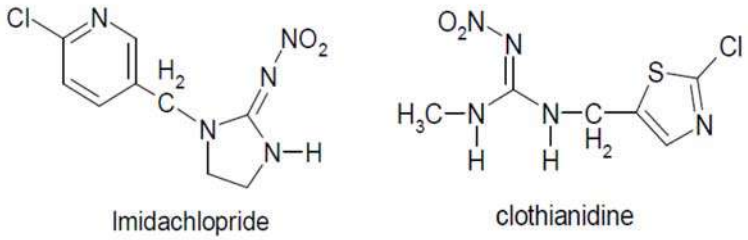


Figure I.07 : Représentation chimique de quelques néonicotinoïdes **[18].**

- **Autres insecticides :** Il y a la famille des pyrroles, celle des pyridazidones, les phénylpyrazoles avec comme représentant le plus connu, le fipronil, les benzoylurées et enfin les oxidiazines avec comme unique molécule l'indoxacarbe.

Le fipronil est un dérivé phénylpyrazolé commercialisé depuis 1995 en France, don't on note sa formule sur la figure I.08. C'est ce produit qui est utilisé pour traiter les sols contre les fourmis, pour faire la désinsectisation professionnelle contre les termites **[18]**.

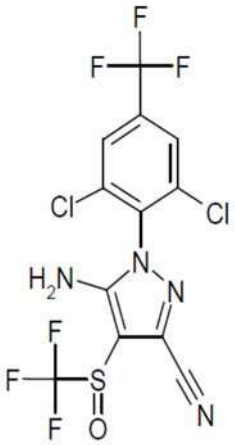


Figure I.08 : Représentation chimique d'un insecticide, le fipronil **[18].**

I.4.1.2. Modes d'action

Les insecticides ont une action basée sur trois entités principales:

- Action sur le système nerveux
- Action sur le système respiratoire
- Régulateurs de croissance de l'insecte **[18].**

I.4.2. Les fongicides

I.4.2.1. Définition et classification

Ils servent à combattre la prolifération des champignons phytopathogènes. Ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés. Le mildiou de la pomme de terre, celui de la vigne, les charbons et les rouilles des céréales, représentait autrefois de véritables fléaux. Ces affections sont provoquées par l'invasion des divers tissus des plantes par le mycélium de champignons microscopiques. Les plus anciens fongicides connus sont des sels cupriques, le soufre et certains de ses dérivés minéraux. Depuis plusieurs décennies, les composés organiques représentent la part la plus importante : carbamates (carbendazine, mancozèbe,…), triazoles (bromuconazole, triticonazole…), dérivés du benzène (chlorothalonil, quintozène), dicarboximides (folpel, iprodione,…). **[2]**

Il existe de nombreuses catégories au sein de la famille des fongicides.

- ✓ **Les dérivés soufrés**
- ✓ **Le sulfate de cuivre**
- ✓ **Les fongicides arsenicaux**
- ✓ **Les benzimidazolés [18]**.

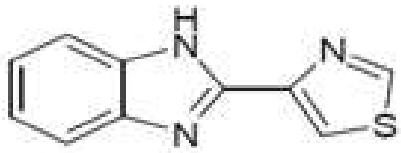


Figure I.09 : Représentation chimique du thiabendazole **[18]**

- ✓ **Les dithiocarbamates**

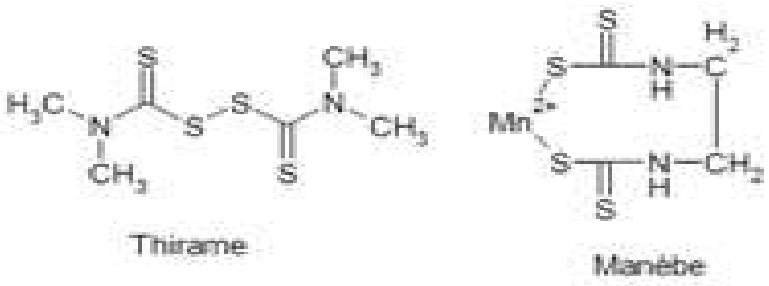


Figure I.10 : Représentation chimique de deux dithiocarbamates **[18].**

- ✓ **Les dicarboximibes :** Deux sous-familles distinctes existent :
  - ❖ Les thiophtalimides

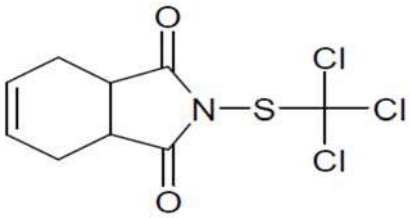


Figure I.11 : Représentation chimique du captane **[18].**

❖ Les imides cycliques

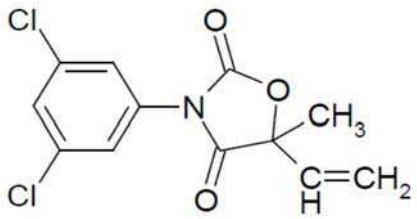


Figure I.12 : Représentation chimique de la vinchlozoline **[18].**

✓ **Le chlorthalonil**

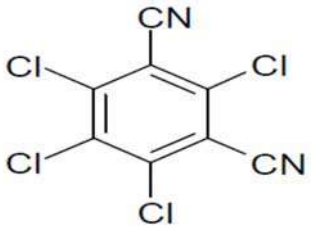


Figure I.13 : Représentation chimique du chlorthalonil **[18].**

✓ **Les hétérocycles azotes**

I.4.2.2. Modes d'action

Les fongicides ont des modes d'action très divers qui sont soit directs par une toxicité pour le champignon, ou indirects lorsque leur mécanisme fait appel à la stimulation des moyens de défense de la plante touchée afin d'atteindre le champignon Cinq modes d'action principaux constituent la base des fongicides:

- Action sur les processus respiratoires du champignon,
- Action par inhibition de la biosynthèse des stérols
- Action sur les microtubules
- Action directe sur les champignons
- Action par stimulation des réactions de défense **[18]**.

I.4.3. Les herbicides

I.4.3.1. Définition et classification

Les herbicides sont appelés parfois désherbants, notamment en horticulture. Ce sont des matières actives ou des produits formulés ayant la propriété de tuer les végétaux **[19]**. Ce sont des produits aux structures chimiques complexes. Chaque herbicide possède des

caractéristiques propres selon sa composition, son mode d'absorption, son effet sur la mauvaise herbe et son élimination progressive **[3]**.Les plus utilisés des pesticides en tonnages et en surfaces traitées, ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Ils appartiennent à plus de 35 familles chimiques différentes **[1]**.

- **Les acides chlorophénoxy-alcanoïques :** Ces molécules sont des esters de chlorophénols et d'acides carboxyliques aliphatiques .Les principaux produits sont le 2,4-D, le dichlorprop, le mécoprop, le MCPA (acide chloro-4 méthyl-2 phénoxy acétique), le MCPB (acide chloro-4 méthyl-2 phénoxy-4 butyrique), le dicamba ou acide 3,6-dichloro-2-méthoxybenzoïque **[18]**.

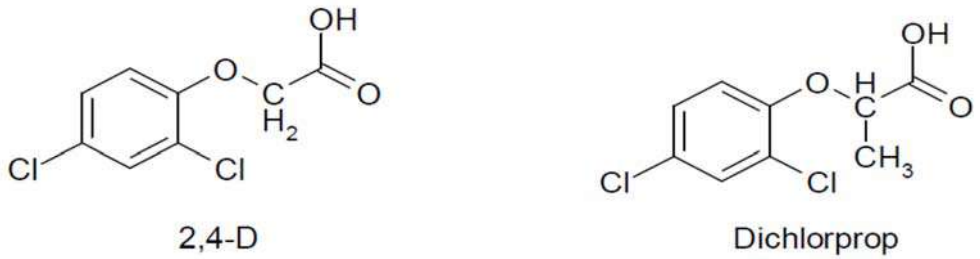


Figure I.14 : Représentation chimique des acides chlorophénoxy-alcanoïques**[18]**.

- **Les aminophosphonate**

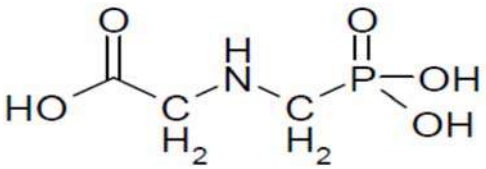


Figure I.15 : Représentation chimique du glyphosate **[18].**

- **Les bipyridiles**

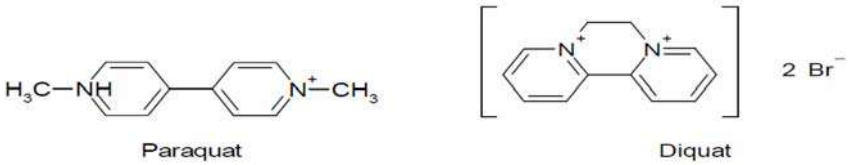


Figure I.16 : Représentation chimique des bipyridiles **[18]**.

➢ **Les benzonitriles**



Figure I.17 : Représentation chimique des benzonitriles **[18]**.

➢ **Les triazoles**

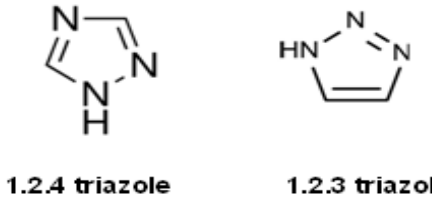


Figure I.18 : Représentation chimique des Triazoles **[18]**.

➢ **Les diazines et triazines**

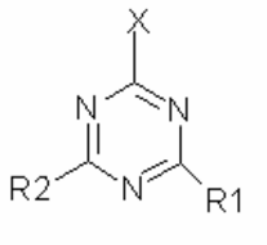


Figure I.19 : Représentation chimique des Triazines **[20]**.

➢ **Les atrazines**

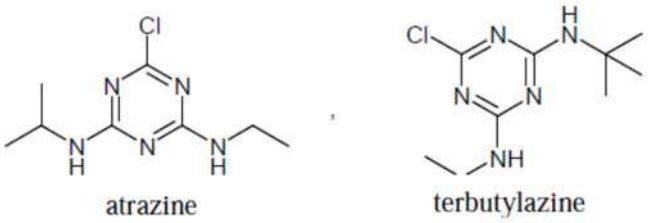


Figure I.20 : Représentation chimique des atrazines et terbutylazines **[18].**

➢ **Les phénylurées ou urées substituées**

1.4.3.2. Modes d'action

Les herbicides se distinguent par leur voie de pénétration et leur mode d'action dans les végétaux **[21]**:

• **herbicides à pénétration racinaire:** appliqués sur le sol, ils pénètrent par les organssouterrains des végétaux (racines, graines, plantules). Ce sont les traitementsherbicides de prélevée, effectués avant la levée de la plante considérée (culture oumauvaise herbe).

- actions sur la photosynthèse : triazines, diazines – uraciles, triazinones, urée substituées **[12]**.
- action sur la division cellulaire : toluidines.
- action sur l'élongation cellulaire : alachlore, métazachlore, métolachlor, etc.
- inhibition de la synthèse des caroténoïdes : isoxaflutole, clomazone.

• **herbicides à pénétration foliaire:** appliqués sur le feuillage, ils pénètrent par les organes aériens des végétaux (feuilles, pétioles, tiges). Ce sont les traitementsherbicides de post-levée, effectués après la levée de la plante considérée (culture oumauvaise herbe).

- actions sur la photosynthèse : bipyridyles, diazines.
- actions sur les membranes cellulaires : dinitrophénols, benzonitriles.
- action sur la division cellulaire : carbamates.
- action sur l'élongation cellulaire : aryloacides, dérivés picoliniques.
- action sur la biosynthèse : acides aminés, lipides.

• **herbicides de contact:** herbicides qui agissent après pénétration plus ou moins profonde dans les tissus, sans aucune migration d'un organe à un autre de la plante traitée.

• **herbicides systémiques:** herbicides capables d'agir après pénétration et migration d'un organe à un autre de la plante traitée **[3]**.

On distingue en outre :

- Les acaricides (contre les acariens),
- Les nématicides (toxiques pour les vers du groupe des nématodes),
- Les rodenticides (contre les rongeurs),
- Les taupicides (contre les taupes),
- Les molluscicides (contre les mollusques, limaces, escargots),
- Les corvicides et les corvifuges (contre les corbeaux et les oiseaux ravageurs de cultures) **[2]**.

I.5. Efficacité des pesticides

Les formulations commerciales de pesticides se composent de deux éléments, la matière active, souvent hautement toxique, et les adjuvants qui lui servent de support. En raison de cette toxicité élevée, il est indispensable que tout traitement phytosanitaire soit au préalable très soigneusement étudié.

L'efficacité de l'action toxique d'un produit, tout comme sa capacité à atteindre un certain stade de l'organisme cible, sont largement fonction de sa persistance dans le milieu, et donc des processus de dégradation ainsi que de la vitesse de dégradation. Il a été constaté depuis quelques décennies que certains pesticides très employés, en particulier la plupart des insecticides organochlorés, présentent une remarquable stabilité dans le temps. Leur composition chimique reste inchangée. Ils peuvent être stockés, à des doses sublétales, par les organismes vivants, et sont ainsi susceptibles d'être progressivement accumulés et concentrés

tout au long de la chaîne alimentaire. La vie animale toute entière se trouve ainsi menacée, même l'homme, qui se trouve à la tête de la chaine alimentaire peut être touché **[1]**. Ainsi, tout traitement phytosanitaire doit respecter deux impératifs parfaitement contradictoires **[22]**:

- d'une part, une persistance optimale de l'action du pesticide utilisé est nécessaire pour obtenir un contrôle efficace et durable de l'organisme nuisible visé;
- il est d'autre part, tout aussi indispensable, pour éviter les risques de bioaccumulation évoqués ci- haut, que ce produit perde rapidement la plus grande partie de sa toxicité.

I.6. Processus de dégradation des pesticides dans l'environnement

La vitesse de disparition, ou le degré de persistance d'un produit, dépend d'un certain nombre de facteurs qui peuvent être **[22]**:

- Mécaniques (pluie, vent) ou physiques (tension de vapeur, solubilité dans l'eau ou les lipides, codistillation avec l'eau, phénomènes d'adsorption...) ;
- Chimiques (hydrolyse, oxydation, réduction, décarboxylation, isomérisation, photodégradation...) ;
- Biologiques (action des micro-organismes dans le sol et réactions enzymatiques dans les végétaux dans le cas des produits endothérapiques...) **[1]**.

La vitesse de dégradation des pesticides est souvent exprimée en termes de demi-vie (DT_{50}), indiquée en années, mois ou en jours. Chaque pesticide se caractérise par sa propre valeur de demi-vie. Au terme de cette période, la moitié seulement de la quantité initiale de pesticide reste en place, tandis que l'autre moitié a été éliminée sous l'effet des processus de dégradation.

Des facteurs extérieurs tels que la température, le rayonnement lumineux et l'acidité des sols influent sur la vitesse de dégradation des différents pesticides. En règle générale, la dégradation d'un composé est considérée comme terminée après une période égale à cinq fois la demi-vie de ce produit. Par conséquent, le déversement des pesticides ne provoquera pas nécessairement la contamination des sols, si une période de plus de cinq demi-vies des pesticides considérés s'est écoulée depuis leur déversement **[2]**.

I.7. Impacts environnementaux des pesticides

Les recherches consacrées à la dispersion des pesticides dans l'environnement ont prouvé la présence de ces produits dans plusieurs points de la biosphère qui n'ont subit aucun traitement **[23,24]**. Les mécanismes de dispersion sont variés. Lors de l'application qui s'effectue généralement sous forme de «spray», une fraction importante des produits phytosanitaires déposés sur les plantes ou le sol ruisselle puis s'infiltre pour atteindre et contaminer respectivement les eaux de surface, puis les eaux souterraines **[2]**. Les phénomènes de transfert qui affectent les produits phytosanitaires sont très complexes et les réactions possibles de l'écosystème à leur présence sont largement méconnues **[25]**. La figure suivante présente les différentes interactions qui peuvent avoir lieu entre les pesticides et les écosystèmes.

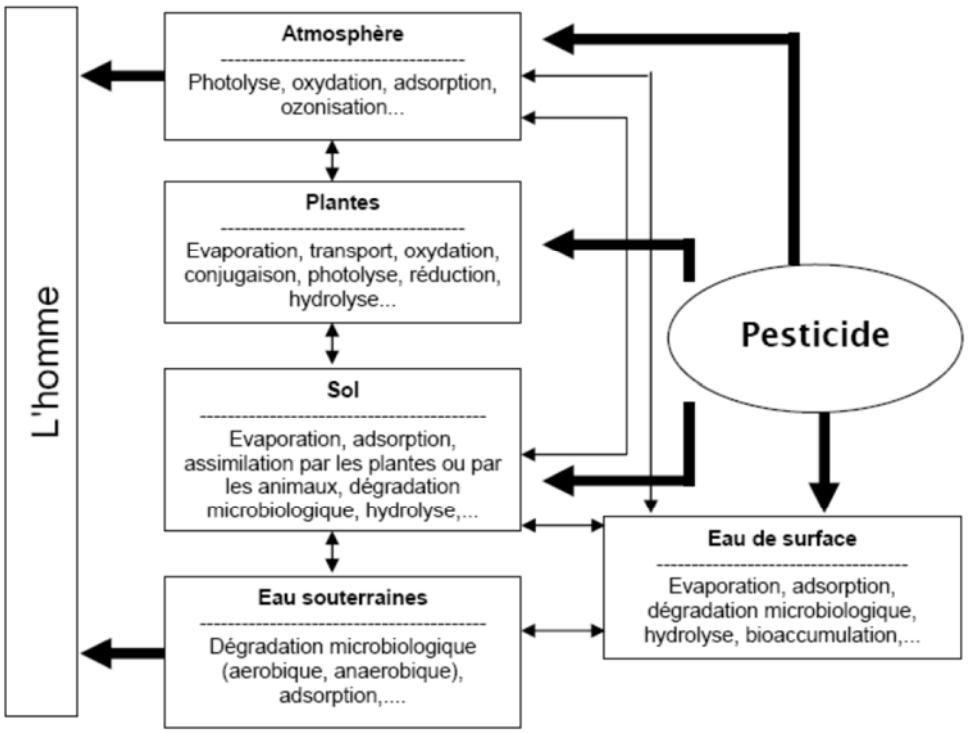


Figure I.21 : Interactions entre les pesticides et les écosystèmes **[16]**.

Le transport des produits de traitement est gouverné par quatre facteurs majeurs:

• Les propriétés chimiques du produit : solubilité dans l'eau, ionisation, volatilité, persistance dans le milieu, présence ou l'absence de groupes réactionnels, etc.

• Les propriétés du sol : structure, type et quantité d'argiles, pourcentage de matière organique, pH, taux d'humidité, faune et flore, etc.

• Les conditions et le type d'application : taux d'application, surface traitée, nature de la cible, nature de la formulation, moment d'application, etc.

• Les conditions climatiques et hydrogéologiques : intensité et fréquence de la pluie, température du sol, profondeur de la nappe, etc. **[16].**

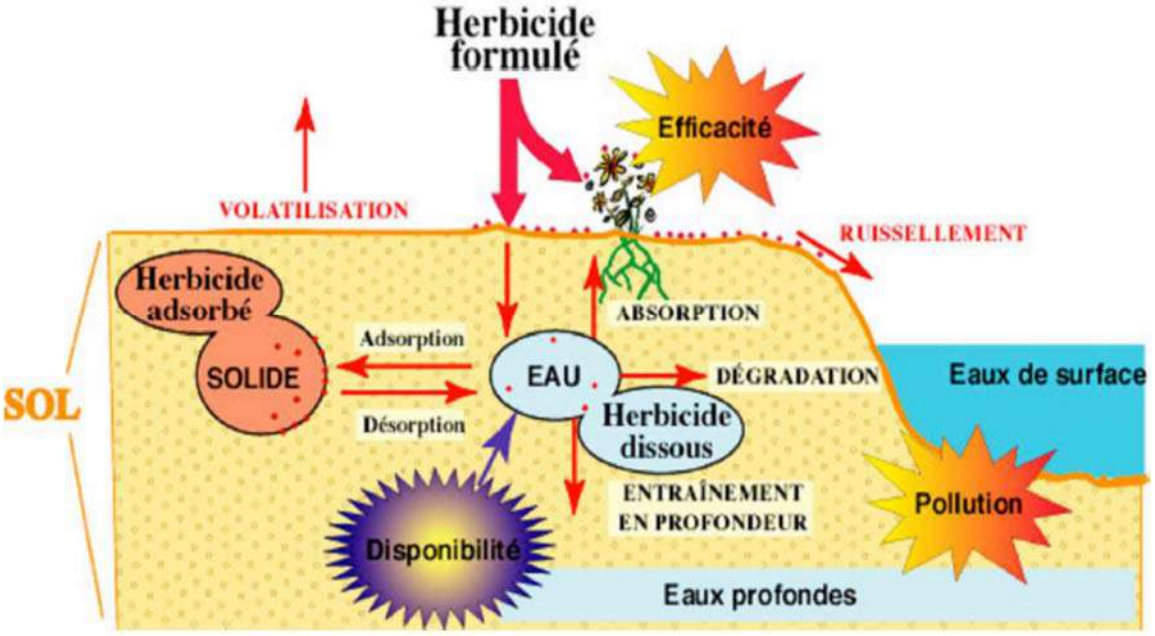


Figure I.22 : Devenir des pesticides dans l'environnement **[26]**.

I.8. Impact des pesticides sur la santé

La contamination de l'homme par les pesticides peut se faire par différentes voies. Il peut les absorber via les aliments, l'eau, par contact avec la peau ou encore par inhalation. De plus, les pesticides regroupent un grand nombre de molécules dont les effets sur l'homme sont différents. Certains produits qui présentent une toxicité aiguë importante peuvent être éliminés facilement par l'organisme. A l'inverse, d'autres substances de toxicité moindre sont susceptibles de s'accumuler dans l'organisme et d'induire des effets à plus long terme qui sont difficilement quantifiables. Néanmoins, les effets indirects des pesticides sur les organismes vivants sont probablement plus importants que leur toxicité directe. Ils peuvent être divisés en deux catégories : d'une part les effets chroniques sur la santé et d'autre part les effets écologiques.

Certains pesticides sont par ailleurs reconnus aujourd'hui comme étant des polluants organiques persistants, Leurs principales caractéristiques sont la persistance dans l'environnement, mais aussi la nocivité pour la santé tels que l'endrine, l'aldrine, la dieldrine, le chlordécone, le lindane ou encore le chlordane **[20]**.

De manière générale, dans la littérature scientifique, il a été montré que les résidus de pesticides peuvent entraîner des désagréments pour la santé comme des troubles de la reproduction, du développement et du système nerveux **[27]**. Une toxicité neurologique aiguë, l'affaiblissement du développement neurologique chronique, un dysfonctionnement des

systèmes immunitaire, de reproduction et endocrinien ont également été rapportés. L'exposition aux pesticides peut aussi être la cause du développement de cancer **[28]**. Les risques modérés liés à une mauvaise application incluent des maux de tête, des éruptions cutanées ou encore des troubles de la vision **[29]**. Les résultats issus de différentes études illustrent certains des effets néfastes pouvant être observés. Il a été effectivement mis en évidence qu'une exposition à certaines substances pouvait entraîner un dérèglement du système immunitaire **[29]**. Certains pesticides sont aussi considérés comme étant des perturbateurs endocriniens, c'est à dire qu'ils interfèrent avec les hormones en simulant leur action. Par ailleurs, il a été montré que chez les agriculteurs, les cancers de la prostate et de l'estomac étaient plus fréquents **[5]**. Ce comportement a été confirmé par l'équipe de Quintanilla-Vega qui a identifié certains pesticides et leurs produits de dégradation comme des agents susceptibles de nuire à la fertilité masculine en particulier via une toxicité testiculaire **[30]**. Par ailleurs, une étude conduite aux Etats Unis a mis en évidence la présence de résidus de pesticides dans différentes matrices : urine, sang, tissus adipeux et lait maternel **[31]**. Le lien éventuel entre la présence de ces molécules dans le lait maternel et le développement anormal du fœtus et des malformations congénitales a été également souligné **[32]**.

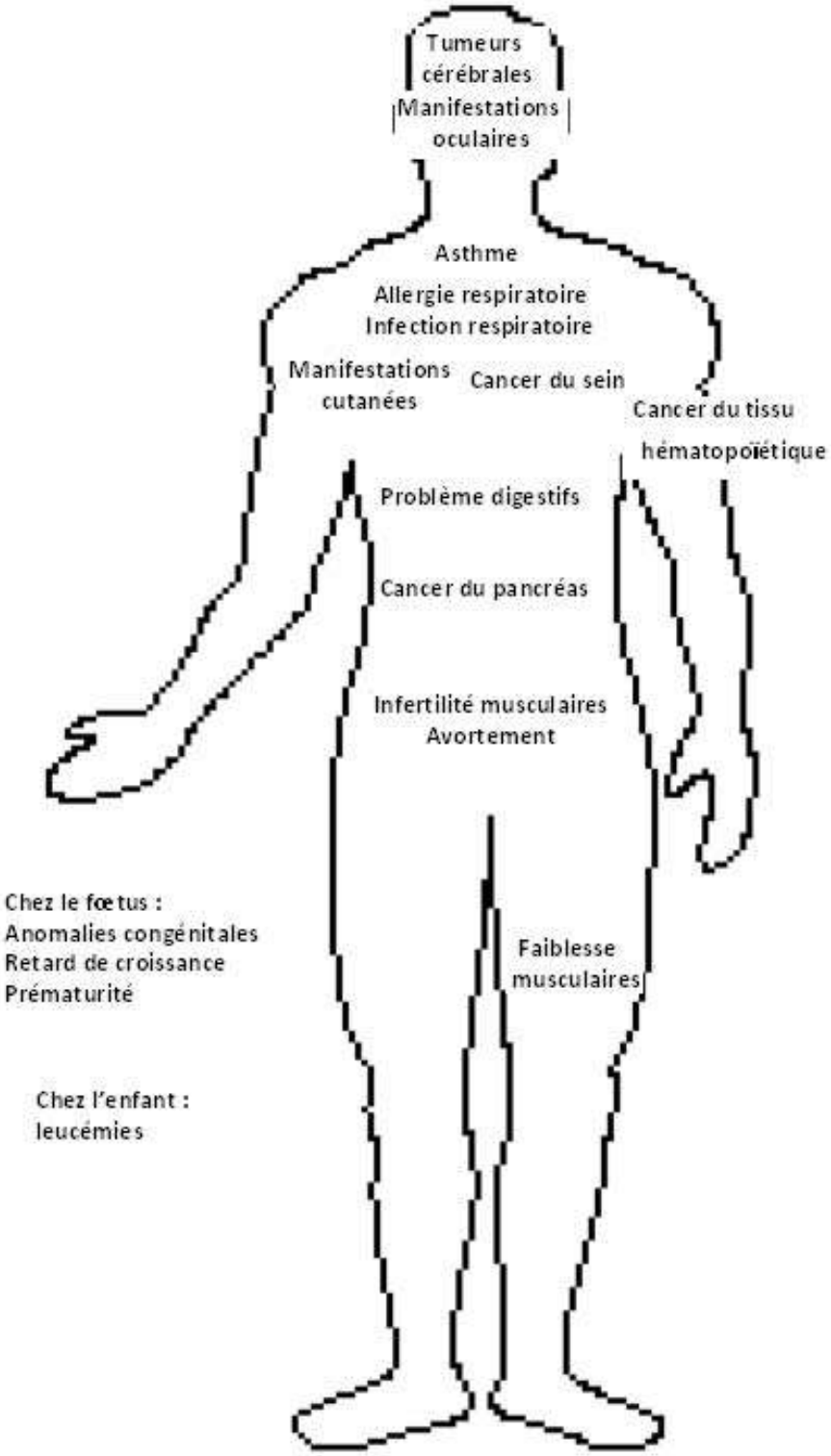


Figure I.23 : Effets possibles des produits phytosanitaires chez l'Homme **[18]**.

I.9. La toxicité des pesticides

En dépit de leur sélectivité et mode d'action spécifique, les pesticides exercent leur nocivité envers les organismes involontairement exposés, suite à la contamination de l'environnement et de la chaîne alimentaire. Ils sont cytotoxiques, neurotoxiques, embryotoxiques, mutagènes, tératogènes ou carcinogènes **[33]**.

La toxicité des pesticides dépend d'un certain nombre de facteurs parmi lesquels on cite la nature de la formulation (solide, liquide ou gaz), les moyens d'application et d'emploi (pulvérisation, dispersion, etc.) et les conditions d'utilisation. Mais le facteur principal qui conditionne la toxicité de ces produits concerne le mode de pénétration et le devenir du produit dans l'organisme. Le schéma ci-dessous résume cet aspect toxicocinétique **[14]**.

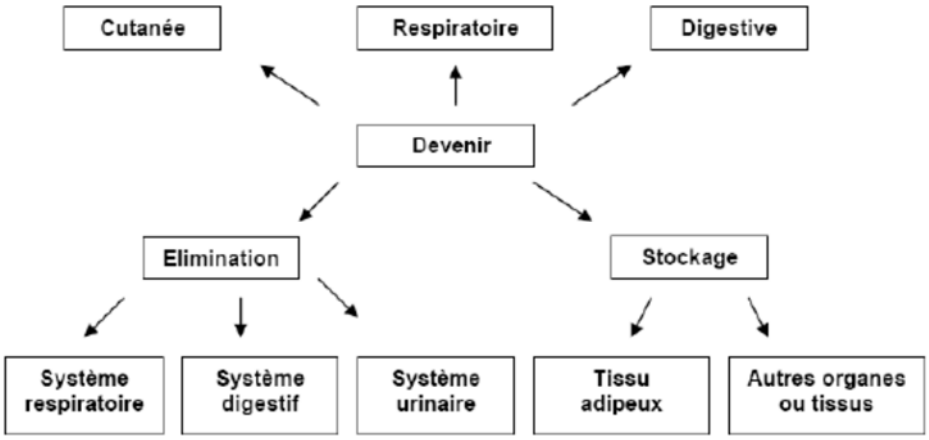


Figure I.24 : Toxicologie et devenir des pesticides **[16]**.

- La pénétration par voie respiratoire est la plus redoutable car l'airpulmonaire et le sang circulant sont directement en contact.
- La pénétration par voie cutanée dépend de l'affinité du produit pour la barrière cutanée, de l'état de la peau et de la surface exposée.
- Le mode de pénétration digestive est rare pour des quantités importantes (suicide), mais il est d'une importance capitale pour les ingestions répétées de petites quantités de produits **[16]**.

I.9.1.Evaluation d'un effet toxique

L'évaluation de la toxicité s'appuie sur des études **qualitatives** (non mesurables) ou **quantitatives** (mesurables) adéquates. Il existe plusieurs types d'études qui nous permettent d'évaluer les effets d'un toxique. On peut les classer dans quatre catégories:

- les études épidémiologiques, qui comparent plusieurs groupes d'individus ou les études de cas;
- les études expérimentales *in vivo*, qui utilisent des animaux (ex. : lapin, rat et souris);
- les études *in vitro*, effectuées sur des cultures de tissus ou des cellules; et
- les études théoriques par modélisation (ex : structure-activité).

On utilise fréquemment une terminologie pratique mais arbitraire pour désigner les diverses formes d'intoxication selon la fréquence et la durée de l'exposition **[34]**.

Tableau I.01 : Les formes d'intoxication **[35].**

	fréquence d'administration	**durée de l'exposition**
aiguë	unique	< 24 heures
subaiguë	répétée	<= 1 mois
subchronique	répétée	de 1 a 3 mois
chronique	répétée	> 3 mois

- **La toxicité aiguë (à court terme)**

Une façon pratique de caractériser la toxicité d'une substance consiste à déterminer sa dose létale 50 (DL_{50}). Cette dose permet d'identifier les symptômes de l'intoxication et de comparer les substances entre elles quant à leur potentiel toxique. Elle sert souvent de point de départ des études de toxicité, car elle fournit un minimum de connaissances.

La DL_{50} correspond à la dose d'une substance pouvant causer la mort de 50 % d'une population animale dans des conditions d'expérimentation précises. On administre généralement le produit à des rats ou à des souris répartis en plusieurs groupes, et ce, à des doses croissantes suffisantes pour obtenir un pourcentage de mortalité s'échelonnant entre 0 % et 100 % (figure I.25). Lorsqu'il s'agit d'un toxique qui est inhalé, on parle de

concentration létale 50 (CL_{50}) pour exprimer la concentration du toxique dans l'air inspiré qui cause la mort de 50 % des animaux **[34].**

Tableau I.02 : Comparaison entre l'exposition aiguë ou chronique et l'effet aigu ou chronique **[34]**

		AIGU	CHRONIQUE
EXPOSITIONTION	AIGUË	**Effet à court terme à la suite d'une exposition à court terme** (ex. : irritation cutanée causée par le contact avec une solution très diluée d'acide sulfurique)	**Effet à long terme à la suite d'une exposition à court terme** (ex. : trouble respiratoire persistant à la suite d'une courte inhalation d'une forte concentration de chlore)
	CHRONIQUE	**Effet à court terme à la suite d'une exposition à long terme** (ex. : sensibilisation cutanée à l'éthylènediamine à la suite d'un contact pendant plusieurs années)	**Effet à long terme à la suite d'une exposition à long terme** (ex. : cancer du foie, du poumon, du cerveau et du système hématopoïétique causé par l'exposition à des doses élevées de chlorure de vinyle pendant plusieurs années)

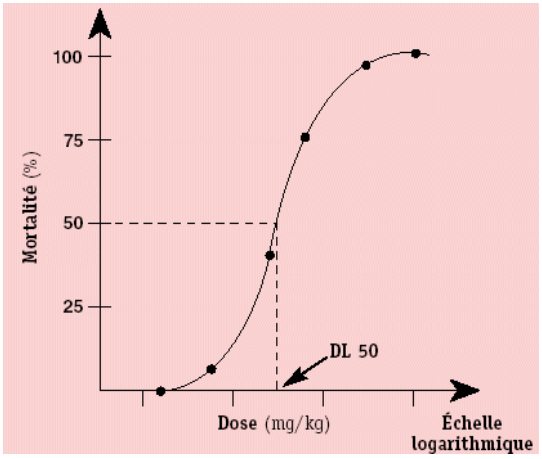


Figure I.25 : Détermination de la dose létale 50 (DL_{50}) **[34]**.

L'indice DL_{50} sert fréquemment pour exprimer la toxicité aiguë ainsi que pour classer et comparer les toxiques. Il a cependant une valeur très limitée, car il ne concerne que la mortalité et ne donne aucune information sur les mécanismes en jeu et la nature des lésions.

Il s'agit d'une appréciation grossière et préliminaire (première analyse) qui peut être influencée par plusieurs facteurs tels l'espèce animale, le sexe, l'âge, le moment de la journée, etc. (tableau I.03).

Il existe d'autres méthodes d'étude de la toxicité, par exemple les tests d'irritation et de corrosion de la peau et des yeux, qui font généralement partie d'un programme d'évaluation toxicologique.

Tableau I.03 : Influence de facteurs sur la dose létale 50, et concentration létale 50 de différents produits **[34]**

Produit (utilisation)	**Espèce animale**	**Dose létale 50 (g/kg)[1]**		**Concentration létale (ppm/4 h)[2]**
		Voie orale	**Voie cutanée**	
Acétone (solvant)	lapin	5,34	20,00	---
	rat	5,80	---	29 853,00
	souris	3,00	---	---
Acroléine (fabrication de polymères)	hamster	---	---	25,40
	lapin	---	0,20	---
	rat	0,046	---	8,30
	souris	0,028	---	---

Méthanol (solvant)	lapin rat souris	14,41 6,20 7,30	15,80 --- ---	--- 64,00 ---
Métribuzine	Souris	1,090-2,300	--	
héxaconazole	Souris	2,189	--	

[1]. Quantité exprimée en gramme par kilogramme (g/kg).

[2]. Concentration dans l'air exprimée en partie par million (ppm) pour une période de quatre heures (4 h).

Il existe d'autres méthodes d'étude de la toxicité, par exemple les tests d'irritation de la peau et de corrosion des yeux, qui font généralement partie d'un programme d'évaluation toxicologique.

- **La toxicité chronique**

Certains effets néfastes peuvent prendre plusieurs semaines ou de nombreuses années avant d'être diagnostiqués et éventuellement se révéler irréversibles (ex. : la neurotoxicité de l'hexane). L'évaluation de la toxicité aiguë ne permet pas de prédire ce type de toxicité d'une substance. Des études destinées à évaluer la toxicité chronique doivent donc être effectuées. Celles-ci durent plusieurs mois ou années et supposent l'administration de plus d'une dose à des intervalles variant selon la méthode employée.

Le terme chronique caractérise bien l'objet de ce type d'évaluation. Ces études, qualifiées de pluridisciplinaires, sont généralement effectuées par plusieurs chercheurs spécialisés dans différents aspects de la toxicologie, par exemple l'immunotoxicologie et la cancérogénicité. Elles supposent généralement la collaboration de chercheurs de divers domaines scientifiques, comme la chimie, la biochimie, la biologie et la médecine **[34]**.

I.10. Conclusion

L'utilisation de produits phytosanitaires, dans le but de protéger les cultures de diverses menaces pouvant altérer leur qualité nutritive mais aussi les rendements agricoles, rend nécessaire la surveillance des teneurs en résidus de pesticides dans les produits de consommation. Ainsi, du fait des faibles teneurs de pesticides autorisées par la réglementation, des techniques analytiques permettant la détermination et la quantification des pesticides à de très faibles niveaux de concentration sont nécessaires.

Chapitre II : Traitement des pesticides

II.1. Introduction

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.

II.2. Les procèdes classiques

II.2.1. Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines **[36,37]**. 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. Dans le cas de contaminants non favorables au traitement biologique (difficilement minéralisables), il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs plus efficaces que ceux adoptés dans des procédés de traitement conventionnels. De plus, ces techniques génèrent des quantités de boues biologiques importantes à retraiter.

La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DBO5/DCO > 0,5, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport est inférieur à 0,2 **[38]**. Ce rapport appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est élevée quand ce rapport tend vers zéro **[39]**. Actuellement, il est admis que les procédés biologiques représentent un faible impact environnemental et rentrent donc bien dans la liste des technologies économiques utilisables pour le traitement de l'eau.

Les procédés biologiques font appel à des microorganismes tels que les bactéries, les levures ou les moisissures pour la réduction de la charge organique des eaux résiduelles ou

l'élimination des micropolluants toxiques spécifiques, récalcitrants aux techniques de la filière physiques de traitement de l'eau.

Dans certains cas, des traitements tertiaires (désinfection, oxydation avancé,…) sont nécessaires, notamment lorsque l'eau épurée doit être rejetée en milieu particulièrement sensible. A titre d'exemple, les rejets dans les eaux de baignade, dans des lacs souffrant d'un phénomène d'eutrophisation ou dans des zones d'élevage de coquillages sont concernés par ce troisième niveau de traitement. La réduction des odeurs peut encore être l'objet d'attentions particulières.

Bien qu'ils soient les procédés moins onéreux, les procédés biologiques restent souvent insuffisants dans le traitement de la pollution due aux substances non biodégradables et/ou toxiques. Ils présentent aussi des quantités importantes de boues biologiques nécessitant des opérations supplémentaires **[2]**.

II.2.3. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires **[40]**, les techniques d'adsorption, d'échange d'ions, de séparation sur charbon actif et des procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation. Le principe de ces techniques est de concentrer les polluants, puis de les incinérés ou les mettre en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur.

II.2.4. L'incinération

L'incinération **[41,42]** est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très 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.

II.3. Procédés physiques

Les prétraitements consistent à débarrasser les eaux usées des polluants solides les plus grossiers (dégrillage, dégraissage). Ce sont de simples étapes de séparation physique. Les polluants dissous peuvent être ensuite séparés par des méthodes physiques séparatives telles que l'adsorption sur charbon actif ou la filtration membranaire **[2]**.

II.3.1. Adsorption sur charbon actif Filtration membranaire

Le traitement des eaux polluées par des pesticides peut, selon la situation, faire appelle à l'utilisation de charbon actif en poudre ou de charbon actif en grain. Le choix du charbon actif adapté dépend notamment de la concentration de pesticides présents dans l'eau à traiter, du mode d'utilisation du charbon actif (en poudre ou en grain) et des autres composés à éliminer de l'eau.

Le charbon actif en poudre permet de faire face à une pollution accidentelle ou saisonnière de la ressource, provoquée par des rejets d'effluents agricoles ou industriels **[43]**. Il peut être introduit au sein d'une installation de production d'eau potable ou de dépollution des eaux usées, en amont d'une filière de traitement de l'eau, ou encore être injecté directement dans les eaux de surface.

Le charbon actif en grain est plutôt adapté à l'élimination en continu des pesticides et autres polluants. Il est alors utilisé comme support de filtration au sein des stations de traitement d'eau, pendant ou après la phase de clarification.

La température de l'eau, la solubilité, la structure et la taille moléculaire, la polarité et la saturation de la chaîne carbonée sont les facteurs qui influencent l'adsorption des polluants sur le charbon actif. La durée d'utilisation d'un filtre à charbon actif dépend du type de charbon actif utilisé, de la durée de temps de contact et de la concentration en pesticides et autres matières organiques présentes dans l'eau **[2]**.

II.3.2. Filtration membranaire

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dans le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer.

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction da la DCO et de solide en suspension **[44]**, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation, nanofiltration et osmose inverse. Parmi ces procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les procédés les plus adaptés à l'élimination des molécules organiques, en l'occurrence les pesticides de petite taille moléculaire. L'osmose inverse reste la plus répandue **[2]**.

II.4. Procédés chimiques

Les traitements primaires regroupent les procédés physiques ou physico-chimiques visant à éliminer par décantation une forte proportion de matières minérales ou organiques en suspension. A l'issue du traitement primaire, seules 50 à 60 % des matières en suspension sont éliminées. Ces traitements primaires ne permettent d'obtenir qu'une épuration partielle des eaux usées. Ils ont d'ailleurs tendance à disparaître en tant que traitement unique, notamment lorsque l'élimination de la pollution azotée est requise. Pour répondre aux exigences réglementaires, une phase de traitement secondaire doit être conduite.

L'oxydation chimique est utilisée dans le traitement des eaux, principalement dans le but de dégrader des composés soit toxiques, soit peu ou pas biodégradables. L'ozone, (O_3), à cause de son pouvoir oxydant élevé, est majoritairement utilisé, la chloration étant réservée à la désinfection de l'eau potable avant sa distribution **[45]**. Ainsi, l'ozonation permet la dégradation de nombreux composés toxiques (tels que les pesticides) lors de la potabilisation des eaux de surface ou souterraines avant la filtration sur charbon actif. L'ozonation est également mise en œuvre dans le cas de l'épuration des rejets toxiques ou non biodégradables (effluents industriels ou agricoles).

II.5. Comparaison des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le tableau II.01 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques.

Tableau II.01 : Comparaison des différents procédés de dépollution **[1,46]**

Procédés	**Caractéristiques**	**avantages**	**Inconvénient**
Biologiques	Utilisation de culture bactérienne	-Peu onéreux -Eliminent NH_3, NH_4^+, le fer et la matière organique biodégradables -faible cout de traitement -approprié pour les polluants particulaires	-production importante de boue - non efficace contre les polluants toxiques et/ou récalcitrants -besoins énergétiques importants

			-nécessite des grands réservoirs d'aération
Physiques (filtration sur charbon actif, membranaire)	Non dégradatif	Séparation des polluants particulaire ou dissous	-Cout d'investissement et énergétique élevé -génération des concentras
Physico-chimiques	Fixation des polluants par coagulation et séparation des flocs formées	-Séparation des polluants en suspension et des particules colloïdales -utilisation simple et rapide -réduction significative de la DCO	-utilisation de produits chimiques -formation de boues -pré et post traitements nécessaire - produits d'oxydation inconnus
Chimiques	Utilisation d'un oxydant (Cl_2, ClO_2, O_3)	Oxydation chimique des polluants -peu ou pas de déchets -augmentation de la biodégradabilité	Oxydation partielle (formation d'intermédiaires) -gestion des oxydants
incinération		-approprié pour les petits volumes de concentration élevée	-cout de traitement très élevé -productions de dioxines -problèmes de stockage, transport et délai d'attente

II.6. Méthodes électrochimiques

II.6.1. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une méthode de traitement des eaux basée sur la dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel qui, une fois dans l'effluent et moyennant les autres réactions connexes telle que l'électrolyse de l'eau, donne des complexes d'hydroxydes métalliques qui vont assurer l'adsorption puis la floculation des particules et des composés polluants dissous.

Elle est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution **[47]**, ont pu identifier trois catégories de mécanismes en électrocoagulation :

- Les phénomènes électrochimiques.
- La coagulation.
- L'hydrodynamique.

L'action directe d'un champ électrique sur une eau résiduaire permet de créer des conditions d'une bonne coagulation-floculation **[48]**.

En effet le champ électrique permet de créer, d'une part, un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes facilitant ainsi leur rencontre **[49]**. Et, d'autre part, en utilisant les anodes de fer et d'aluminium, on arrive à faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de flocs de taille suffisante.

La séparation de la masse aqueuse est réalisée par flottation ou par décantation **[50]** résument ce processus comme suit:

- La formation des coagulants par l'oxydation électrolytique de métaux sacrificiels.
- La déstabilisation des contaminants, des polluants, des matières en suspension et la cassure des émulsions.
- L'agrégation des phases déstabilisées pour former les flocs.

Cette dernière étape peut être résumée par les sous étapes suivantes :

- Présence forte de la double couche diffuse autour des espèces chargées obtenues grâce aux interactions des ions métalliques provenant de la dissolution de l'anode sacrificielle.
- Neutralisation des espèces ioniques présentes dans l'eau par les cations.

- Formation de flocs comme le résultat de l'agglomération des particules et des colloïdes autour des espèces coagulées.

Le procédé d'électrocoagulation peut être utilisé seul ou en série avec d'autres procédés dans une chaîne de traitement des eaux.

II.6.2. Electro-flottation

L'Électro-flottation est une technique de traitement de l'eau usée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants insoluble ou colloïdaux, tels que rencontrés dans des rejets liquides contenant des métaux lourds, des émulsions et des suspensions.

Électro-flottation est l'opération d'émersion des pollutions à la surface d'eau sous l'effet de micro bulbe gazeux électrolytique générée par l'eau usée électrolyse à électrodes insolubles.

Électro-flottation installation se compose de électro flotteur avec électrodes insolubles, réservoir des eaux usée et épurée, doseur malaxeur pour solution de alcali et floculant, pompes, source de courant continu (80-120 A et 24 V), collecteur de scories (écumoire). L'appareil assure épuration des eaux après pH-correction et floculation à la concentration initiale des métaux lourds en eaux industrielles de 10-100 milligramme / litre et la concentration initiale de matière en suspension de 300 gramme par mètre cube **[51]**.

II.7. les procédés d'oxydation avancée

Les pesticides et les métaux lourds représentent une menace réelle pour les ressources en eau. Cette pollution affecte en priorité les eaux de surface, où l'on observe une présence de pesticides et de métaux lourds sur l'ensemble des cours d'eau. De plus, les procédés classiques de traitement des eaux usées issues de l'agriculture ou de l'industrie trouvent très souvent des limites liées à leur toxicité, à leur biodisponibilité, ou à leur faible réactivité chimique ou physique, d'où une forte persistance de cette pollution dans l'eau. Pour remédier à la non efficacité des procédés classiques, (biodégradabilité réduite des effluents industriels à cause de leurs fortes concentrations en polluants toxiques, concentration de la pollution par les procédés de séparation non dégradants (physiques), coût de traitement élevé et délais d'attente importants pour l'incinération et une toxicité de plus en plus accrue de nouveaux produits), l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des

intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (•OH) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des •OH.

Les radicaux hydroxyles sont utilisés pour dégrader par voie oxydante les polluants organiques contenus dans l'eau soit en sous-produits biodégradables, soit conduire à la minéralisation (transformation en eau, dioxyde de carbone et ions minéraux) [1].

Ils présentent l'avantage de :

- ne pas induire de pollution secondaire;
- ne pas être toxique;
- ne pas être corrosif pour les équipements;
- être le plus rentable possible;
- être relativement simple à manipuler.

II.7.1. Définition et principe des POA

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies on note les POA. Ces derniers sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés toxiques, récalcitrants aux procédés classiques et non biodégradables. Ils offrent de nombreux avantages, en comparaison avec les procédés biologiques ou physico-chimiques:

- efficacité de traitement;
- production catalytique de l'entité oxydante (•OH);
- minéralisation des polluants;
- pas de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ou d'accumulation de boues d'hydroxyde ferriques en fin du traitement;
- capacité à traiter des molécules organiques de composition très variables [1].

Les POA sont caractérisés par le même principe: la production des radicaux hydroxyles (**•OH**) qui sont des espèces extrêmement réactives dans le milieu à traiter et leur utilisation en tant que oxydant fort.

Ces radicaux sont des espèces extrêmement réactives et par conséquent sont capables d'attaquer les polluants organiques avec des constantes de vitesse dans l'ordre de 10^7 -10^{10} mol L^{-1} S^{-1}**[52]**.

Les radicaux hydroxyles sont caractérisés également par la rapidité et la faible sélectivité qui peuvent être considérés comme des attributs utiles pour un oxydant utilisé dans le traitement des eaux résiduaires pour résoudre des problèmes de pollution **[53]**. L'adaptation des POA au traitement des eaux est également favorisée par le fait qu'il existe différentes manières de produire des $^{\bullet}OH$, permettant, de ce fait, une meilleure conformité aux conditions spécifiques de traitement.

Le pouvoir d'oxydation de divers oxydants chimiques est donné dans le Tableau II.02 Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisables en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor.

Tableau II.02 : Potentiel d'oxydation des oxydants utilisable en milieu aqueux **[54]**.

Oxydant	**Réaction**	**Potentiel standard, E^0 (V/ESH)**	**Eq**
Radical hydroxyle	$^{\bullet}OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80	I.1
Ozone	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + O_2$	2,07	I.2
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76	I.3
Ion permanganate	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51	I.4
Dioxyde de chlore	$ClO_2 + e^- \rightarrow Cl^- + O_2$	1,50	I.5
Chlore	$Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36	I.6
Oxygène	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23	I.7

Les POA peuvent être classifiés (Figure II.01) selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique…

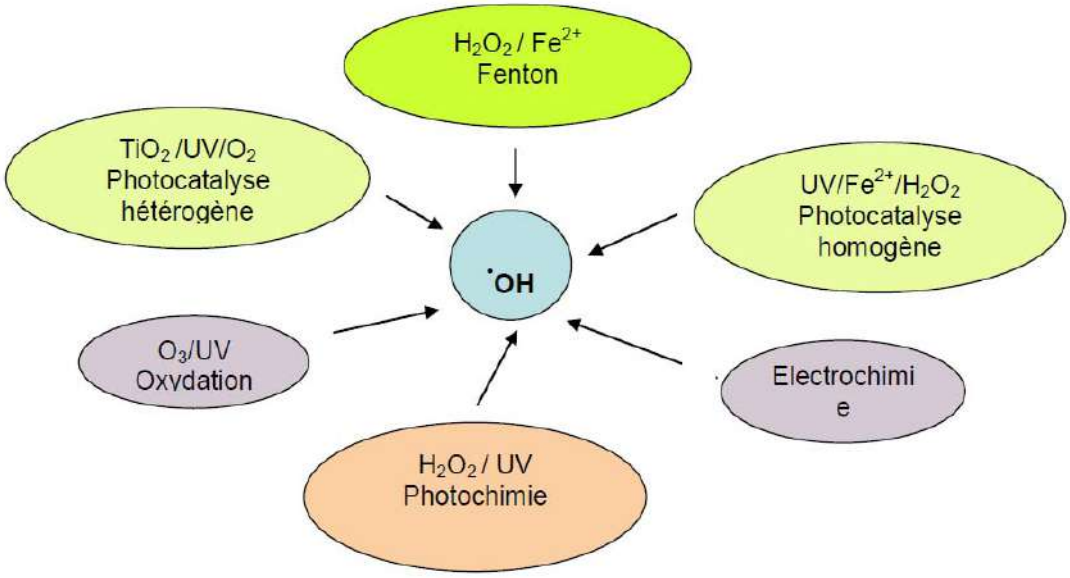


Figure II.01 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles **[55]**.

Dans les POA, la dégradation des polluants organiques résulte des processus radicalaires initiés par une attaque du radical hydroxyle conduisant à la formation des radicaux organiques R•.

Ces radicaux vont ensuite participer à des réactions de propagation pour conduire à la formation d'un certain nombre d'intermédiaires réactionnels avant la minéralisation totale en CO_2.

La dépollution des eaux résiduaires industrielles et/ou agricoles nécessite très souvent la mise en œuvre d'un POA **[56]**.Suivant la nature des effluents à traiter, les POA peuvent être utilisés pour:

- Décolorer les eaux résiduaires (industrie textile, papeterie, etc.).
- Oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures dans les effluents de traitement de surface).
- Dégrader les composés toxiques ou inhibiteurs pour les micropolluants avant un traitement biologique.
- Augmenter la biodégradabilité (augmentation du rapport DBO5 / DCO) avant un traitement biologique.

Minéraliser les polluants organiques dans le cas d'effluents ayant une forte teneur en DCO (plusieurs g L^{-1}**).**

II.7.2. Les radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle ($^{\bullet}OH$) est un oxydant fort avec un potentiel standard d'oxydo-réduction de E° = 2,8 V/ESH:

$$^{\bullet}OH + e^- + H^+ \rightarrow H_2O \qquad (I.8)$$

Le pKa du radical hydroxyle ($^{\bullet}OH$ / $O^{\bullet -}$) étant égal à 11,9 **[57]**, cette entité radicalaire se trouve sous forme neutre ($^{\bullet}OH$) pour des valeurs de pH inférieures à 11,9.

Les radicaux hydroxyles, qui sont des oxydants puissants, sont aussi des espèces extrêmement réactives et de ce fait sont susceptibles d'être utilisés dans le traitement des eaux polluées. Ils répondent à un ensemble de critères d'exigence pour le traitement des eaux polluées, tels que

- ne pas induire de pollution secondaire
- ne pas être toxiques pour le milieu aquatique
- ne pas être corrosifs pour les équipements,
- être le plus rentable possible,
- être relativement simples à générer et à manipuler.

Tableau II.03 : Potentiel standard d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide (T=25°C) **[58]**.

Réaction rédox	**Potentiel standard,E^0 (V/ESH*)**
$XeF + e^- \rightarrow Xe + F^-$	3.4
$2OF_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow O_2(g) + 4HF$	3.29
$^{\bullet}OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	**2.70**
$^{\bullet}OH + e^- \rightarrow OH^-$	**2.33**
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3O_2^+$	1.77
$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1.57
$MnO4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$H_2O^{\bullet} + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	1.44
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.23

II.7.3. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle $^{\bullet}OH$ est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques et organométalliques essentiellement par 3 mécanismes différents :

- **Arrachement d'un atome d'hydrogène :**

Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H,

$$^{\bullet}OH + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \qquad (I.9)$$

Le radical libre $R^{\bullet}$réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde $ROO^{\bullet}$, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation complète du polluant organique **[59]**:

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \qquad (1.10)$$

$$ROO^{\bullet} + n(^{\bullet}OH/O_2) \rightarrow\rightarrow\rightarrow xCO_2 + yH_2O \qquad (1.11)$$

- **Addition électrophile sur une liaison non saturée:**

Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.

$RX + {}^{\bullet}OX \rightarrow HORX^{\bullet}$ (I.12)

$ArX + {}^{\bullet}OH \rightarrow HOArX^{\bullet}$ (I.13)

$HOArX^{\bullet} + n(O_2/{}^{\bullet}OH) \rightarrow\rightarrow\rightarrow HX + xCO_2 + yH_2O$ (I.14)

- **Transfert d'électronique :**

Ce mode d'action des ˙OH conduit à l'ionisation de la molécule. Contrairement aux composés inorganiques le transfert d'électron ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.

$RX + {}^{\bullet}OH \rightarrow RX^{+\bullet} + OH^{-}$ (1.16)

$RX^{+\bullet} + n\,(O_2/{}^{\bullet}OH) \rightarrow HX + xCO_2 + yH_2O$ (1.17)

Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupées par des halogènes (attaque ipso), conduisant à la génération des phénols correspondants. Atkinson **[60]** a démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles est proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique. La nature activant ou désactivant des substituants joue aussi un rôle très important dans la réactivité de ces radicaux. Il est à noter que CCl_4et C_2Cl_6ne subissent pas de dégradation par le radical hydroxyle, car ces molécules ne possèdent ni double liaison, ni atome d'hydrogène.

Le mécanisme d'addition des radicaux hydroxyles sur les composés aromatiques aboutit à la formation de radicaux cyclohexadiènyles. Les positions en ortho et para d'un substituant électro-donneur sont attaquées de préférence. Les cinétiques de dégradation définies dans une gamme très variable dépendent essentiellement de la nature du composé mis en jeu. En général, l'oxydation des composés minéraux présente des valeurs de constantes cinétiques faibles comparées à celles des composés organiques.

En présence d'oxydants comme O_2, Fe^{3+}, Cu^{2+}, les dérivés aromatiques hydroxylés vont subir des réactions d'oxydation conduisant finalement à la formation des composés aliphatiques suite à l'ouverture du squelette aromatique. Glaze et al ; **[46]** estiment que la concentration des radicaux hydroxyles lors de la dégradation de la matière organique reste très faible. Elle varie entre 10^{-10}et 10^{-12} mol L^{-1}.

Le mode d'action du radical hydroxyle le plus dominant sur les alcools aliphatiques est l'arrachement d'un atome d'hydrogène porté par le carbone lié au groupement alcool. Ceci est lié à l'effet inductif donneur du groupement alkyle qui stabilise le radical formé **[**Erreur ! Signet non défini.**]**. Il faut aussi noter que les radicaux hydroxyles ne réagissent pas sur les composés dépourvus d'atomes d'hydrogène et d'instaurations.

La Figure II.02 résume la dégradation de la matière organique par les radicaux hydroxyles selon deux cas :

- en absence d'oxygène, on assiste à des réactions de propagation, de terminaison et d'oxydoréduction après oxydation de la matière organique par les radicaux •OH;
- en présence d'oxygène, des radicaux peroxyle se forment par réaction entre les radicaux R• et O_2. Ils réagissent soit avec les radicaux hydroperoxydes et superoxyde pour donner des chaînes sans rupture des liaisons carbone-carbone, soit entre eux-mêmes par réaction terminale ou par un mécanisme redox pouvant libérer de l'oxygène.

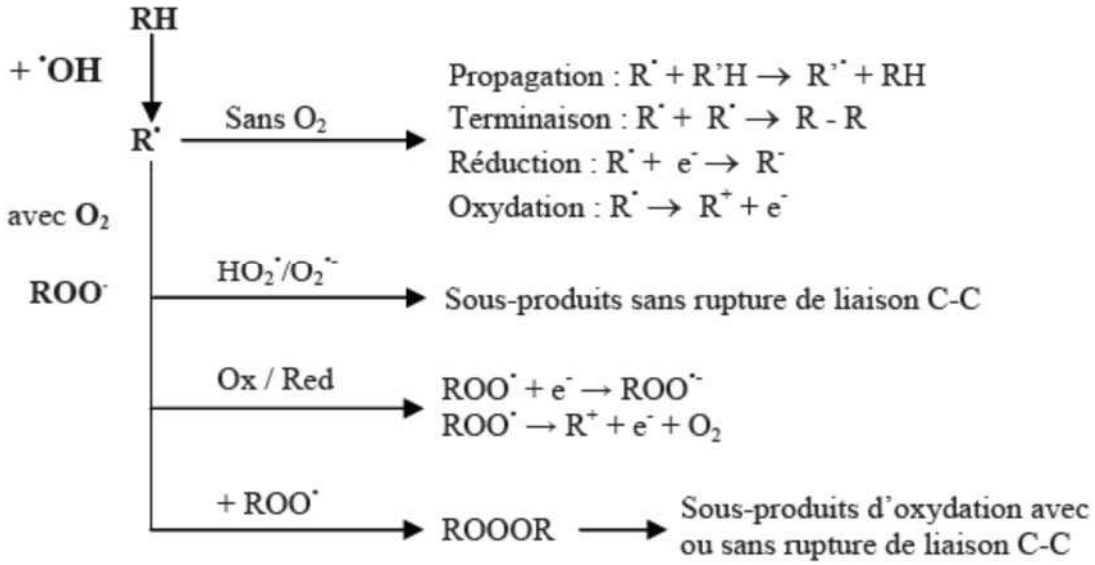


Figure II.02 : Schéma d'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle **[61]**.

II.7.4. Production des radicaux hydroxyles •OH : procédés d'oxydation avancée : Les POA sont définis par Glaze et al. **[46]** comme étant des « procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau ». Une large gamme de procédés d'oxydation avancée est connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyles sont très variables.

Ainsi, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits in situ de façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques, photochimiques et/ou électrochimiques.

II.7.4.1. Procédé Fenton

La réaction de Fenton a été découverte par H.J.H. Fenton en 1894 en reportant l'oxydation de l'acide tartrique par des ions ferreux en présence du peroxyde d'hydrogène. En 1934, Haber et Weiss ont montré que l'agent oxydant efficace dans la réaction de Fenton était le radical hydroxyle ($^{\bullet}OH$). Cette réaction consiste en une oxydation du peroxyde d'hydrogène par un ion métallique (M^{n+}) constituant la forme réduite d'un couple redox:

$$M^{n+} + H_2O_2 \rightarrow M^{n+1} + OH^- + {}^{\bullet}OH \qquad (I.18)$$

M représente un métal de transition tel que le fer, le cobalt ou le cuivre, le manganèse.

Le radical hydroxyle est capable d'attaquer n'importe quel composé organique ou Organométallique et déclenche une chaîne radicalaire permettant d'oxyder les polluants organiques jusqu'à leur minéralisation complète. La régénération catalytique des ions métalliques suit différentes voies. De nombreuses réactions interviennent dans le système de Fenton; une liste limitée des réactions (pour le cas de $M^{n+} = Fe^{2+}$) est présentée dans le Tableau II.04.

Tableau II.04 : Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes **[62]**.

Réaction	**K (L .mol^{-1}.S^{-1})**	**Eq**
Initiation		
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH$	55	I.19
Catalyse (régénération du fer(II))		
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+$	$3{,}1 .10^{-3}$	I.20
$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$2{,}0 .10^{4}$	I.21
$Fe^{3+} + O_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	$5{,}0 .10^{7}$	I.22
Propagation		
$^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$	$3{,}3 .10^{7}$	I.23
$HO_2^{\bullet} \leftrightarrow H^+ + O_2^{\bullet -}$	$1{,}6 .10^{5}$	I.24
$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$	$10^{7} – 10^{9}$	I.25
$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow RHOH^{\bullet}$	$10^{8} – 10^{10}$	I.26

Inhibition		
$Fe^{2+}+{}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+}+OH^{-}$	$3{,}2 .10^{8}$	I.27
$Fe^{2+}+HO_2{}^{\bullet}+H^{+} \rightarrow Fe^{3+}+H_2O_2$	$1{,}2 .10^{6}$	I.28
$Fe^{3+}+O2^{\bullet-}+2H^{+} \rightarrow Fe^{2+}+H_2O_2$	$1{,}0 .10^{7}$	I.29
$O2^{\bullet-}+HO_2{}^{\bullet}+H^{+} \rightarrow O_2+H_2O_2$	$9{,}7 .10^{7}$	I.30
$HO_2{}^{\bullet}+HO_2{}^{\bullet} \rightarrow H_2O_2+O_2$	$8{,}3 .10^{5}$	I.31
$HO_2{}^{\bullet}+{}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O+O_2$	$9{,}1. 10^{9}$	I.32
${}^{\bullet}OH+O_2{}^{\bullet-} \rightarrow OH^{-}+O_2$	$1{,}0. 10^{10}$	I.33
${}^{\bullet}OH+O2^{\bullet-}+H_2O \rightarrow H_2O_2+O_2+OH^{-}$	$9{,}7. 10^{7}$	I.34
$\bullet OH+\bullet OH \rightarrow H_2O_2$	$5{,}2 .10^{9}$	I.35
Oxydation de matière organique		
$R^{\bullet}+R'H \rightarrow R''{}^{\bullet}+RH$		I.36
$R^{\bullet}+O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$		I.37
$RHOH^{\bullet}+O_2 \rightarrow ROH+HO_2{}^{\bullet}$		I.38
$R^{\bullet}+R^{\bullet} \rightarrow R\text{-}R$		I.39
$R^{\bullet}+{}^{\bullet}OH \rightarrow R\text{-}OH$		I.40
$R^{\bullet}+Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}+R^{+}$ $(R^{+}+OH^{-} \rightarrow ROH)$		I.41
$R^{\bullet}+Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}+R'$ $(R'+H+ \rightarrow RH)$		I.42

Le traitement des eaux par le procédé Fenton nécessite l'addition d'une quantité importante de peroxyde d'hydrogène et du fer ferrique. L'addition massive du réactif de Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2) peut devenir un facteur limitant puisque l'ion ferreux et le peroxyde d'hydrogène se comportent comme des pièges à radicaux $^{\bullet}OH$ (réaction I.21 –I.23). De plus, à forte concentration de réactif, le système évolue vers une pollution secondaire par précipitation de fer ferrique sous forme de boues d'hydroxyde ferrique, $Fe(OH)_3$, ce qui nécessite un traitement supplémentaire pour son élimination. Plusieurs paramètres opératoires influencent la cinétique de réaction de Fenton et par conséquent son efficacité dans le

traitement des eaux. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche **[63,64]**. Parmi tous ces paramètres l'effet du pH de la solution et la concentration initiale en réactifs et la température (Fe^{2+} et H_2O_2) sont les plus importants:

- **Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton**
  - **Effet du pH**

Le procédé Fenton (et les procédés basés sur la réaction de Fenton tels que photo-Fenton, électro-Fenton, etc.) fonctionnent de manière optimale pour une valeur de pH autour de 3 **[65]**. Pour les valeurs de pH supérieur à 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde. En dessous du pH 2,5 l'efficacité de la réaction diminue à cause de **[66]**:

1. formation des complexes de fer ferreux.

2. augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $^{\bullet}OH$ par H_2O_2 (réaction I.23):

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad (I.23)$$

3. inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux (réaction I.20):

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \qquad (I.20)$$

4. l'accroissement à faible pH du rôle de piégeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4), les ions ferriques précipitent sous forme de hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$. Ce précipité étant très stable ($K_s = 10^{-38}$), la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+}, comme initiateur de production de radicaux $^{\bullet}OH$, devient l'étape cinétiquement limitante du procédé **[1]**.

- **Effet de la concentration en réactifs- rapport $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$[67]**

1. Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique sans influencer le rendement de la réaction.

2. Une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique de celle-ci.

Par contre des concentrations élevées de ces réactifs entraînent la cinétique des réactions parasites I.23 et I.27.

La concentration optimale en H_2O_2 dépend de la concentration en fer, de la nature et de la concentration du polluant. Une dégradation efficace s'obtient généralement pour un rapport de $R = [H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ entre 10 et 40 selon la nature et la concentration des polluants présents dans l'eau à traiter.

➢ **Influence de la Température**

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. La température agissant de manière positive sur la cinétique des réactions, une température suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu. Toutefois l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide p-hydro benzoïque (gamme de 11 à 41 °C) **[68]**.Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible minéralisation du benzo[a]pyrène **[69]**. Celle-ci devient possible partiellement à +24 °C. Par contre, l'augmentation de la température (i.e. +40 °C et +68 °C) diminue le pourcentage de benzo [a]pyrène minéralisé, en accord avec le fait que les réactions de minéralisation sont exothermiques. Aussi, une température proche de l'ambiante semble-t elle la plus appropriée, ce qui pourrait d'ailleurs justifier le fait que la plupart des études sur le système Fenton sont menées à température ambiante.

La présence de l'O_2 joue un rôle primordial dans le processus de minéralisation. Or la concentration de l'O_2 dans la solution diminue avec l'augmentation de température, ce qui nuit la cinétique de minéralisation.

Inconvénients du système Fenton

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients :

- Absence de régénération du Fe^{2+} (catalyse très lente en présence de l'excès de H_2O_2 par $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} H^+ + HO_2^{\bullet}$) d'où son ajout continuel en cours de traitement.
- La nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH.
- L'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composes organiques.
- La production de boues d'hydroxydes ferriques $Fe(OH)_3$.
- Consommation des radicaux $^{\bullet}OH$ par des réactions parasites

Un pH de 3 et un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au Fe^{2+} doivent être requis pour optimiser le procédé Fenton. Ces inconvénients font que depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques : Fenton + électrochimie (électro-Fenton), Fenton + photochimie (photo-Fenton) afin d'optimiser la génération des radicaux hydroxyles pour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux.

II.7.4.2. Procédés photochimiques

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessite une source artificielle de rayonnement **[70]** (généralement des lampes à haute pression de mercure ou arc a xénon) ou l'irradiation par des rayonnements solaires **[71]**. La photochimie directe requière une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et c'est rarement qu'on obtient une dégradation complète des polluants.

Le rendement de dégradation des polluants organiques par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photo catalyse homogène ou hétérogène **[72]**. Les procédés homogènes (photolyse de H_2O_2, photo-Fenton, etc.) se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs tels que TiO_2, ZnO, etc. comme catalyseur.

1. **Photochimie assistée : Photolyse de H_2O_2**

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieure à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène

augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO_2^-) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H_2O_2).

$$H_2O_2 + H_2O \leftrightarrow HO_2^- + H_3O^+ \qquad pK_a = 11.8 \qquad (I.43)$$

Á la longueur d'onde de 254 nm, les coefficients d'extinction molaire de HO_2^- et de H_2O_2 sont respectivement égaux à 240 mol^{-1} L cm^{-1} et 18,6 mol^{-1} L cm^{-1}. Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV. Les données bibliographiques indiquent ainsi que l'irradiation de solution de H_2O_2 à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles ($HO^\bullet$) par coupure homolytique de la liaison O-O **[73]**. Ces radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires :

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^\bullet \qquad (I.44)$$

H_2O_2 peut aussi entrer en réaction avec les radicaux $HO^\bullet$:

$$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow H_2O^\bullet + HO_2^\bullet \qquad (I.45)$$

$$2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2^\bullet \qquad (I.46)$$

La réaction globale, en absence d'un composé organique est la suivante :

$$2H_2O_2 + 2\ hv \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (I.47)$$

Le rendement quantique de la réaction initiale (I-44) est égal à la moitié du rendement quantique globale de photolyse du peroxyde d'hydrogène (I-47). Cette valeur a été confirmée par Baxendale et Wilson **[74]**. La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle est très rapide. Sa photo décomposition conduit à la formation d'eau et d'hydrogène comme produits de fin de réaction. En conclusion, le rendement quantique global de photolyse de H_2O_2est important mais son faible coefficient d'extinction (18,6 $mol^{-1}L\ cm^{-1}$) constitue le facteur limitant de ce procédé.

2. Le procédé photo Fenton (photo catalyse homogène)

Le couplage de la réaction de Fenton avec le rayonnement ultraviolet, processus appelé « procédé photo-Fenton » ou « photo catalyse homogène » a été étudié ces dernières années afin d'augmenter l'efficacité du procédé Fenton dans la dégradation de la matière organique **[75,76]**. Ce couplage évite d'autre part la formation de précipité $Fe(OH)_3$, puisque le Fe^{3+} est introduit en solution en quantité catalytique et le Fe^{2+} régénéré par la réduction photochimique de Fe^{3+}.

Le Fe^{3+} peut former en milieu aqueux quatre complexes $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^{+}$ et $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$**[77]**. La grande majorité des travaux antérieurs sur la spéciation

du Fe^{3+} confirment que $[Fe(OH)]^{2+}$ constitue l'espèce prédominante parmi les quatre espèces précitées lorsque le pH de la solution avoisine une valeur de 3.

La photolyse du Fe^{3+} sous forme de complexe $Fe(OH)^{2+}$ en milieu acide de pH voisin de 3, conduit à la formation des ions Fe^{2+} ainsi que des radicaux hydroxyles (réaction I.48):

$$Fe\ (OH)^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + OH \qquad (I.48)$$

Cette réaction catalyse la réaction du Fenton tout en produisant des radicaux OH supplémentaires. Le procédé photo-Fenton est ainsi basé sur la réaction de Fenton assistée photo chimiquement. Il combine le réactif de Fenton et le rayonnement ultraviolet ($UV/H_2O_2/Fe^{2+}$) en régénérant de manière continue les ions ferreux et plus de OH par combinaison des réactions I.48 et I.49 :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe\ (OH)^{2+} + OH \qquad (I.49)$$

La dégradation de la matière organique a lieu grâce aux radicaux hydroxyles produits *in situ* simultanément par photolyse de Fe^{3+} et la réaction de Fenton. La réaction photochimique est l'étape dominante de ce système avec la génération des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires qui accélèrent la vitesse de dégradation de la matière organique.

En milieu aérobie, la réaction entre le Fe^{2+} et l'oxygène donne des radicaux hydroperoxyle et superoxyle (HO_2 et O_2^-) qui peut réagir avec le Fe^{2+} également pour régénérer du peroxyde d'hydrogène (Figue II.03).

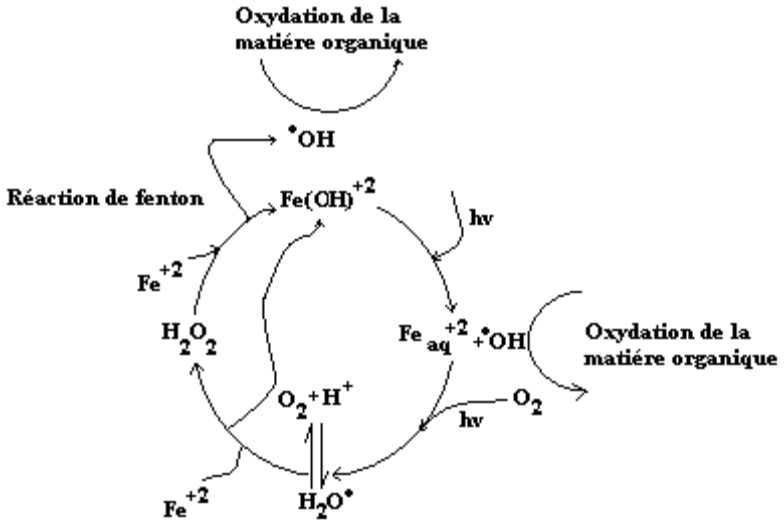


Figure II.03: Schéma réactionnel du procédé photo Fenton **[76]**.

Lee et al. **[78]** ont montré la génération du fer ferreux à partir du complexe $Fe(OH)^{2+}$ pour un flux photonique incident de $7{,}5\times10^{-7}$ Einstein s^{-1} L^{-1}. Ce complexe peut absorber la lumière UV dans la plage 300-400 nm générant ainsi OH et Fe^{2+}**[79]**.

Sagawe et al **[80]** ont montré que l'énergie solaire augmente considérablement le rendement du système UV/H_2O_2/Fe^{2+}. Elle a un rôle de source photonique mais aussi de vecteur de chaleur. De nombreux travaux ont montré le rôle de la température dans l'augmentation de l'activité de ce procédé **[78,80]**. Lee et al **[78]** ont mesuré la coexistence de plusieurs espèces de fer photo-réactives en solution aqueuse pouvant participer aux réactions photochimiques. Elles peuvent produire des radicaux OH et du Fe^{2+} par absorption de la lumière à des longueurs d'onde très variables (Tableau II.05)

Tableau II.05 : Espèces chimiques de fer pouvant participer aux réactions photochimiques **[81,82]**.

Espèces	**Rendement Quantique**	**λ (nm)**

Fe^{3+}	0,065	254
$Fe(OH)^{2+}$	0,1-0,2	313
$Fe2(OH)^{4+}{}_2$	0,05	300
	0,007	350

Le complexe $Fe(OH)_2^+$ possède une valeur de rendement quantique la plus élevées (0,1-0,2) à 313 nm, deux fois plus grand que celle de l'ion ferrique mais pour des longueurs d'onde différentes. Il se présente à des concentrations relativement élevées dans des conditions d'acidité faible d'où sa prédominance dans le milieu.

Selon Sawage et al **[78]**. les principaux composés absorbant la lumière sont les complexes d'ions ferriques $[Fe^{3+}(OH)^-]^{2+}$ et $[Fe^{3+}(RCO_2)^-]^{2+}$ produisant du Fe^{2+} supplémentaire par des réactions photo-induites (réaction I.50) pour des longueurs d'ondes inférieures à 450 nm ou de transferts de charges entre le ligand et le métal pour λ= 500 nm.

$$[Fe^{3+} + (RCO_2)^-]^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet} \qquad (I.50)$$

Le complexe $Fe(OH)^{2+}$ est l'espèce la plus réactive en termes de production de radicaux hydroxyles **[79,81]** ont montré un fort coefficient d'extinction de $Fe(OH)^{2+}$ (ε_λ = 1535 $M^{-1}l\ cm^{-1}$) à 320 nm. Par contre, **[83]** ont déterminé un coefficient d'extinction de 30 $M^{-1}\ cm^{-1}$ pour le Fe^{3+}.

L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations $[H_2O_2]$ / $[Fe^{2+}]$ présent dans la solution mais aussi du pH de la solution **[84]**. L'augmentation de la concentration de H_2O_2 accélère la formation des radicaux hydroxyles ce qui produit une plus grande vitesse de dégradation du triazophos qui est un composé organophosphoré **[85]**. Cette augmentation atteint une limite (50mM) au-delà de laquelle le peroxyde d'hydrogène se décompose et se combine avec les radicaux hydroxyles. L'évolution de la concentration de Fe^{2+} est également affectée par une valeur optimale (0,3mM). Au-delà de 0,5mM, le taux d'abattement diminue et la solution déviant brune ce qui constitue un obstacle à l'absorption des rayons nécessaire à la photolyse.

- **Avantages du procédé photo-Fenton**

Les avantages du procédé photo-Fenton au-delà de la réaction de Fenton sont les suivantes :

(i) Un apport supplémentaire de radicaux OH par la photo-réduction du Fe^{3+} (complexe ferrique $Fe(OH)^{2+}$).

(ii) une production in situ d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton;

(iii) une minimisation de la réduction des •OH par le Fe^{2+} puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénéré in situ.

(iv) Suppression de la formation des boues d'hydroxyde ferriques

❖ **Inconvénients du procédé photo-Fenton**

Un des inconvénients de cette technique est l'apport continuel d'énergie externe (rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV ce qui augmenterait le coût énergétique du procédé. En effet, si l'irradiation solaire pouvait remplacer l'utilisation de lampes photochimiques, cela rendrait cette méthode de dépollution très attrayante et Concurrentielle pour des pays dit émergeants et qui recherchent des moyens de dépollution peu onéreux.

3. Photocatalyse hétérogène à TiO_2

L'oxyde de titane TiO_2est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des micropolluants organiques **[86,87]** par la photo catalyse. Il s'agit d'un semi-conducteur qui absorbe de la lumière à $\lambda < 385$ nm. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, une bonne performance et un prix intéressant. L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation des pairs électrons trous positives.

La dépollution photo catalytique, qui utilise les semi-conducteurs comme TiO_2, Fe_2O_3, constitue une technique alternative de dépollution des eaux usées. Il s'agit de la combinaison de l'énergie solaire et de la catalyse hétérogène. Cette technique de dépollution peut être combinée à des technologies utilisant l'énergie solaire pour obtenir la minéralisation complète des polluants toxiques présents dans l'eau.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le photocatalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaire industrielle **[86,87]**, en raison de la faible énergie nécessaire à son activation (E_{act}= 3, 2 eV).

4. Photolyse d'O_3

Le procédé O_3/UV est un procédé d'oxydation avancée utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires **[73]**. Le coefficient d'absorption molaire ε d'O_3 à 254 nm est de l'ordre de 3600 mol^{-1} L cm^{-}

[1]. Le procédé d'oxydation par O_3/UV est complexe, parce que les radicaux $^{\bullet}OH$ sont produits à travers différents chemins réactionnels:

$$O_3 + H_2O + h\ v \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (I.51)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^{\bullet} \quad (I.44)$$

$$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2OH^{\bullet} + 3O_2 \quad (I.51)$$

Le coefficient d'absorption molaire ε d'O_3est (3600 $mol^{-1}L\ cm^{-1}$) largement supérieur à celui de H_2O_2 (18,6 $mol^{-1}L\ cm^{-1}$) à 254 nm. Donc, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations qu'offre la photolyse de peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure.

5. Sonolyse

Certains ultrasons sont connus pour produire des microbulles de cavitation dans des milieux liquides. La cavitation est la formation, la croissance et l'effondrement (implosion soudaine des microbulles de gaz dans les liquides. Des bulles de cavitation sont produites pendant le cycle de raréfaction (Figure I.4) des ondes acoustiques (II.04)

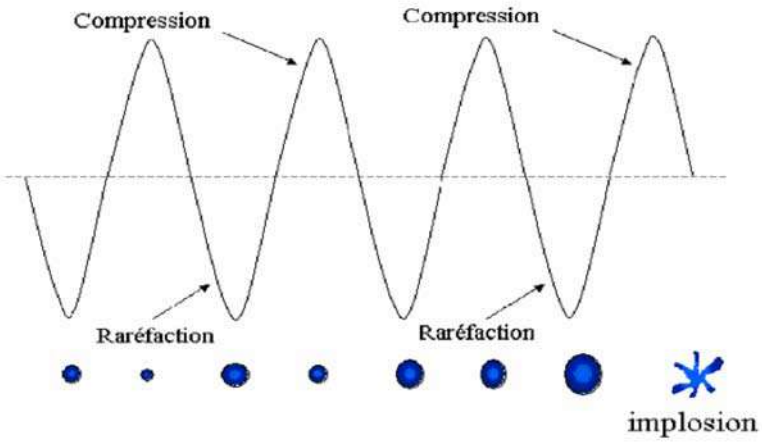


Figure II.04: Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles **[2]**.

L'irradiation ultrasonique de l'eau conduit, d'autre part, à la formation des radicaux hydroxyles ou peroxyles. Les radicaux libres formés peuvent par la suite procéder à des

réactions secondaires pour produire le peroxyde d'hydrogène. Les fréquences des ultrasons utilisées variant de 20 MHz à 400 MHz **[88]**.

La dégradation des polluants organiques a lieu par les radicaux hydroxyles, d'une part, et part la combustion dans des bulles de cavitation (≈3000 °C), d'autre part. L'efficacité du traitement dépend des propriétés physiques et chimiques des polluants organiques **[89]**.

- Des composés hydrophiles et non-volatiles sont oxydés par les radicaux fortement réactifs (comme $^{\bullet}OH$, $^{\bullet}OOH$ produit par sonolyse de l'eau) dans la solution et/ou à l'interface de liquide-bulles selon les concentrations de substrat.
- Des composés hydrophobes et volatils sont dégradés principalement par la décomposition pyrolytique directe qui a lieu dans la région interface chaude ou dans la phase gazeuse des bulles implosées.

Un des problèmes de la sonolyse est la faible efficacité de dégradation. Cependant, il a été rapporté par plusieurs études que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité de photo catalyse **[2]**.

II.7.4.3. Procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, on utilise deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles ; soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton 'électro-Fenton). Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie **[90,91]**.

1. Oxydation anodique

L'oxydation anodique est une méthode électrochimique classique utilisée pour la destruction des polluants organiques. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés $(^{\bullet}OH)_{ads}$ sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau (réaction I.52):

$$H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH_{abs} + H^+ + e^- \qquad (I.52)$$

L'oxydation anodique des polluants organiques est habituellement exécutée dans le compartiment anodique d'une cellule divisée où dans une cellule non divisée, à l'aide d'une anode comme le Pt **[92]**, le PbO_2, SnO_2 **[93,94]** ou le diamant dopé au bore (BDD) **[95,96]**.

La plupart des polluants aromatiques sont rapidement dégradés par l'oxydation anodique mais la minéralisation complète nécessite généralement des durées de traitement longues en raison de la génération des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables par les $^{\bullet}OH$.

2. Electro-Fenton

Ces dernières années, plusieurs méthodes indirectes d'électro-oxydation destinées aux traitements des eaux polluées impliquant l'électro génération de H_2O_2 ont été développées **[97,98]**.

Ces méthodes sont basées sur la production continue de H_2O_2 en milieu aqueux contaminé par la réduction bi-électronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée : nappe de mercure **[99,100]**, graphite modifié **[101]**, feutre de carbone **[101]**, ou cathode à diffusion d'oxygène **[97]**. Il est couramment appliqué avec une anode de Pt **[102, 96]** mais d'autres matériaux d'anode telles que le PbO_2 **[94,103]**, le diamant dopé au bore **[98,104]**; ou le fer **[97]** peuvent être utilisés dans une cellule divisée (3 électrodes) ou non divisée (2 électrodes). Différents types de catalyseurs tels que les ions de Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} peuvent être utilisés, seuls ou combinés, pour produire les radicaux hydroxyles.

Une quantité catalytique (< 1mM) d'ions Mn+ (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} …) est ajoutée à la solution à traiter afin d'augmenter le pouvoir oxydant du H_2O_2 généré électro chimiquement.

Le réactif de Fenton (H_2O_2 + Fe^{2+}) produit *in situ*, conduit à la formation des radicaux hydroxyles :

$O_2+2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ $E° = 0.69$ V/ ESH (I.53)

$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ $E° = 0,77$ V/ ESH (I.54)

$Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\bullet}OH + OH^-$ (I.55)

La génération *in situ* du réactif de Fenton dans la solution permet d'éviter la consommation de grandes quantités de réactifs (H_2O_2 et Fe^{2+}). L'électrochimie permet de contrôler la réaction de Fenton en évitant l'accumulation de Fe^{3+} dans le milieu réactionnel et par conséquent la formation de boues de processus. Dans ce système, le peroxyde d'hydrogène est généré par réduction d'oxygène moléculaire en milieu acide à partir d'une

solution saturée d'oxygène (réaction I.53) au début d'électrolyse par barbotage d'air comprimé. Les ions ferreux sont électro générés soit par réduction des ions ferriques introduits à la solution en quantité catalytique (réaction I.54), soit par les ions ferriques formés par la réaction de Fenton (dans le cas où le catalyseur est l'ion Fe^{2+}). Ces deux réactions ont lieu à la cathode simultanément :

L'oxygène moléculaire nécessaire à la production de l'eau oxygénée (réaction I.55) est fabriqué à l'anode par oxydation de l'eau:

$$2\ H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (I.55)$$

Ces réactions sont représentées schématiquement dans la figure I.6 (la régénération d'ions ferreux et de H_2O_2). L'équation-bilan (réaction I.56) correspondant au procédé électro-Fenton peut être obtenue par la somme des réactions I.13, I.41- I.43:

$$1/2\ O_2 + H_2O + \text{énergie. él.} \rightarrow 2^{\bullet}OH \qquad (I.56)$$

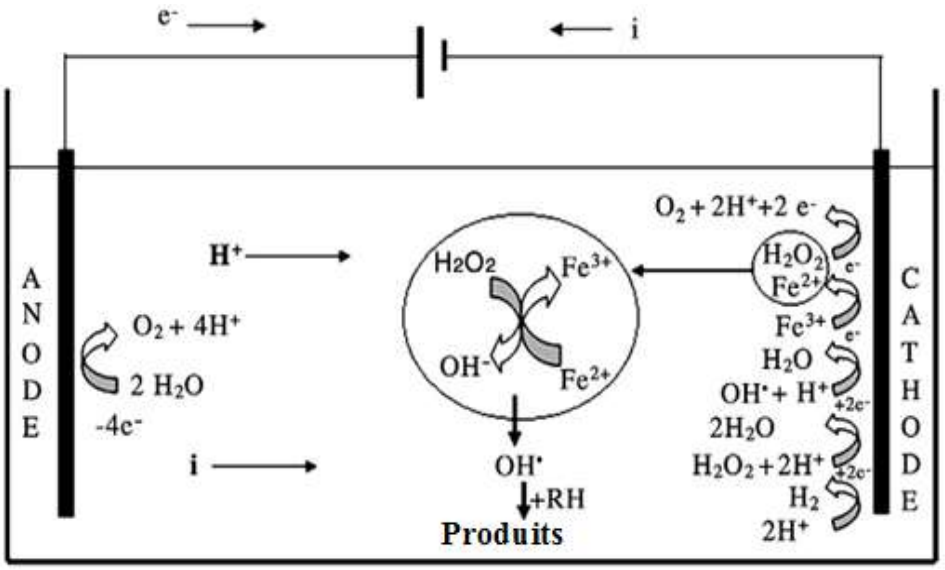


Figure II.05: Production électrocatalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé Electro-fenton **[105]**.

En plus des paramètres influençant le procédé Fenton (pH du milieu, concentration du catalyseur et température), Le procédé électro-Fenton simple dans son principe fait malgré tout intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres, on trouve le type d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de Fenton, les facteurs électrochimiques (courant, potentiel), thermodynamiques (température) et cinétiques (concentration en catalyseur [Fe3+]) **[1]**.

- **Les avantages du procédé électro-Fenton**

Les avantages du traitement des effluents par le procédé électro-Fenton sont :

(i) De générer le H_2O_2 et le Fe^{2+} en solution de manière catalytique.

(ii) De contrôler la vitesse de production des radicaux hydroxyles destinés à la dégradation de la matière organique.

(iii) D'éviter de manipuler le H_2O_2 qui est instable et peut être dangereux durant son stockage, son transport et sa manipulation.

(iv) De faire des économies en supprimant de grosses quantités de réactifs chimiques.

(v) De supprimer la formation de boues de process.

❖ **Les inconvénients du procédé électro-Fenton**

Un des inconvénients du traitement électrochimique est que la solution à traiter doit être conductrice sinon l'ajout d'un électrolyte support s'impose, ce qui augmente le nombre de produits chimiques à utiliser. De plus, comme le procédé Fenton, cette technique aussi est

limitée par la nécessité d'opérer à des valeurs de pH avoisinant 3. C'est donc une technique qui dépend fortement de la valeur du pH de la solution.

II.7.4.4. Plasma d'air humide

Définition du plasma

Le terme «plasma» a été introduit par Langmuir pour désigner des gaz plus ou moins ionisés formés au sein de décharges électriques. Un plasma est donc un milieu qui résulte d'un apport d'énergie (bombardement électrique, rayonnement, décharge électrique, onde de choc, champ électromagnétique, énergie thermique ou ultrasonique…) à un gaz. Ce milieu contient des électrons libres, des ions, des photons et des particules atomiques ou moléculaires diversement excitées. L'ensemble est électriquement neutre **[106]**. Le plasma est le siège d'une chimie très complexe mettant en jeu ions, électrons, photons, molécules, radicaux et atomes. Cette chimie confère au milieu une réactivité particulière. En effet certaines molécules excitées ont une réactivité fortement accrue. C'est la présence de radicaux libres et d'espèces monoatomiques qui permet l'application des plasmas aux traitements de surfaces ou à la dépollution. L'avantage des plasmas hors équilibres par rapport aux autres procédés est la possibilité de générer de telles espèces à partir d'un corps très stable (H_2O, N_2, O_2…) sans utiliser un quelconque réactif. De plus, contrairement aux milieux condensés, les espèces ne sont pas ou peu solvatées, ce qui accentue encore leur réactivité **[107]**.

Plasma d'air humide

Le plasma d'air humide constitue un milieu complexe difficile à modéliser en raison du grand nombre de réactions qui y sont présentes. Le modèle de Peyrous **[108,109]** représente bien les propriétés acides et oxydantes du plasma d'air. Ces propriétés ont été : évidences lors du traitement de solutions aqueuses par décharges couronne **[110,111]** ou mises en glidarc **[112]**. Ce modèle montre aussi les contributions négatives de la vapeur d'eau, de l'azote et des oxydes d'azote sur le taux de conversion de l'oxygéné en ozone, au profit de la synthèse de H_2O_2, NO, NO_2, HNO_2 et HNO_3. Le modèle de Peyrous montre un phénomène de cycle au niveau des radicaux $^{\bullet}OH$ et $HO_2^{\bullet}$qui retarde ainsi leur disparition

Cependant le modèle de Peyrous ne tient pas compte des réactions d'oxydation et de décomposition de l'acide nitreux

$$2HNO_2 \leftrightarrow NO + NO_2 + H_2O \quad (I.57)$$

$$H_2O_2 + HNO_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O \quad (I.58)$$

Ceci explique pourquoi ce modèle donne une majorité permanente de HNO_2par rapport à HNO_3même dans le cas des impulsions répétées. La disparition progressive de l'acide nitreux par oxydation en acide nitrique a été mise en évidence dans les solutions aqueuses traitées par décharge couronne **[110,111]**. La réaction I-57 explique l'instabilité de l'acide nitreux qui n'a jamais pu être isolé. Le modèle ne mentionne pas non plus l'espèce HO_2NO_2 formée par la réaction I-58 **[60]**.

$$NO_2 + H_2O^{\bullet} + N_2 \rightarrow HO_2 + NO_2 + N_2$$

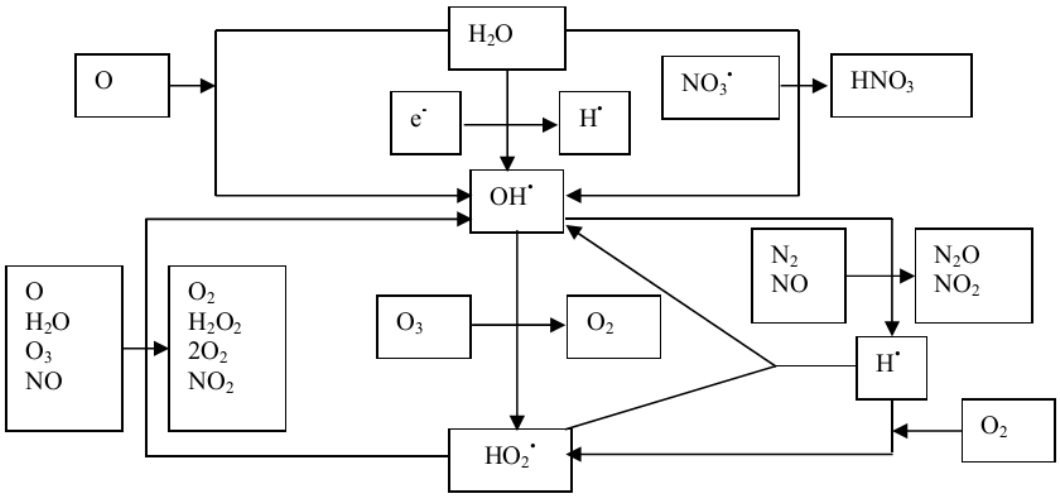


Figure II.06 : Cycle réactionnel des radicaux $H^{\bullet}$, $OH^{\bullet}$ et $HO_2^{\bullet}$ **[109]**.

II.7.4.5. Comparaison des POA

Il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à tout type de matière organique n'existe pas. L'applicabilité dépend du composé cible, de l'étendue et de la gravité de la pollution, de la localisation géographique de la pollution et de l'efficacité d'exécution du POA employé. Néanmoins certains POA semblent plus aptes que d'autres à traiter la matière organique toxique notamment les pesticides. Dans leur étude sur les coûts opératoires correspondant à la réduction de 90% de la concentration initiale en nitrophènoles, Goi et Trapido**[113]** ont mis en évidence que pour les quatre procédés testés : UV, UV/ H_2O_2, Fe^{2+} / H_2O_2et UV/ Fe^{2+} / H_2O_2, les coûts les plus faibles sont obtenus pour les procédés Fenton et photo-Fenton. Les études d'Edelahi et al **[114]** et Kaichouh et al sur la minéralisation de différents pesticides par plusieurs procédés conforte l'idée que les systèmes Fenton sont mieux adaptés aux pesticides plus que les autres POA.

En comparant les principaux avantages et inconvénients des POA (Tableau II.06**)**, il ressort que la plupart d'entre eux requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. De plus, les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement du polluant ou encore pour éliminer les boues formées. Aujourd'hui les investisseurs demandent des procédés moins consommateurs en énergie électrique, qui limitent la pollution secondaire et réduisent les quantités de réactifs.

Tableau II.06 : Comparaison des procédés d'oxydation avancée **[1]**.

Technique	Avantage	Inconvénient
O_3/UV	* Oxydant puissant. * Production relativement simple. * Formation de H_2O_2.	* Traitement très onéreux. * Réactions limitées par le transfert de masse d'O_3. * Dégradation plus lente que les radicaux $^{\bullet}OH$. * Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. * Faible pénétration des UV dans l'eau

		trouble. * Sous produit d'oxydation inconnus. * Minéralisation incomplète.
Procédé Fenton	* Oxydant puissant. * Décoloration rapide de la solution. * Minéralisation des colorants organiques.	* Nécessite apport constant en H_2O_2. * Régénération du catalyseur limité.
H_2O_2/UV, H_2O_2/Fe^{3+}/UV	* Source directe de radicaux hydroxyles. * Activation par UV et /ou sel de fer (II/III). * Minéralisation efficace De polluants organiques Aromatiques.	* transport, stockage et manipulation de H_2O_2. * Nécessite d'ajout de réactif chimique. * Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. * Coefficient d'absorption H_2O_2 faible. * Eaux usées troubles posant des problèmes. * Production de sous-produits inconnus
Photocatalyse hétérogène	* Installation simple. * Dégradation efficace des organiques.	* Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible. * Limitation par le transfert de masse. * Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction. * Colmatage des filtres. * Efficacité et durée de vie de la lampe limitée * Eaux usées troubles posant des problèmes.
Electrocoagulation	* Faible quantité de produits chimiques. * Elimination efficace des	* Production de H_2 à la cathode empêchant la matière organique de précipiter.

	polluants organiques. * Grande efficacité de courant.	* Agglomération d'hydroxyde insoluble * Formation de boues. * Passivation de l'anode.
Electro-Fenton	* Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe^{3+}, Fe^{2+} par exemple). * Simple d'utilisation. * Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques.	* Efficacité de courant diminuant au cours du traitement. * Evolution de la réaction parasite de production de H_2 pour des courants trop forts. * Précipitation de Fe^{3+} pour des pH trop élevées.
Plasma d'air humide	* Simple d'utilisation. * Peu couteux.	* Efficacité limitée pour certains polluants organiques. * Milieu corrosif.

II.8. Conclusion

L'ensemble des travaux antérieurs prouvent la capacité des radicaux hydroxyles, entant qu'oxydants puissants, à dégrader la matière organique en l'occurrence les pesticides en milieux aqueux. Ces radicaux produits par divers processus sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers. Par voie chimique, ils sont essentiellement produits par le réactif de Fenton, mélange de peroxyde d'hydrogène et de fer ferreux. Leur action sur les composés organiques se fait soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit une addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit un transfert électronique (oxydoréduction). Ces radicaux réagissent aussi sur les composés organométalliques et sur certains composés minéraux. Cependant, malgré sa forte réactivité sur la matière organique en solution, la dégradation des composés organiques est fortement influencée par les paramètres comme le pH, la température, la concentration du catalyseur, la nature du milieu réactionnel, l'intensité du courant appliqué, le rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ mais aussi par les réactions parasites pouvant participer à la consommation de ces radicaux.

Le traitement des polluants toxiques et/ou non biodégradables en milieu aqueux par le réactif de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients tels que l'absence de régénération du

Fe^{2+} ce qui entraîne son addition en continu durant le traitement. Il s'y ajoute également la nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3 et la production de boues d'hydroxydes ferriques $Fe(OH)_3$ .Pour éviter ces inconvénients et augmenter l'efficacité du traitement, différents couplages ont été étudiés.



Etude Expérimental

III.1. Introduction

L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions optimales de dégradation et de minéralisation de deux pesticides en solution aqueuse par le biais du procédé d'oxydation avancée. Il consiste en la dégradation d'un herbicide (la métribuzine) et d'un fongicide (l'hexaconazole) par le procédé fenton. Les pesticides ont été choisis à cause de leur solubilité dans l'eau, la méthode d'analyse, leur utilisation au niveau de la région de Médéa et leur impact environnemental.

En premier lieu, nous avons représenté la méthode analytique utilisée dans notre travail, la spectrophotométrie UV-visible, en déterminant les longueurs d'ondes maximales (λ max) ainsi que les courbes d'étalonnages pour les deux pesticides.

En second lieu, les paramètres influençant les taux de dégradation des deux produits phytosanitaires à savoir le pH, la concentration de [$FeSO_4$], la concentration de [H_2O_2], la concentration initiale du pesticide, et le temps de traitement ont été optimisé dont le but d'avoir des taux d'élimination les plus élevés.

En dernier lieu nous avons effectués des tests de toxicité vis à vie les conditions optimales obtenues des deux pesticides.

III.2. Produits chimique, matériels, méthodes et analyses

III.2.1. Produits chimique

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée. Les solutions des composés organiques (pesticides) employés dans notre travail ont été préparées au laboratoire par dissolution dans l'eau distillée. Il s'agit de la métribuzine et de l'hexaconazole (anvil) appartenant à deux classes largement utilisées en industrie agroalimentaire.

III.2.1.1. pesticides

- **La Métribuzine**

La métribuzine est un herbicide systémique sélectif, sa matière active est homologuée pour utilisation sur certains végétaux (luzerne, asperge, orge, carotte, pois-chiche, féverole, maïs de grande culture, lentilles, pois, pomme-de-terre, soja, lupin blanc doux, tomate et blé), les arbres fruitiers (pommier, abricotier, cerisier, pêcher, poirier et prunier) et les brise-vents pour combattre les graminées annuelles et les dicotylédones

[115].

- **Propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine**

La métribuzine est un herbicide de la famille triazine, donc des hétérocycles à six chaînons comprenant trois atomes de carbone et trois atomes d'azote.

La métribuzine ($C_8H_{14}N_4OS$) (figure III.01) est une molécule aromatique, qui possède un groupement amine, un groupement soufre, un groupement cétone et 1, 2, 4-triazine. Son nom chimique est 4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-méthylthio-1, 2,4-triazin-5-one.

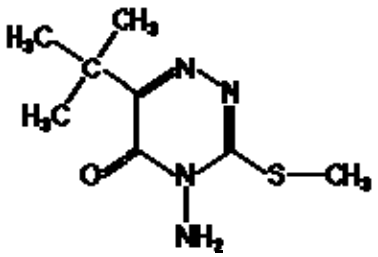


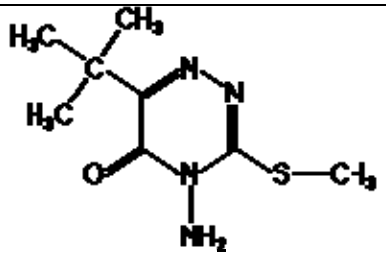
Figure III.01: Structure chimique de la métribuzine **[3]**.

La métribuzine est une base faible avec un pKa de 1.0 à 21.8°C **[116]** et fortement hydrosoluble (solubilité maximale à 20° : 1.05 g/l); sa pression de vapeur à 20°C est inférieure à 1.3×10^{-3} Pa. Le logarithme de son coefficient de partage octanol-eau est de 1.7,par conséquent, il est peu probable que cette substance produise une bioaccumulation importante **[117**,**118** ,**119]**.

Les principales caractéristiques physico-chimiques et environnementales de la métribuzine sont données par le tableau III.01.

Tableau III.01 : Principales propriétés physico-chimiques et environnementales de la Métribuzine **[3]**.

Fonction	herbicide
Numéro CAS	21087-64-9
Famille chimique	Triazine
Matière active	métribuzine
Nom chimique IUPEC	4-amino-6-tert-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-one
Formule brute	C8H14N4OS.

Structure chimique	
Masse moléculaire (g/mole)	214.3
Solubilité dans l'eau à 20 °C (g/l)	1.05
Kow(log) à pH=5.6 et à 20°C	1.6
Pression de vapeur à 20 °C (mP)	1.3
DT_{50} photodégradation sol (jour)	5.2
DL_{50} (mg/kg)	1090-2300
pKa	1.0

- **Utilisation et mode d'action**

La métribuzine est un herbicide, appartenant à la famille des triazines, employé en prélevée et en post-levée pour lutter contre les mauvaises herbes qui parasitent diverses cultures agricoles **[Erreur ! Signet non défini.]**. Les herbicides de prélevée sont très dépendants de l'état physique du sol **[120]**:

• Les applications seront peu régulières sur un sol trop motteux et la détérioration des mottes laissera apparaître une partie du sol qui n'aura pas reçu de produit.

• Si le sol est couvert par un paillis dense, la pulvérisation sera captée et n'atteindra pas la zone racinaire.

• Leur disponibilité dans la solution du sol dépend de la texture. Dans un sol riche en argile ou en matière organique, la dose d'emploi doit être augmentée. Dans un sol sableux, les risques de phytotoxicité sont accrus puisque tout le produit apporté est disponible.

• Ces pulvérisations ne diffusent convenablement en surface que si l'humidité du sol est suffisante **[19]**.

Les triazines pénètrent essentiellement par les racines et exercent leur action au niveau des feuilles en bloquant la photosynthèse après un transport par la sève brute **[121,Erreur !**

Signet non défini.]. Elles constituent actuellement la famille d'herbicides la plus importante **[11]**

- **Spécialités commerciales à base de métribuzine**

La métribuzine utilisée dans notre travail est un herbicide commercialisé sous forme de poudre soluble dans l'eau de spécialité commerciale à base de metribuzina à 70g de matière active par 100g d'herbicide. La dose homologuée est de 0,07 à 1,05 Kg/ha **[122**,**123]**.

- **L'Hexaconazole (Anvil)**

L'hexaconazoleest une fongicide systémique appartenant à la famille des triazoles. L'hexaconazolea pour formule chimique de $C_{14}H_{17}Cl_2N_3O$ et masse moléculaire de 314,2g/mole, sa structure chimique développée est montrée dans la figure III.02

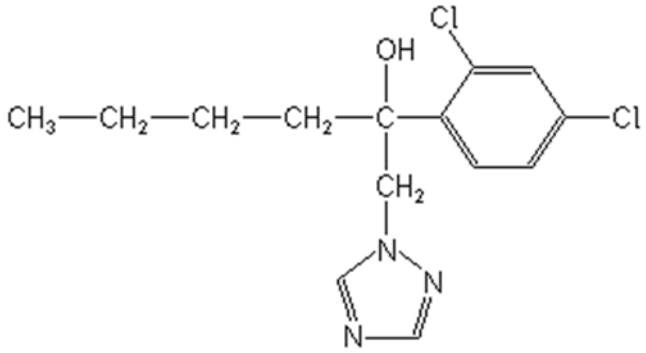
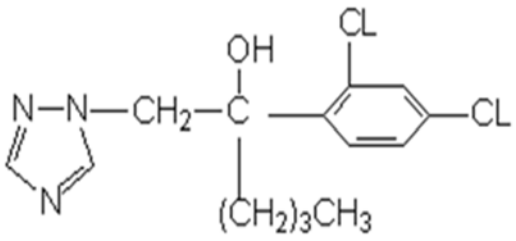


Figure III.02 : Structure chimique de l'hexaconazole **[124]**.

Les principales caractéristiques physico-chimiques et environnementales de l'héxaconazole sont données par le tableau III.02.

Tableau III.02 : Principales propriétés physico-chimiques et environnementales de l'Héxaconazole **[124]**

Fonction	fongicide
Numéro CAS	79983-71-4
Famille chimique	Triazole
Matière active	héxaconazole
Nom chimique IUPEC	2-(2,4-dichlorophenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)hexan-2-ol
Formule brute	$C_{14}H_{17}CL_2N_3O$

Structure chimique	
Masse moléculaire (g/mole)	214.3
Solubilité dans l'eau à 20 °C (mg/l)	18
Kow(log) à pH=5.6 et à 20°C	3,90
Pression de vapeur à 20 °C (mP)	0.018
DT_{50}photodégradation sol (jour)	122
DL_{50} (mg/kg)	2189
pKa	2.3

- **Utilisation et mode d'action**

C'est un fongicide avec l'action protectrice et curative. L'hexaconazole est utilisé pour l'élimination de nombreux champignons, notamment les assycomycetes et les basidiomycetes, tels que les podosphaera leucotricha et les venturia inaequalis qui parasitent les pommes, les guignardiabidwellii et Uncinulanecator qui parasitent les vignes, les hemileiavastatrix pour le café, et les Cercosporaspp. Sur les cacahouètes, à mesure de 15-250 g/ha. Il est également utilisé pour les bananes, les cucurbitacées, les poivrons et autres productions agricoles **[**Erreur ! Signet non défini.**]**.

- **Phytotoxicité**

Produit non-phytotoxique lorsqu'il est utilisé selon les instructions d'emploi. Certaines lésions sont à déplorer sur les pommes McIntosh **[Erreur ! Signet non défini.]**.

III.2.2.2. Réactifs chimiques

- H_2O_2: 34 g/mole, 30% (Merck).
- NaOH: 40 g/mole, 99 %.(sigma).
- HCl: 36.5 g/mole, 37 %, 1, 19 $g \cdot cm^{-3}$ (sigma).
- H_2SO_4: 98, 7 g/mole, 98%, 1.84 g/cm^{-3}(sigma).
- FeSO4.1.5H2O**:**151.91 g/mole

III.2.2.Matériel

Le dispositif a été monté au laboratoire « figure III.03 » Il est constitué de :

1. Un erlenmeyer de 500 ml.
2. Une fiole de 100, 500 ml, 1000 ml.
3. Des béchers de 250 ml
4. Des pipettes de 1, 5,10 et 20 ml
5. Micro-pipette ISOLAB de 2-20 µl, 5-50 µl et 100-1000 µl
6. Un agitateur magnétique de marque « Heidolph MR 3001K ».
7. pH-mètre type « HANNA instrument pH 211 ».
8. Une balance électronique 10^{-4} de précision.
9. Un papier d'aluminium.



Figure III.03 : Dispositif expérimental utilisé pour le traitement fenton.

III.2.3. Protocol expérimental

La dégradation de la matière organique par procédé fenton a été réalisée dans un bécher de 100 ml rempli par les solutions des pesticides à traiter et ceci dans les conditions opératoires choisies. On règle le pH des solutions préparés avec un pH-mètre; elles sont obtenues par ajustement de la solution à l'aide d'une solution de NaOH « 1N » et de HCl « 1N ». Les quantités requises de sulfate ferreux ($FeSO_4.1.5H_2O$) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ont été ajoutées dans le réacteur. Les solutions sont homogénéisées à l'aide d'un agitateur magnétique maintenu à une vitesse de 300 tr /min et en utilisant un barreau magnétique pendant 90 min. Pour stopper la réaction, on ajoute une solution de NaOH (3M)

jusqu'à un pH égale à 9. La solution est laissée ensuite se décanter et le surnageant sera filtrer. Le filtra est utilisé pour faire les analyses par spectrophotométrie UV-visible.

Pour étudier l'influence des paramètres opératoires sur le taux de dégradation des deux pesticides, on fait varier alternativement l'un des paramètres suivants : le pH de la solution, la concentration de H_2O_2, la concentration de [$FeSO_4.1.5H_2O$], la concentration initiale du pesticide et le temps de traitement toute en gardant les autres facteurs fixes à des valeurs choisies.

II.2.4.Technique analytique

La technique analytique utilisée dans notre travail est la spectrophotométrie UV / Visible. La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesuré l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de BEER-LAMBERT :

$A = \log (I_0/I)$ (III.1)

I_0 : intensité initiale de la lumière traverse.

I : intensité de la lumière transmise.

A : absorbance.

La densité optique des solutions est déterminée par spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'adsorption d'espèce chimique.

- Si le milieu homogène est une solution d'un composé à la concentration molaire c (exprimé en mol $.L^{-1}$), absorbant dans un solvant transparent on a alors :

$K = \varepsilon.c$ (III.2)

- K est le coefficient d'absorption, le rapport I_0/I est la transmission,

L'intensité des radiations transmises et donnée par la loi de Beer-Lambert :

$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l.C$ (III.3)

A_λ : est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde.

C : (mol $.l^{-1}$) est la concentration de l'espèce absorbante.

l : (cm) est le trajet optique.

ε_λ : ($mol^{-1}.l.cm^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données. ε dépend de la longueur d'onde utilisé, de la température et aussi de la nature du solvant. (l étant exprimé en cm) **[126]**.

Le spectrophotomètre UV / Visible utilisé est de la marque « Shimadzu ». Pour déterminer les longueurs d'ondes maximales de la métribuzine et de l'exaconazole, nous avons fait un balayage dans un intervalle de longueurs d'ondes allant de 200 jusqu'à 900 nm.

Les résultats obtenus ont montrés que λ max de la métribuzine est de 293 nm et de l'hexaconazole est de 203 nm (figure III.05 et III.07).

Sur la base des maximums d'absorption de chaque pesticide, nous avons procédés à l'établissement des courbes d'étalonnages.

Les courbes d'étalonnage pour les deux pesticides sont représentées dans la (figure II.6) et (figure III.08).

Le taux d'élimination est calculé par l'équation :

$$T(\%) = (C_0-C)/C_0 * 100 \qquad \text{(III.4)}$$

Avec : T : taux d'élimination %.

C_0 : concentration initial en g/l.

C : concentration à l'équilibre en g/l



Figure III.04 : Spectrophotomètre UV-Visible

La métribuzine

La figure III.5 représente le spectre d'absorption dela métribuzinedans le domaine UV-visible

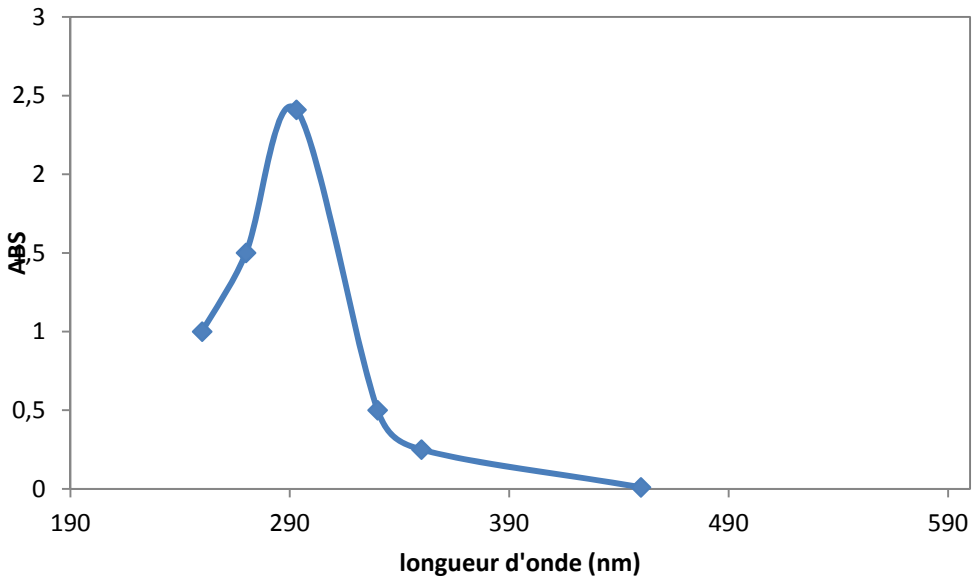


Figure III.05 : Spectre d'absorption de la métribuzinedans le domaine UV-visible (C_0=60mg/l).

Nous avons réalisé une courbe d'étalonnage exprimant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en métribuzine. Elle est représentée sur la (figure III.6), cette courbe nous servira de base dans l'analyse quantitative de notre polluant durant les expériences de dégradation.

Tableau III.03 : Absorbance à 293 nm en fonction de la concentration de la métribuzine

C (mg/l)	0	3	5	10	15	20	35	40	60
Abs_{293nm}	0	0.1	0.174	0.356	0.532	0.672	1.109	1.373	1.985

La figure III.06 représente la courbe d'étalonnage de la métribuzine à λ max = 293 nm.

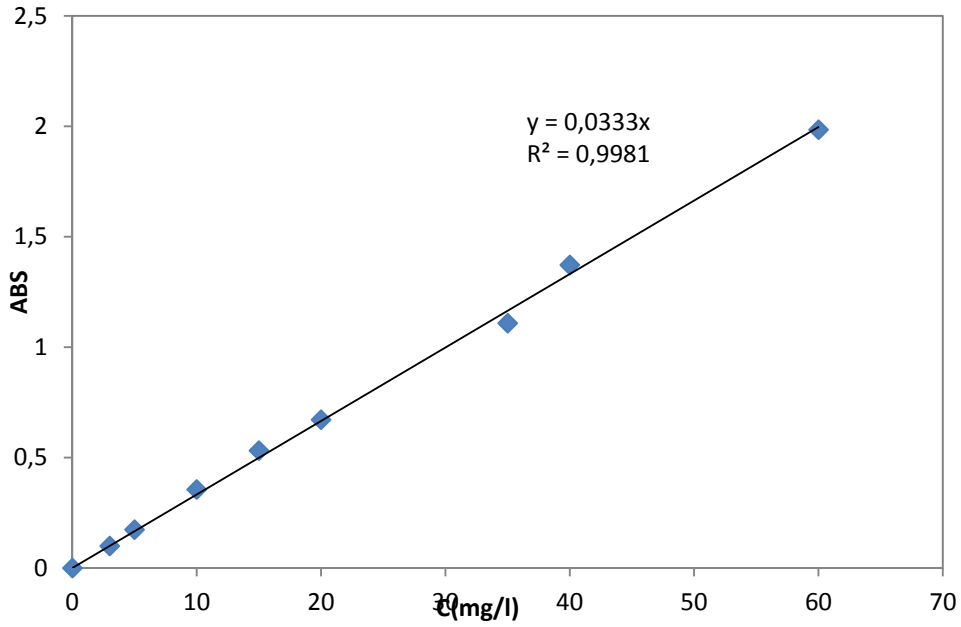


Figure III.06 : Courbe d'étalonnage de la métribuzine à λ max = 293 nm.

L'hexaconazole

La figure III.07 représente le spectre d'absorption de l'hexaconazoledans le domaine UV-visible

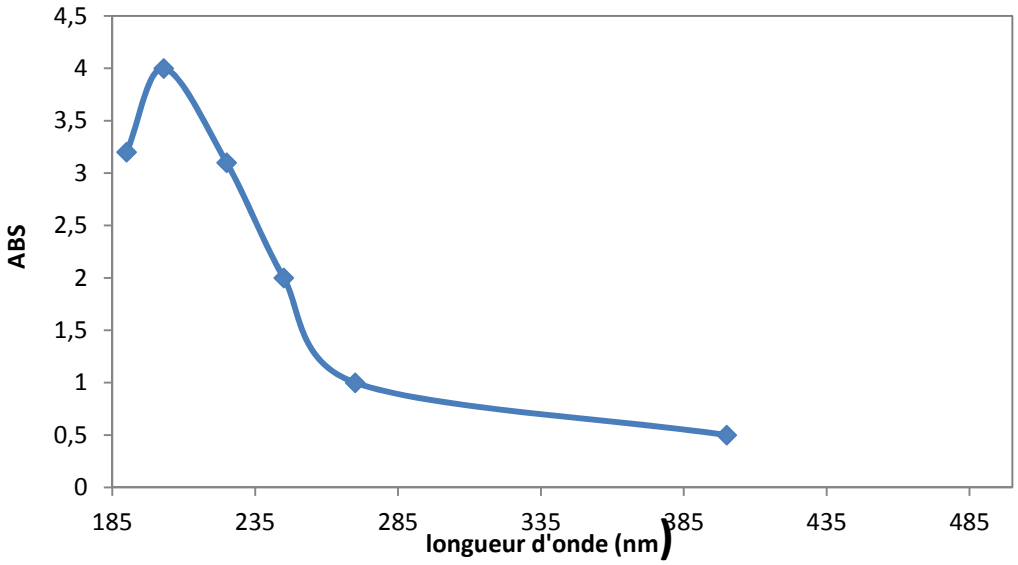


Figure III.07 : Spectre d'absorption de l'hexaconazole dans le domaine visible (C_0=18 mg/l)

Tableau III.04 : L'absorbance à 203 nm en fonction de la concentration de l'hexaconazole

C (mg/l)	0	0.1	0,2	0.4	0,5	0.6	0,7	0.9
ABS_{203nm}	0	0.026	0.063	0.103	0.152	0.192	0.206	0.275

La figure III.08 représente la courbe d'étalonnage de l'hexaconazole à λ max = 203nm

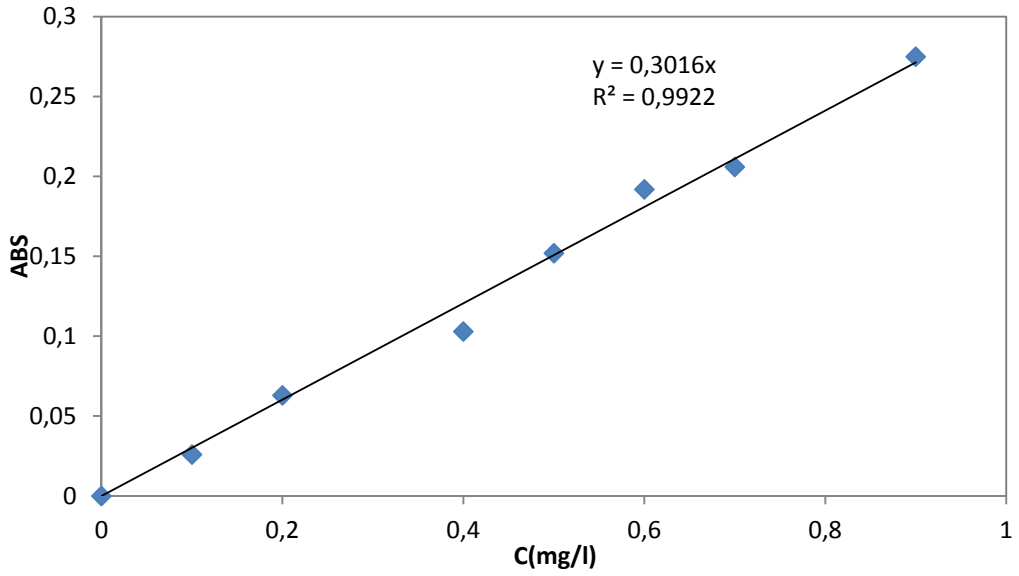


Figure III.08 : La courbe d'étalonnage de l'hexaconazole à λ max = 203 nm.

III.3. Influence des paramètres opératoires

Le procédé Fenton consiste en une oxydation par les radicaux hydroxyles formés à partir de la réaction de Fenton.

Ce procédé qui est simple dans son principe, fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres, on trouve :

- Le pH initial.
- La concentration de [H_2O_2].
- La concentration de [$FeSO_4.1.5H_2O$].
- Le temps de traitement.

- La concentration initiale du pesticide.

III.3.1. L'effet du pH initial

Pour étudier l'influence du pH initial sur les taux de dégradation des deux pesticides, on a fait varier le pH initial du pesticide de 2 à 6 à l'aide d'une solution de NaOH ou de HCl. Ensuite on ajoute le réactif de fenton avec une concentration de [H_2O_2] fixée à 0.01 mol/l et une concentration de [$FeSO_4.1.5H_2O$] égale à 0.0005 mol/l. la réaction est maintenue pendant un temps de traitement égale à 90min, les solutions sont mise sous agitation. La réaction a été arrêtée en utilisant une solution NaOH (3M) et le mélange est laissé se décanter, filtré. À la fin le filtrat va être analysé par spectrophotométrie UV-visible pour mesurer la concentration finale du pesticide et ceci dans le but de déterminer le taux de dégradation du pesticide.

Les résultats sont représentés dans le tableau III.05 et la figure III.10.

Tableau III.05 : Effet du pH initial de milieu sur les taux de dégradation (%) de la métribuzine et de l'hexaconazole

pH initial	2	3	4	5	6
T (%) (métribuzine)	48.69	55.96	51.97	46.36	37.73
T (%) (hexaconazole)	46.79	63.33	56.25	52.50	59.08

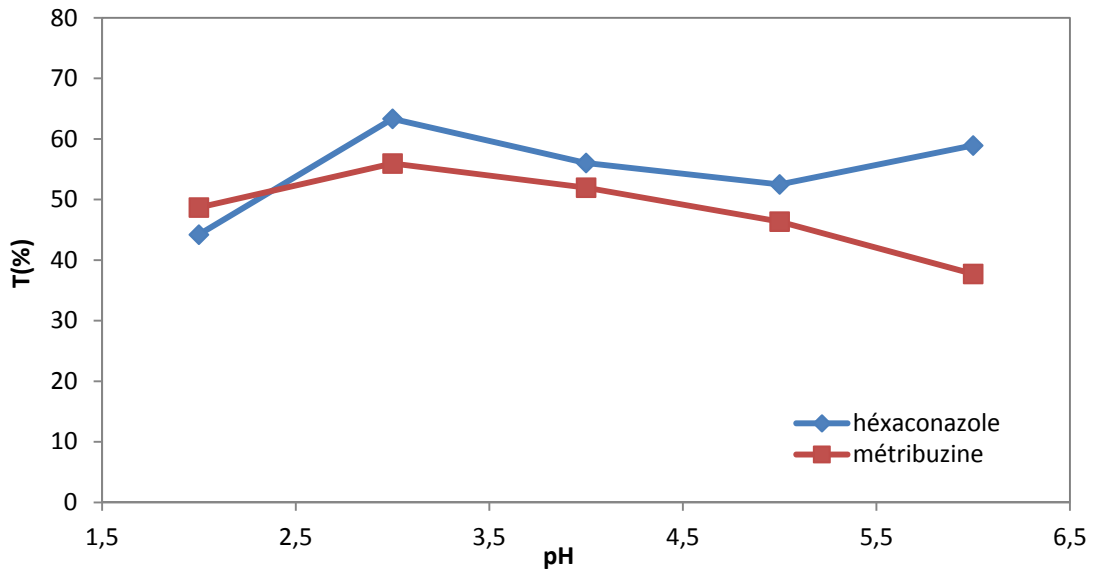


Figure III.10 : Effet du pH initial sur les taux d'élimination de la métribuzine et l'hexaconazole.

On peut constater que lorsque le pH augmente de 2 à 3 les taux d'éliminations de la métribuzine et de l'hexaconazole augmentent de 37.73% jusqu'à 55.96% pour la métribuzine et de 46.79% jusqu'à 63.33%pour l'hexaconazole. Au delà du pH = 3, nous avons observé une diminution des taux de dégradation. Ceci montre clairement que le pH optimum pour une meilleure dégradation est égal à 3.

Le pH est l'un des facteurs les plus importants pour le processus Fenton. Généralement le processus Fenton a été réalisé en milieu acide. La plupart des études ont indiqué que le pH optimal du processus Fenton est d'environ 3 **[127,128]**.

Dans le procédé traditionnel de Fenton, les espèces de fer commencent à précipiter sous forme d'hydroxydes ferriques à des valeurs de pH plus élevées. D'autre part, les espèces fer forment des complexes stables avec H_2O_2 à des plus pH faibles, ce qui conduit à la désactivation des catalyseurs. Par conséquent, l'efficacité d'oxydation diminue considérablement. Un milieu acide est la condition favorable pour la production de H_2O_2 (réaction III.5).

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad \text{(III.5)}$$

Cependant, un pH acide favorise également le dégagement d'hydrogène, comme indiqué dans la réaction(III.6), ce qui réduit le nombre de sites actifs pour générer du peroxyde d'hydrogène **[129]**.

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \qquad \text{(III.6)}$$

En outre, à un pH inférieur à 3, le peroxyde d'hydrogène resterait constant en fonction de la formation d'ions oxonium (par exemple, $H_3O_2^+$ Comme dans la réaction II.7

$$H_2O_2 + H^+ \rightarrow H_3O_2^+ \qquad \text{(III.7)}$$

Le procédé Fenton devient moins efficace à pH< 3, à cause de la régénération de Fe^{2+}par la réaction entre Fe^{3+}et H_2O_2 **[130,131]**.

À des pH élevés, l'efficacité du processus-Fenton diminue rapidement, surtout à des pH> 5. Cela n'est dû au fait que H_2O_2 est instable en solution basique. Le H_2O_2 se décompose rapidement en oxygène et d'eau à pH neutre ou pH basique **[132,133]**.

III.3.2.L'effet de la concentration de H_2O_2

La concentration initiale en H_2O_2 joue un rôle important dans le processus fenton **[Erreur ! Signet non défini.,134]**.L'effet de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène sur le taux de dégradation de la métribuzine et de l'hexaconazole a été étudié en faisant varier la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène de 0.02 à 0.11 mol/l pour la métribuzine et de 0.02 à 0.26 mol/l pour l'hexaconazole dans les conditions d'essai de départ , un pH égale à 3,une concentration initiale de FeSO4 et un temps égale à 90 min . Le tableau III.06 et III.07 et la figure III.11 représente l'effet de la concentration initiale de H_2O_2sur le taux de dégradation (%) des deux pesticides

Tableau III.06: Effet de la concentration de H_2O_2sur les taux de la dégradation (%) de la métribuzine

$[H_2O_2]$(mol/l)	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11
T(%) (métribuzine)	43.53	66.86	51.61	52.12	90.20	62.68	63.54	72.37	68.94	63.59

Tableau III.07 : Effet de la concentration de H_2O_2 sur les taux de la dégradation (%) de l' hexconazole

$[H_2O_2]$(mol/l)	0.02	0.04	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20	0.22	0.26
T(%) (hexconazole)	70.40	71.64	73.34	76.63	77.28	79.40	73.92	75.68	73.27	76.20

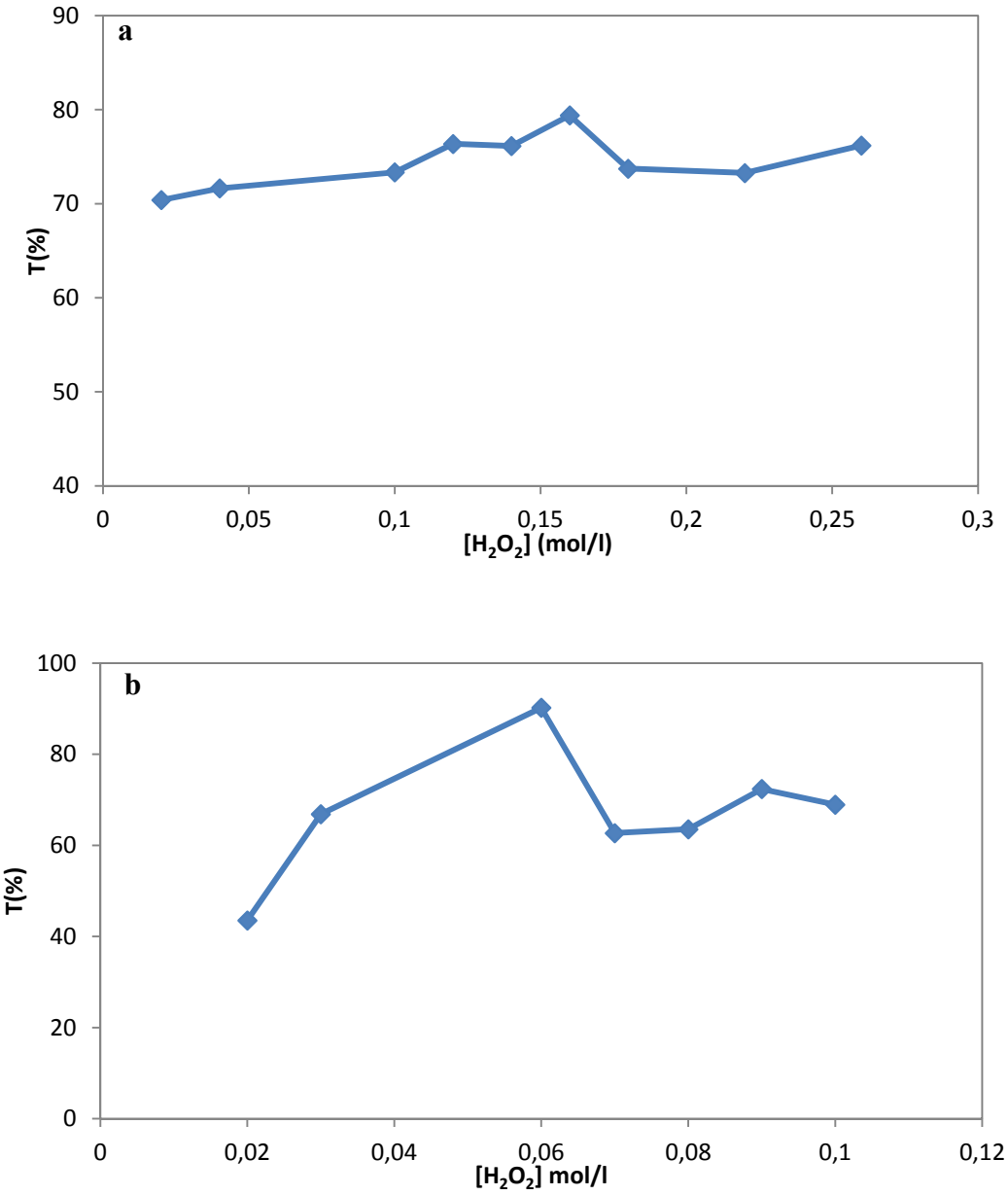


Figure III.11 : Effet de la concentration de H_2O_2 sur les taux d'élimination des deux pesticides. (a) :héxaconazole ; (b) : métribuzine.

Les résultats obtenus ont montré une augmentation des taux de dégradation des deux pesticides pour atteindre des valeurs maximales à 0.06 mol/l de H_2O_2 pour la métribuzine et à 0.16 mol/l de H_2O_2 pour l'hexaconazole. Au delà de ces valeurs, il y a eu une diminution des taux d'élimination pour les deux pesticides. L'élimination des polluants augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2. Cette augmentation est due à l'augmentation de la

concentration en radicaux hydroxyles comme un résultat de l'addition du H_2O_2 (réaction III.8) **[135]**.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet} \quad (III.8)$$

Zhang et al. **[136]**.ont rapporté que l'efficacité du peroxyde d'hydrogène pour éliminer les matières organiques dans une solution de lixiviation a diminué avec l'augmentation de la dose de réactif de Fenton.

Lors d'une dose élevée de H_2O_2, la diminution de l'efficacité d'élimination peut être dû à la recombinaison des radicaux hydroxyles et aussi à la réaction entre les radicaux hydroxyles et le H_2O_2, contribuant à la capacité de piégeage du l'$OH^{\bullet}$. (Réactions (III.9, III.10, III.11))

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet}_2 + H_2O \quad (III.9)$$

$$HO^{\bullet}_2 + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (III.10)$$

$$2OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad (III.11)$$

III.3.3. L'effet de la concentration de $FeSO_4$

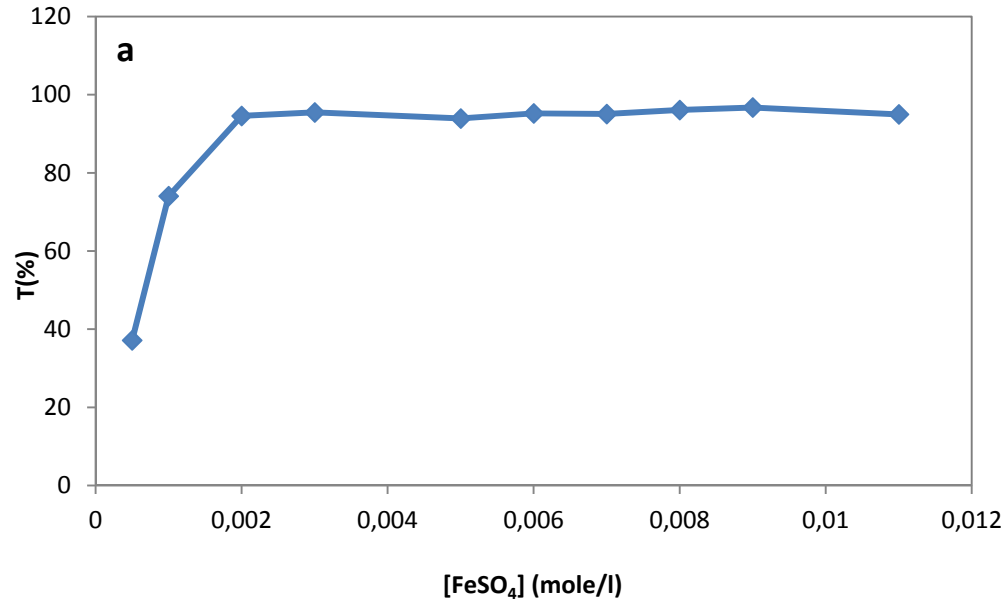
La concentration initiale en fer ferrique joue un rôle important dans le processus fenton[118,121].L'effet de la concentration initiale du fer ferrique sur le taux de dégradation de la métribuzine et de l'hexaconazole a été étudiée en faisant varier la concentration de fer ferrique de 0.0005 à 0.011 mol/l pour la métribuzine et de 0.007 à 0.034 mol/l pour l'hexaconazole, dans les conditions d'essai de départ , un pH égale à 3, la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène et un temps égale à 90 min . Le tableau III.08 et III.09 et la figure III.12 représente l'effet de la concentration initiale de $FeSO_4$sur le taux de dégradation (%) des deux pesticides

Tableau III.08 : Effet de la concentration de $FeSO_4$sur les taux de la dégradation (%) de métribuzine

[$FeSO_4$.1.5.H_2O] (mol/l)	0.0005	0.001	0.002	0.003	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.011
T (%) (métribuzine)	37.12	74.04	94.55	94.45	93.89	95.20	95.30	96.06	96.71	94.95

Tableau III.09 : Effet de la concentration de $FeSO_4$sur les taux de la dégradation (%) de l'hexaconazole

Concentration de $FeSO_4$ (mol/l)	0.007	0.008	0.009	0.013	0.016	0.019	0.022	0.025	0.028	0.034
T(%) (hexaconazole)	70.86	71.48	71.97	75.13	76.27	72.85	73.31	74.28	71.77	69.07



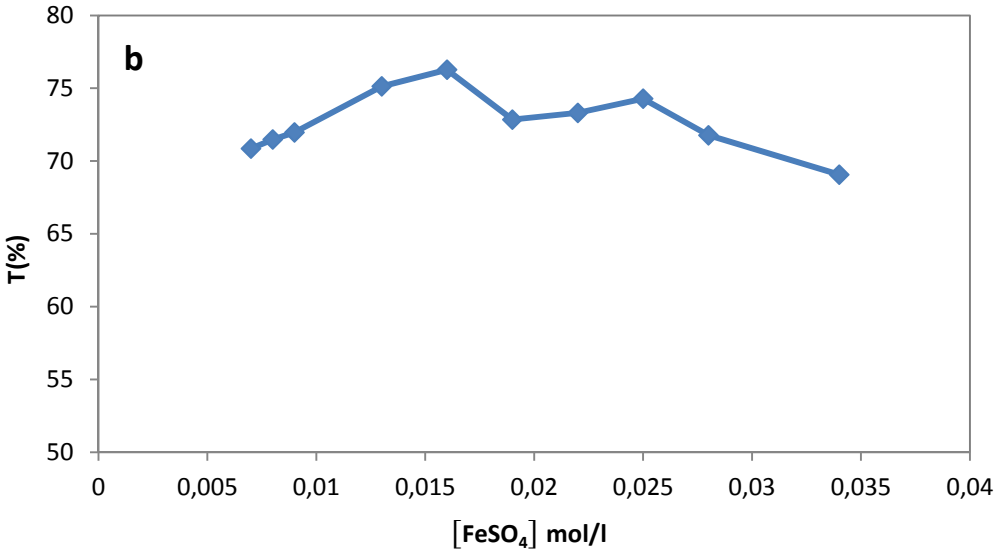


Figure III.12 : Effet de la concentration de $FeSO_4$ sur les taux d'élimination des deux pesticides. (a) : métribuzine ; (b) :héxaconazole ;

Les résultats obtenus ont montré une augmentation des taux de dégradation des deux pesticides pour atteindre des valeurs maximales à 0.009 mol/l de $FeSO_4$ pour la métribuzine et à 0.016 mol/l de $FeSO_4$ pour l'hexaconazole. Au delà de ces valeurs, il y a eu une diminution des taux d'élimination pour les deux pesticides. Les taux d'éliminations de la métribuzine et de l'hexaconazole augmentent de 37.12% jusqu'à 96.71 % pour la métribuzine et de 69.07% jusqu'à 76.27%pour l'hexaconazole.

L'élimination des polluants augmente avec l'augmentation de la concentrationde$FeSO_4$. Cette augmentation est due à l'augmentation de la concentration en radicaux hydroxyles comme un résultat de l'addition du H_2O_2 (réaction III.8) **[Erreur ! Signet non défini.]**.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet} \qquad \text{(III.8)}$$

III.3.4.L'effet du temps de traitement

L'efficacité de dégradation des deux pesticides dépend directement de la production de radicaux hydroxyles sur les eaux usées.

Pour étudier l'effet du temps d sur le procédé fenton, on fixe les valeurs optimales obtenues précédemment :

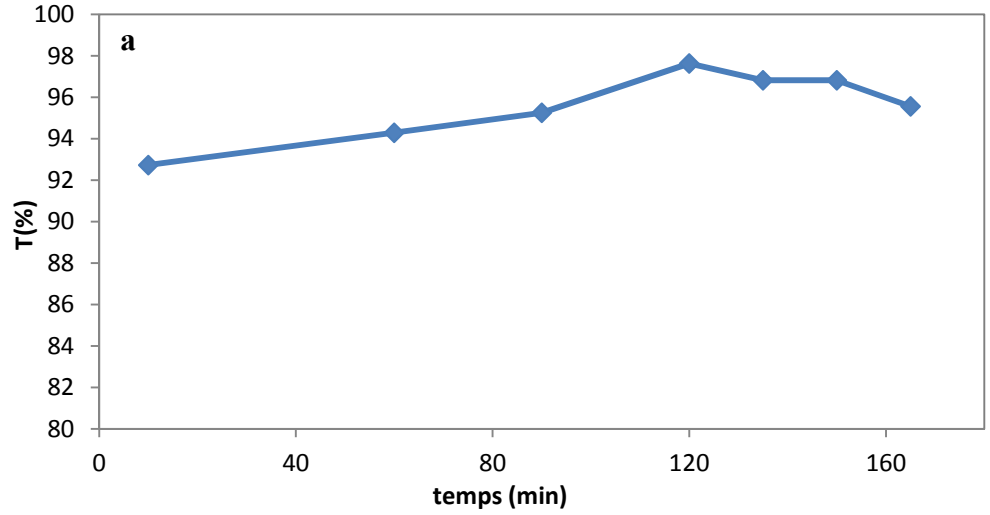
Les conditions opératoires initiales pour les deux pesticides sont :

- La métribuzine : le pH initial = 3, la concentration de H_2O_2=0.06 mol/l, la concentration de $FeSO_4$=0.009 mol/l et le temps de traitement varier de 10 à 120 minutes et la concentration initiale de métribuzine = 60 mg/l.
- L'hexaconazole : le pH initial = 3, la concentration de H_2O_2=0.16 mol/l, la concentration de $FeSO_4$ =0.016 mol/l et le temps de traitement varier de 30 à 180 minutes et la concentration initiale de l'hexaconazole=10 mg/l.

Le pourcentage de dégradation de la métribuzine et de l' hexaconazole en fonction du temps de traitement est donné dans le tableau II.10 et figure II.13.

Tableau III.10 : Effet du temps de traitement sur les taux de dégradation (%) de la métribuzine et de l'hexaconazole.

Temps de traitement (min)	10	20	30	45	60	90	120	135	150	165	180
T (%) (métribuzine)	92.73	88.49	88.38	-	94.29	95.25	97.63	96.82	96.82	95.56	-
T (%) (l'hexaconazole)	65.81	70.04	71.74	71.54	74.15	72.03	72.82	75.13	76.66	-	73.34



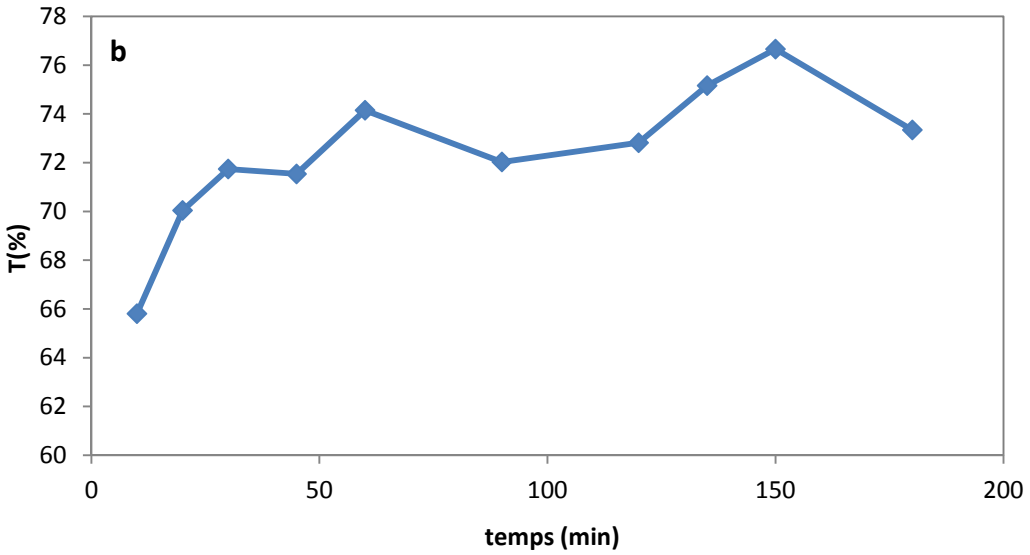


Figure III.13 : Effet du temps de traitement sur les taux de dégradation des deux pesticides ; (a) : métribuzine ; (b) : hexaconazole.

Les résultats obtenus ont montré que lorsque le temps de traitement passe de 10 à120 min, le taux de dégradation de la métribuzine passe de 92.73% à 97.63 %. Au delà de 120 min ; il ya une diminution du taux d'élimination. Pour l'héxaconazole ; en passant de 10 à 150 min, on a eu une augmentation du taux de dégradation de 65.74% à 76.66 %. A un temps de traitement supérieur à 150 min, il y a eu un abaissement du taux de minéralisation.

En résumé, les taux de dégradation de la métribuzine et de l'hexaconazole les plus élevés sont obtenus à un temps de traitement entre 120 et 150 min.

III.3.5. L'effet de la concentration initiale du pesticide

La concentration du produit phytosanitaire est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de ce paramètre dans le procédé Fenton.

L'influence de la concentration initiale des pesticides (la métribuzine et l'hexaconazole) sur l'efficacité de dégradation a été étudiée en variant la concentration initiale du 0.01, 0.03 et 0.06 g/l pour la métribuzine et du 5,10 et 15 mg/l pour l'hexaconazole. Toute en gardant les autres paramètres fixes à des valeurs optimales

Les conditions opératoires initiales pour les deux pesticides sont :

- métribuzine : le pH initial = 3, la concentration de H_2O_2=0.06 mol/l, la concentration de $FeSO_4$=0.009 mol/l et le temps de traitement varier de 20 à 120 minutes
- hexaconazole : le pH initial = 3, la concentration de H_2O_2=0.16 mol/l, la concentration de $FeSO_4$ =0.016 mol/l et le temps de traitement varier de 30 à 180 minutes

L'effet de la concentration initiale sur le taux de dégradation des deux pesticides est représenté sur le tableau III.11 et III.12, la figure III.14 et la figure III.15.

Tableau III.11 : Effet de la concentration initiale du pesticide sur le taux de dégradation de métribuzine.

Temps de traitement (min)	20	30	45	60	90	120
T (%) ([pesticide] de 10mg/l)	88.49	88.39	95.80	94.29	95.25	97.63
T (%) ([pesticide] de 30mg/l)	91.92	92.63	93.94	91.62	94.04	95.35
T (%) ([pesticide] de 60mg/l)	88.48	86.97	87.88	90.91	87.27	82.12

Tableau III.12 : Effet de la concentration initiale du pesticide sur le taux de dégradation de l'hexaconazole.

Temps de traitement (min)	30	60	90	120	135	150	180
T (%) ([pesticide] de 5 mg/l)	71.74	74.15	72.03	72.82	75.13	77.31	73.34
T(%) ([pesticide] de 10 mg/l)	68.73	66.75	77.90	76.81	77.60	76.66	66.69
T (%) ([pesticide] de 15 mg/l)	56.15	57.20	56.09	61.76	52.63	56.54	51.13

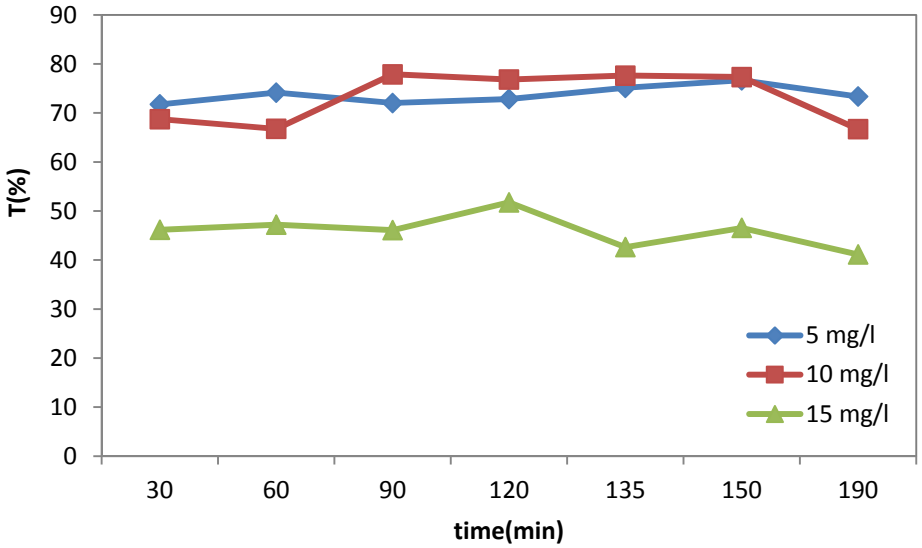


Figure III.14 : Effet de la concentration initiale du pesticide sur le taux de dégradation de l'hexaconazole.

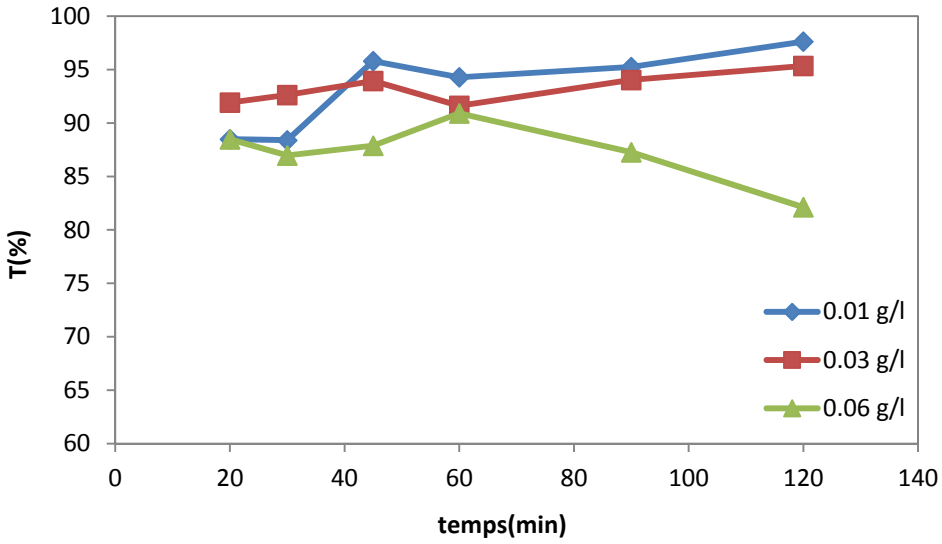


Figure III.15 : Effet de la concentration initiale du pesticide sur le taux de dégradation de la métribuzine.

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de minéralisation (pour la même durée de traitement) diminue lorsque la concentration des pesticides augmente dans la solution a traitée. L'augmentation de la concentration de la métribuzine de 10 à 60 mg/l diminue le taux de minéralisation de 97.63% à 82.12 % au bout de 120 min. Pour l'héxaconazole ;

L'augmentation de la concentration de 5 à 15 mg/l diminue le taux de dégradation de 77.31% à 56.54 % au bout de 150 min. L'augmentation de la concentration des pesticides augmente le nombre de molécules de pesticides dans la solution pour le même nombre de radicaux hydroxyles, ce qui conduit à la diminution du taux de dégradation **[84]**.

III.4. Test de toxicité

Après optimisation des paramètres expérimentaux influençant les taux de dégradation des deux pesticides (On a appliqué ces conditions opératoires pour tester la toxicité des deux produits phytosanitaires après traitement par le procédé Fenton.

Pour cela on a effectué un test de toxicité aigue. Dans ce test, dix souris (18-22 g) au moins (cinq pour l'hexaconazole et cinq pour la métribuzine) sont utilisés. On a observé les effets indésirables qui se manifestent après administration par voie buccale (gavage) d'une dose unique (1.42 mg/l pour la métribuzine et 2.33 mg/l pour l'héxaconazole) sur des intervalles de temps de 24 heures, 48 heures et 72 heures.

Après 48 heures d'observation, le taux de mortalité observé est zéro. De même pour 72 heures, le taux de mortalité égale toujours à zéro ce qui peut entre traduit par le non toxicité des échantillons utilisés à cause de l'efficacité du traitement.

III.5.Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié la performance d'un procédé d'oxydation avancé à savoir le fenton dans la dégradation des pesticides (la métribusine et l'hexaconazole)

Pour cela nous avons étudié les effets des paramètres opératoires influant les taux de dégradation des deux pesticides.

Les résultats obtenus ont montrés qu'avec un pH initial égale 3, une concentration de H_2O_2 de 0.06 mol/l pour métribuzine et de 0.16 mol/l pour l'hexaconazole, une concentration $FeSO_4$ de 0.009 mol/l pour métribuzine et de 0.016 mol/l pour l'hexaconazole, une concentration initiale de mg/l pour métribuzine et de mg/l pour l'hexaconazole,et un temps de traitement entre 120 et 150 min on a eu de bons taux de dégradation, 97,63 % pour métribuzine et 76.66 % pour l'hexaconazole.

L'étude de la toxicité des deux pesticides après traitement nous a donné un taux de mortalité des souris égale à zéro. Ce qui peut entre traduit par le non toxicité des échantillons utilisés à cause de l'efficacité du traitement.



Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion Générale et perspectives

Les pesticides forment un groupe important de substances chimiques qui peuvent contaminer l'écosystème aboutissant à l'exposition humaine.

L'objectif de ce travail est d'étudier la performance du procédé fenton qui est l'un des procédés d'oxydation avancée dans le la dégradation des produits phytosanitaires. Pour cela on a choisi comme pesticide un herbicide (la Métribuzine) et un fongicide (l'Hexaconazole). L'étude des divers paramètres susceptibles d'influencer la dégradation des deux pesticides a été réalisée en vue d'avoir des taux de minéralisation les plus élevés.

Le procédé fenton a été appliqué à la dégradation et à la minéralisation des solutions aqueuses chargées de pesticides. La dégradation est effectuée par l'action des radicaux hydroxyles sur les composés organiques. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasitotalité des polluants organiques et persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé ($E°= 2,70$ V/ESH) et de leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers.

Au cours de ce travail, l'étude a porté sur des échantillons synthétiques avec une concentration initiale d'environ 60 mg/l pour la métribuzine et de 10 mg/l pour l'hexaconazole. L'étude des divers paramètres (pH, la concentration de H_2O_2, la concentration de $FeSO_4$, le temps de traitement, et la concentration initiale des pesticides) susceptibles d'influencer la dégradation de pesticide par le procédé Fenton, a été réalisée pour déterminer des valeurs optimales.

Cette étude nous a montré que ces paramètres ont une grande influence sur les taux d'élimination de la métribuzine et l'hexaconazole. Les résultats obtenus ont montrés qu'avec un pH initial égale 3, une concentration de H_2O_2 de 0.06 mol/l pour métribuzine et de 0.16 mol/l pour l'hexaconazole, une concentration $FeSO_4$ de 0.009 mol/l pour métribuzine et de 0.016 mol/l pour l'hexaconazole, une concentration initiale de mg/l pour métribuzine et de mg/l pour l'hexaconazole,et un temps de traitement entre 120 et 150 min on a eu de bons taux de dégradation, 97,63 % pour métribuzine et 76.66 % pour l'hexaconazole.

L'étude de la toxicité des deux pesticides après traitement nous a donné un taux de mortalité des souris égale à zéro. Ce qui peut entre traduit par le non toxicité des échantillons utilisés à cause de l'efficacité du traitement.

Nous souhaitons par la suite utiliser le procédé Fenton pour traiter un spectre large de pesticides. Et ceci en utilisant d'autres méthodes d'analyses plus performant par exemple la chromatographie en phase liquide, la spectrométrie de masse ou des méthodes d'analyses couplées



Références bibliographiques

[1]Aida KesraouiAbdessalem,le12 Décembre 2008, Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée, thèse de doctorat engéomatériaux,universités Paris-Est et Tunis El Mana.

[2]MinirMurati, le7 Mai 2012, Etude d'élimination de trois herbicides : Atrazine, Sulcotrione et Mésotrione, en milieu aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée, Thèse de doctorat en sciences et techniques de l'environnement, Université Paris-Est École Doctorale Sie.

[3]Fatiha Benmahdi, le 02 Juillet 2008, mémoire de magister chimie de l'eau, dessalement et environnement, Etude de la rétention d'un herbicide dans un sol agricole, Université du Colonel Hadj Lakhdar- Batna.

[4]Fenske R.A, **Kedan G**, **Lu C**, **Fisker-Andersen J.A**, **Curl C.L**, 12(2002) , Assessment of organophosphorus pesticide exposures in the diets of preschool children in Washington State. J. ExposureAnalysis Environ. Epidemiol, 21- 28.

[5]Meyer A, **Chrisman J**, **Moreira J.C**,**Koifman S**,2003,Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil.Environ Res,93, 264-271.

[6]Viel J.F, Challier B, Pitard A, Pobel D,1998,Brain cancer mortality among French farmers: the vineyard pesticide hypothesis. Arch. Environ. Health,53,65–70.

[7]Forman S, **Novák J**, **Tykva R**, **Kás J**, **Wimmer Z**, **Ruml T**,(2002),Evaluation of toxicity of pesticides and their biodegradation products using human cells. Chemosphere, 46 209-217.

[8]Guillard C, **Fischer M**, **Herrmann J.M**, **Agüera A**, **Tejedor A**, **Piedra L**,(2001) Fernandez-Alba A. Analyse des metabolites de degradationphotocatalytique de divers pesticides dans les eaux de la région d'Almeria (Espagne). Actes du 30ème congrès du groupe français des pesticides, pp. 29-37.

[9]Desjardins R, 1997, Le traitement des eaux, 2ème Ed, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, pp. 1-10.

[10]M.C. EdelahiD, 2004,Contribution à l'étude de dégradation un situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Thèse (docteur de l'Université de Marne la Vallée). Chapitre 1 (p22-25).

[11]R. **Perrin**, **J.P**. **Scharff**, 1997, Chimie industrielle. 2ème édition, Paris. Chapitre 7 (p 873- 897).

[12] F. **Fdil**, 2004. Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales. Thèse (Docteur de l'Université de Marne-La-Vallée). Chapitre 1 (p 8-25).

[13]M. **Thiollet-Scholtus**, 2004, Construction d'un indicateur de qualité des eaux de surface vis-à-vis des produits phytosanitaires à l'échelle du bassin versant viticole. Thèse (docteur de l'INPL). Chapitre 1 (p 13-20).

[14]A.**Periquet**,1986,Toxicologie des résidus de pesticides .In R Derache (Ed),Toxicologieetdécurété des aliments.1ére édition, Technique, Documentation, Paris.

[15]http://fr.wikipedea.org/wiki/pesticide consulté le 26/05/2013.

[16]Hicham El Bakouri, le 21 Janvier 2006, 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 (S.O.N.), thése de Doctorat engénie chimique et chimie de l'environnement,Université Abdelmalek Essaadi –Tanger–.

[17]Merhi Maysaloun, Le 7 Novembre 2008, Etude de l'impact de l'exposition à des mélanges de pesticides à faibles doses : caractérisation des effets sur des lignées cellulaires humaines et sur le système hématopoïétique murin,thése de doctorat en pathologie, toxicologie, génétique et nutrition, université de Toulouse.

[18]Hélène Carrier, Le 11 Mai 2009**,** L'emploi des produits phytosanitaires par les agriculteure le subtil dosage : efficacité, protection, environnement, thése de doctorat enpharmacie, université Henri Poincare -Nancyi-.

[19]H. **Coulibaly**, 2005, Le SCV (Semis direct sous Couverture Végétale), un élément stratégique de gestion durable des terres agricoles : une expérience française comme base de réflexion pour le Mali. Mémoire (DEPA. France). Chapitre 2 (p13-20).

[20]Khadija El Mrabet, Développement d'une méthode d'analyse de résidus de pesticides par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem dans les matrices céréalières après extraction en solvant chaud pressurisé , these de doctorat en chimie analytique,université Pierre et Marie Curie.

[21]CIRAD-CA GEC AMATROP, 2000, Les herbicides. agroecologie.cirad.fr /2007/docs/1015714804.pdf. P1-7.

[22]Piart J,1978, Etude expérimentale des phénomènes de dégradation de certains insecticides organiques de synthèse. Cahiers ORSTOM Volume 13, Numéro 1, sérieBiologie,

[23]C. **T**. **Schomburg**, **D**. **E**. **Glotfelty**,1991,Pesticide occurrence and distribution in fog collected near Monterey, California. Environ.Sci.Tech, 25, 155-160.

[24]D. J. Gregor, W. D. Gummer, 1989,Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Canadian arctic snow.Environ.Sci.Tech., 23, 561-565.

[25]J. B,1991Weber Fate and behaviour of herbicides in soils.Appl. plant sci., 5, 2-3.

[26]McMurray T.A, Dunlop P.S.M, Byrne J.A, 2006,The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO_2 films.J. Photochem. Photobio.A:Chem., 182, 43-51.

[27]Ministère de la Santé et de la Solidarité, Les pesticides dans l'eau potable.

[28]Hercegová A, Dömötörová M. and Matisová E, J. (2007), Chrom. A, 1153 54-73.

[29]Rekha, Naik S.N, Prasad R, (2006), J. Chem. Health Saf.,13 12-19.

[30]Sánchez-Peña L.C,Reyes B.E, López-Carrillo L, Recio R, Morán-Martínez J, Cebrián M. E, Quintanilla-Vega B, (2004) , Toxicol. Appl. Pharmacol, 196 108-113.

[31]"Observatoire des résidus de pesticides http//www.observatoire-pesticides.gouv.fr.".

[32]Levario-Carrillo M, Amato D, Ostrosky-Wegman P, González- Horta C, Corona Y,Sanin L. H, (2004) , Chemosphere, 55 1421-1427.

[33]Dalal JAWICH, le 14 Novembre 2006, Etude de la toxicité de pesticides vis-à vis de deux genres de levures : approche cinétique et moléculaire, thèse de doctorat en chimie.université Saint Joseph de Beyouth.

[**34**]http://www.reptox.csst.qc.ca/documents/plusencore/notions/htm/Notions08.htm.

[35]http://www.insecticidechina.fr/3-7-tebuconazole.html, septembre 2013.

[36]Vroumsia T, Steiman R, Seigle-Murandi F, Benoit-Guyod J.L, Khadrani A,(1996), Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlortoluron, diuron, and isoproturon) by soil fungi. A comparative study. Chemosphere, 33 2045-2056.

[37]Daumer M.L, Beline F, Guiziou F, Sperandio M. (2007), Influence of pH and Biological Metabolism on Dissolved Phosphorus during Biological Treatment of Piggery Wastewater. Biosystems Engineering, 96: 3 379–386.

[38]Loehr R.C. Pollution Control for Agriculture. Academic Press, 1977, New York, NY, p. 382.

[39]Bliefert C, Perraud R, 2001,Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets.. Editions De Boeck Université, Paris, p. 477.

[40]Kim J, Cai Z, Benjamin M.M, (2008), Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. J. Membr Sci., 310 356–364.

[41]Ahling B, Wiberger K, (1979),Incineration of Pesticides Containing Phosphorus. J. Environ. Qual, 8 12-13.

[42]Lide D.R, "Handbook Of Chemistry And Physics",72éme edition (1991-1992), CRC Press.

[43]Chilton Ng, **Losso J.N**, **Wayne E**,2002,Marchall., Ramu M Rao. Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin. Bioresource Technol.,84, 177-185.

[44]Gomella C, et Guerrée H, 1978.Le traitement des eaux publiques, Industrielles et Privées.EditionEyrolles, Paris, p 262.

[45]Okumura T, 1992.Degradation of pesticides in aqueous chlorine and ozone.Jpn. Soci.Water.Environ,15, 62-69.

[46]Glaze, **W**, **Chapin**, **D**, 1987, "The chemistry of water treatment process involving ozone,hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", Ozone Sci. Eng., V. 9, 335-342.

[47]P.K. Holt, **G.W. Barton**, **M. Wark**, **C.A. Mitchell**,2002, A quantitative comparison between chemical dosing and electro coagulation, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 211, 233-248.

[48]J.-M. Rovel, 1947 , Epuration électrique des eaux résiduaires des industries agroalimentaires, Industries Alimentaires et Agricoles 91 ,1243-1248.

[49]P. Debillemont, 1996, Eaux résiduaires: Traitements biologiques et physicochimiques, Récents Progrès en Génie des Procédés 10 ,129-136.

[50]M.Y.A. Mollah, **R. Schennach**, **J.R. Parga**, **D.L. Cocke**, 2001 , Electro coagulation (EC)- Science and applications, Journal of Hazardous Materials B 84 ,29-41.

[51]http://www.hydropark.ru/equipment/electroflottation.htm.

[52]Lhomme L, **Brosillon S**, **Wolbert D**, 2008,Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO2 coated media. Chemosphere, 70, 381- 386.

[53]Hoigne J, 1997,Inter-calibration of ·OH radical sources and water quality parameters. Water Sci. and Technol, 35(4), 1-8.

[54]CRC Hanbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook), 85e edition, 2003, Editor-inchief: Lide D.R, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C.

[55]Sarria Munoz, **V.M**, 2003, Coupled oxidation and biological processes for wastewater treatment. Thèse N° 2875, Ecole Polytechnique de Lausanne.

[56]Andreozzi R, **Caprio V**, **Insola A**, **Marotta R**, 1999, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *CatalToday***53**, 51-59.

[57]Oturan M.A, 2007,Procédés d'oxydation avancée pour traitement des eaux polluées par des polluants organiques persistants". Dans "Les procédés de traitement des eaux industrielles polluées", G. Crini et P.M. Badot, Editeurs, Presse Universitaires de Franche-Compté, Besançon, 306-347.

[58]Antelman M.S, **Harris F.J**, 1982,The Encyclopedia of chemical electrodes potentials, Plenum Press, NY.

[59]Buxton G.V, **Greenstock C.L**, **Helman W.P**, **Ross A.B**. 17:2 (1988), Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($HO^{\bullet}/O^{\bullet-}$) in aqueous solution. J. phys. Chem. Ref. Data., 513-759.

[60]Atkinson D.B, **Smith M.A.**(1994),Radical-molecule kinetics in pulsed uniform supersonic flows: termolecular association of OH + NO between 90 and 220 k. J. Phys.Chem, 98:23 5797-5800.

[61]Le G.T. 2003,Influence des ions chlorure, nitrate et sulfate sur les vitesses de décomposition de H2O2 et d'oxydation de composés organiques par les systèmes Fe(II)/H_2O_2 et Fe(III)/H_2O_2. Étude spectrophotométrique et modélisation cinétique, Thèse de doctorat Université Poitiers.

[62]Bossmann S.H, **Oliveros E**, **Gob S**, **Siegwart S.**, **Dahlen E.P.**, **Payawan Jr**, **L.P**, **Strawb M**, **Worner M**, **Braun A.M**, 1998, New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. J. Phys. Chem. A., 102, 5542-5550.

[63]Sun J.H, **Sun S.P**, **Fan M.H**, **Guo H.Q**, **Qiau L.P**, **Sun R.X**, 2007,A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process.J. Hazard. Mater, 148, 172 177.

[64]Rodriguez M, **Abderrazik N**, **Contreras S.**, **Chamarro E**, **Jiménez J.**, **Esplugas S.**, 2002.Iron(III) photoxidation of organic compounds in aqueous solutions. Appl. Catal. B. 37 (2),131-137.

[65]Pignatello J.J,1992.Dark and photoassisted $Fe3^{+}$-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide.Environ. Sci. Technol., 26, 944-951.

[66]Tang W.Z, **Huang C.P**, 1996, 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. Environ. Sci. Technol., **17**, 1371-1378.

[67]Chamarro E., **Marco A**, **Espluglas S**, 1997,Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photo-assisted Fenton oxidations of aromatic compounds. Enviro.

[68]Rivas, **J.F**, **Beltran**, **J.F**, **Gimeno**, **O**, **and Frades**, **J**,2001 "Treatment of olive oil mill waste water by Fenton's reagent", J. Agric. Food Chem., V. 49, 1873- 1880.

[69]Kelley, **R.L**, **Gauger**, **W.K**, **et Srivastava**, **M.S**,1991,« Application of Fenton's reagent as a pretreatment step in biological degradation of polyaromatic hydrocarbons », Gas Oil Coal Environ. Biotechnol., V. 3, n°3, 105-120

[70]Wan B.H, **Wong K.M**, **Mok C.Y**.(1994),Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of otganophosphorus pesticides in aqueous solution. J. Agric. Food Chem., 42 2625-2630.

[17]Kochany J, **Maguire R.J**, (1994), Sunlight photodegradation of metolachlor in water. J. Agric. Food Chem, 42 406-412.

[72]Legrini O, **Oliveros E**, **Braun A.M**,(1993),Photochemical processes for water treatment. Chem. Rev., 93 671-698.

[73]Nicole I, **De Laat J**, **Dore M**, **Duguet J.P**, **Bonnel C**,(1990), Use of UV radiation in water treatment: measurment of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. Water Res.,24 157-168.

[74]Baxendal J.H, **Wilson J.A**, (1957), The photolysis of hydrogen peroxidee at high light intensities. Trans. Faraday Soc., 53 344-356.

[75]Lluís, **Núñez**, **José**, **Antonio**, **García-Hortal**, **Francesc**, **Torrades**, 2007 ,"Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes", Dyes and Pigments, V. 75, I. 3, 647-652.

[76]Taha M. **Elmorsi**, **Yasser M**. **Riyad**, **Zeinhom H**. **Mohamed**, **Hassan M.H**. **Abd El Bary**.2010 ,"Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H_2O_2/UV and photo-Fenton treatment", Journal of Hazardous Materials, V. 174, I. 1-3, 352-358.

[77]Chu, **W**, **Kwan**, **C.Y**, **Chan**, **K.H**, 2005 , " A study of kinetic modelling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by photo-Fenton-like oxidation", J. Hazrd. mat., V. 121, 119-126.

[78]Lee Y, **Lee C**, **Yoon J**,2004, "High temperature dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by Fe^{3+}/H_2O_2 system", Chemosphere, , V.51, 612-616.

[79]Mazellier P, **Jirkovsky J**, **Bolte M**., 1997, "Degradation of diuronphotoinduced by iron (III) in aqueous solution", Pestic. Sci, V. 49, 259-267.

[80]Sagawe G., **Lehnard A**, **Lubber M**, **Rochendorf G**, **Bahnemann D**, 2001 ,"the insulated solar Fenton hybrid process"; Fundamental investigations. Helvrt. Chem. Acta., V. 84, 3742 5066.

[81]Faust B.C, **Hoigne J**, 1990 «Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of OH radicals in clouds, fog and rain", Atmospheric Environ., , V.24, 79-89.

[82]Zhao X.K, **Yang G-P**, **Wang Y-J**, **Gao X-C**, 2004, "Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent", J. Photochem. Photobiol., V. 161, 215- 220.

[83]Kinght R.J., **Sylva R.N**, 1975, "Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25 °C", I. Inorg. Nucl. Chem., V.37, 779-783.

[84]Lucas, **M. S.**, **et Peres**, **J**, **A**, 2006 ,"Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation", Dyes and Pigments, V. 71, I. 3, 236-244.

[85]Kaiqun Wu, **YindeXie**, **Jincai Zhao**, **Hisao Hidaka**. (1999), «Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation" , J. of Mole. Catal. A: Chem., V. 144, I. 1,77-84.

[86]Herrmann J.M, **Guillard C**, **M Arguello**, **Aguera A**, **Tejedor A**, **Piedra L**, **Fernandez- Alba A**, (1999) , Photocatalyticdegradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods.Catal. Today, 54 353-367.

[87]Konstantinou K.I, **Albanis A.T**, (2003), Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways.Appl. Catal. B : Environ., 42 319-335.

[88]Ragaini V, **Selli E**, **Bianchi C.L**, **Pirola C**, 2001,Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: Kinetic and energetic comparison with other techniques. UltrasonicsSonochem,8, 251-258.

[89]Francony A, **Petrier C**, 1996,Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz. Ultrasonic Sonochem.,3, 77-82.

[90]Brillas E, **Mur E**, **Sauleda R**, **Sánchez L**, **Peral J**, **Domenech X**, **Casado J**, 1998. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro- Fenton processes. Appl. Catal. B: Environ**.** 16, 31-42.

[91]Brillas E, **Sirès I**, **Arias C**, **Cabot P.L**, **Centellas F**, **Rodriguez R.M**,**Garrido J.A**, 2005, Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. Chemosphere, 58, 399-406.

[92]Comninellis C. **Pulgarin**, **C**, 1991,Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. J. Appl. Electrochem., 21, 703-708.

[93]Comninellis C, **Pulgarin**, **C**, 1993, Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment. Using SnO2 anodes. J. Appl. Electrochem., 23, 108-112.

[94]Tahar N.B, **Savall A**, 1999,Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations. J. Appl. Chem, 29, 277-283.

[95]Zollinger D, **Griesbach U**, **Putter H**, **Comninellis C**, 2004,Electrochemical cleavage of 1,2- diphenylethenes at boron-doped diamond electrodes. Electrochem.Commun,6, 605-608.

[96]Sirés I, **Oturan N**, **Oturan M.A**, **Rodriguez R.M.**, **Garrido J.A**, **Brillas E**, 2007, Electro- Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban.Electrochim.Acta,**52** (17), 5493-5503.

[97]Brillas E, **Boye B.**, **Dieng M.M**, 2003,Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicides 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode. J.Electrochem.Soc, 150, 148-154.

[98]Hanna K, **Chiron S**, **Oturan M.A**,2005,Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation. Water Res, 39, 2763-2773.

[99]Oturan M.A, **Pinson J**, 1992,Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated HO˙ radicals. New J. Chem., 16, 705-710.

[100]Oturan M.A, **Pinson J**, 1995,Hydroxylation by electrochemically generated ˙OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution. J. Phys. Chem, 99, 13948-13954.

[101]Do et Chen, 1994, In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on modified graphite, J. Appl. Electrochem. 24, 936–942.

[102]Oturan M.A, **Peiroten**, **J.L**, **Chartrin**, **P**, **Acher A.J**, Complete destruction of pnitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. Environ. Sci. Technol.**,** 34,3474-. 3479.

[103]Fardel R, **Griesbach U**, **Puetter H.**, **Comninellis C**, 2012, Electrosynthesisoftrimethylorthoformate on BDD electrodes. J. Appl. Electrochem.., 36(2), 249-253.

[104]Polcaro A.M, **Palmas S**, **Renoldi F**, **Mascia M**, 2012, On the performance of Ti/SnO_2 and Ti/PbO_2 anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. J ApplElectrochem, 29, 147-151.

[105]P.V. Nidheesh, **R. Gandhimathi** ; 2012, Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview; Desalination ,299 ,1–1.

[106]Moussa D, **Moras F**, **Benstaali B**, **Addou A**, **Brisset J.L**, (1999) ,Interactions plasma / solution : quelques experiences simples et illustratives. Bulletin de l'Union des Physiciens Fr, 811, 223-236.

[107]Kesraoui Abdessalem A, **Hammami S**, **Bellakhal N**, **Dachraoui M**,(2007) ,Pesticides: impacts environnementaux, gestion et traitements, M.A.Oturan et J.M. Mouchel, Editeurs chapitre 2, pp 131-137.

[108]Peyrous R, (1990),The effect of relative humidity on ozone production by corona discharge in oxygen or air-A numerical simulation-Part 1: Oxygen Ozone. Sci. Eng., 12 :1 19-40.

[109]Peyrous R.,1986. Simulation de l'évolution temporelle de diverses espèces gazeuses créées par l'impact d'une impulsion électronique dans de l'oxygène ou de l'air sec ou humide. Thèse de Doctorat, Université de Pau.

[110]Lelièvre J, **Dubreuil N**, **Brisset J.L**.,(1995), Electrolysisprocesses in D.C. corona discharges in humid air. J. Phys. III, 5 447-457.

[111]Brisset J.L, **Dubreuil N**, **Lelièvre**.,(1995), Electrolysis process in dc corona discharges in humidair. J. Phys. III, 5:4 447-457.

[112]Benstaali B, **Moussa D**, **Addou A**, **Brisset J.L**,(1998), Plasma treatment of aqueous solutes: some chemicals properties of a gliding arc humid air. Eur. Phys.J.AP., 4 171- 179.

[113]Goi A, **Trapido M**, (2002), Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton forthe degradation of nitrophenols: a comparative study. Chemosphere, 46 913-922.

[114]Edelahi M.C, **Oturan N**, **Oturan M.A**, **Padellec Y**, **Bermond A**, **El Kacemi K**,(2004), Degradation of diuron by the electro-Fenton process. Environ. Chem. Lett., 1 233-236.

[115]Document de décision de réévaluation, Réévaluation de la métribuzine. (ARLA) de Santé Canada- RRD 2006-15**.**

[116]M. **Stenrød**, **J**. **Perceval**, **P**. **Benoit**, **M**. **Almvik** , **R.I**. **Bolli**, **O.M**. **Eklo**, **T.E**. **Sveistrup**, **J**. **Kværner**, 2007,Cold climatic conditions: Effects on bioavailability and leaching of the mobile pesticide metribuzin in a silt loam soil in Norway. Cold Regions Science & Technology, xxxx, xxx-xxx.

[117]La métribuzine, 1986, Document sur le site web : www.hc-sc-gc.ca.

[118]E. **Ayranci**, **N**. **Hoda**, 2004, Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2,4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth. Hazardous Materials.112, p 163-168.

[119]B.J. Naquin, 2005,Herbicide retention as affected by sugarcane mulch residue. Thèse (Master de l'université de Louisiana). Chapitre 1.

[120]K. Majumbdar, **N. Singh**,2007, Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. Chemosphere, 66, p 630-637.

[121]F. Pelletier, 1992, Impact de différentes pratiques culturales sur la persistance de l'herbicide atrazine et sur la biomasse microbienne du sol. Mémoire INRS-Eau (Québec). Chapitre 1(p 6-18) et chapitre 2 (p30-36).

[122]J.F. Huertas-Pérez, **M. del Olmo Iruela**, **A.M. García-Campaña**, **A. González-Casado**, **Antonio Sánchez-Navarro**, 2006, Determination of the herbicide metribuzin and its major conversion products in soil by micellar electokinetic chromatography. Chromatography A. 1102, 280-286.

[123]C. Quesada-Molina, **A.M. García-Campaña**, **L. del Olmo-Iruela**, **M. del Olmo**, 2007, Large volume sample stacking in capillary zone electrophoresis for the monitoring of the degradation products of metribuzin in environmental samples. Chromatography A, 1164, p320–328.

[124]www.ch-agro.com/fungicides/hexaconazole.

[125]http://www.sinoharvest.com/products/Hexaconazole.shtml **septembre 2013**

[126] G.W., 1975, EWING Instrumental methods of chemical Analysis, NY macGraw-Hill.

[127]M.M. Ghoneim, **H.S. El-Desoky**, **N.M. Zidan**, 2011. Electro-Fenton oxidation of bSunsetYellow FCF azo-dye in aqueous solutions, Desalination 274 22–30.

[128]Z. Ai, **T. Mei**, **J. Liu**, **J. Li**, **F. Jia**, **L. Zhang**, **J.**, 2007,Qiu, Fe@Fe_2O_3core-shell nanowires as an iron reagent. Their combination with CNTs as an effective oxygen-fed gas dif-fusion electrode in a neutral electro Fenton system, J. Phys. Chem. C 111 ,14799–14803.

[129]C.T. Wang, **W.L. Chou**, **M.H. Chung**, **Y.M. Kuo**, 2010 ,COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbonfiber cath-ode, Desalination 253 ,129–134

[130]J.H. Ramirez, **F.M. Duarte**, **F.G. Martins**, **C.A. Costa**, **L.M. Madeira**, 2008 Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: from batch to con-tinuous reactor operation, Chem. Eng. J. 148 ,394–404.

[131]J.J. Pignatello, 1992 Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, Environ. Sci. Technol. 26 944–951.

[132]H. **Shemer**, **K**.**G**. **Linden**, 2006 Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H_2O_2 treatment, J. Hazard. Mater. 136 ,553–559.

[133]Q. **Wang**, **A**.**T**. **Lemley**, 2001, Kinetic model and optimization of 2,4-D degradation by anodic Fenton treatment, Environ. Sci. Technol. 35 ,4509–4514.

[134]Ugur Kurt1, **Omer Apaydin**, **M**. **Talha Gonullu**, 2009 , 'Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process.

[135]W.**P**. **Ting**, **M**.**C**. **Lu**, **Y**.**H**. Huang, Kinetics of 2,6-dimethylaniline degradation byelectro-Fenton process, J. Hazard. Mater. 161 1484–1490.

[136]H. **Zhang**, **C**. **Fei**, **D**. **Zhang**, **F**. **Tang**, 2007 Degradation of 4-nitrophenol in aqueous me dium by electro-Fenton method, J. Hazard. Mater. 145 227–232.