

M0017/04B

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
LABORATOIRE DES BIOTECHNOLOGIES ENVIRONNEMENTALES ET DU GENIE DES
PROCEDES (BIOGEP)

MEMOIRE DE MAGISTER

En Génie de l'Environnement, Option Biotechnologie

Présenté par :
AIZEL LIES

TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINEES PAR LA METRIBUZINE PAR COUPLAGE : ELECTROCOAGULATION-RAYONS UV

Soutenu devant le jury :

<i>Mme D. HARIK</i>	Maître de conférences (ENP)	Présidente
<i>Mr N. MAMERI</i>	Professeur (ENP)	Promoteur
<i>Mr H. LOUNICI</i>	Maître de conférences (UMMTO)	Promoteur
<i>Mr T. AHMED ZAID</i>	Maître de conférences (ENP)	Examineur
<i>Mr M. DROUCHE</i>	Docteur CC (ENP)	Examineur
<i>Mr R. BOUARAB</i>	Maître de conférences (ENP)	Examineur

*** Année 2004 ***

E.N.P. 10 Avenue Hassen Badi, BP 182, El-Harrach, Alger.

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à mener à terme ce travail.

En particulier, le Directeur du laboratoire de Biotechnologie du génie d'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique, Pr. N MAMERI qui m'a dirigé par ses critiques pertinentes et ses conseils précieux tout au long de la recherche et la rédaction. La grande confiance qu'il m'a toujours accordée m'honore beaucoup.

J'ai une dette de reconnaissance, à l'égard de Monsieur Dr. Lounici Hakim, Docteur et Maître de conférences, pour son suivi, ses nombreux conseils ainsi que ses remarques constructives et aussi à Monsieur Dr. Grib Hocine, Docteur à l'ENP. Je les remercie sincèrement, car ils m'ont aidé et fait preuve de compréhension et de leur bienveillance disponibilité malgré les distances lointaines.

Je tiens à remercier aussi, Monsieur Drouiche Madani, docteur à l'ENP pour ses encouragements, ses conseils et l'intérêt qu'il a porté à cette étude. Merci Madani de révéler à mes cotés la présence d'un grand frère.

Et sans oublier Madame O. Yahiaoui qui m'a toujours fourni un grand support scientifique.

A toute ma famille, merci de votre confiance, merci de m'avoir encouragé le long de ce travail

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Chapitre I : A propos des pesticides.	4
I.1. Généralités sur les pesticides :	5
I.1.1. Définition.....	5
I.1.2. Classification des pesticides.....	5
I.1.2.1. Selon la cible visée.....	5
I.1.2.1. Selon la structure chimique.....	6
I.1.3. Toxicité des pesticides	7
I.1.4. Situation en Algérie.....	8
I.1.5. Devenirs des pesticides	9
I.1.6. Particularités propres aux pesticides	10
I.2. La métribuzine :	
I.2.1. Caractéristiques de la métribuzine	10
I.2.1.1. Formulations chimiques	11
I.2.1.2. Propriétés physicochimiques	12
I.2.1.3. Propriétés biologiques	13
I.2.2. Toxicité	13
I.2.3. Méthodes d'analyse	14
I.2.5. Sécurité chimique	15

Chapitre II : LUTTE ET ELIMINATION DES PESTICIDES

Introduction

II.1. Elimination des pesticides	17
II.2. Techniques de traitement :	17
II.2.1. Dégradation microbienne	17
II.2.2. L'adsorption sur charbon actif en poudre et en grain.....	19
II.2.2.1. Le charbon actif en poudre (CAP)	19
II.2.2.2. Le charbon actif en grains (CAG)	19
II.2.3. L'ozonation.....	19
II.2.4. La nanofiltration.....	20

Chapitre III : ELECTROCOAGULATION

III.1. Coagulation et floculation :	22
III.1.1. Définition de la Coagulation	22
III.1.2. Définition de la Floculation.....	22
III.1.3. Théorie de la double couche.....	23
III.1.4. Potentiel de Nernst	24

III.1.5. Potentiel Zêta.....	24
III.2. Electrocoagulation :	24
III.2.1. Définition.....	25
III.2.2. Conséquences et avantages.....	26
III.2.3. Etudes antérieures sur l'électrocoagulation.....	27
III.2.4. Comparaison des coûts des différents systèmes de traitements des aux usées.....	28
III.3. Travaux antérieurs récents sur les réacteurs électrochimiques....	29

**Chapitre IV : LA PHOTOOXYDATION PAR LE SYSTEME COMBINE
UV/H₂O₂**

Introduction

IV.1. Les rayons ultraviolets :	32
IV.1.1. Définition.....	33
IV.1.2. Mise au point sur les sources U.V.....	33
IV.1.3. Domaines d'utilisation du rayonnement U.V.	33
IV.1.4. Avantages du procédé.....	34
IV.2. La photolyse :	35
IV.2.1. Principe de la photo oxydation par U.V.....	35
IV.2.2. Classes de photolyse.....	36
IV.3. La photo oxydation par le système UV/H₂O₂	
IV.3.1. Traitement par photo oxydation catalysée.....	36
IV.3.2. Importance du système UV/H ₂ O ₂	37
IV.3.3. Les réactions mises en jeu dans le système UV/H ₂ O ₂	37
IV.3.4. Différents composés organiques éliminés par le procédé UV/H ₂ O ₂	39
IV.3.5. Avantage du système UV/H ₂ O ₂	39

Chapitre V: PARTIE EXPERIMENTALE

V.1. Protocole expérimental	
V.1 Introduction.....	41
V.2. Protocole expérimental.....	41
V.2.1. Dispositif expérimental.....	42
a) Caractéristiques du réacteur.....	43
b) Grandeurs suivies.....	43
V.2.2. Mode opératoire.....	46

Chapitre VI : RESULTATS ET INTERPRETATIONS	49
VI.1. Influence de l'intensité de courant.....	50
VI.2. Influence de pH.....	53
VI.3. Influence de la concentration initiale.....	57
VI.4. Influence de la salinité.....	60
- Cas de NaCl.....	61
- Cas de KCl.....	61
- Cas de Na ₂ SO ₄	64
VI.5. Influence du débit de circulation.....	65
VI.6. Comparaison entre les systèmes avec et sans couplage.....	68
VI.7. Traitement par procédé de l'électrocoagulation +UV/H ₂ O ₂	68
VI.8. Etude du traitement de la solution de Métribuzine par procédé: électrocoagulation et UV.....	74
VI.8.1. Influence du débit de circulation.....	75
VI.8.2. Influence du pH initial de la solution.....	77
VI.8.3. Influence de la concentration initiale.....	79
VI.8.4. Influence de la salinité.....	81
VI.8.5. Influence de la densité de courant.....	83
Conclusion	87
Références bibliographiques	89

INTRODUCTION

L'eau est un capital vital, l'idée qui ne cesse de se répercuter dans l'esprit de l'homme, et tente surtout aux jours de ce troisième millénaire à vénérer ce liquide précieux et réagir contre toutes sortes de contaminations qui souillent cette ressource.

En effet les eaux de mer, sont polluées par les hydrocarbures; alors que les eaux de surfaces qui ruissellent jusqu'aux eaux souterraines, sont également fréquemment polluées par les pesticides.

Estimer les effets sur les écosystèmes d'une exposition chronique à des pollutions liées à ces ravageurs et à leurs métabolites s'avère difficile. Il est urgent, ne fut que pour des raisons de santé publique, de réduire au maximum notre exposition à ces substances et de mettre en œuvre un plan ambitieux : réduire et contrôler surtout les pesticides.

Parmi les techniques de traitement des eaux et leurs rejets, nous axons sur la combinaison de deux procédés : l'électrocoagulation et le procédé par oxydation avancée procédé, ou AOP (Advanced oxydation process) via leur significative dégradation des composés organiques dans l'eau et micropolluants souvent connus par leur redoutable toxicité et leur résistance à la biodégradabilité.

Notre travail consiste en une nouvelle conception de réacteur pour l'étude des traitements des rejets liquides chargés en pesticides en combinant les deux procédés. Pour se faire nous adopterons la démarche suivante :

- _ Présenter brièvement quelques généralités sur les pesticides, en particulier la métribuzine.*
- _ Exposer quelques techniques de traitement des eaux polluées en métribuzine.*
- _ Présenter le dispositif et le protocole expérimental.*
- _ Optimiser les paramètres influençant le rendement du traitement à savoir : la densité de courant électrique ; la salinité ; le pH initial de la solution; la concentration initiale en métribuzine et le débit de circulation.*
- _ Couplage du procédé d'électrocoagulation et le procédé UV.*
- _ Couplage du procédé d'électrocoagulation et le procédé UV/H₂O₂.*
- _ Optimisation des paramètres du couplage, électrocoagulation et UV.*

HISTORIQUE :

Les pesticides (insecticides, raticides, fongicides et herbicides) sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés par les agriculteurs pour lutter contre les animaux (insectes rongeurs) ou les plantes (champignons, mauvaises herbes) jugés nuisibles aux plantations. Le premier usage intensif d'un pesticide, le DDT, remonte à l'époque de la seconde guerre mondiale [1].

Même si les pesticides, ont contribué à augmenter les rendements des cultures en luttant notamment contre les ravageurs, leur impact environnemental est des plus insidieux. Malheureusement, tous les pesticides épandus ne remplissent pas leur emploi. Une grande partie d'entre eux 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 où ils sont ensuite drainés, jusque dans les milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration).

Les pesticides sont aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine toutes les eaux continentales : cours d'eau, eaux souterraines et zones littorales.

Mais la source la plus importante de contamination par des pesticides demeure la négligence: stockage dans de mauvaises conditions, techniques d'application défectueuses, ou encore pollution accidentelle [2].

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.

Les plus persistants des pesticides, les Pops (polluants organiques persistants) sont présents dans nos organismes et sur tout le globe. Notamment, l'atrazine de la famille des triazines, utilisé surtout sur le maïs, est très stable dans l'environnement. Il peut persister dans le sol d'une saison à l'autre et nuire aux cultures sensibles.

Cette pollution, lourde de conséquences pour l'environnement, l'est aussi pour la santé humaine.

I.1. GENERALITES SUR LES PESTICIDES :

I.1.1. Définition :

Ce sont des produits, naturels ou synthétiques, destinés à la lutte antiparasitaire et ayant pour cible des organismes animaux ou végétaux.

La racine "Pest" du mot pesticide, signifie en anglais, Leurs domaines d'applications sont très larges, à savoir, l'agriculture, la santé, l'hygiène et aussi le domaine de la sylviculture. Ils sont utilisés comme des prédateurs [3-4].

Le *codex alimentarius*[5] définit quant à lui le pesticide comme étant " toute substance ou mélange de substances destiné à repousser ou à combattre toute espèce de ravageurs et utilisé en tant que régulateur de la croissance végétale, défoliant ou dessiccateur" [5].

I.1.2. Classification :

Les classes des pesticides sont rapportées selon différents groupes, selon la cible visée, de la structure chimique du produit ou de la gravité des risques correspondants pour la santé [3].

I.1.2.1 Selon la cible visée :

Ces insecticides agissent directement sur le mécanisme métabolique des cibles, on distingue:

Tableau N°1: *Les pesticides classés selon la cible visée* [6].

Classe	Cible visée
• <i>Insecticides</i>	• <i>Insectes nuisibles</i>
• <i>Herbicides</i>	• <i>Mauvaises herbes</i>
• <i>Fongicides</i>	• <i>Champignons pathogènes</i>
• <i>Acaricides</i>	• <i>Acariens</i>
• <i>Rodenticides</i>	• <i>Rongeurs</i>
• <i>Nématocides</i>	• <i>Nématodes (vers parasites)</i>
• <i>Molluscicides</i>	• <i>Mollusques (limaçons, escargots)</i>
• <i>Avicides</i>	• <i>Oiseaux nuisibles</i>

a) Les insecticides: on pourra citer parmi eux [7] :

- **Les insecticides de système** : Ils pénètrent dans les plantes à travers les feuilles ou par les racines à partir du sol.
 - **Les insecticides d'inhalation** : pénètrent dans l'organisme par l'appareil respiratoire sous forme de gaz ou de vapeurs.
 - **Les insecticides de contact** : traversent la cuticule de l'insecte et agissent en inhibant différents mécanismes enzymatiques.
 - **Les insecticides d'ingestion** : exercent une action sur les insectes brouteurs par pénétration au niveau du tube digestif
 -
- b) **Les herbicides** : agissent soit par contact, soit par pénétration et diffusion.

c) **Les fongicides** : empêchent la germination des spores contaminatrices et/ou le développement d'un mycélium.

1.1.2.2. Selon la structure chimique :

Le tableau suivant rapporte la classification des pesticides par rapport à leurs structures.

Tableau N°2 : Différentes familles chimiques des pesticides [8].

<i>Organiques naturels d'origine végétale</i>	<i>Inorganiques</i>	<i>Organiques de synthèse</i>	<i>Bio pesticides</i>
<i>Roténoïdées</i>	<i>Soufres</i>	<i>Phénols</i>	<i>Entomophages</i>
<i>Nicotinoïdées</i>	<i>Polysulfures</i>	<i>Organochlorés</i>	<i>Acarophages</i>
	<i>Composés du cuivre</i>	<i>Organophosphorés</i>	
		<i>Carbamates</i>	<i>Bactériennes</i>
		<i>Pyréthinoïdes</i>	<i>Fongiques</i>
		<i>Triazines</i>	<i>Virales</i>
		<i>Phénylurées</i>	<i>Médiateurs chimiques</i>
		<i>Amides</i>	
		<i>Acides phénoxyalcanoïques</i>	

a) **Pesticides organophosphorés** : agissent par contact et par ingestion sur le système nerveux des ravageurs.

b) **Pesticides Aryolacides** : ils sont absorbés par le feuillage, puis véhiculés dans la sève des plantes à détruire.

c) **Pesticides en urées substituées** : elles pénètrent par la racine et sont véhiculées par la sève pour inhiber la photosynthèse.

d) **Pesticides triazines** : ils sont absorbés par la racine et bloquent la photosynthèse (atrazine...).

1.1.3. Toxicité des pesticides :

A savoir que l'utilisation irrationnelle des pesticides entraîne un impact négatif et voir néfaste sur l'environnement [9], on pourra par exemple citer:

- Une dégradation du pesticide dans le sol en métabolites encore plus dangereux.
- Un lessivage de celui-ci vers la nappe phréatique.
- Un effet négatif sur les organismes tels que les poissons, les oiseaux et les mammifères sauvages ou domestiques.

Les risques pour l'homme existent à deux niveaux :

_ Durant l'utilisation du produit.

_ Au moment de la consommation des végétaux traités, à cause des résidus du pesticide utilisé.

On distingue deux formes de toxicité : à court et à long terme [10].

- Dans le premier cas les effets sont immédiats :

_ Mort pour des doses dites létales (toxicités aiguë).

_ Troubles, maladies, lésions pour des doses sublétales (toxicité subaiguë).

- Dans le deuxième cas, les effets sont beaucoup moins contrôlables d'autant plus qu'il est difficile d'effectuer des études sur les êtres humains.

Pour les animaux, par contre de nombreux pesticides sont mis en cause pour leurs effets cancérogènes et mutagènes.

Nous pouvons rappeler quelques définitions de quelques paramètres essentiels sur la toxicité des pesticides :

LMR (limite maximale de résidu) : c'est la concentration maximale en résidus pour que les denrées restent commercialisables. Elle est exprimée en mg/Kg (ou en p.p.m) [11].

DL50 (dose létale 50) : c'est la dose d'une substance provoquant la mort de 50% d'un lot d'animaux d'expérience. Elle s'exprime en milligramme ou en gramme par kilogramme du poids de l'animal.

DJA (dose journalière acceptable) : c'est la quantité de produit pouvant être quotidiennement absorbée sans manifestation des effets secondaires (en mg/Kg du poids corporel).

DES (dose sans effet) : c'est la dose la plus élevée d'un produit qui ne provoque aucun effet décelable chez les animaux à expérimentation. Elle s'exprime en mg/Kg

En ce qui concerne les effets mutagènes, cancérigènes et tératogènes, beaucoup moins de données sont disponibles. De nombreuses études citées par M. Patlak [10], tendent à prouver une relation directe entre l'exposition prolongée aux pesticides et le cancer du sein.

D'autres effets cités dans une autre étude seraient [12] :

- Un taux élevé du cancer de la prostate et du testicule.
- Endométrie.
- Des malformations congénitales de l'appareil reproducteur masculin.

I.1.4. La situation en Algérie :

Comme dans d'autres pays, l'Algérie cherche à améliorer ses productions agricoles afin d'arriver à subvenir aux besoins du marché local.

L'utilisation des pesticides à usage agricole, bien qu'encore relativement faible en Algérie (6000 à 10000 tonnes par an et les traitements appliqués ne sont que de l'ordre de 14% des traitements normatifs) [13] par rapport aux pays développés, y est donc en augmentation croissante, aussi bien en qualité qu'en variété.

Les insecticides restent encore la catégorie des pesticides la plus utilisée en Algérie, avant les fongicides et les herbicides, contrairement à la tendance des pays développés où les herbicides viennent à présent en tête, du fait qu'en éliminant les mauvaises herbes on limite la population des nuisibles qui pourrait se développer.

I.1.5. Le devenir des pesticides dans le sol [1]:

Comprendre et prévoir les risques de contamination des eaux implique que soient identifiées et décrites les disséminations des produits : volatilisation, transferts associés à la circulation de l'eau, adsorption par le sol, transformation physico-chimique ou biologique, formation de "résidus liés".

Les mécanismes impliqués sont encore mal connus et constituent un objet de recherche majeur pour la chimie du sol.

Malgré la complexité du comportement global, lié à la multiplicité de processus interconnectés et à la diversité des molécules, le regroupement des principaux processus qui vont conditionner le devenir d'un pesticide dans les sols et les eaux :

- Mise en solution dans la solution du sol à partir d'une spécialité commerciale ou un produit formulé. Cette phase est particulièrement importante puisqu'elle correspond à l'apparition d'une forme mobile de la molécule, bio disponible pour les végétaux ou les micro-organismes.
- Adsorption par la microflore du sol ou les végétaux dans le cas de produits systémiques (c'est à dire pénétrant dans les organismes pour agir de façon spécifique sur une de leurs fonctions métaboliques).
- Adsorption sur la phase solide organo-minérale du sol, en fonction de constantes d'équilibre d'adsorption et de désorption caractéristiques de chaque produit, mais dépendant des conditions du milieu.
- Biodégradation par la flore microbienne du sol, qui peut utiliser ces produits organiques comme source de carbone.
- Transport convectif et/ou diffusif dans la solution du sol en fonction des conditions pédoclimatiques qui vont déterminer l'intensité de ces processus, et éventuellement, volatilisation et émission dans l'atmosphère.
- Formation de "résidus liés", plus ou moins stables, qui peuvent constituer des formes d'accumulation de résidus organiques dans les sols aux évolutions à moyen terme mal connues, et peuvent ainsi être considérés comme "les bombes à retardement" potentielles vis à vis de l'environnement.

Au total, ces différents processus aboutissent à classer les phénomènes décrivant le devenir d'un pesticide selon deux concepts principaux : la rétention et la persistance.

La rétention d'un produit regroupe l'ensemble des mécanismes tendant à fixer le produit ou ses métabolites sur la phase organo-minérale; si la rétention est forte, la mobilité est faible, ce qui tend à diminuer les risques de pollutions par transfert hydrique.

La persistance, mesurée globalement par la demi-vie du produit, regroupe l'ensemble des processus biologiques ou physico-chimiques qui conditionnent la dissipation du produit et sa concentration dans la phase liquide; plus un produit est persistant, plus la probabilité d'être transporté est grande et plus les risques de pollution des eaux sont élevés.

I.1.6. Particularités écologiques propres aux pesticides :

Un pesticide quel qu'il soit, provoque inéluctablement de profondes modifications dans l'ensemble de l'écosystème dans lequel on l'introduit [4]. On utilise ce dernier lorsque le niveau de la pollution d'un nuisible atteint une valeur assez élevée.

Les surfaces sur lesquelles on les disperse sont considérables, elles s'expriment en dizaines de milliers d'hectares. Plusieurs pesticides persistent dans les sols des mois ou même des années. Par exemple dans les eaux, on évalue à une dizaine d'années la durée de demi-vie de DDT, à plus de 20 ans, celle de la diéldrine et d'autres herbicides possèdent aussi une forte persistance en milieu aquatique [1].

Le tableau N°3 donne quelques exemples sur la persistance des pesticides dans les sols.

I.2. LA METRIBUZINE :

I.2.1. Caractéristiques de la métribuzine :

La métribuzine est un herbicide, de la famille des triazines, employé en prélevée et en poste levée pour lutter contre les mauvaises herbes qui parasitent diverses cultures agricoles [15].

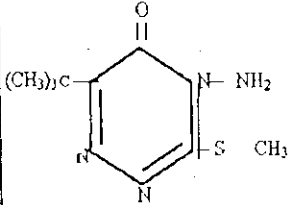
Tableau N°3: *persistances des pesticides organochlorés dans les sols [13, 14]*

Insecticides	Durée de demi-vie dans le sol
Malathion	1 à 2 semaines
Toxaphène	2 mois
Parathion	3 à 6 mois
Parbaryl	4 à 6 mois
Endosulfan	2 mois à 2 ans
Aldrine	2 à 3 ans
Heptachlore	3 à 5 ans
Lindane	3 à 10 ans
Dialdrine	5 à 25 ans
DDT	4 à 30 ans
Herbicides	Durée dans le sol
Diclobenit	6 mois
Molinuran	3 à 10 mois
Fenuran	8 à 10 mois
Almazine	10 à 12 mois
Atrazine	10 à 12 mois
Limuran	8 à 14 mois
Polorant	8 à 14 mois

I.2.1.1. Formulation chimique :

Dans le tableau N°4, nous présentons la formulation chimique de la métribuzine suivant la nomenclature de l'IUPAC

Tableau N°4: Formulation chimique de la molécule de métribuzine

Formule développée	Nomenclature IUPAC	Formule brute
	4-Amino-6-tert-butyl-3-méthylthio-1,2,4-triazine-5(4H)-one	$C_8H_{14}N_4OS$

1.2.1.2. Propriétés Physico-chimiques de la métribuzine :

La métribuzine se présente sous forme d'une substance solide cristalline blanche, avec une odeur légèrement sulfureuse. On présente ses propriétés dans le tableau suivant :

Tableau N°5 : propriétés physico-chimiques de la métribuzine [15]

Masse moléculaire	214,5 g/mole
Solubilité	La solubilité de la métribuzine dans l'eau est de 1,2g/l. à 20°C, elle est aussi soluble dans le méthanol et l'éthanol.
Pression de vapeur	Sa pression de vapeur à 20°C, est inférieure à $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa.
Coefficient de partage	Son coefficient de partage octanol-eau est de 1,7
Point de fusion	$T_f = 125^\circ C$.
La densité	$d^{25} = 1,28$
pK_a	1

Tableau N°6 : Solubilité de la métribuzine dans quelques solvants [16]

• Solvant	Solubilité en g/l de matière active
• n-hexane	0.1 à 1.1g
• Dichlororométhane	à partir de 200g
• Propanol-2	50-100g
• Toluène	50-100g

1.2.1.3. Propriétés biologiques:

La métribuzine est un herbicide résiduel absorbé essentiellement par les racines, et circule à travers la plante dans le courant de la sève.

Toutefois, une absorption limitée peut se produire par les feuilles et les tiges des plantes soumises à une pulvérisation directe. Son action consiste essentiellement à inhiber la photosynthèse. Son logarithme du coefficient de partage octanol-eau est de 1.70, par conséquent, il est peu probable, que cette substance produise une bioaccumulation importante [16].

1.2.2. Toxicité de la métribuzine :

Le métabolisme de la métribuzine a été étudié sur de nombreuses cultures. Dans tous les cas, les résultats furent très similaires, la dégradation s'est produite rapidement par désamination et/ou scission oxydative du groupe S-méthyl, on ne le retrouve pas dans la chaîne alimentaire; sa DJA est de 0.025 mg/Kg/jour.

On n'a trouvé dans la littérature aucun rapport sur les effets de l'exposition d'êtres humains à la métribuzine. Ce composé n'exerce relativement pas d'effets toxiques aigus chez les mammifères [16].

Le tableau N°7 donne la DL50 pour des rongeurs soumis à différentes expositions:

Tableau N°7 : Différentes DL50 pour les rongeurs [15]

Type d'exposition	DL50
Aiguë orale / Rat	2000 mg/Kg
Aiguë dermique / Lapin	>20000 mg/Kg
Aiguë inhalation / Rat	>648 mg/m ³

1.2.3. Méthodes d'analyse et de synthèse :

Plusieurs méthodes chromatographiques ont été utilisées avec succès par la détection et la quantification de résidus de la métribuzine et de ses métabolites dans les tissus des plantes, dans les échantillons de sol ou de l'eau.

La plus basse limite de détection de résidu de métribuzine ou de ses métabolites dans la récupération expérimentale en utilisant les procédés chromatographiques gazeux avec un détecteur (N-FID), est de 0.05 ppm.[15].

Aussi une grande sensibilité est obtenue avec la chromatographie gazeuse en utilisant le détecteur de capture d'électron de 3H (ECD), et qui est de l'ordre de 0.01 ppm.

Seulement la sélectivité de cette méthode était limitée, car quelques co-extraits du sol présentaient des pics qui s'interfèrent [15].

L'utilisation de la méthode de détection par photométrie de flamme est aussi appliquée avec succès pour la détection et la quantification de la métribuzine et ses dérivés [15]

La métribuzine dans l'eau peut être dosée par extraction avec du chloroforme, puis séparation par chromatographie gaz liquide et dosage quantitatif avec détecteur à conductivité électrolytique, mode azote (limite de détection de 0.02µg/L.) [17].

La méthode analytique proposée par l'Environmental Protection Agency des Etats-Unis comprend une extraction au dichlorométhane, un séchage, une redissolution et une concentration de l'extrait dans l'acétone, une séparation par chromatographie en phase gazeuse et un dosage quantitatif avec détecteur thermoionique à perle (limite de détection de 0.46 µg/L.) [18].

En ce qui concerne les analyses de nos échantillons d'eau traitée, elles sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV de marque shimadzu, et la métribuzine est détectée à la longueur d'onde de 293nm, que nous développerons dans la partie expérimentale.

I.2.5. Sécurité chimique [19]:

Généralement, les pesticides peuvent avoir quelques intoxications qui peuvent infecter plusieurs parties du corps humain, ces intoxications imprévisibles peuvent être d'ordre générale ou locale, comme l'irritation cutanée (érythème), l'œil ou autre...

Le tableau suivant cite cependant, les mesures de sécurités internationales qui doivent être prises en considération.

Tableau N°8 : fiche internationale de sécurité chimique

Types de risques/ Expositions	Risques/ Symptômes aigus	Préventions	Premiers secours/ Agents d'extinction
Incendie	Combustible : la substance se décompose lors d'incendie, produisant des fumées et des gaz toxiques (oxydes d'azote et soufre).	Pas de flamme nues.	Eau pulvérisée, poudre.
Explosion	Les particules finement dispersées forment des mélanges explosifs dans l'air.		
Contact physique		Eviter la dispersion de poussière !	
Inhalation	Somnolence. affaiblissement. Maux de tête.	Aspiration locale. Ou protection respiratoire	Air frais, repos. Consulter un médecin
Peau			
Yeux			
Ingestion		Ne pas manger, ne pas boire, ni fumer pendant le travail	Rincer la bouche. repos. Consulter un médecin
Déversements et fuites	Stockage	Conditionnement	
Ne pas rejeter l'égout. Balayer et récupérer la substance répandue dans des récipients, puis emporter en lieu sûr.	Conserver au froid. Conserver au sec	Symbole X _n ? R 22 S : 2	

II.1 ELIMINATION DES PESTICIDES :

La lutte contre la pollution des eaux passe par une meilleure connaissance des mécanismes de fixation, de transformation et de transport des molécules chimiques au niveau du sol, et par la mise au point des stratégies de gestion des risques.

Cependant, les techniques de traitements des produits phytosanitaires ne cessent de se diversifier et de se renforcer. Seulement, le choix de l'utilisation de la technique dépend essentiellement de paramètres suivants [12]:

- La concentration en pesticides de l'eau à traiter
- La qualité de l'eau à traiter (COT, TAC, etc.)
- La durée de la pollution (accidentelle chronique)
- Les effets du traitement sur les autres paramètres de la qualité de l'eau, le coût d'investissement et d'exploitation.

En revanche, nous présenterons un bref aperçu sur quelques traitements, les plus courants, tandis que nous développerons plus largement, la technique de l'électrocoagulation et le procédé d'oxydation avancée : les deux techniques avec lesquelles nous traiterons la métribuzine.

II.2. TECHNIQUES DE TRAITEMENT

II.2.1. Dégradation microbienne :

La dégradation microbienne est la principale voie d'élimination de la métribuzine du sol. Elle serait rapidement détoxifiée par la désamination par le champignon du sol *Cunninghamella echinulata*.

Elle est également adsorbée modérément sur les sols à fortes teneurs en argile ou en matières organiques. Sa demi-vie dans les sols varie de 2.5 à 4 mois, et dans les eaux stagnantes, elle est environ de 7 jours [20].

Certains Chercheurs se sont intéressés à l'utilisation de micro-organismes présents dans le sol, et aussi, plusieurs procédés utilisant des souches cultivées, pures ou mélangées, ont été étudiés pour chacune des quatre grandes classes de pesticides [20].

Tableau N°9 : Les micro-organismes dégradant les pesticides [20].

Pesticides	Micro-organismes
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Pentachlorophenol (PCP)</i> • Conservateur du bois, biocide agricole et industriel 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Arthrobacter, Mycobacterium, Flavobacterium, Pseudomonas,</i> • <i>Phanerochaete chrysosporium</i>
<ul style="list-style-type: none"> • <i>S-triazines</i> • Dérivés azotés hétérocycliques, herbicides dont métribuzine 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Rhodococcus, klebsiella, Pseudomonas, Acinetobacter Cunninghamella echinulata.</i>
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Carbamates,</i> • Esters d'acide carbamique, • N-substitué (méthyle carbates, thiocarbates, phényl carbamates et dithiocarbates), pesticides 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Pseudomonas, Achromobacter</i>
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Organophosphorés,</i> • (parathion, méthyl parathion, diazinon, fenitrothion, couphamos, gliocladium virens malathion), pesticides agricoles 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Pseudomonas, Flavobacterium</i>

L'inconvénient de cette technique, est que souvent ses rendements sont faibles, en raison de la croissance trop lente de ces organismes en culture, et des voies de dégradation parfois peu efficaces. Et même, si elle dégrade efficacement les polluants en bioréacteur, aucune de ces souches n'est directement utilisable sur le site contaminé [21].

II.2.2. ADSORPTION PAR CHARBON ACTIF EN POUDRE ET EN GRAIN :

II.2.2.1. Le charbon actif en poudre (CAP) :

Pour permettre d'augmenter le temps de contact, donc le taux d'abattement des pesticides, le charbon actif en poudre est injecté sous forme de barbotine [23]

II.2.2.2. Le charbon actif en grain (CAG) :

Il est utilisé de préférence pour traiter les pollutions chroniques ou durables. Le traitement s'effectue par simple percolation de l'eau à travers le CAG dans les filtres ouverts ou fermés. La capacité d'adsorption d'un CAG est fonction de sa granulométrie (0.7 à 1mm) et du temps de contact (12 à 15 min).

Deux colonnes différentes d'adsorption sur granulés de charbon actif ont permis d'extraire efficacement la métribuzine de l'eau (96 et 100 pour cent d'une concentration initiale de 140 mg/l) [15].

II.2.3. Ozonation :

L'ozonation est un traitement chimique par oxydation. L'utilisation de réactifs chimiques oxydants pour le traitement des eaux a visé au départ la stérilisation de l'eau, ou, plus exactement, la destruction des germes pathogènes [22].

L'ozone a l'avantage de permettre des actions complémentaires dans la destruction d'un grand nombre de micropolluants et dans l'amélioration des goûts, des odeurs et dans la destruction des couleurs [22].

Cette méthode consiste à transformer chimiquement les pesticides par oxydation directe avec de l'ozone moléculaire. Le traitement s'effectue au sein d'une ou plusieurs cuves de contact en mélangeant l'eau à traiter avec de l'air asséché et ozoné.

Pour accroître les performances de l'oxydation, il est possible de coupler avec un ajout de peroxyde d'hydrogène ou en favorisant la voie radicalaire par photolyse de l'ozone par ultraviolets. Le peroxyde d'hydrogène est généralement injecté après l'ozone dans un rapport stoechiométrique bien établi (0.4g de $H_2O_2/g O_3$) [23].

En 1992, Youg. Ku [24] étudia la décomposition de diazinon dans une solution aqueuse par ozonation, et arriva à abattre la concentration du diazinon jusqu'à 95% de la concentration initiale à pH=9.

II.2.4. La nanofiltration :

La nanofiltration est une filtration qui utilise des membranes partiellement perméables, pour séparer préférentiellement différents fluides ou ions.

La nanofiltration permet de concentrer des solutions de constituants ayant un poids moléculaire plus grand que 1000 Daltons.

Une étude menée par l'équipe de K.AGBECODO [25], sur la dégradation des pesticides à l'échelle semi-pilote et plus particulièrement l'élimination de l'atrazine et la simazine par nanofiltration, a démontré l'influence des matières organiques sur la rétention de ceux-ci.

En travaillant sur une plus grande gamme de concentration en matières organiques naturelles (MON), cela leur a permis de mieux saisir les phénomènes impliqués à la rétention de l'atrazine et la simazine en présence et absence de MON. Le principal résultat obtenu [25] est que l'élimination de l'atrazine et la simazine par nanofiltration augmente de 50% à 90-100% quand l'eau contient de la matière organique à des teneurs de 0.4 à 3.6 mg/l.

III.1. COAGULATION ET FLOCCULATION :

Lorsque la décantation naturelle des matières en suspension dans l'eau est trop lente pour obtenir une décantation efficace, on utilise les processus de coagulation et de floculation [26].

Une partie importante de ces solides non décantables peuvent être de type colloïde. La surface des particules est chargée négativement, ce qui leur permet de se repousser les unes des autres et les empêchent de former des masses plus grosses, appelées floes. Elles ne peuvent pas décanter.

III.1.1. Définition de la coagulation:

La coagulation est la déstabilisation des colloïdes par la neutralisation des forces qui les tiennent séparées par addition d'un réactif chimique, le coagulant. Elle s'accomplit en général par adjonction de coagulants chimiques et apport d'énergie nécessaire [27].

Les coagulants peuvent être :

- **Des coagulants minéraux :**

- les sulfates d'aluminium et de fer III : $Al_2(SO_4)_3$ et $Fe_2(SO_4)_3$
- les chlorures d'aluminium et de fer III : $AlCl_3$ et $FeCl_3$
- les mélanges de sulfates et de chaux : $M_2(SO_4)_3 + Ca(OH)_2$
- les produits mixtes Al^{3+}/Fe^{3+}

- **Des coagulants organiques de synthèse**

Ce sont des molécules organiques de synthèse à caractère cationique. Ces produits neutralisent les colloïdes négatifs et sont utilisables directement, en remplacement total ou partiel d'un coagulant minéral. Ils présentent l'avantage de réduire considérablement le volume de boue produite. Mais, dans certains cas, ils sont moins efficaces.

Donc, l'utilisation conjointe des deux types de coagulant permet une très nette diminution de la quantité de coagulant minéral nécessaire (40 à 80%) tout en assurant un moindre volume de boue produite.

III.1.2. Définition de la floculation [27]:

La floculation est l'agglomération de ces particules "déchargées" en micro floes, puis en floes volumineux et décantables, le floe. Cette floculation peut être améliorée par l'ajout d'un autre réactif, le floeulant ou adjuvant de floculation.

On utilise les floeulants :

- des **polymères minéraux** tels que la silice activée (SiO_2), généralement associée au sulfate d'aluminium en eau froide,
- des **polymères naturels** extraits de substances animales ou végétales : amidons, alginates (obtenus à partir d'algues marines),
- des **polymères de synthèse** apparus plus récemment qui ont fait évoluer considérablement les performances de la floculation. Ils conduisent souvent à un volume de boue très inférieur.

III.1.3. Théorie de la double couche [27]:

Les colloïdes présents dans l'eau brute sont généralement chargés négativement. Ces charges dites primaires attirent les ions positifs en solution dans l'eau, formant la couche liée (couche de Stern) et attirent à leur tour des ions négatifs, accompagnés d'une faible quantité d'ions positifs, formant la couche diffuse ou la couche de Gouy-Chapmann.

Il y a donc un gradient électrostatique entre la surface de la particule et la solution.

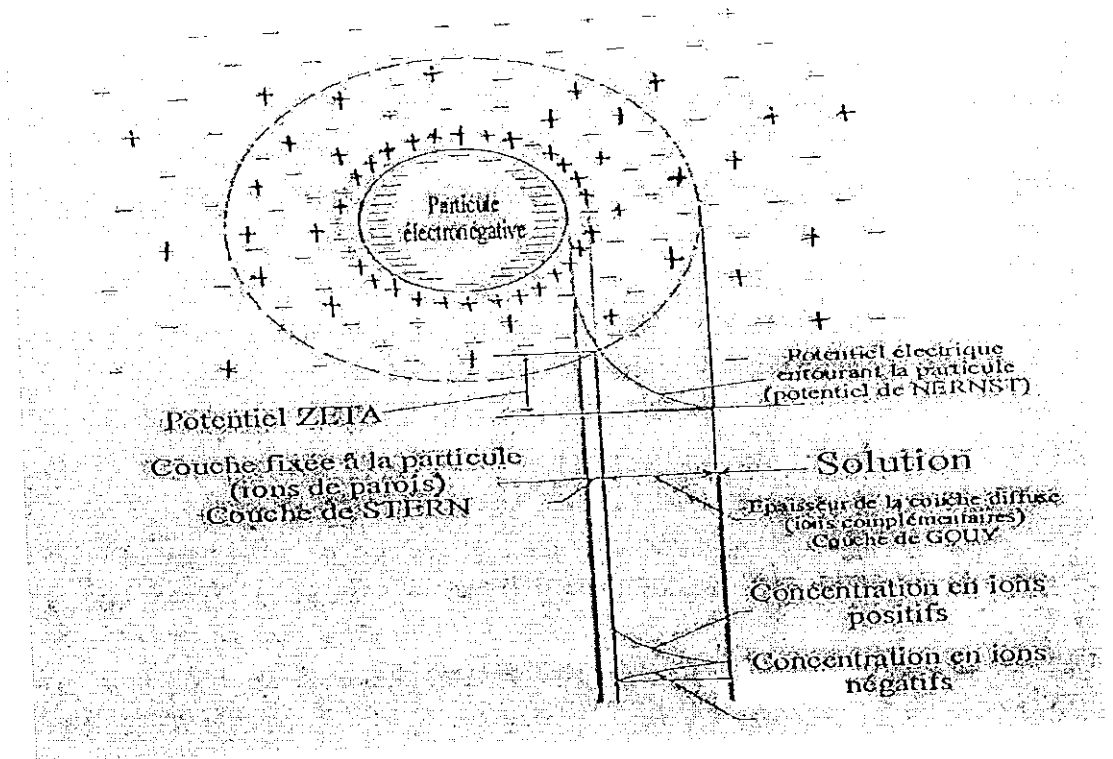


Figure N°1: Distribution ionique autour d'une particule colloïdale (d'après Riddick [27])

III.1.4. Potentiel de Nernst :

C'est le potentiel présent à la surface de la particule. Il varie à peu près linéairement à l'intérieur de la gaine qui constitue la couche fixe.

III.1.5. Potentiel Zêta :

Il est responsable du comportement électrocinétique de la particule colloïdale ceci est dû à la charge effective de l'ensemble particule double couche. Quand la charge effective diminue, le potentiel Zêta et la stabilité diminuent.

Le potentiel qui existe entre la surface délimitant l'entité mobile et la surface extérieure de la couche diffuse, s'appelle potentiel Zêta.

Ce potentiel Zêta est défini par l'équation :

$$Z = 4. \left[\frac{1}{2} \right] \cdot e \cdot q / D$$

Z : potentiel Zêta.

e : épaisseur effective de la couche diffuse.

q : charge de l'entité mobile par unité de surface.

D : constante diélectrique du milieu.

III.2. L'ELECTROCOAGULATION

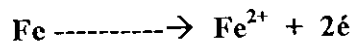
III.2.1. Définition [28] :

L'électrocoagulation est un procédé électrochimique de traitement d'effluents liquides, qui permet de générer au cours du traitement d'épuration des cations Al^{3+} et/ou Fe^{3+} nécessaires à la formation d'ions complexes avec lesquels des polluants organiques sont adsorbés.

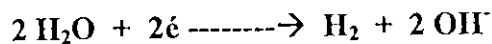
Le passage du courant électrique dans l'eau, rendue donc conductrice par addition du sel, permet la dissolution partielle et contrôlée des anodes consommables de fer ou d'aluminium.

Les réactions électrochimiques qui se passent au sein des eaux produisent également de l'oxygène à l'anode et de l'hydrogène à la cathode. Par conséquent :

A l'anode, on a une oxydation :



A la cathode, on a une réduction :



L'oxygène formé est un oxydant puissant qui oxyde des molécules organiques et les lysent en molécules plus petites, biodégradables. Alors que l'hydrogène formé à la cathode sera un réducteur puissant, permettant d'hydrogéner ces molécules organiques et de les rendre moins réfractaires à l'oxydation.

Les bulles gazeuses entraînent à la surface les particules de matière en suspension et provoquent ainsi une flottation naturelle capable de clarifier totalement les solutions.

Le schéma ci-dessous résume le principe pour un système à électrodes bipolaires.

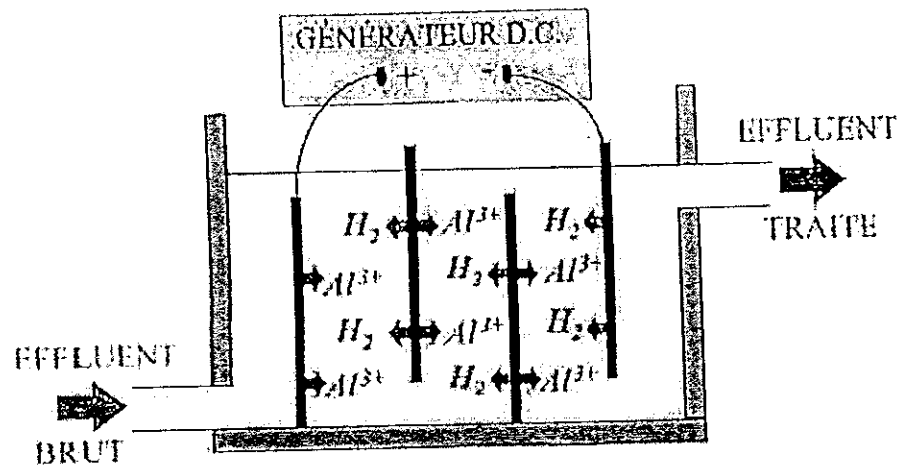


Figure N°2 : Cellule d'électrocoagulation

III.2.2.1 Avantages de l'électrocoagulation par rapport au procédé physico-chimique [28].

- N'ayant pas d'agitation mécanique, l'électrocoagulation élimine les fins colloïdes, ce qui permet d'obtenir de meilleures performances sur l'abattement de la DCO,
- Obtenu sans agitation mécanique et sans apport de produits extérieurs (coagulants, flocculants) le floc est plus compact et le volume des boues est beaucoup plus faible.
- L'équipement est plus compact (temps de traitement nécessaire plus petit).
- Pas de stockage de réactifs. Le produit consommable (anode) est peu encombrant.
- Par ailleurs, les opérations d'exploitation / maintenance sont réduites et simples
- Installation automatisée, le fonctionnement 24H/24 est rendu possible.
- La consommation d'énergie électrique est faible et la consommation d'électrodes maîtrisée.

III.2.2.2. Conséquences de l'électrocoagulation

Comme le pH est choisi dans le réacteur favorablement c'est à dire optimal compris entre 6 et 8,8 ; les cations Al^{3+} et Fe^{3+} forment des floes d'hydroxydes

$Al(OH)_3$ et de $Fe(OH)_3$ qui précipitent et entraînent les hydroxydes des autres métaux. Il en résulte que [29]:

- a- les métaux lourds sont éliminés de façon généralement totale (à 99%) et se retrouvent dans la boue.
- b- la DCO est fortement réduite (de 98%), et le rapport DBO/DCO est fortement amélioré.
- c- des composés azotés sont dégradés avec comme résultat, la diminution de l'azote Kheldahl.
- d- les matières en suspension sont éliminées et l'eau est clarifiée.
- e- la décoloration de l'eau est souvent importante.
- f- les huiles, graisses et hydrocarbures en suspension sont très largement éliminés (presque 100%), et se retrouvent dans les boues résiduelles, après le passage sur le filtre presse.
- g- les flocculants chimiques et coagulants habituels ne sont pas du tout nécessaires pour avoir une bonne floculation.
- h- le volume des boues, après filtre pressage, est fortement réduit par rapport au procédé classique physico-chimique.

III.2.3. Etudes faites sur l'électrocoagulation :

En 1977, **Raymond Lewandowski** [28] étudia l'élimination des effluents provenant de différentes stations industrielles et qui sont essentiellement riches en matières organiques (boyauderies, suiferies, andouilleries, conserveries, beurrerie, et d'une façon générale les usines rejetant des effluents extrêmement pollués.) par le procédé d'électrocoagulation avec des électrodes en aluminium, il est arrivé à des rendements d'éliminations de 60% à 80% en matières organiques.

En 1985, **Sun-Li Chung** [29] étudia l'élimination des ions fluorures par électrolyse en utilisant deux électrodes en aluminium. Il arrive à diminuer la concentration en ions fluorures de 7,4 mg/l à 1,0mg/l avec une densité de courant de 20 A/m².

En 1994, **Christos Comninellis** [31] étudia la dégradation du phénol avec une nouvelle technique de traitement par électrolyse en variant plusieurs paramètres (matériaux d'anode, pH, densité de courant et la température), il constata ensuite en

utilisant des électrodes en SnO_2 que la concentration du phénol diminue d'environ 95% de la concentration initiale aboutissant à une minéralisation complète du phénol à un pH optimal de 12.5, une température de 70°C , une densité de courant de 50 mA/cm^2 et une concentration initiale de 10.6 mMole.

Cet auteur a mis en évidence l'intérêt économique d'utiliser l'électrocoagulation.

En effet la comparaison des différents procédés a permis de confirmer que l'électrocoagulation est le procédé le plus attrayant (tableau N° 11).

En 1998, Mameri et al [32] étudièrent l'élimination des ions fluorures dans les eaux du sud algérien par électrocoagulation utilisant des électrodes bipolaires en aluminium. Ils arrivent à diminuer la concentration en fluorure de 6,0 à moins de 0,8 mg/l pour une densité de courant égale à 20 A/m^2 , un pH optimal entre 5 et 7.6 et pour une distance inter-électrode de 2 cm, le taux d'abattement est de l'ordre de 90%.

En 1999 E.Brillas, et al [33] étudièrent la dégradation de l'aniline par électrolyse utilisant un couple d'électrodes en fer. Ils sont arrivés à diminuer la concentration en aniline de 1000 ppm à 129 ppm après 1 heure de traitement pour un pH initial de 4 et ce à une température de 35°C .

III.2.4. Comparaison des coûts des différents systèmes de traitement d'eaux usées: Tableau N° 11: Comparaison des coûts des techniques de traitement [26,28 et 31]

<u>Procédés</u>	<u>coûts : BEF/m³</u>
précipitation chimique	de 250 à 750
précipitation acide	de 250 à 625
Ultrafiltration	de 175 à 750
Electroflocculation	de 12 à 250

III.3. TRAVAUX ANTERIEURES RECENTS SUR LES REACTEURS ELECTROCHIMIQUES :

Il s'agit essentiellement des travaux brevetés [34-39] où les objectifs des auteurs sont entre autres de :

- fournir une méthode fonctionnant en continu pour le traitement d'eau, très économique en consommation d'électricité.
- Fournir une méthode avec un appareil de structure très simple comparée aux précédentes, muni de composant consommables (électrodes consommables), facilement changeables.
- Cet appareillage doit être efficace et une maintenance facile.

Exemples d'appareillages publiés :

Nous donnerons dans ce qui suit leurs principales caractéristiques

Dans la partie supérieure du réacteur développé par l'équipe de Axenco [34], une conduite en forme de cloche rotative est prévue pour l'évacuation de l'écume produite éventuellement lors des essais.

Un injecteur d'air est prévu dans l'installation, ceci permettra d'évacuer l'écume. Aussi une vis d'Archimède ou " *hydrolic screw* " est insérée dans le mécanisme, en faisant tourner, il y aura friction de l'écume contre les parois de la conduite et de ce fait permettra la séparation de l'huile de l'eau et de l'air : d'où la diminution du volume de l'écume.

L'équipe de Axenco a apporté ultérieurement des modifications sur l'appareillage [35,36], en effet ils ont installé au dessous des électrodes solubles, un distributeur à orifices favorisant ainsi la formation d'agrégats, formés par les hydroxydes métalliques emportés par les bulles gazeuses et les impuretés de l'effluent.

Dans le réacteur développé par Nazarion [37], le collecteur de l'écume surmonté de part et d'autre par des éventeurs d'air est connecté à la chambre de mélange par la conduite de l'écume,

Ils ont prévu une amenée pour l'apport d'acide minéral pour corriger éventuellement le pH, et d'un calorifugeage afin de rendre le procédé plus efficace tout en acceptant des températures élevées de l'effluent (jusqu'à 80°C).

Zolutikhin *et al* [38] ont utilisé un procédé électrochimique pour le traitement d'eau résiduaire de mine pour l'élimination de la suspension solide. La capacité volumique du réacteur de 0,015 à 10 m³/h. Alors que la concentration de l'eau en suspension solide est de 1500 mg/l à l'amont, la concentration résiduelle ne dépasserait pas 50 mg/l, avec un temps global de traitement va de 10 à 15 min, et l'énergie électrique dépensée est de 0,5 kW/m³.

L. Ming S. Taipei (TW) [39] ont mis au point un réacteur qui consiste en un réservoir ou un bac pourvu par le haut d'une conduite d'évacuation de l'eau purifié et par la portion basse d'une autre conduite par où l'eau à traiter entre. A l'intérieur du bac sont disposées au moins trois de plaques conductrices parallèles de façon à former un chemin d'écoulement en forme de "S".

Généralement, la méthode pour le traitement de cette eau industrielle, utilise les méthodes : physique ; chimique; biologique et surtout électrochimique, qui est la plus développée, grâce à son faible encombrement et son utilité économique.

En application des directives des réglementations relatives aux eaux destinées à la consommation humaine, des traitements spécifiques ont été mis en place pour que l'eau distribuée soit conforme en tout temps aux exigences de la réglementation. Ceci s'adresse particulièrement aux pesticides présents à l'état de trace dans l'eau de retenue, de rivières et souterrains.

Les techniques de traitement classiquement appliquées pour tenter de supprimer ces polluants, sont l'oxydation par voie biologique, la filtration, l'adsorption sur charbon actif, l'oxydation chimique à l'ozone, au chlore ou au bioxyde de chlore.

L'expérience montre que tous ces procédés sont soit inefficaces, soit d'un coût rédhibitoire.

Pendant, les industries se sont orientées vers l'énergie photochimique pour assurer la dégradation de ces micropolluants organiques dans l'eau, via l'application de systèmes oxydants complexes dans le milieu à traiter.

On peut citer à titre d'exemple le couplage de O₃ avec H₂O₂, ou O₃ avec le rayonnement UV et aussi le système d'oxydation avancé H₂O₂/UV, auquel on s'intéressera dans ce présent chapitre.

IV.1. LES RAYONNEMENTS ULTRAVIOLETS

IV.1.1. Définition :

Les rayonnements ultraviolets sont des ondes électromagnétiques dotées d'une énergie photonique très élevée, et allant de 100 à 400 nm. Elles s'intercalent entre le visible et les rayons X [40, 41].

On obtient les rayonnements ultraviolets à partir des lampes à vapeur de mercure à basse pression, ou plus récemment à moyenne pression. Leur spectre se subdivise suivant le tableau N°12

Tableau N°12 : spectre des rayonnements ultraviolets

Nomination	Longueur d'onde (nm)	Caractéristique
UV-A	400 à 315	Faible pouvoir bactéricide
UV-B	315 à 280	Moyen pouvoir bactéricide
UV-C	280 à 200	Fort pouvoir bactéricide avec effet maximum à 253.7 nm
UV très lointaines	< 200	Les rayons de longueur d'ondes < 185 nm, sont absorbés par la plus part des substances y compris l'air

IV.1.2. Mise au point sur les sources UV:

Les lampes à vapeur de mercure sont très souvent utilisées. Ce sont des lampes à arc, dans lesquelles le mercure gazeux est activé par une décharge électrique entre deux électrodes. Les atomes du gaz sont excités par collision avec les électrons libres et émettent des radiations en revenant à leur état fondamental [42].

Les intensités relatives des différentes raies émises dépendent de la pression de mercure dans la lampe.

Pour la dégradation de la matière organique par photolyse directe, les lampes à basse pression sont choisies. Elles fonctionnent à température ambiante et ne nécessitent pas de refroidissement.

Leur puissance électrique est en grande partie convertie en puissance rayonnante. Leur émission principale se situe aux environs de 254 nm (raie bactéricide fréquemment utilisée pour les traitements de potabilisation de l'eau)

IV.1.3. Domaine d'utilisation des ultraviolets :

Les rayonnements ultraviolets dotés d'action bactéricide, sont appliqués aux effluents secondaires issus des stations d'épuration, car ils véhiculent de nombreux micro-organismes pathogènes pour l'individu [43].

La nécessité d'une élimination de ces micro-organismes avant rejet s'est accrue ces dernières années, depuis la confirmation de leur suivi dans le milieu récepteur [44], sous prétexte de garantir son maintien.

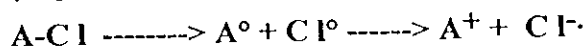
La désinfection par UV est connue depuis de nombreuses années. Sachant que pour une longueur d'onde proche de 260 nm, appliquée sur une durée suffisante, détériorent l'A.D.N. des micro-organismes, ce qui inhibe leur possibilité de reproduction et entraîne leur mort.

Généralement, une dose de 16 à 25 mW.s/cm², selon les pays, est considérée comme suffisante pour apporter une désinfection efficace [45, 46].

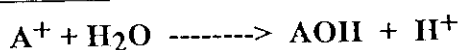
Récemment, le domaine d'application des UV s'est accrue, notamment pour la dégradation des micropolluants organiques d'origine agricoles (pesticides), ou industrielle (composés organohalogenés, aliphatiques, composés aromatiques.....) [47].

Un certain nombre d'hypothèses simplificatrices ont été adoptées pour prédire l'efficacité des UV. Dans les conditions expérimentales choisies, l'atrazine étant la seule substance qui absorbe le rayonnement UV principalement entre 200 et 280 nm, il a été démontré que le rendement de sa photolyse était indépendant de la concentration initiale en pesticide, et dépend essentiellement de l'énergie d'irradiation [48]. Ainsi par exemple, la photolyse de l'atrazine découle de deux étapes suivantes:

Coupure homolytique initiale de la liaison chlore-carbone :



Réaction du carbocation :



IV.1.4. Avantage du procédé :

La désinfection par UV est plus prometteuse comparée aux procédés classiques, notamment à la chloration, car l'agent de désinfection presque exclusivement employé est le chlore, malgré que son utilisation soit assez fortement remise en cause, en raison des contraintes de transport, de stockage et du fait de la formation de sous produits toxiques à action rémanente dans l'environnement.

La désinfection par UV, ne fait intervenir ni stockage ni dosage de produit chimique lors du traitement, et de ce fait évite la formation de boues résiduelles ou de sous produits toxiques est réduite au minimum [44].

Parmi les avantages de l'emploi de ce procédé [44]:

_ L'efficacité du traitement par UV n'est pas affectée par la variation de pH ou de la température de l'effluent à traiter. En parallèle, le traitement n'affecte pas le pH, le goût, l'odeur et la couleur de l'eau.

_ Le traitement n'a aucun effet négatif sur les éléments déjà présents dans l'eau.

_ C'est un procédé très compact, nécessitant d'une emprise au sol et d'un génie civil réduits (les surfaces exigées pour l'installation sont réduites).

Il est à noter que l'application de ce procédé nécessite une eau perméable à la lumière du fait que la pénétration du rayonnement UV étant diminuée par la mauvaise qualité de l'eau [49].

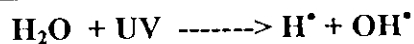
Dans le cas où l'eau est peu perméable, nous devons prévoir une lame d'eau de faible épaisseur,

IV.2. La photolyse:

Dans un contexte où les industries sont confrontées à des exigences de qualité et de coût de jour en jour plus contraignantes, et par rapport aux techniques de traitement déjà connues pour tenter de supprimer ces polluants, la photo oxydation, semble le traitement le plus convenable dans le traitement des polluants à l'état de traces [50, 51].

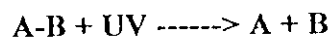
IV.2.1. Principe de la photo oxydation par UV:

A - Dissociation de l'eau selon l'équation :



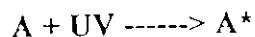
Cette réaction est maximale à 185 nm (longueur d'onde des lampes UV de type "basse pression") [52]

B - Dissociation des matières organiques dans l'eau selon l'équation :



Cette réaction est dépendante de l'énergie. Plus la longueur d'onde est courte, plus le nombre de composés organiques décomposés est important. La réaction nécessite des longueurs d'ondes inférieures à 230 nm.

C - Excitation des molécules organiques dans l'eau selon l'équation :



Les rayons UV entraînent un état d'excitation d'une énergie élevée qui induit des réactions chimiques qui ne se produisent pas à l'état normal.

IV.2.2. Classes de photolyse:

Par convention, il existe deux grandes classes de photolyse nommées:

La photolyse homogène :

Dans cette approche, des solutions homogènes comprenant soit l'eau oxygénée soit l'ozone, soit les deux à la fois, sont soumises à une irradiation dans le domaine de l'UV [53].

La photolyse hétérogène :

Contrairement à la précédente, les espèces réagissent au niveau de la surface de contact avec le semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur [53].

Les semi-conducteurs les plus utilisés sont :

- Dioxyde de titane (TiO₂)
- Oxyde de zinc (ZnO)
- Oxyde ferrique (Fe₂O₃)
- Sulfure de zinc (ZnS)

IV.3. La photo oxydation par le système UV/H₂O₂ :

La dégradation photonique par UV de quelques polluants organiques s'est avérée insuffisante, Alors que sa combinaison avec le peroxyde d'hydrogène donne de meilleurs résultats. Ce dernier agit comme décolorant, désodorisant et désinfectant, des caractéristiques que lui confère son grand pouvoir oxydant [54, 55].

IV.3.1. Traitement par photo-oxydation catalysée : Couplage H₂O₂/UV et réaction de Fenton

Ce couplage dit procédé d'oxydation avancée, vise la dégradation totale ou partielle de quelques polluants connus pour leurs grandes toxicités et leurs résistances à la biodégradabilité [55].

La photolyse de H₂O₂, qui absorbe dans l'ultraviolet jusqu'à 260 nm, conduit au clivage de cette molécule en deux radicaux hydroxyles, qui sont des radicaux libres

très réactifs. Cette réaction est encore améliorée dans le cas de réaction de Fenton par la présence d'oxyde de fer.

Cependant pour travailler en présence de H₂O₂, il est nécessaire de travailler à pH acide. Ainsi, ces techniques nécessitent sur le terrain la mise en place de réservoirs d'acide et de peroxyde.

IV.3.2. Importance du système UV/H₂O₂:

Les réactions engendrées au cours du procédé POA conduisent à la production de radicaux très réactifs. Ces espèces sont les précurseurs des réactions de dégradations par oxydation des composés organiques. Ce radical hydroxyle est l'agent oxydant le plus puissant en solution aqueuse, peu sélectif et de très courte durée de vie.

L'efficacité de ce procédé dépend de plusieurs paramètres qui peuvent introduire une influence sur les vitesses de libération et de consommation de ces radicaux hydroxyles, nous pouvons citer [56] :

- La nature du micro-polluant organique.
- La dose d'oxydant ou d'irradiation.
- Les caractéristiques physico-chimiques des eaux (pH, température, absorbance UV, concentration en composés organiques et minéraux réactifs vis à vis des radicaux OH[°]).
- Les caractéristiques des réacteurs d'oxydation (type de lampe UV, temps de séjour,...).

A noter que l'un des problèmes lors de l'application de procédés qui utilisent les radicaux hydroxyle comme précurseurs est le piégeage de ces radicaux par certains ions. Ces réactions ont lieu uniquement à un pH basique [42, 52].

IV.2.3. Les réactions mises en jeu dans le système UV/H₂O₂:

Il serait intéressant de savoir le potentiel chimique de OH[°] en comparaison avec celui des autres espèces chimiques, ceci est donné par le tableau N°10[57].

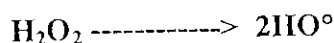
Tableau N°13 : Les potentiels d'oxydation des espèces chimiques à large utilisation. [57]

Espèces	Potentiel d'oxydation (V)
• Fluorure	3.03
• Radical hydroxyle	2.80
• Oxygène atomique	2.42
• Ozone	2.07
• Peroxyde d'hydrogène	1.78
• Radical perydroxyl	1.07
• Permanganate	1.68
• Acide hypochlorydrique	1.49
• Chlorure	1.36
• Bromure	1.09
• Iodure	0.54

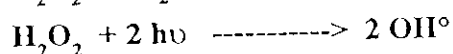
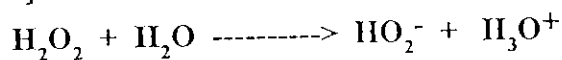
Selon LEGRINI et al [58], les réactions ayant lieu dans le système UV/H₂O₂ sont les suivantes :

• *La photolyse du peroxyde d'oxygène H₂O₂ :*

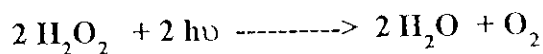
Le mécanisme le plus connu est le clivage de la molécule H₂O₂ en deux radicaux hydroxyles :



La réaction primaire de photolyse du peroxyde d'hydrogène conduit à la libération de deux radicaux hydroxyles par molécule de peroxyde d'hydrogène photolysée [56] :

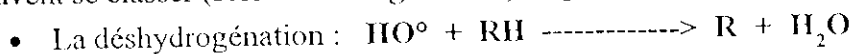


La réaction initiale de photolyse du H₂O₂



La réaction globale de décomposition du H₂O₂

Les réactions des radicaux hydroxydes générés en présence d'un substrat organique peuvent se classer (selon leurs organismes) en plusieurs classes [58] :



- L'addition électrophile : $\text{HO}^\circ + \phi\text{X} \longrightarrow \text{HO}\phi\text{X}^\circ$
- Le transfert d'électron : $\text{HO}^\circ + \text{RX} \longrightarrow \text{RX}^\circ + \text{HO}$
- La recombinaison radical-radical : $2\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

IV.3.4. Les différents composés organiques éliminés par le procédé UV/H₂O₂

La dégradation par ce procédé touche un large spectre de substances organiques, le tableau N°14 donne les principales familles

Tableau N°14: liste des composés organiques traités par le procédé UV/H₂O₂ [59]

<i>Famille</i>	<i>Substance</i>
Chloro-aliphatique	Dichloroéthane; trichloroéthane; tétrachloroéthane
Halogénure d'éthylène	Trichloroéthylène; perchloroéthylène; dibromoéthylène
Aromatiques	Benzène; toluène; xylène
Phénols	Phénol; nitrophénol; chloronitrobenzene (CNB)
Pesticides	Atrazine; malathion; chlordane
Alcools et cétones	Méthanol, butanol, méthylisobutyl cétone
Acides	Acide acétiques, acides formiques, acides propioniques

IV.3.5. Avantage du système UV/H₂O₂:

Citons quelques avantages de l'utilisation des rayonnements ultraviolets en combinaison avec le peroxyde d'hydrogène [60] :

- La disponibilité sur le marché
- La stabilité technique et le stockage facile sur le site
- La stabilité infinie dans l'eau
- La génération de deux radicaux hydroxyles par molécule

V.1- Introduction :

Cette partie de l'étude cerner, une présentation détaillée du protocole expérimental, la conception du module d'électrocoagulation et de celui du couplage avec les ultraviolets

V.2 Protocole expérimental :

Le suivi de notre étude sera réalisé suivant quatre volets, dont le principe est de traiter la métribuzine en optimisant des paramètres physico-chimiques de la solution.

Premier volet :

- Le traitement de la métribuzine par le procédé d'électrocoagulation, avec une optimisation des paramètres opératoires à savoir, la densité de courant appliqué, le pH initial, la salinité du milieu, la teneur initiale en pesticide et le débit de circulation.

Deuxième volet : Ce deuxième volet concernera le couplage de deux procédés d'oxydation à savoir l'électrocoagulation et les rayonnements ultraviolets

Troisième volet :

- Ce troisième volet concernera le couplage de l'électrocoagulation et le procédé POA.

Quatrième volet :

- L'optimisation des paramètres du procédé complet.

B.1. Dispositif expérimental:

Nos expériences seront réalisées dans un réacteur d'électrocoagulation photo catalytique, que nous avons conçu au laboratoire (voir figure N°3).

La conception de ce nouveau réacteur, se base sur le prototype développé au laboratoire, de forme rectangulaire, utilisé avec succès lors la défluoruration des eaux potables, en tenant compte des résultats obtenus et les modèles présentés dans la littérature [62]

Nous avons opté pour un réacteur cylindrique (Figure N°4), constitué à l'intérieur de trois électrodes bipolaires concentriques de fer qui sont sacrificielles et donc renouvelables. Alors que, l'électrode extérieure est faite d'acier inoxydable, dans laquelle nous avons prévu deux conduites, une pour la sortie de l'effluent traité et l'autre pour l'apport d'appoint et dégazage afin d'éviter toutes fluctuations éventuelles de la tension.

Ces quatre électrodes cylindriques et concentriques, sont fixées par deux embases en Plexiglas, placées de part et d'autre. L'embase du bas est perforée à son centre créant ainsi l'issue d'entrée de l'effluent à traiter.

Celle du haut, présente à son centre, l'issue d'entrée pour la lampe UV et autour de sa circonférence des fentes d'évacuation de l'écume.

Dans la conception et la juxtaposition des électrodes et leur emplacement sont conçus de façon à former un chemin hydraulique en "S" plus connu sous le terme "Processing tank".

La disposition géométrique de ces électrodes telle quelle réalisée, présente un double avantage :

Limiter les zones mortes présentes dans les modèles rectangulaires et réduire aussi les fuites du "champ électrique".

Au centre du réacteur, lors du couplage avec les ultraviolets, sera placée la source d'irradiation monochromatique, soit une lampe à vapeur de mercure de type KATADYN^(R), de longueur d'onde de 253,7 nm et de puissance de 8 watts.

La lampe est placée dans une gaine en quartz. L'agitation du milieu réactionnel est assurée par la circulation de la suspension par l'intermédiaire d'une pompe centrifuge à débit réglable.

a) caractéristiques du réacteur:

- Notre réacteur cylindrique dans lequel est placée la lampe U.V. est caractérisé par :
- Trois électrodes en fer de forme cylindrique avec des diamètres différents (à savoir 65, 75 et 85 mm).
- Une électrode extérieure en acier inoxydable, avec un diamètre de 100 mm.
- La hauteur des électrodes intérieures est de 350 mm, alors que l'extérieure est de 375 mm.
- Le volume utile du réacteur est égal à 1,2 litre

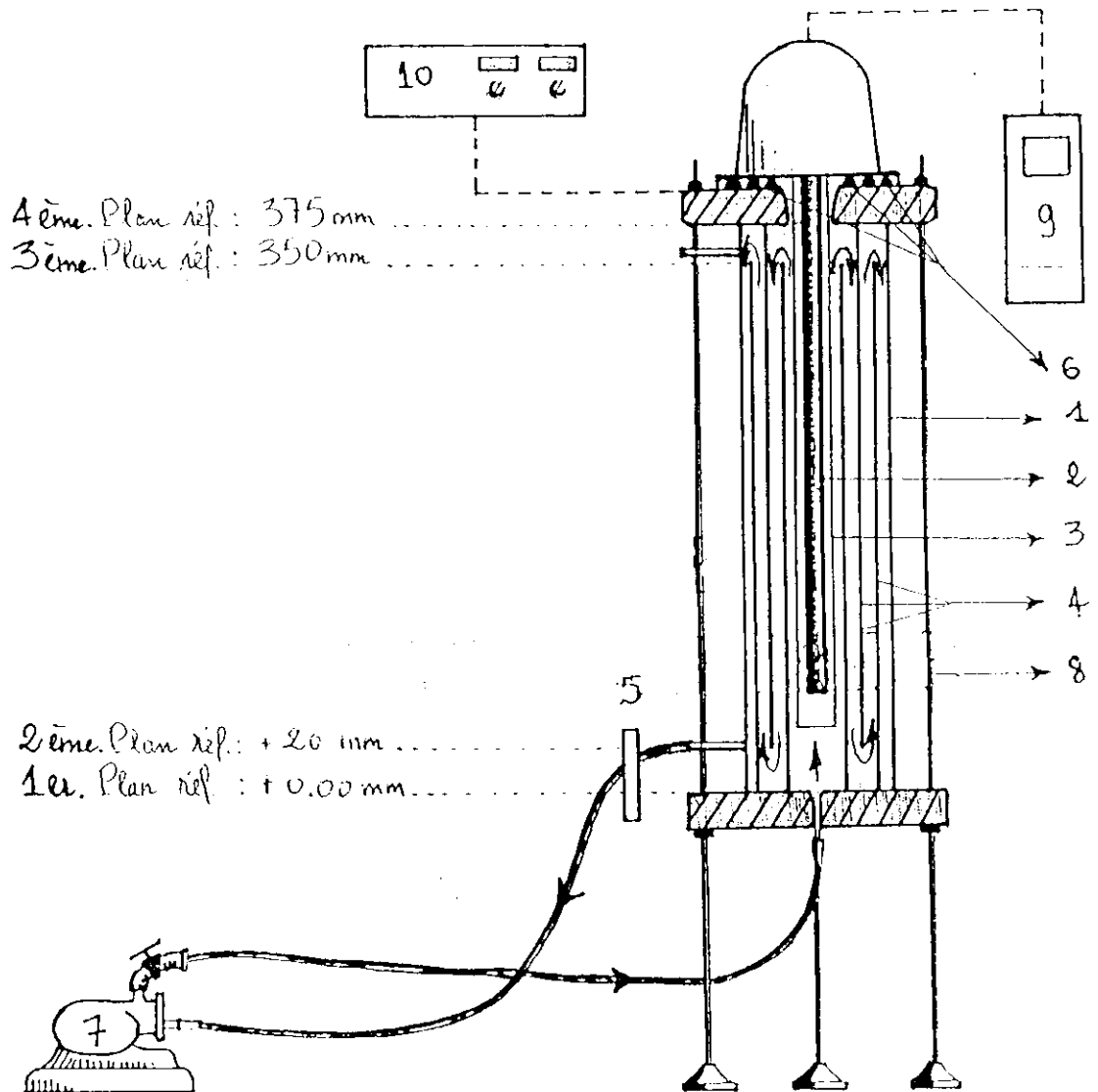
b) grandeurs suivies :

Le suivi de la réaction d'abattement de la métribuzine dans la phase liquide évoluant en système fermé est assuré par spectrophotométrie UV, et donc par la mesure de la densité optique à 273 nm (longueur d'onde à laquelle la métribuzine est détectée).

Lors de l'analyse, l'élimination de l'excès en eau oxygénée est réalisée par neutralisation avec KMnO_4 .

Des prélèvements de 10 ml d'échantillons à analyser se font pendant les 20 premières minutes toutes les cinq minutes, puis se font à intervalles de dix minutes, jusqu'à deux heures de traitement et enfin toutes les vingt minutes jusqu'à trois heures et plus.

FIGURE N° 3 DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE DEGRADATION
D'UNE SAU CONTENANT UN PESTICIDE PAR COUPLAGE DES DEUX
PROCEDES: ELECTROCOAGULATION ET IRRADIATION U.V.



1. Réacteur cylindrique d'acier
2. Lampe U.V.
3. Gaine de Quartz
4. Electrodes cylindriques en acier forgé.
5. Point de prélèvement
6. Fentes d'évacuation d'écume
7. Pompe centrifugeuse munie d'une vanne pour régler le débit
8. Tiges fixatives
9. Alimentation électrique
10. Intercalator

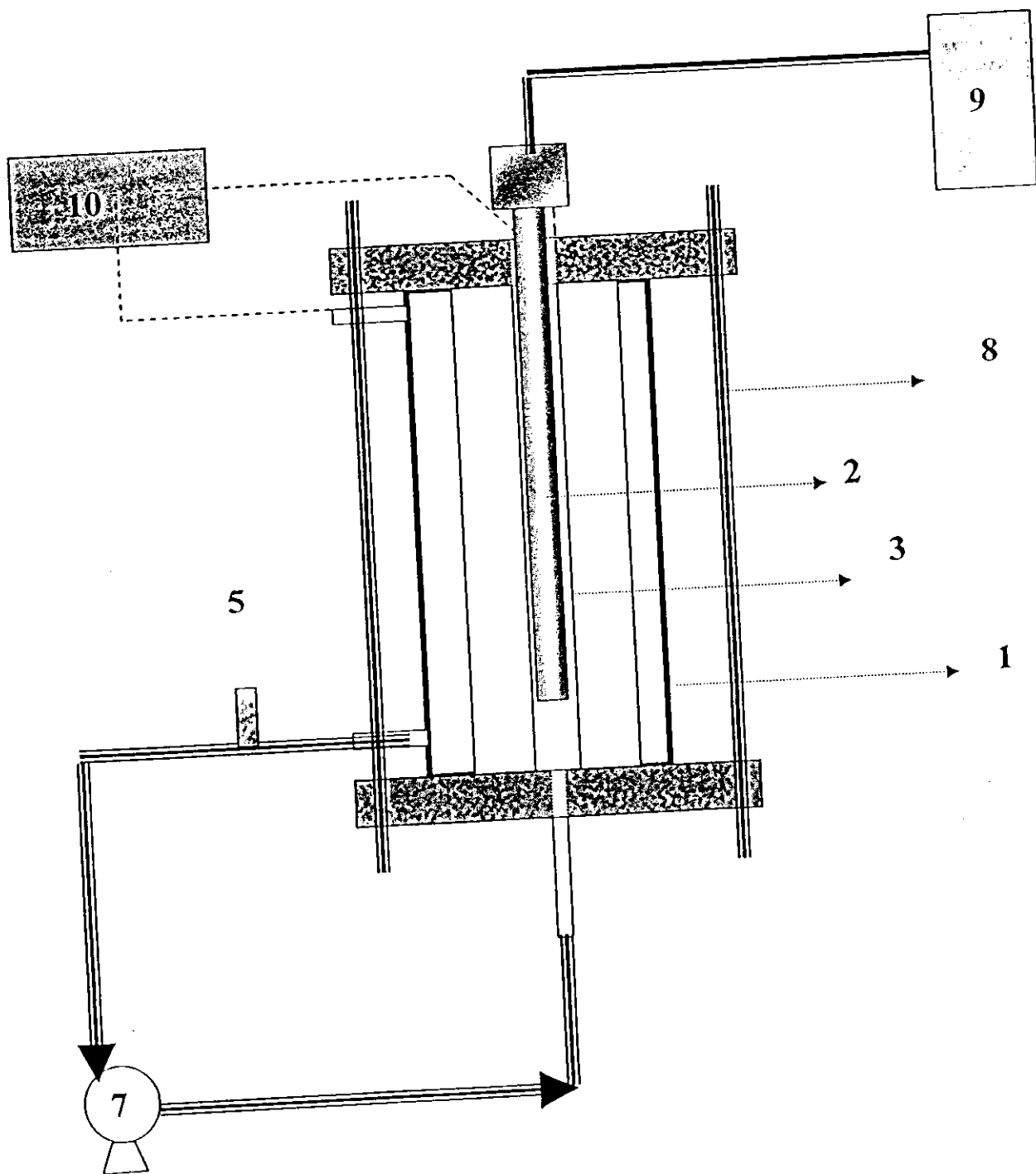


Figure N°3 Dispositif Expérimental de dégradation d'une eau polluée par les pesticides
 1 Réacteur cylindrique d'acier 2 Lampe UV, 3 Gaine de Quartz, 4 Electrodes cylindriques en acier 5 Point de Prélèvement
 6 fentes d'évacuation d'écume 7 Pompe centrifugeuse 8 Tiges fixatives 9 Alimentation Electriques 10 Intensiostat.

B.2. Mode opératoire :

Pour les besoins de nos manipulations, nous avons utilisé la molécule de métribuzine comme pesticide suivi le long de notre traitement, ce pesticide provient de la firme Bayer© (nom du code : BAY 94337 (Bayer AG); DPX 2504 (Dupond)), sous forme de "matière active". Elle est commercialisée sous le nom "Sencor".

Ainsi notre solution de métribuzine à traiter, est une solution synthétique préparée à partir d'eau déminéralisée et du pesticide.

La salinité des solutions à traiter, se prépare de même par l'ajout des quantités appropriées en sel (paramètre d'étude) dans l'eau.

Les différents pH initiaux, sont obtenus par ajustement de la solution à l'aide d'une solution de NaOH à 1N et de HCl 1N. La mesure est effectuée par le biais d'un pHmètre de marque Sicron.

1. Influence de l'intensité de courant :

Pour entamer notre travail sur l'électrocoagulation de la métribuzine, nous nous avons étudié l'influence de l'intensité du courant sur l'efficacité de notre système de traitement.

Pour ce faire nous avons effectué une série d'essais en appliquant des intensités de courant allant de 0,5A à 3A, qui correspondent respectivement à des densités de courant de $2,2\text{A/m}^2$ à $13,3\text{A/m}^2$, tout en gardant les autres conditions opératoires constantes (citées dans le tableau 15):

Tableau N°15 : les conditions opératoires :

Potentiel d'Hydrogène initial	6,8
Concentration initiale en métribuzine (mg/l)	200
Salinité en NaCl (g/l)	0,5
Débit de circulation (ml/s)	62

En suivant l'évolution de la concentration de la métribuzine en fonction du temps, sur la figure 5, qui illustre l'abattement de la métribuzine, nous constatons que l'allure des courbes présentent un comportement similaire : abattement rapide suivi d'un palier.

Pour la densité de courant appliquée de $2,2\text{A/m}^2$, l'abattement est faible, alors que pour les autres densités ($4,4\text{A/m}^2$, $8,8\text{A/m}^2$, $11,1\text{A/m}^2$ et $13,3\text{A/m}^2$), l'élimination de pesticide est plus importante avec une cinétique plus rapide. Néanmoins, la courbe d'abattement en opérant à densité de courant i égale à $4,4\text{A/m}^2$ est moins prononcée au début de l'expérience.

L'intérêt s'est porté sur la densité de courant $i=13,3\text{A/m}^2$ qui impose une cinétique d'abattement plus rapide dans notre réacteur. En effet après 80 minutes, la courbe présente un palier où le traitement est le plus significatif.

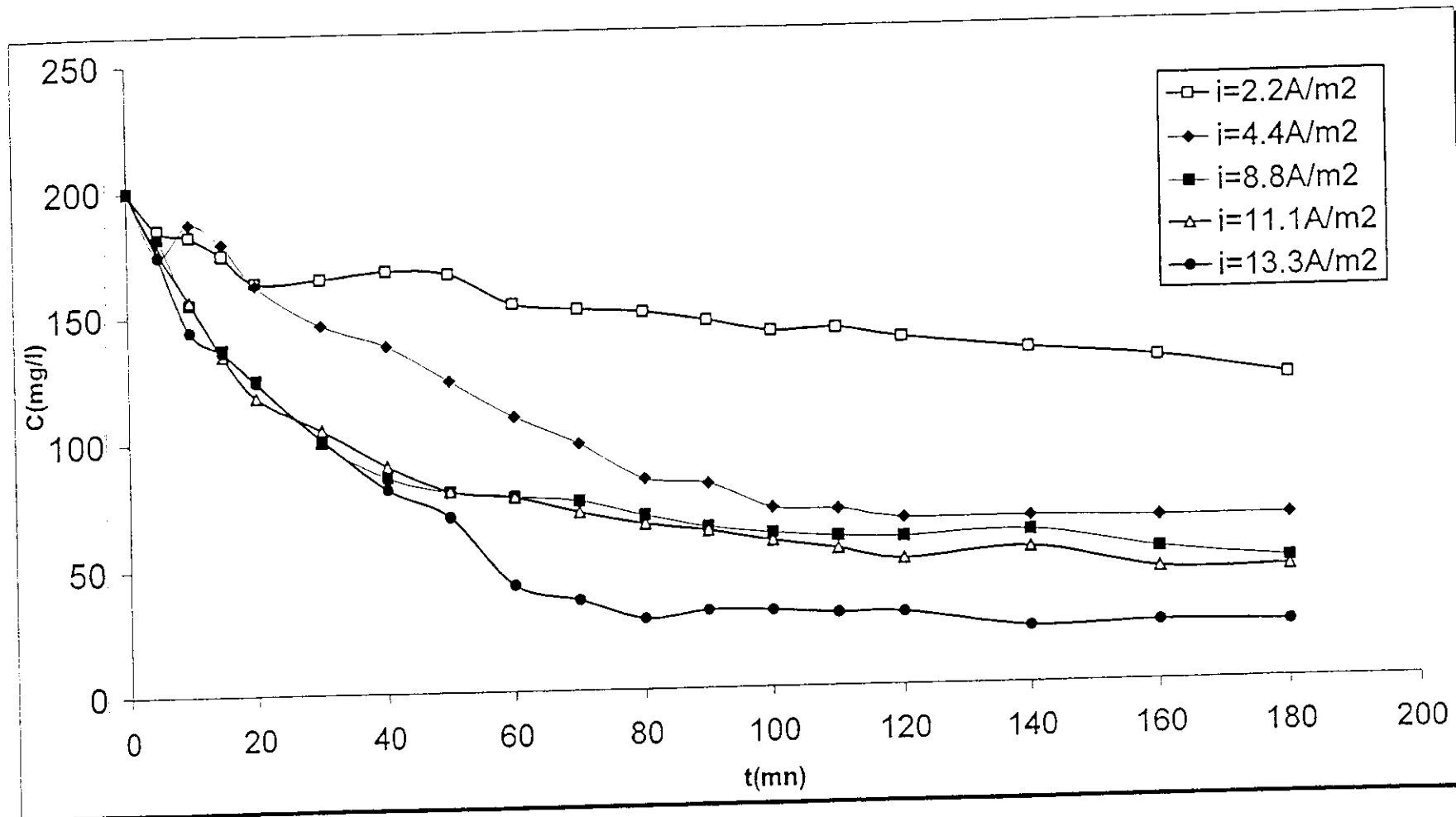


Figure N°5 : Abatement de la métribuzine par électrocoagulation en fonction du temps avec la salinité $S=0,5\text{g/l}$ en NaCl , densité de courant $i=13,33\text{A/m}^2$, $\text{pHi}=6,8$, $T_M=25,5^\circ\text{C}$ et $D=62\text{ml/s}$

Sur la figure N° 6, où nous avons porté l'évolution du temps t_{50} , au bout duquel 50% de la quantité de métribuzine initiale est traitée en fonction de la densité de courant appliquée, l'optima d'abattement est affecté pour la densité de courant la plus grande, c'est à dire, l'abattement est d'autant plus élevé que la densité de courant est élevée.

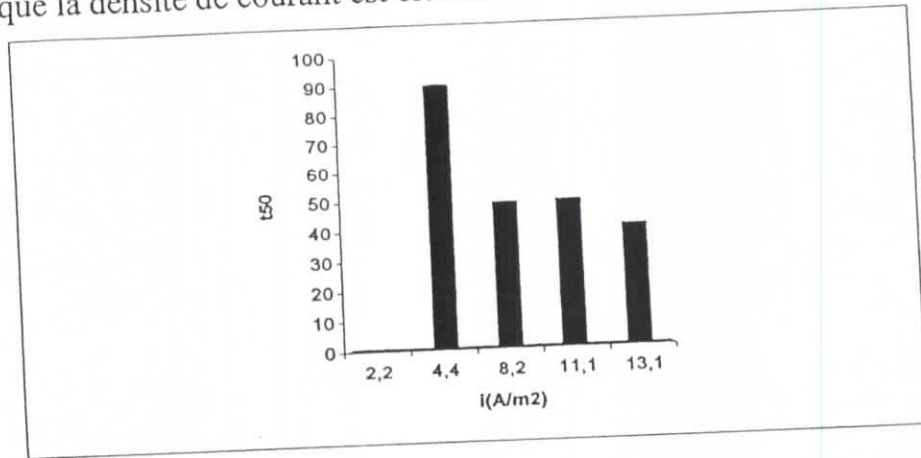


Figure N°6 Temps nécessaire à l'abattement de 50% de la métribuzine par électrocoagulation en fonction de l'intensité de courant pour $pH=6,8$, $D=62ml/s$, $T_M=25,5^\circ C$ et $S=0,5g/l$ en $NaCl$

Le diagramme de POURBAIX, nous éclaire, dans le cas du fer, sur le comportement de celui ci, quand le potentiel et le pH varient (figure N°5).

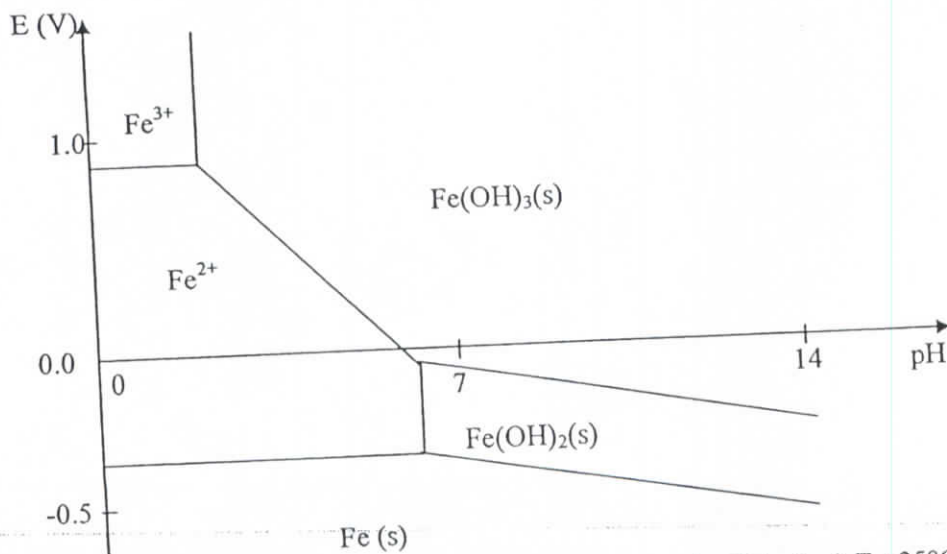


Figure N°7 : Diagramme Pourbaix potentiel-pH du fer à $T= 25^\circ C$

De ce diagramme, on constate que lorsque le potentiel augmente, nous rencontrons des entités de fer de plus en plus oxydées, ce qui a été concrétisé le long de nos expériences; où l'augmentation de la densité de courant qui est proportionnelle au potentiel, permet de générer au cours du traitement d'épuration des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} nécessaires à la formation d'ions complexes $[Fe(OH)_3]_n$ et $[Fe(OH)_2]_n$, sites actifs, sur lesquels les polluants organiques sont adsorbés.

Nous avons remarqué tout au long des expériences effectuées que l'élimination de la métribuzine augmente avec la quantité des hydroxydes de fer formés qui elle-même est proportionnelle à la densité de courant appliquée

Un faible volume d'écume et une faible coloration de la solution sont observés pour des faibles densités de courant; par contre, lorsqu'on augmente la densité de courant, la solution à traiter devient très chargée en hydroxydes et le volume de l'écume augmente considérablement et par suite, le rendement d'élimination augmente.

2. Influence du pH :

Afin d'établir l'influence du pH initial sur électrocoagulation de la métribuzine, nous avons effectué des essais avec des solutions de pH initial allant de 4 à 9 en faisant ajuster la solution synthétique de métribuzine avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl 1N) pour des solutions acides, et avec une solution de soude (NaOH 1N) pour les solutions alcalines.

Nous maintenons constantes, la densité de courant à $13,3A/m^2$, la concentration en métribuzine à $200mg/l$ et la salinité en NaCl à $0,5g/l$.

Les résultats obtenus sont rapportés sur la Figure N°8, où nous constatons que l'abattement de la métribuzine par électrocoagulation en fonction du temps, diffère suivant le pH en allant de la gamme acide à la gamme alcaline.

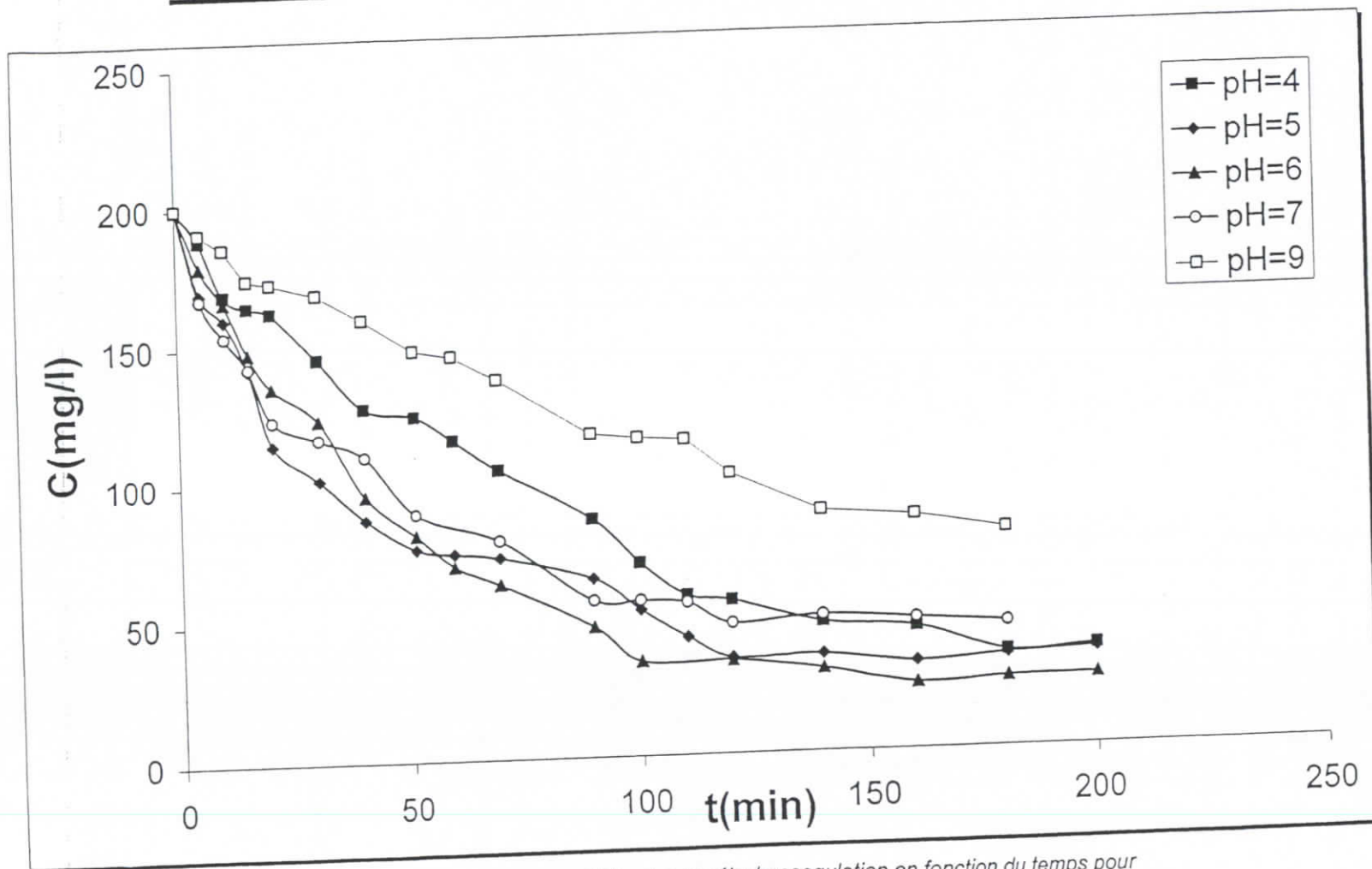


Figure N°8 : Abatement de la métribuzine par électrocoagulation en fonction du temps pour $j=13,3A/m^2$, $S=0,5g/l$, $T=22^\circ C$, $D=62ml/s$, $C_0=200mg/l$, salinité en $NaCl=0,5g/l$ et avec des pH initiaux variables.

On constate que l'abattement de la métribuzine est optimale à pH plus ou moins acide (pH = 5 et 6).

En effet, une meilleure cinétique d'abattement est obtenue à pH 6 où l'abattement de la métribuzine atteint 88%. Et pour meilleure visibilité de la donnée, nous nous sommes intéressés à porter le temps nécessaire pour un abattement de 75% du pesticide initial en fonction du pH initial de la solution à traiter sur la figure N°9. L'histogramme obtenu confirme nettement les observations émises ci-dessus.

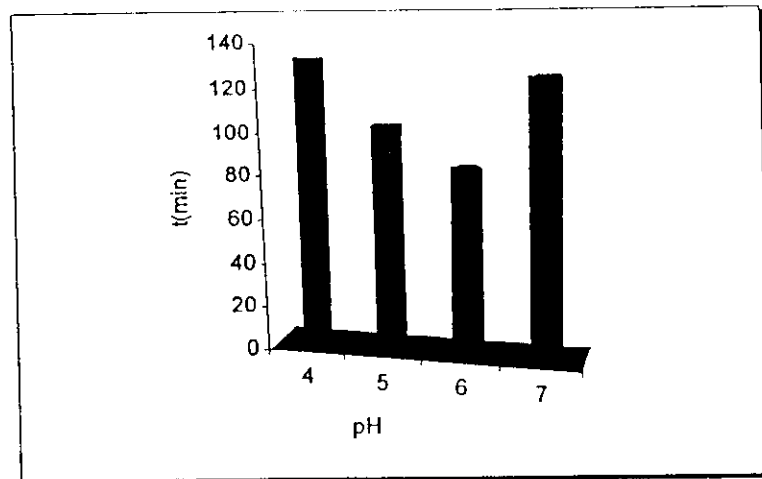


Figure N°9 : Temps nécessaire à un abattement de 75% de la métribuzine par électrocoagulation en fonction du pH initial de la solution pour $i=13,3A/m^2$, $S=0,5g/l$, $D=62ml/s$ et $Co=200mg/l$.

Ce résultat peut s'expliquer par le biais du diagramme de POURBAIX qui effectivement indique qu'à des potentiels positifs, et en opérant dans une région de pH voisine de 6, on se retrouve dans le domaine de formation simultanée des hydroxydes de fer $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$.

Il est à noter que ce résultat est corroboré par les travaux d'autres équipes de recherche [28] qui ont traité des solutions de rejet de pesticides et ont obtenu un pH optimal se situant dans la gamme de 6 à 8,8.

Dans la suite de notre travail, nous optons pour un pH de la solution égale à 6, pH jugé optimal.

3. Influence de la teneur initiale en Métribuzine :

L'objet de ces essais, est d'étudier l'influence de la concentration initiale de la métribuzine sur son électrocoagulation. Pour ce faire, tous les autres paramètres, autre que la concentration initiale, ont été fixés, à savoir, la densité de courant de $13,3A/m^2$, la salinité en NaCl est de $0,5g/l$, le pH fixé à 6, alors que nous faisons varier la concentration initiale de la métribuzine de 50 mg/l à 300 mg/l .

Le suivi de l'évolution de la concentration du pesticide en fonction du temps d'électrocoagulation pour les différentes concentrations initiales est représenté sur la figure N°10, alors que la figure N°11 reportant les courbes représentatives de l'évolution de la concentration de la métribuzine sur sa concentration initiale, permet de mieux cerner l'influence de la concentration initiale sur les performances de traitement du procédé.

Nous constatons une meilleure cinétique d'abattement de la concentration en pesticide pour des concentrations initiales de 200 et de 250mg/l pour lesquelles nous avons pu atteindre un rendement de 90% . Pour les concentrations initiales plus faibles, le traitement de la métribuzine présente une cinétique plus lente et nous obtenons des rendements de purifications plus faibles.

En portant sur un graphe de (fig.12), le temps t_{50} nécessaire à l'abattement de 50% de la charge en métribuzine en fonction de la teneur initiale en métribuzine, nous constatons que la concentration voisine de 200 mg/l est la charge optimale lors du traitement de cette eau par ce procédé électrochimique.

Il est à noter aussi, que c'est à l'ordre de grandeur de concentration de 200mg/l que les rejets des ateliers de pesticides sont rejetés dans la nature, c'est également la concentration avec laquelle Young Ku, [24] a réalisé son étude.

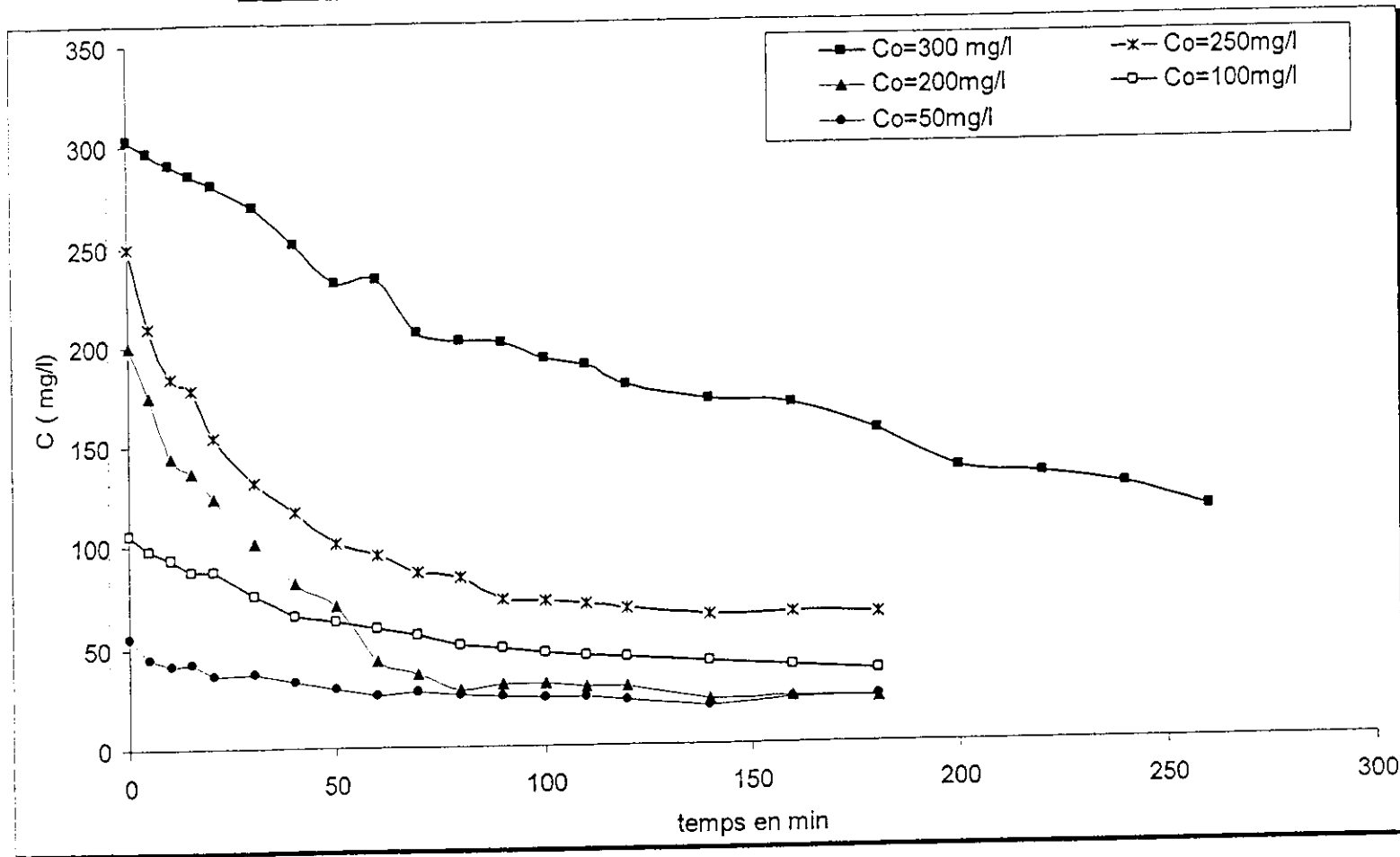


Figure N°10 : influence de la concentration initiale de la métribuzine sur l'abattement de la métribuzine en fonction du temps pour $i=13,3A/m^2$, $pHi=6$, $S=0,5g/l$ en $NaCl$, $D=62ml/s$ et $T_M=23,7^\circ C$.

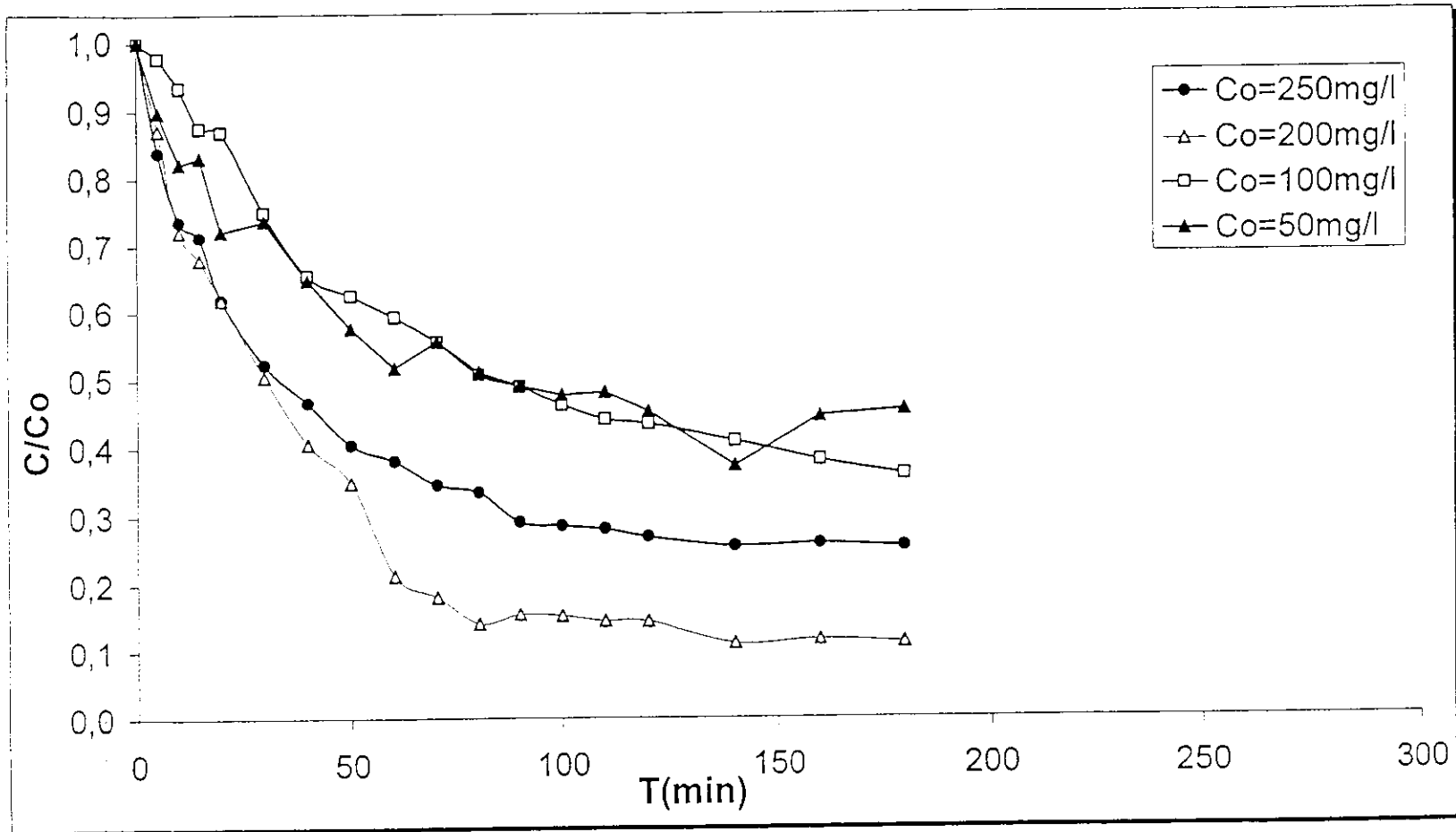


Figure N°11: Abatement de la métribuzine par électrocoagulation en fonction du temps pour $i=13,3A/m^2$, $S=0,5g/l$, $T=22^\circ C$, $D=62ml/s$, salinité en $NaCl=0,5g/l$ et avec des C/Co variables.

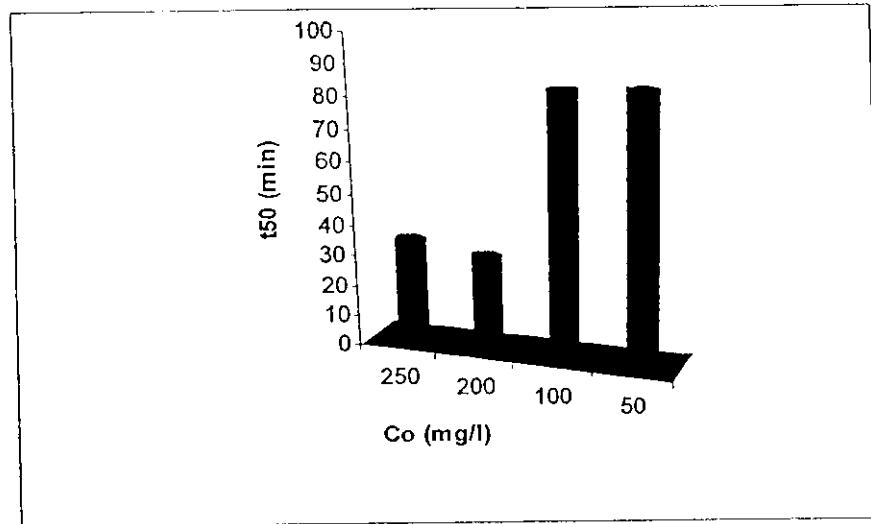


Figure N°12 : Temps nécessaire à l'abattement de 50% de la métribuzine pour $i=13,3A/m^2$, $pHi=6$, $D=62ml/s$, $T_M=23,7^\circ C$ et des concentrations initiales en métribuzine variables

4. Influence de la salinité:

Afin d'étudier l'influence de la salinité de la solution sur l'efficacité du traitement de la métribuzine par le procédé électrochimique, nous avons opéré avec trois sels différents à teneurs variables.

Cas de NaCl :

En fixant les autres paramètres déjà optimisés, à savoir la densité de courant de $13,3A/m^2$, le potentiel d'Hydrogène de 6 et la concentration initiale de la métribuzine de 200mg/l, nous faisons varier la salinité en NaCl de: 0,05 à 1g/l. Les courbes évolutives présentent un abattement du même ordre de grandeur.

On observe ainsi dans la gamme de concentration utilisée peu d'influence de la teneur en NaCl avec des abattements l'ordre de 90%.

Cas de KCl :

L'allure des courbes est similaire pour les différentes teneurs, la cinétique d'abattement est d'autant plus importante que la salinité est importante.

Le rendement le plus élevé est de 85%, il est atteint en opérant avec une salinité de 0.5g/l au bout de deux heures de traitement (figure N° 14).

Toutefois, on remarque que la teneur en KCl influe surtout sur la cinétique, c'est-à-dire quelque soit la concentration, on atteint un pallier au bout de 150 minutes, mais il est plus ou moins rapidement atteint avec l'augmentation de la concentration.

Cette remarque est mise en évidence d'après la figure 15.

4. Influence de la salinité:

Afin d'étudier l'influence de la salinité de la solution sur l'efficacité du traitement de la métribuzine par le procédé électrochimique, nous avons opéré avec trois sels différents à teneurs variables.

Cas de NaCl :

En fixant les autres paramètres déjà optimisés, à savoir la densité de courant de $13,3\text{A/m}^2$, le potentiel d'Hydrogène de 6 et la concentration initiale de la métribuzine de 200mg/l , nous faisons varier la salinité en NaCl de: 0,05 à 1g/l . Les courbes évolutives présentent un abattement du même ordre de grandeur.

On observe ainsi dans la gamme de concentration utilisée peu d'influence de la teneur en NaCl avec des abattements l'ordre de 90%.

Cas de KCl :

L'allure des courbes est similaire pour les différentes teneurs, la cinétique d'abattement est d'autant plus importante que la salinité est importante.

Le rendement le plus élevé est de 85%, il est atteint en opérant avec une salinité de 0.5g/l au bout de deux heures de traitement (figure N° 14).

Toutefois, on remarque que la teneur en KCl influe surtout sur la cinétique, c'est-à-dire quelque soit la concentration, on atteint un pallier au bout de 150 minutes, mais il est plus ou moins rapidement atteint avec l'augmentation de la concentration.

Cette remarque est mise en évidence d'après la figure 15.

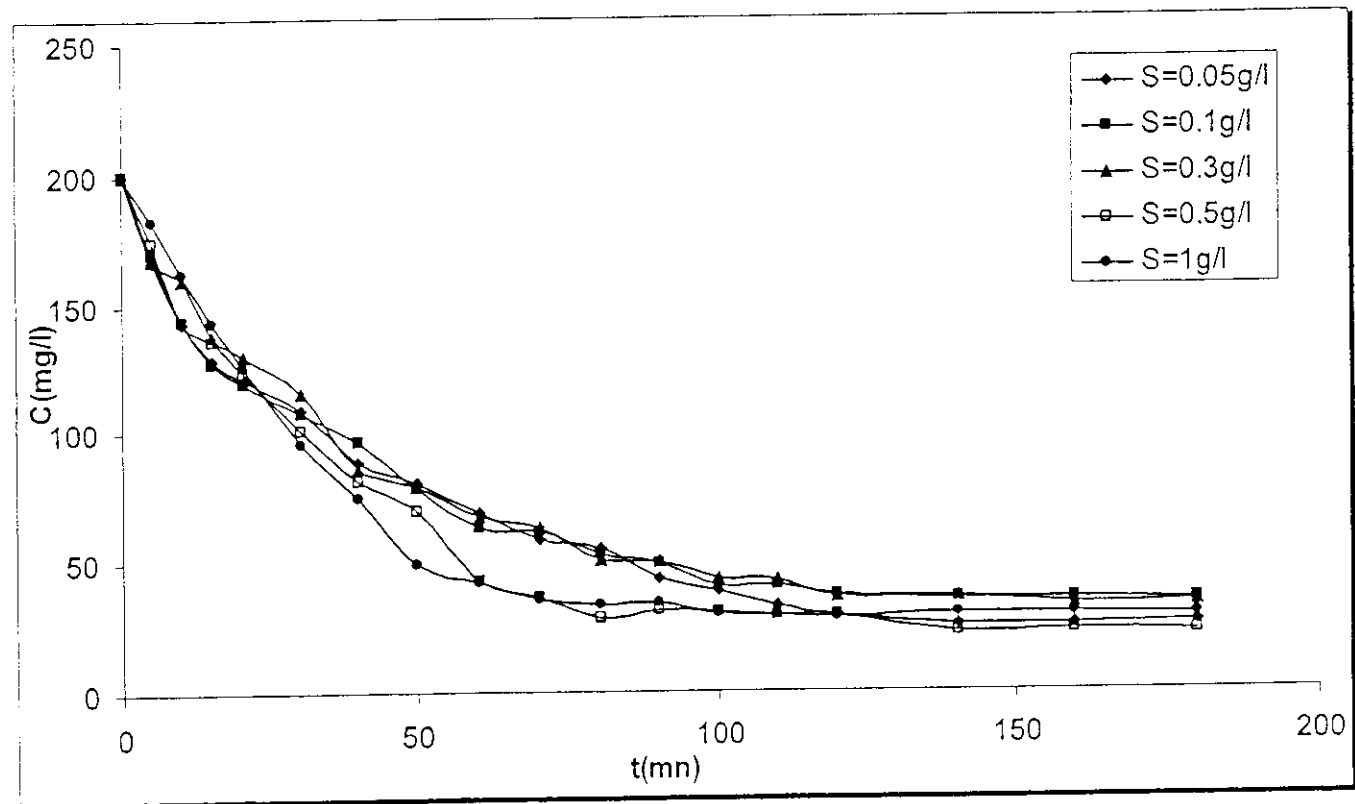


Figure N°13 : Abatement de la métribuzine par électrocoagulation en fonction du temps
Pour $i=13,3\text{A/m}^2$, $T=22^\circ\text{C}$, $D=62\text{ml/s}$, $C_0=200\text{mg/l}$, $\text{pHi}=6$ et avec
des salinités en NaCl variables.

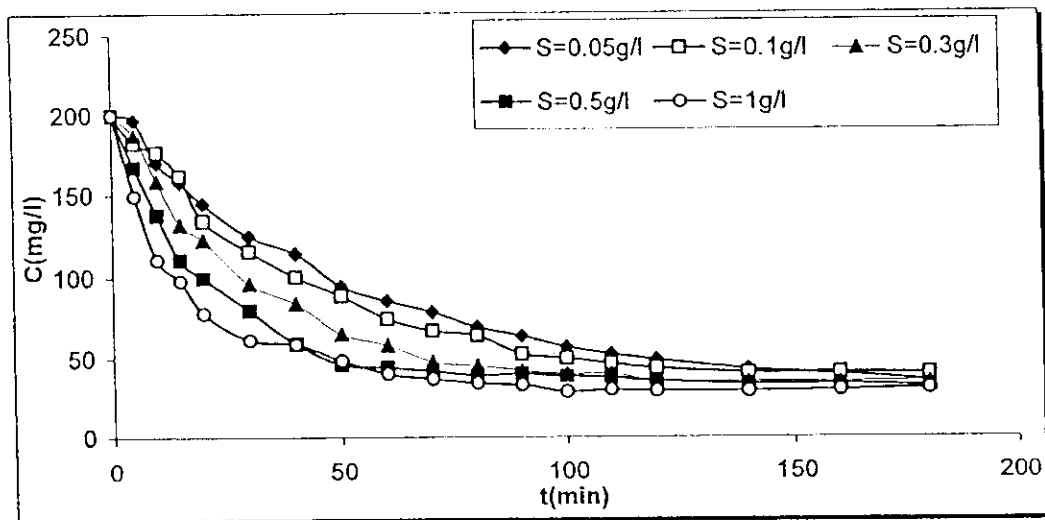


Figure N°14 : Abatement de la métribuzine par électrocoagulation en fonction du temps pour $i=13,3A/m^2$, $pH=6$, $T=22^\circ C$, $D=62ml/s$, $Co=200mg/l$ et avec des salinités en KCl variables.

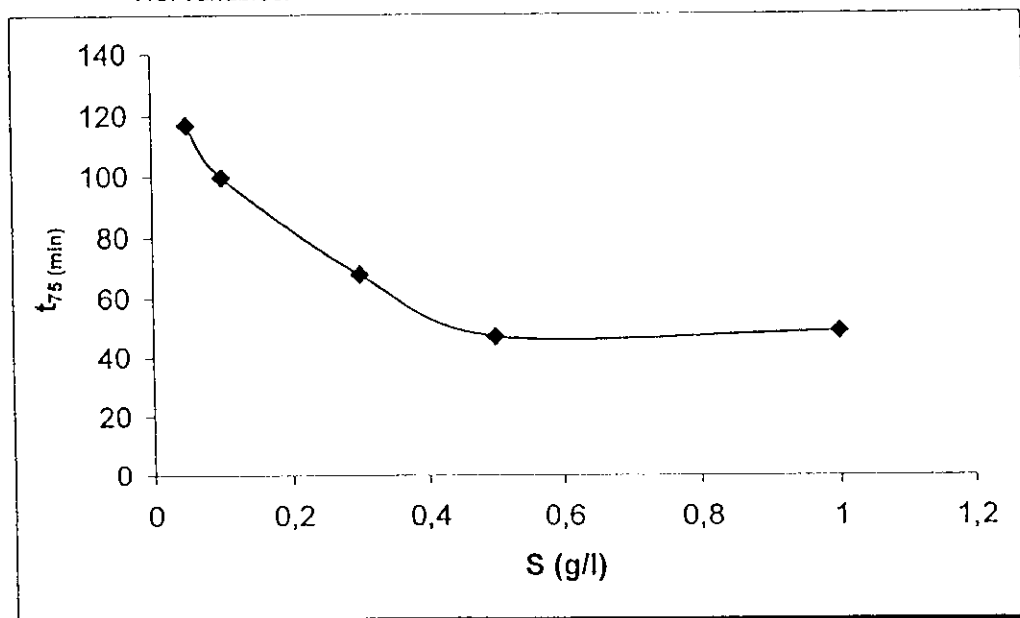


Figure N°15 : Temps nécessaire à l'abattement de 75% de la métribuzine en fonction de la salinité en KCl

Cas de sulfate de sodium (Na_2SO_4):

L'allure des cinq courbes est relativement analogue, elles présentent toutes une cinétique d'abattement très lente, le rendement le plus élevé obtenu est de 77%, avec la salinité de 0.5g/l (voir figure N°16).

Des résultats similaires ont été obtenus avec le sulfate de sodium. Il est constaté dans ce cas que la concentration a une faible influence. En effet, dans la gamme de concentration de 0.05 à 1g/l, nous obtenons des performances assez proches avec un rendement de l'ordre de 80%.

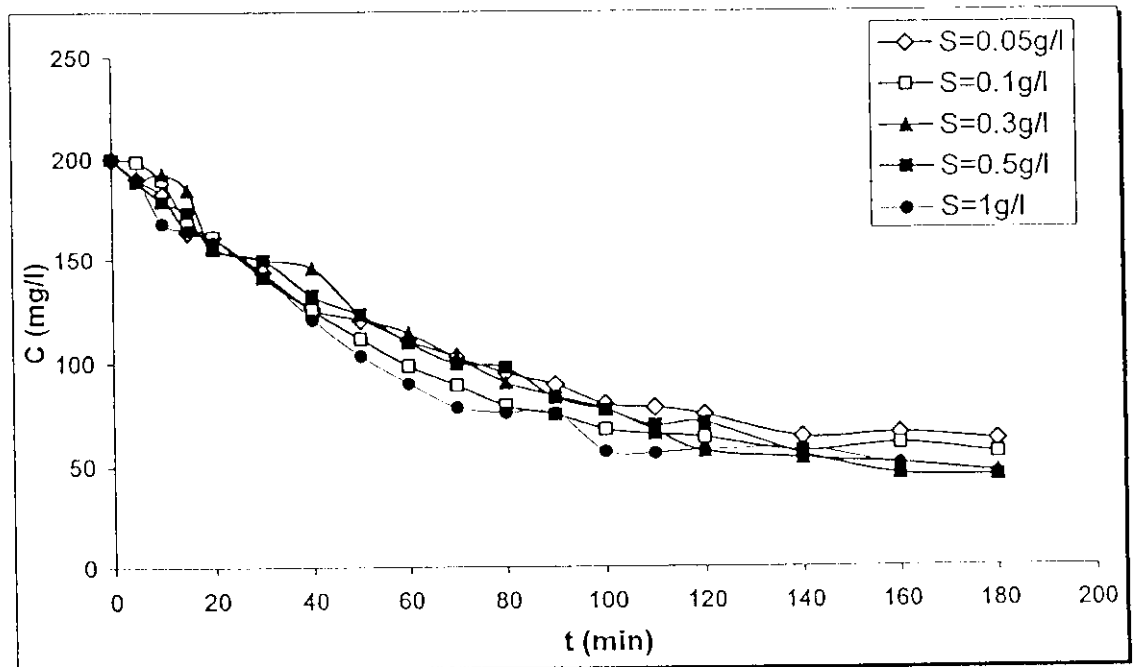


Figure N°16 : Abattement de la métribuzine par électrocoagulation en fonction du temps pour $i=13,3\text{A/m}^2$, $T=22^\circ\text{C}$, $D=62\text{ml/s}$, $C_0=200\text{mg/l}$, avec des salinités en Na_2SO_4 variables.

D'après la figure 17 qui reporte les courbes de l'abattement de la métribuzine à la teneur de 0,5g/l pour chacun des trois sels, NaCl s'avère le sel le plus efficace. Il apparaît que pour deux sels ayant le cation en commun (Na^+), les ions chlorures ont un meilleur effet sur le rendement du procédé.

Ce résultat est intéressant, sachant que les eaux d'Afrique du nord possèdent des concentrations assez élevées en ions chlorures.

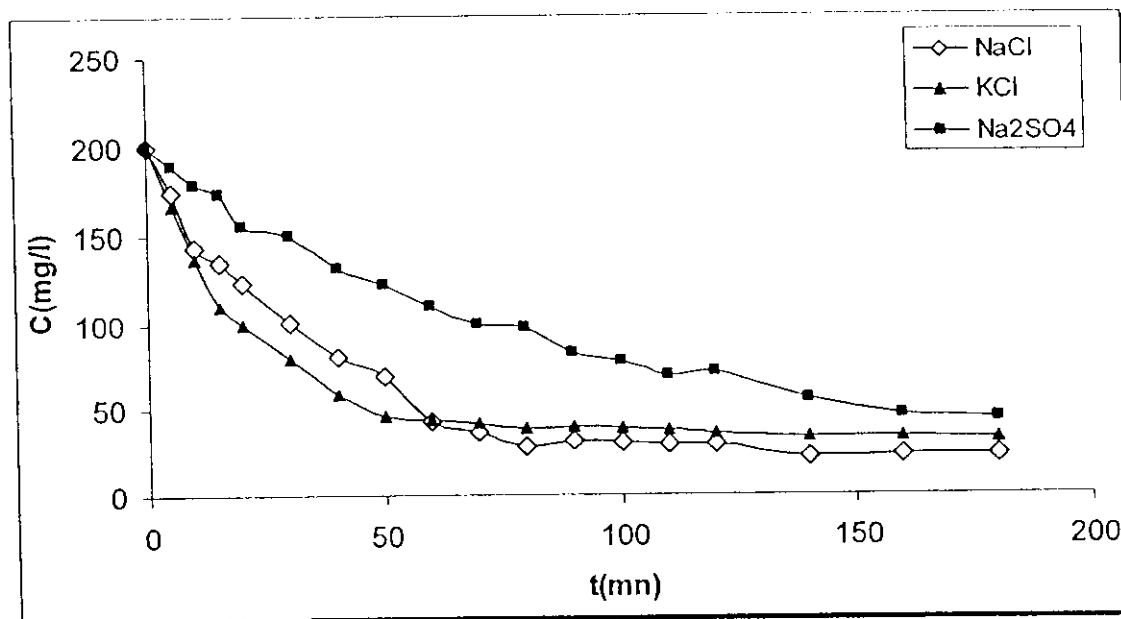


Figure N°17 : Abatement de la métribuzine par électrocoagulation en fonction du temps à salinité $S=0.5\text{g/l}$ pour les trois sels

Influence du débit de circulation :

Après avoir fixé les paramètres du traitement de la métribuzine par le procédé électrocoagulation, à savoir la densité de $13,3A/m^2$, potentiel d'Hydrogène initial égal à 6, et une concentration initiale de 200 mg/l et une teneur en NaCl de 0,5g/l; l'intérêt s'est porté sur l'étude de l'influence du temps de séjour de la molécule de métribuzine en passant dans le "processing tank" du réacteur, c'est à dire à travers le chemin en "S", et examiner sa cinétique d'abattement et d'opter pour un débit de circulation optimal.

La figure N°18 illustre l'évolution de la concentration de la métribuzine par électrocoagulation en fonction du temps et ce pour les débits de circulation suivants : 10.2, 20, 35.3 et 62 ml/s.

L'allure des courbes évolutives montre que la gamme des débits utilisés influe peu sur les performances du procédé.

En effet des cinétiques rapides et un palier avec un rendement d'abattement du pesticide de 90% est obtenu pour les quatre débits utilisés.

Toutefois, il faut noter qu' à des faibles vitesses d'écoulement, la tension augmente, alors que, quand le débit est grand, la tension est maintenue faible et pratiquement constante, pour une densité de courant fixée à $13,3A/m^2$.

Nous portons comme remarque, qu'en travaillant à débit faibles, il nous faut un apport d'appoint de l'effluent pour maintenir la même densité de courant et empêcher la tension de s'élever.

Pour la suite de notre travail, les conditions optimales de fonctionnement de notre réacteur électrochimique (portées sur le tableau 14) ont été utilisées lors du couplage avec le procédé UV.

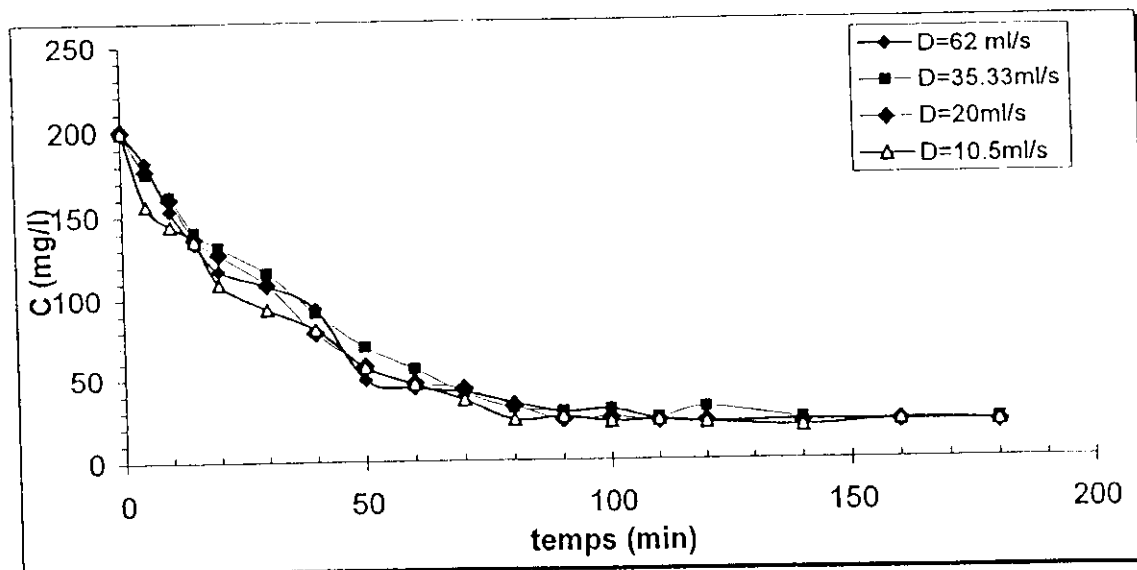


Figure N°18 : abattement de la métribuzine par électrocoagulation en fonction du temps pour $i=13.3A/m^2$, $C_0=200mg/l$, $pH=6$ et $T=23^\circ C$ avec des débits variables

Tableau N°15: conditions optimales du procédé d'électrocoagulation

Densité de courant (A/m^2)	13,3
Potentiel d'hydrogène	6
Concentration initiale (mg/l)	200
Salinité en NaCl (g/l)	0,5
Débit de circulation (ml/sec)	62

VI.6. Comparaison entre les systèmes avec et sans couplage :

Dans le but d'assurer une performance meilleure pour l'abattement de la métribuzine par électrocoagulation, nous couplons notre procédé précédent avec le procédé ultraviolet, tout en maintenant les conditions expérimentales optimales du procédé d'électrocoagulation décrites précédemment.

La figure N°19 présente l'évolution de la concentration de la métribuzine en fonction du temps d'électrocoagulation seule, et par traitement par UV seule et aussi par couplage des deux procédés. Les résultats indiquent que le traitement par UV seule n'est pas très efficace. En effet une cinétique d'abattement lente, est obtenue avec un rendement d'élimination de 20% et ce après trois heures.

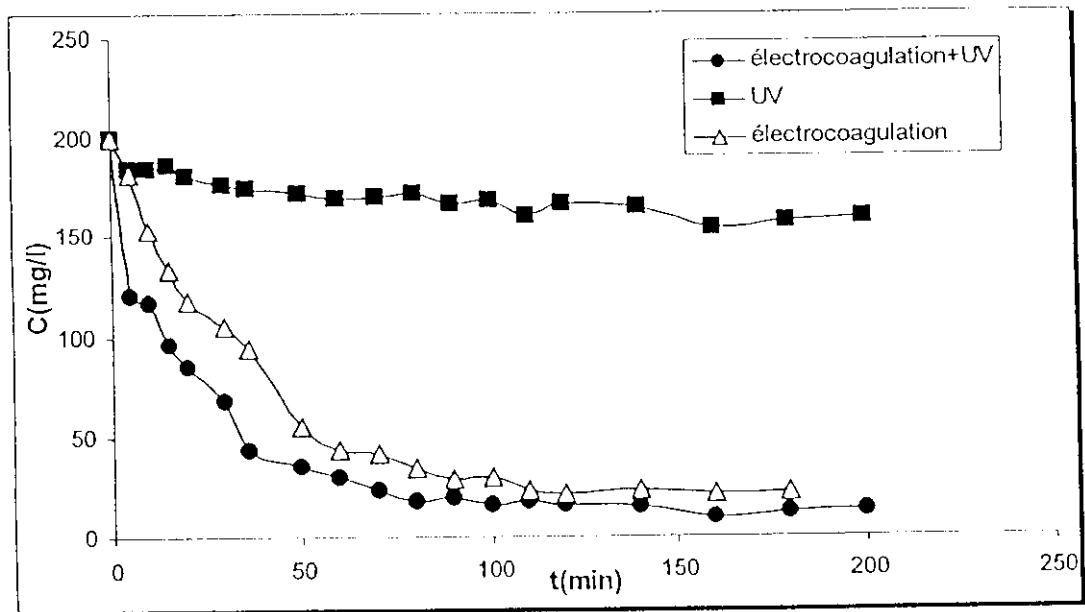


Figure N°19; Evolution de l'abattement de la métribuzine en fonction du temps lors de traitement avec l'UV seul, l'électrocoagulation seule et le couplage électrocoagulation + UV.

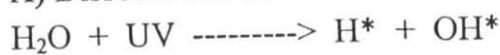
L'intérêt s'est porté sur la courbe du couplage électrocoagulation+UV, qui à première observation, révèle une allure sommant l'abatement de la courbe de traitement par UV et celui par électrocoagulation; en l'occurrence une cinétique très rapide atteignant un palier à $t = 80\text{min}$ et avec un rendement d'élimination de 95%. Ce dernier est supérieur à celui obtenu lors de l'électrocoagulation seule, de 89%.

A noter aussi, qu'en travaillant avec le couplage électrocoagulation-UV, la tension qui génère la densité de courant de $13,3\text{A/m}^2$ est faible, ce qui implique que la consommation des électrodes sacrificielles est aussi faible, alors que l'utilisation des hydroxydes de fer est maximale, sites actifs de l'élimination de la métribuzine.

Au contraire de électrocoagulation seule, la tension est très élevée, tandis que la solution chargée d'hydroxydes de fer, reconnus dans l'effluent par la couleur de la rouille, ce qui entraîne une consommation rapide des électrodes de notre réacteur.

Nous savons de l'autre côté, qu'au cours de l'irradiation UV, trois réactions sont provoquées par l'énergie photonique [43, 53]:

A) Dissociation de l'eau :

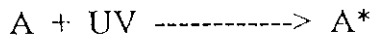


La dissociation de l'eau est efficace à couche mince et favorise la formation des complexes $\text{Fe}(\text{OH})_n$.

B) Dissociation des matières organiques dans l'eau :



Plus l'énergie est grande, plus le nombre de composés est grand.

C) Excitation des molécules organiques dans l'eau :

L'état d'excitation de la molécule organique induit des réactions chimiques qui ne se produisent pas à l'état normal.

Ces trois réactions mises en jeu par l'énergie photonique, favorisent lors du couplage, la formation des sites actifs $Fe(OH)_n$, l'excitation de la molécule de métribuzine et sa fragmentation. Par suite, l'ajout de l'effet des rayonnements UV aide bien le traitement par électrocoagulation.

Il en résulte, que les réactions photoniques provoquées par UV, motive une dégradation avancée pour le procédé d'électrocoagulation, ce qui valide des performances meilleures atteintes par l'électrocoagulation + UV.

VI.7. Traitement par procédé de l'électrocoagulation + UV/H₂O₂ :

Les conditions opératoires optimales lors de électrocoagulation sont maintenues pour procéder au deuxième couplage UV/ H₂O₂ (0.1mole/l).

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure N°20.

Le traitement de l'élimination de la métribuzine avec H₂O₂ seule à 0,1 mole/l, présente une cinétique lente avec un rendement faible de 36%.

Au cours de l'expérience, une fois que la solution de métribuzine à laquelle on ajoute 0,1m/l de H₂O₂, est faite passer dans le "processing tank", d'une écume blanche est instantanément évacuée à travers les fentes d'évacuation du réacteur, et qui s'oxyde avec l'oxygène de l'air en prenant la couleur de la rouille, ce qui nous renseigne clairement de la présence de complexes de fer et par suite l'interaction de H₂O₂ dans la solution de métribuzine avec les ions de fer des électrodes.

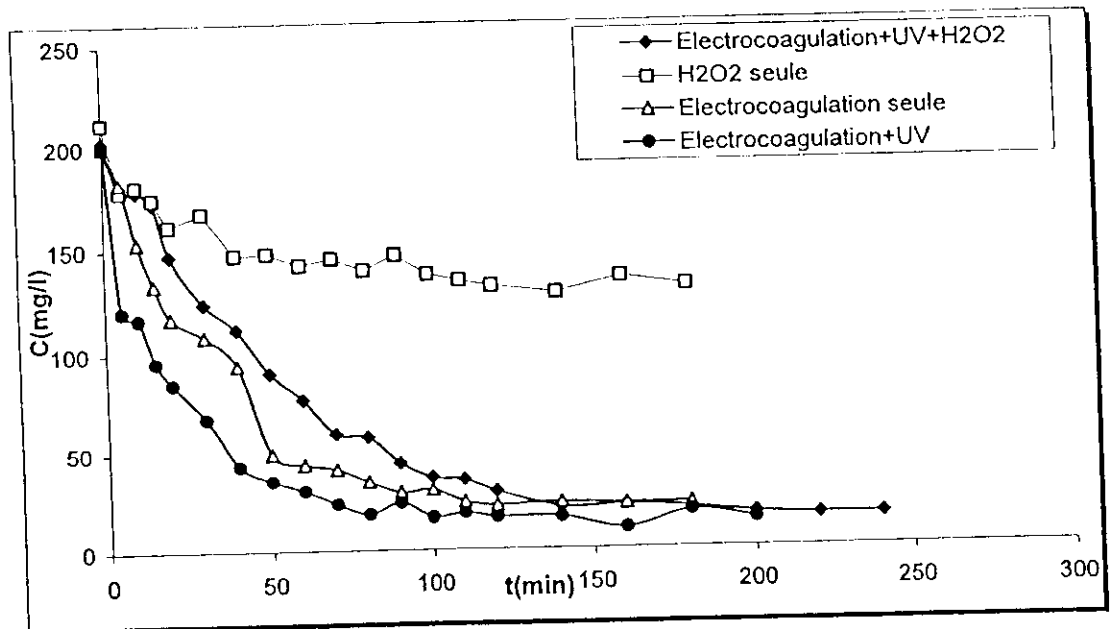


Figure N°20: Traitement de la solution de métribuzine en fonction du temps respectivement par H_2O_2 seule à 0.1mole/l, par électrocoagulation seule, par premier couplage : électrocoagulation et UV, et par deuxième couplage : électrocoagulation, UV et H_2O_2 à 0.1mole/l.

Il est à noter d'après la figure 20, que le procédé électrocoagulation+UV donne de meilleurs résultats que les autres procédés et cela malgré l'oxydant fort H_2O_2 .

La figure N°20 illustre l'évolution de la concentration de la métribuzine par couplage d'électrocoagulation et UV/ H_2O_2 à 0,1m/l, sa cinétique d'abattement est lente par rapport à celle de électrocoagulation seule, tandis que son abattement se rapproche de celui du couplage électrocoagulation et UV. Par conséquence, H_2O_2 gêne au début l'abattement du pesticide et qui finit après 2 heures avec un rendement de 92%.

D'après la figure N°21, on remarque qu' au fur et à mesure que l'on fait diminuer la concentration de H_2O_2 , la cinétique de l'élimination du pesticide est plus rapide et rejoint celle du couplage électrocoagulation et UV seul avec un rendement similaire.

Les résultats obtenus par d'autres chercheurs confirment nos résultats [43]:

Les réactions primaires engendrées au cours des procédés POA conduisent à la production de radicaux libres très réactifs, notamment le radical hydroxyle qui est l'agent oxydant le plus puissant en solution aqueuse, peu sélectif et de très courte durée de vie et capable d'oxyder des composés organiques.

Seulement, un des problèmes rencontrés lors de l'application de procédés qui utilisent les radicaux hydroxyles comme précurseurs est le piégeage de ces radicaux par certains ions. Ces réactions ont lieu uniquement à un pH basique. Cependant, pour travailler en présence "d'eau oxygénée", il est nécessaire de travailler à pH acide. Ainsi, ces techniques nécessitent sur le terrain la mise en place de réservoirs d'acides et de peroxyde [53, 62].

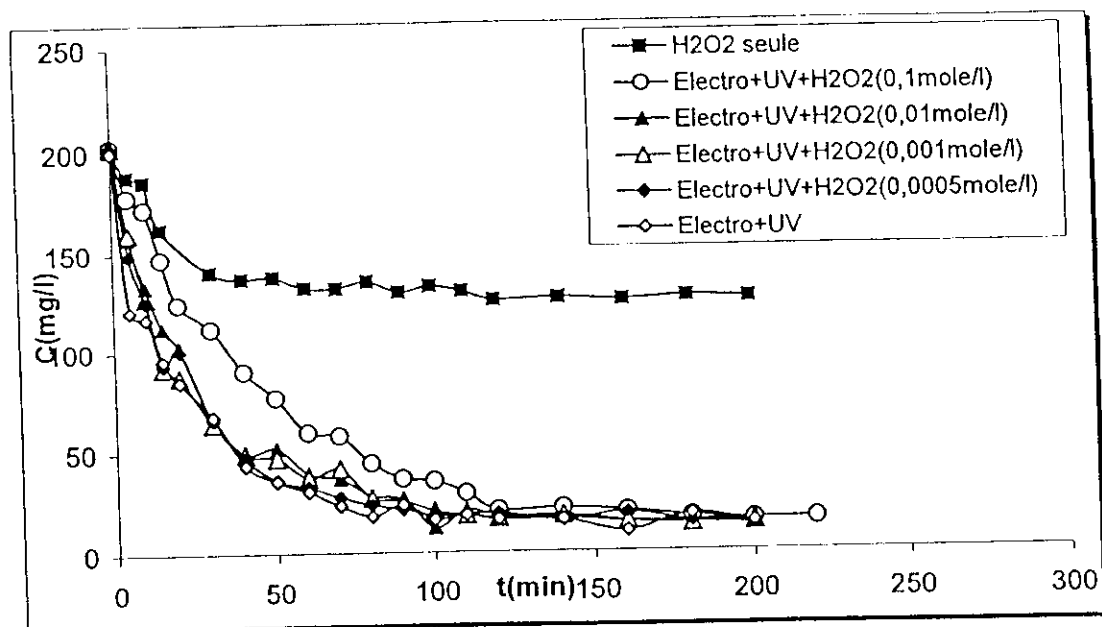


Figure N°21 : Traitement de la solution de métribuzine en fonction du temps respectivement par H_2O_2 seule, par électrocoagulation seule, électrocoagulation + UV et par électrocoagulation + UV + H_2O_2 à différentes teneurs.

De l'autre côté, le procédé d'électrocoagulation qui favorise un pH basique (dans notre cas, après 5 minutes de traitement, le pH atteint une valeur de 9 et 10) et stimule des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} , qui s'accaparent des radicaux hydroxyles.

Par conséquent, H_2O_2 à caractère acide, nuit à notre traitement.

VI.8. Etude du traitement de la solution de métribuzine par le système combiné : *électrocoagulation-UV* :

Afin d'optimiser les conditions opératoires du couplage électrocoagulation-UV, une série d'essais a été élaborée afin d'étudier l'influence des paramètres étudiés lors du traitement du pesticide par électrocoagulation-UV, à savoir: le débit de circulation de la solution synthétique de métribuzine, son pH initial, sa concentration initiale en matière active, ainsi que la salinité en NaCl et enfin la densité du courant appliqué aux électrodes.

VI.8.1 Influence du débit de circulation:

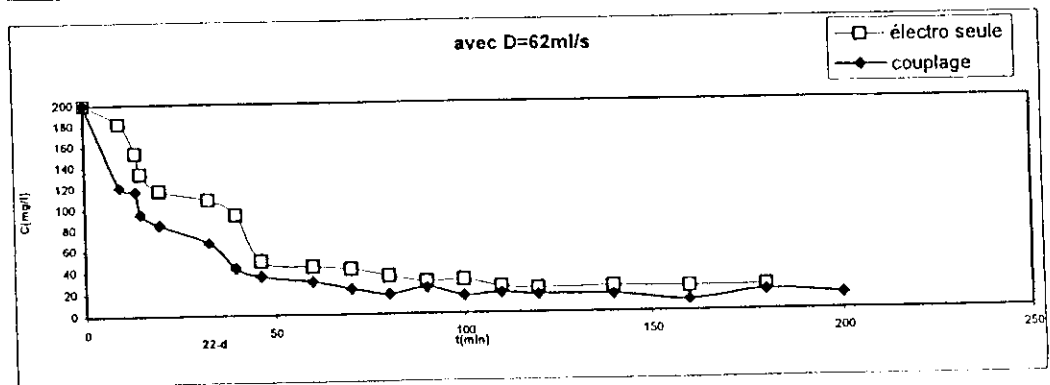
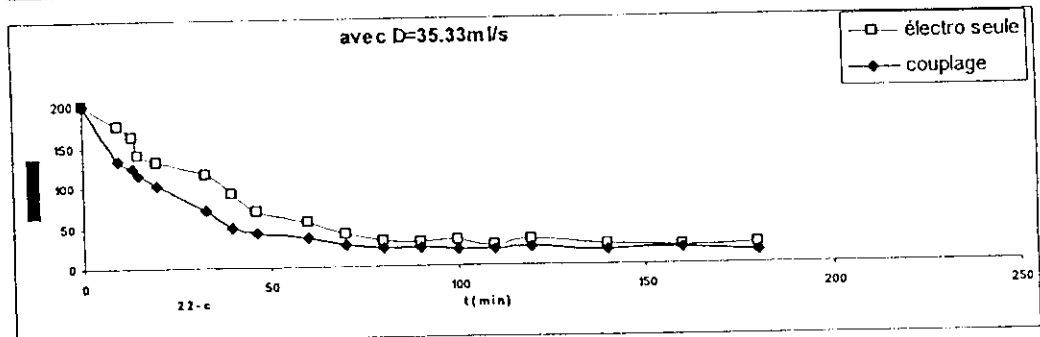
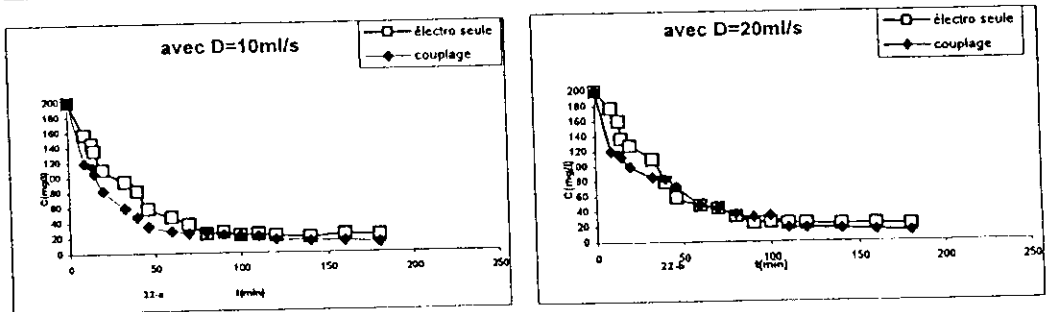
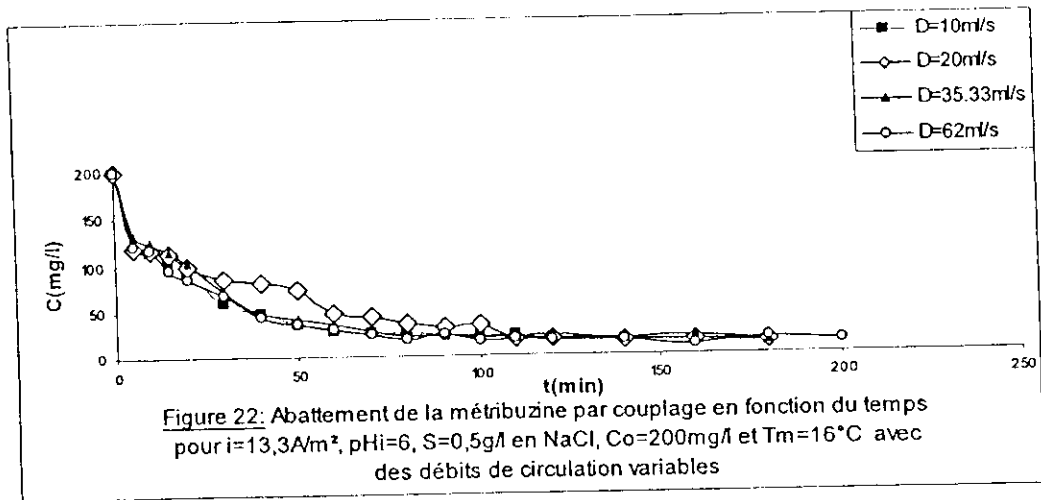
L'effet du débit de circulation est étudié en premier lieu, tout en gardant les conditions optimales du traitement par électrocoagulation, à savoir, la solution de métribuzine ayant une concentration initiale de 200 mg/l, le pH initial gardé égale à 6, la salinité de la solution est de 0.5 g/l en NaCl, cependant, nous faisons varier le débit de : 62ml/sec, 35.3ml/sec, 20ml/sec et 10.2ml/sec. Le rayonnement U.V. ayant une longueur d'onde de 253.7 nm.

Le dispositif expérimental utilisé est celui représenté sur la figure N°3 et les résultats sont rapportés sur la figure N°22 (a, b, c et d).

Sachant qu'en opérant à de faibles débits, le temps de séjour de la molécule de métribuzine augmente et donc son élimination est importante, du fait que la vitesse de circulation a une grande incidence sur la cinétique d'abattement. Seulement, lors des essais expérimentaux, pour toute la gamme de vitesses de circulation choisie, l'abattement est pratiquement le même. Toutefois, on constate une cinétique plus rapide comparée à celle du traitement par électrocoagulation seule, avec les rendements de l'ordre de 95%.

Pour des plus faibles débits, la tension appliquée à notre module subit des fluctuations de tension continues avec des valeurs très élevées, ceci est dû

à la grande quantité de gaz (O_2 et H_2) dégagée des surfaces des électrodes, provoquant l'évacuation d'une grande quantité d'effluent sous forme d'écume. Pour cela, nous optons pour le débit de 62 ml/s comme débit optimal et, on recommande de travailler à des débits plus grands que ceux de la gamme qu'on a choisie.



VI.8.2. Influence du pH initial de la solution sur l'abatement de la métribuzine lors du traitement Electrocoagulation-UV:

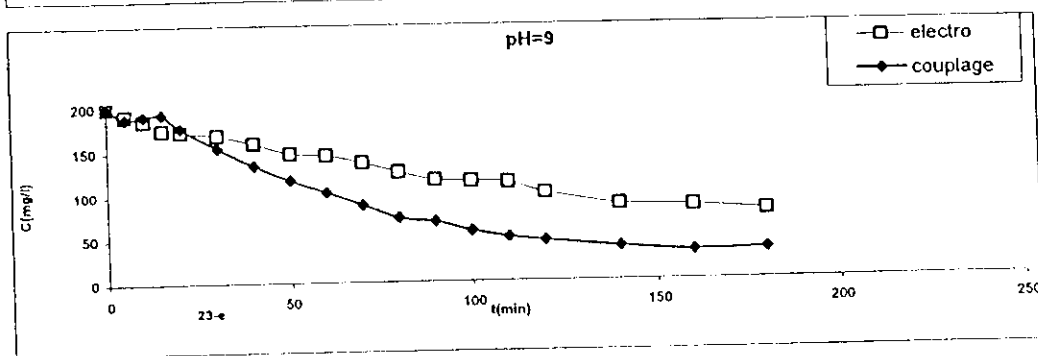
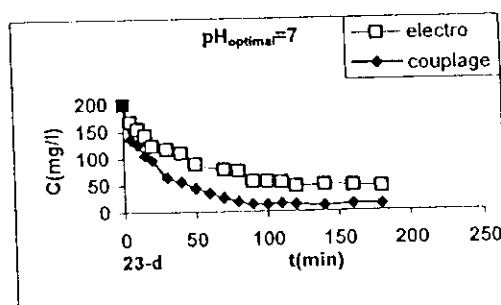
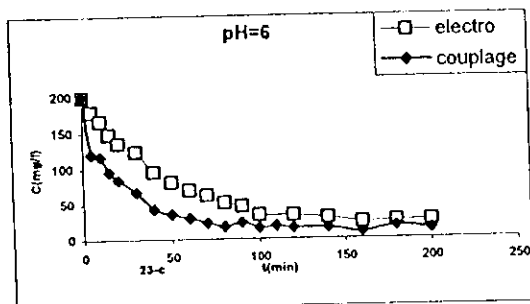
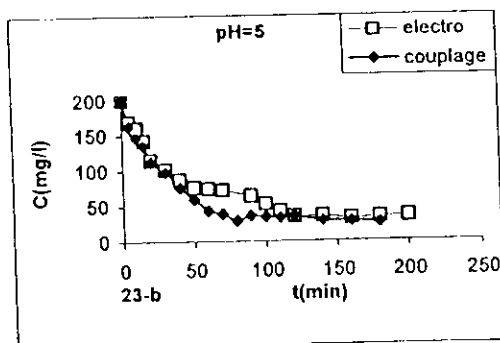
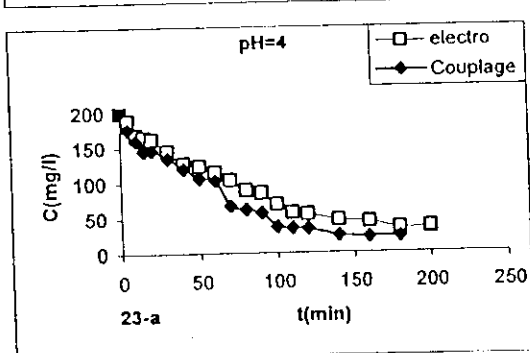
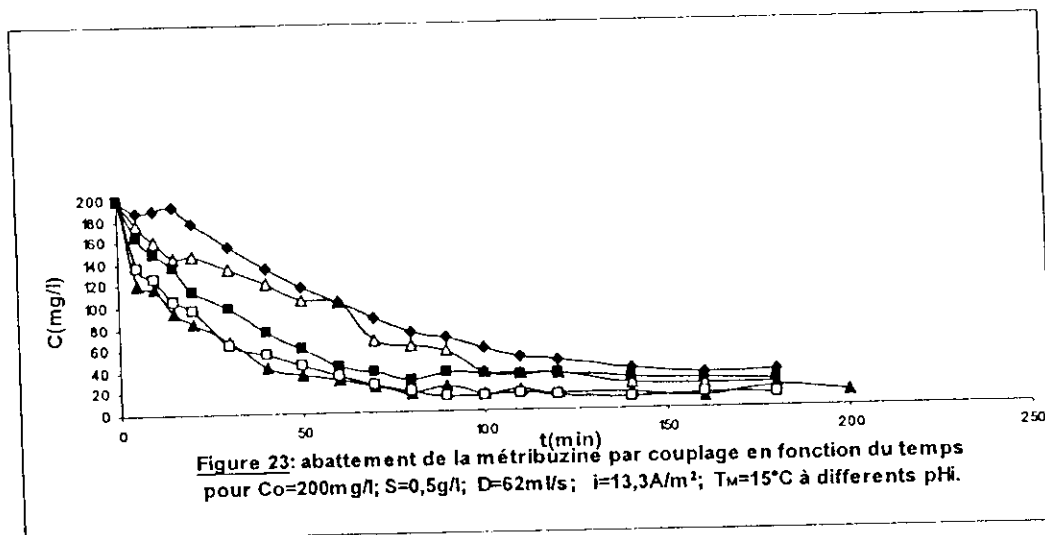
En étudiant l'effet du pH initial de la solution à traiter sur l'abatement de metribuzine, nous avons fixé les valeurs optimales citées dans le tableau N°15 ,et nous faisons varier le pH initial de 4 à 9.

Tableau N°15 : conditions opératoires optimales

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
Débit de circulation (ml/s)	62
Concentration initiale de métribuzine (mg/l)	200
Salinité en NaCl (g/l)	0.5
Densité de courant (A/m ²)	13.3
Radiation U.V. (nm)	253.7

Les résultats présentés sur la figure N°23(a, b, c, d et e) montrent que le taux de dégradation est optimal à des pH de l'ordre de 6 et 7. En effet, des vitesses rapides et des rendements respectifs de 95% à un temps de 160 minutes et de 95% à 140 minutes de traitement ont été obtenus. On constate aussi que ces performances sont meilleures que celles obtenues lors du traitement par électrocoagulation seule.

Dans tous les cas, l'effet photonique du rayonnement UV est notable. Ce qui explique qu'au cours de chaque traitement, l'ajout de l'influence photonique est bien concrète, induisant une énergie de polarisation des espèces en réaction et en activant tout processus de coagulation [46, 51, et 52].



V.8.3. Influence de la concentration initiale en métribuzine :

L'effet de la concentration initiale en matière active à traiter sur sa cinétique de dégradation par le système combiné, électrocoagulation et rayonnement UV a été étudié avec les conditions opératoires optimales préalablement déterminées (tableau N°16), alors que nous faisons varier sa teneur initiale suivant les valeurs : 50, 100, 200, 250 et 300 mg/l.

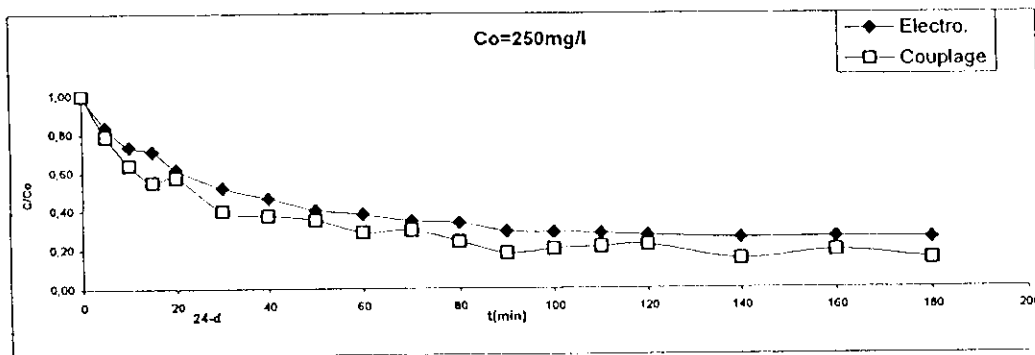
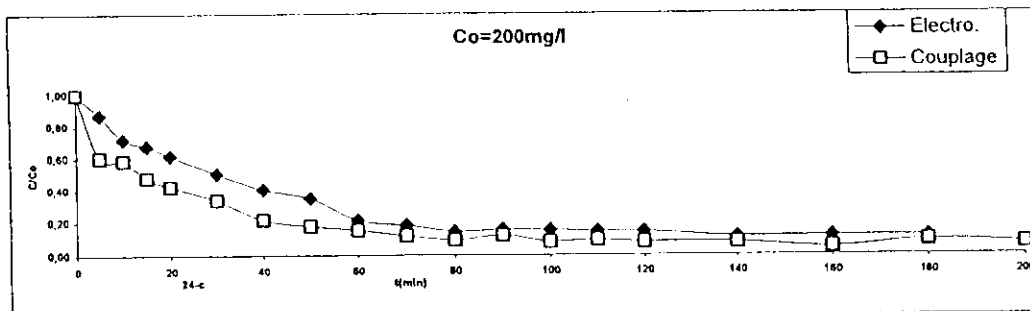
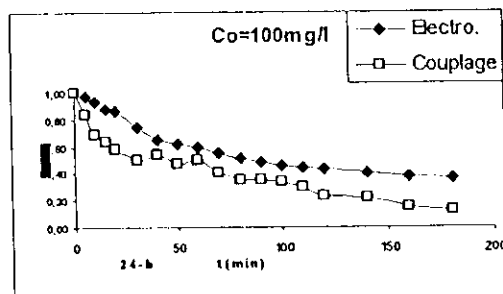
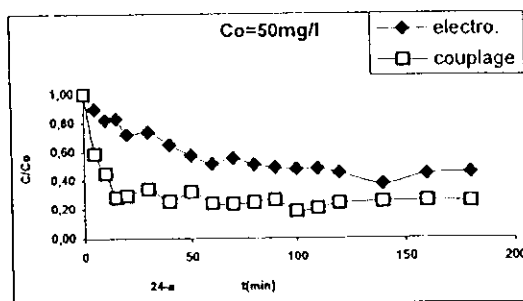
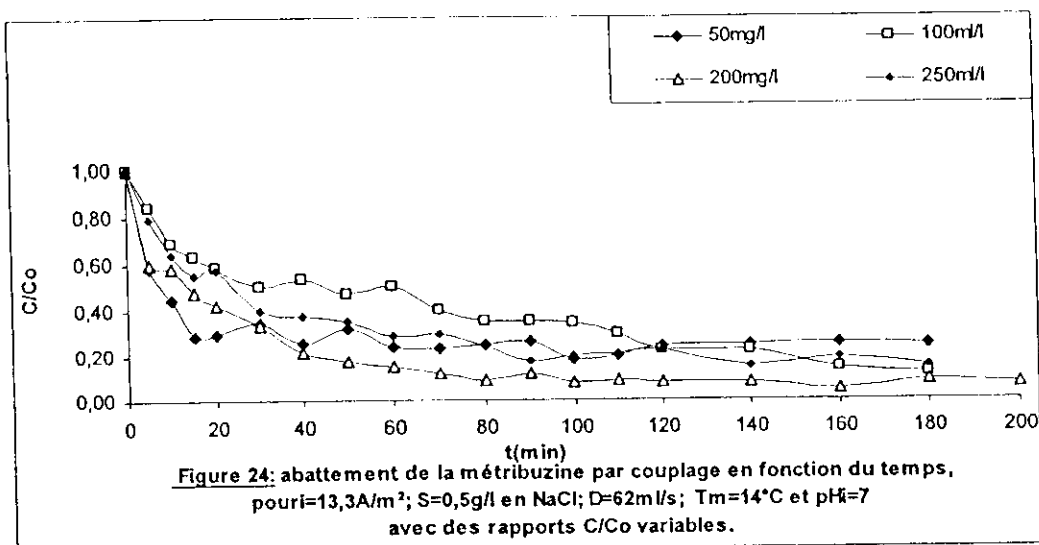
Tableau N°16 : Conditions opératoires optimales

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
Débit de circulation (ml/s)	62
pHi	7
Salinité en NaCl (g/l)	0.5
Densité de courant (A/m ²)	13.3
Radiation U.V.	253.7 nm

Les résultats des essais expérimentaux sont illustrés sur la figure N°24 (a, b, c et d), ils représentent l'évolution de la concentration de la metribuzine sur la concentration initiale en fonction du temps.

L'examen de ces courbes montre que le taux de dégradation diminue pour les courbes des concentrations initiales supérieures à 200 mg/l en métribuzine.

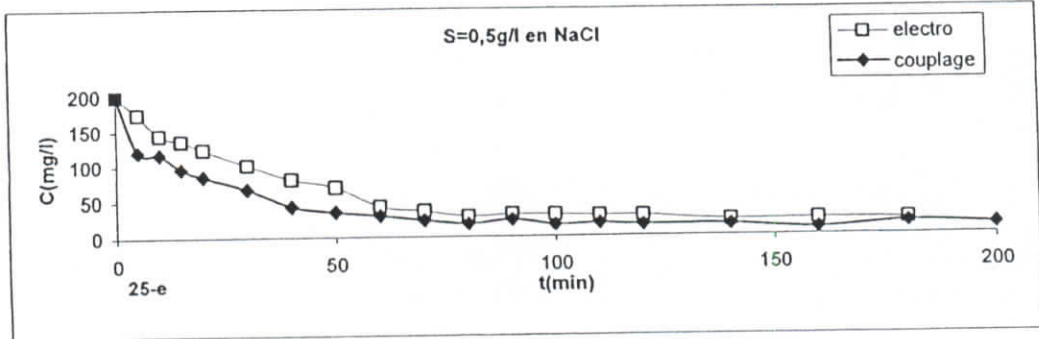
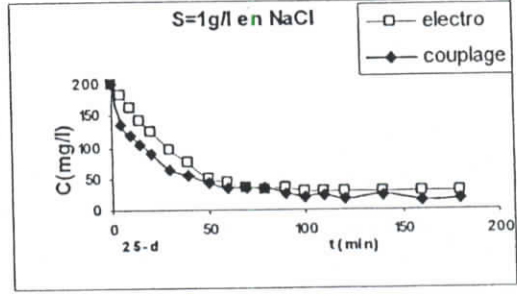
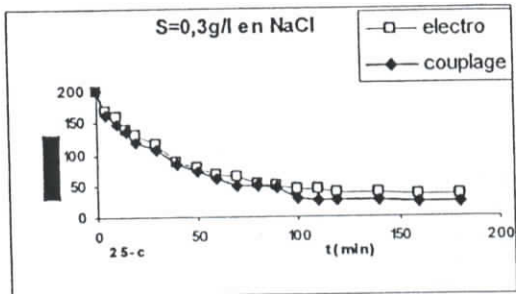
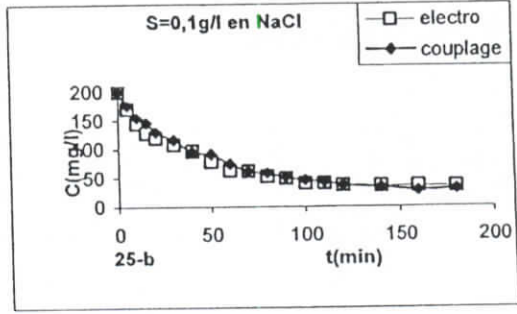
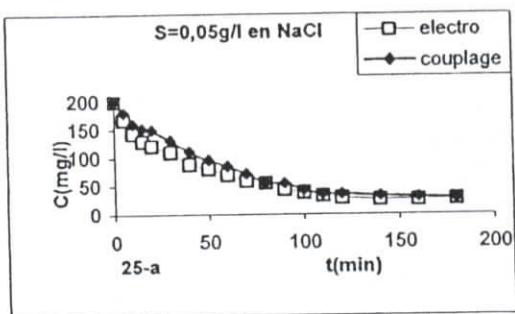
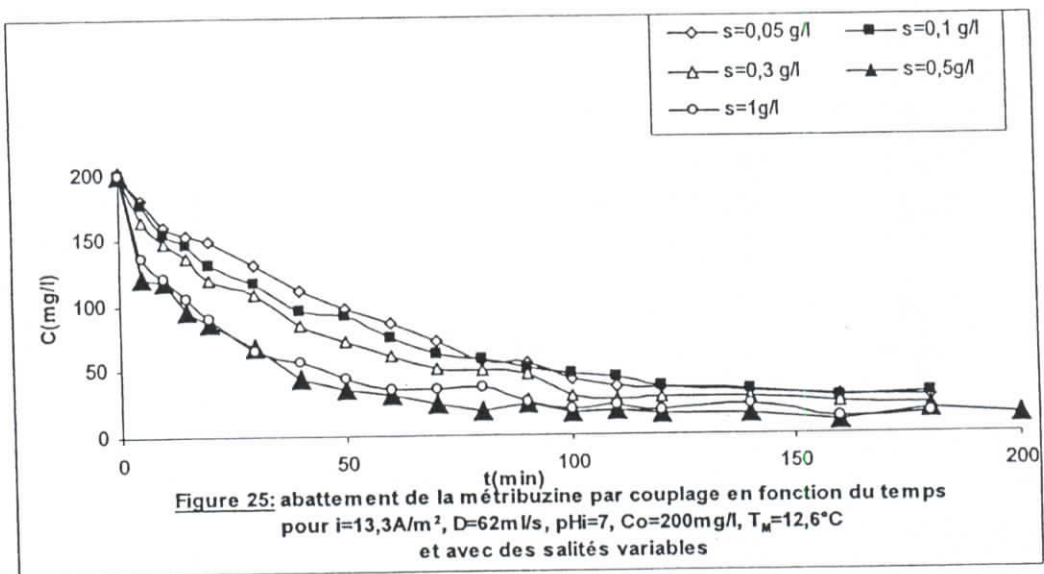
En comparaison des essais faits avec l'abattement par électrocoagulation seule, le traitement par couplage présente bien une cinétique plus rapide avec toutes les concentrations initiales et des taux d'abattement meilleurs, atteignant avec la concentration initiale de 200 mg/l un rendement de 94% après un temps de traitement de 140 minutes.



VI.8.4. Influence de la salinité :

L'effet de la salinité a fait aussi l'objet de cette étude. Durant tous les essais expérimentaux rapportés à l'étude de la salinité, nous avons maintenu les conditions opératoires optimales déjà cités précédemment.

Nous avons varié la salinité en NaCl en parcourant la gamme : 0.01, 0.03, 0.1, 0.5 et 1g/l. Les résultats sont rapportés sur la figure N°25(a, b, c, d et e). La concentration optimale en NaCl est celle comprise entre 0.5 et 1g/l. On a pu atteindre une dégradation de 95% avec une concentration en NaCl de 0.5g/l.



VI.8.5. Influence de la densité de courant :

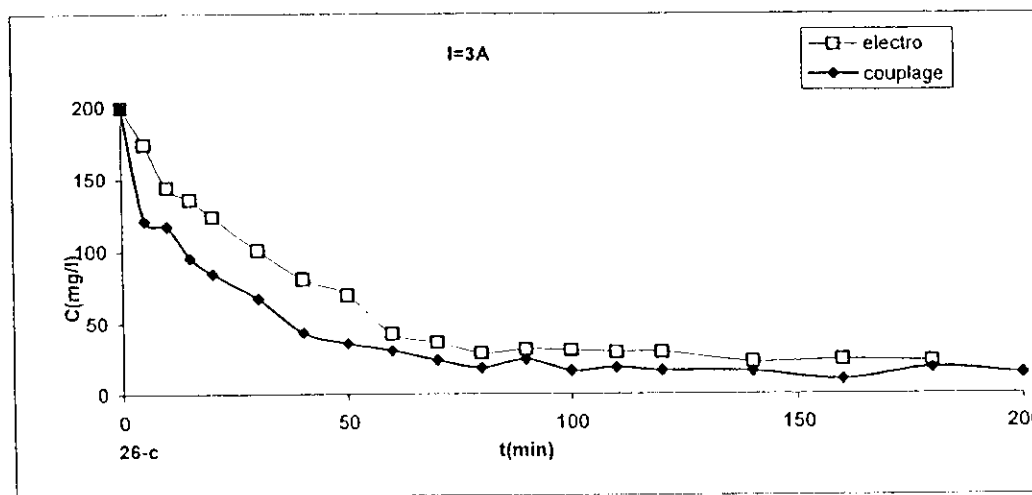
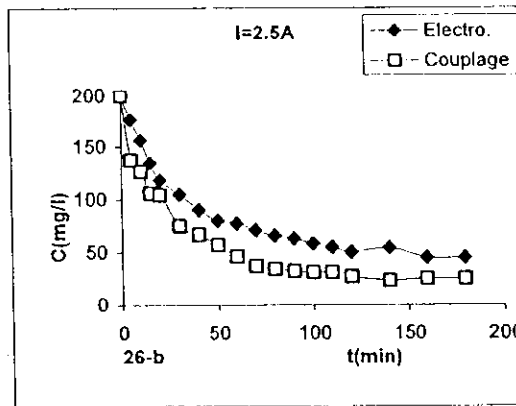
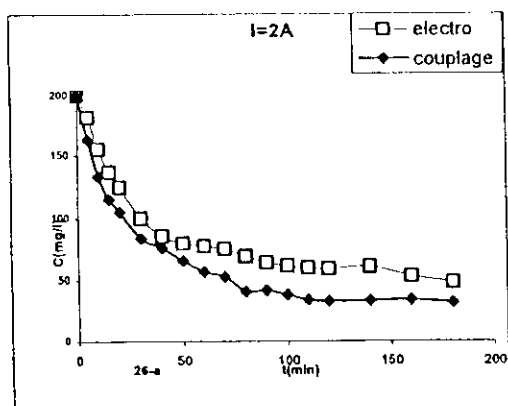
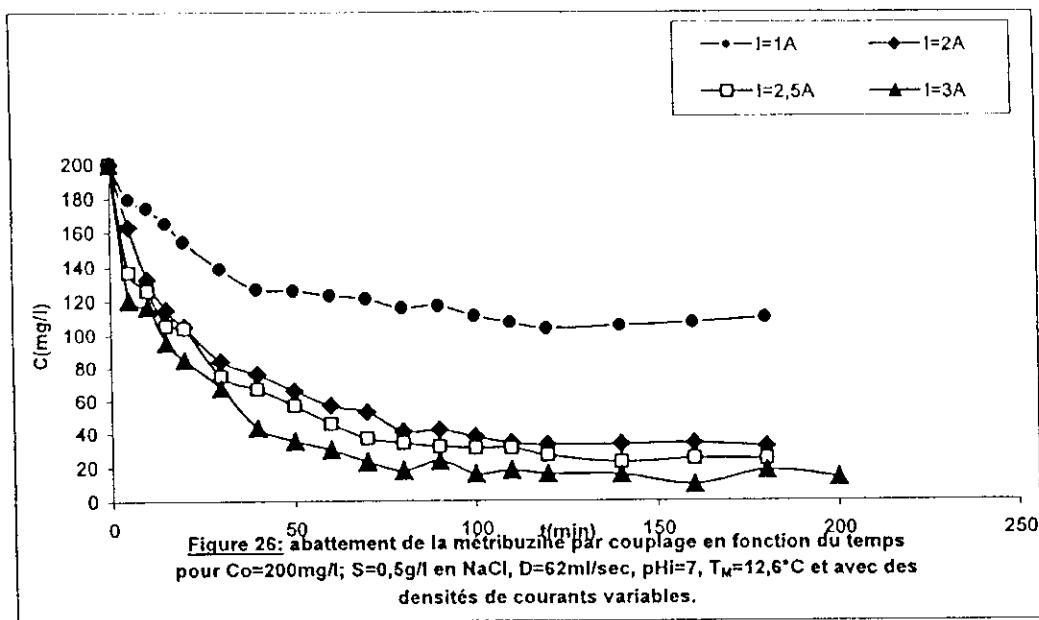
Le dernier paramètre qui a fait l'objet de notre étude est la densité de courant appliqué lors de notre traitement, en maintenant les conditions opératoires optimales, c'est à dire, le pH initiale 7, le débit de 62ml/s, la teneur initiale de 200mg/l, la salinité en NaCl de 0.5g/l et la radiation se fait à l'aide de la même lampe KATADYN à 253.7nm. Pour chaque valeur de la gamme de densité de courant choisie ($i=13.3, 11.1, 8.8\text{A/m}^2$), nous avons effectué un essai expérimental et que nous avons rapportés sur la figure N°26(a, b et c).

L'allure des courbes est similaire à celles obtenues lors du procédé d'électrocoagulation seule, et le courant optimal reste 3A qui correspond à la densité de courant de 13.3A/m^2 .

En effet, l'abattement de la teneur en matière active est de 95% avec la densité $i=13.3\text{A/m}^2$, observé au bout de 140 minutes de traitement, ce qui fait que l'effet des rayonnement des UV est toujours présent dans tous les cas. Ceci confirme l'efficacité de la technique de dégradation de la molécule de métribuzine par le système combiné du procédé d'électrocoagulation au rayonnement UV.

De même, les paramètres optimaux déterminés lors de l'étude sur l'électrocoagulation seule ont été confirmés par le procédé électrocoagulation-UV.

Ce qui nous permet d'affirmer que le procédé UV n'influence pas sur les performances du procédé d'électrocoagulation, mais augmente les capacités du procédé couplant les deux techniques par l'ajout du traitement dû au flux photonique. Nous traiterons avec plus de détail cet aspect dans le chapitre suivant.



Conclusion:

Le but de ce projet, consiste à l'étude de l'effet du couplage de deux procédés conventionnels, l'électrocoagulation et l'irradiation ultraviolette pour la dégradation de la métribuzine dans l'eau. Ce pesticide fréquemment utilisé comme herbicide à grandes quantités, est doté d'une grande résistance à la biodégradabilité et d'une persistance dans l'environnement.

Le traitement de l'effluent est réalisé dans un réacteur électrochimique cylindrique, dans lequel, les électrodes bipolaires formant le chemin en "S" ou le "processing tank", présentent une conception nouvelle au module d'électrocoagulation. D'autant plus qu'elles offrent une surface anodique plus importante et une répartition homogène des lignes de champs électriques sans que les zones mortes du réacteur ne soient présentes.

Le déroulement des expériences s'est produit en suivant un plan de travail prédéterminé, d'abord en optimisant les différents paramètres pouvant influencer la dégradation de la métribuzine par électrocoagulation. Nous avons ensuite couplé le procédé électrochimique avec les rayonnements UV. Enfin nous avons ajouté à ce procédé le peroxyde d'hydrogène et déterminé le procédé donnant les meilleures performances.

Les résultats auxquels nous avons abouti nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

A- Nous avons réalisé des essais de dégradation par électrocoagulation de la métribuzine en optimisant différents paramètres tels que, la densité de courant, le potentiel d'hydrogène initial de la solution de métribuzine, sa concentration initiale, sa salinité et aussi le débit de circulation dans le réacteur.

Nous avons constaté une dégradation effective de la métribuzine pour toute la gamme de densité de courant appliqué.

Conclusion

Seule l'abattement affecté à la plus grande densité ($13,3A/m^2$) s'avère l'optimal et donne un rendement de 86% après un temps de deux heures.

_ Les meilleurs traitements obtenus, ont été constatés avec le pH initial égale à 6 et voir neutre, où d'après le diagramme de Pourbaix, la zone de pII qui stimule la formation d'hydroxydes ferriques, sites actifs qui font flocculer la métribuzine. Avec le pH initial de la solution de métribuzine à traiter égale 6, on a pu atteindre un rendement de 88% et ce après trois heures de traitement.

_ Pour assurer une bonne conductivité électrolytique de notre solution synthétique du pesticide, nous avons établi des essais expérimentaux pour trois sels, à savoir NaCl, KCl et Na_2SO_4 . Le premier sel a suscité une meilleure cinétique de dégradation et un rendement de 88,9%.

L'étude de cette cinétique nous a montré qu'une faible teneur en NaCl suffit pour permettre une bonne électrocoagulation, par suite nous avons opté pour une salinité de 0.5g/l en NaCl.

_ La teneur initiale en matière active que nous avons jugé performante pour notre réacteur en suivant l'étude de traitement de la gamme allant de 50 à 250mg/l en métribuzine, est la teneur initiale de 200 mg/l, avec laquelle nous avons pu atteindre un taux d'abattement de 88% du pesticide. Pour des concentrations supérieures, la cinétique d'abattement devient de moins en moins rapide.

_ On sait qu'en opérant à des faibles débits, le temps de séjours de la molécule de métribuzine augmente et par conséquent le rendement de son abattement augmente aussi, du fait que la vitesse de circulation a une grande incidence sur la cinétique d'élimination.

Seulement les électrodes de notre module, offrent une très grande surface de contact, d'où le dégagement important de gaz (H_2 et O_2). Pour un bon fonctionnement de notre réacteur, on recommande de travailler à des débits plus importants que la gamme qu'on a choisi, afin d'éviter toutes fluctuations de la tension susceptibles d'être causées par le dégagement de l'effluent par les bulles de gaz (H_2 et O_2) générées par les électrodes.

B- Le couplage de l'électrocoagulation avec les UV aboutit à un rendement de 95% au bout de 2 heures de traitement, d'où l'utilité du couplage de notre réacteur

cylindrique, où le champs de radiation photonique du rayonnement UV se superpose avec le champs électromagnétique de l'électrocoagulation, ce qui induit une énergie d'activation plus grande des sites actifs, et par suite une polarisation importante des micropolluants et de leur processus de coagulation et par conséquent un traitement meilleur[51, 54].

C- Le deuxième couplage qui consiste à traiter notre solution avec électrocoagulation, rayonnement U.V. et le peroxyde d'hydrogène, nous a permis de démontrer l'inefficacité de l'ajout de H_2O_2 confronter sur le choix du couplage. En effet, au fur et à mesure que la concentration de H_2O_2 diminue, la vitesse d'abattement est fortement accélérée.

Par conséquent, il est donc raisonnable de croire que la présence de H_2O_2 n'est pas intéressante.

D- En optimisant, les conditions opératoires du couplage, électrocoagulation et rayonnement U.V., l'ajout de l'effet des radiations U.V. était présent dans la plus part des essais expérimentaux. Les conditions optimales du couplage étaient les mêmes que celles de l'électrocoagulation, excepté pour le pH, ou le pH optimal du couplage est égale à 7.

Concernant le pH de la solution synthétique au cours du traitement, que ce soit avec l'électrocoagulation ou avec le couplage, il tend rapidement à devenir basique quelque soit l'acidité ou la basicité de la solution initiale.

Enfin, nous pouvons conclure en affirmant que le procédé proposé est efficace lors du traitement des solutions synthétiques de pesticide et d'autres manipulations sont en cours afin de tester ce procédé pour d'autres effluents à fortes charges récalcitrantes.

1. **CNRS**, site électronique page :
http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/degradation/06_pollution.htm
2. **Confédération paysanne Suisse (site électronique)**.
<http://www.confederationpaysanne.fr/cs/164doseattlieu.htm>
3. **K.M. MOUSSAOUI, R. BOUSSAHEL ET D. DEMRI**
Pesticides et Environnement : Utilisation, Contrôle et Recherche des résidus dans l'eau et les aliments,
Bull. International de l'eau et de l'environnement, EDILINF-EAU, vol.44, pp.5-7. (1999)
4. **M. CHABIL**
Analyse des résidus des pesticides
publication interne, Institut National de Protection des Végétaux (I.N.P.V.) : (1990).
5. **F.A.O./O.M.S.**
Codex Alimentarius,
Edition OMS FAO (1975) pp. 55-58.
6. **C. TOMLIN**
"The pesticide manual", "
British crop protection council", 11th Edition, (1997)
7. **Universalis Co**
Encyclopaedia Universalis,
Edition Electronique V^{ème} Edition (2002).
8. **K.M. MOUSSAOUI, R. BOUSSAHEL, Y. TCHOULAK, O. HAOUCHINE, M. BENMAMI, N. DALACHI** Utilisation, évaluation et impacts des pesticides en Algérie,
Journée de l'Environnement - Ecole Nationale Polytechnique - Alger - 5 juin 2001 -.
9. **Institut National Pour la Protection des Végétaux (I.N.P.V.)**,
Index des produits phytosanitaires
Edition I.N.P.V, 1999.
10. **Organisation Mondiale de la Santé**
L'utilisation des pesticides et ses conséquences pour la santé publiques,
Genève, rapport de 1991.
11. **Association de Coordination Technique Agricole (ACTA)**
Index Phytosanitaire; France,
35^{ème} édition, Direction Technique, 1999.
12. **N. JAQUIN & K. BITTNER**
Mesure et traitement des pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine,
Environnement et Technique, N°177 pp. 45-52 (1998).
13. **ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'ETUDE DES EAUX (AFEE)**
Les micro polluants organiques dans les eaux continentales, rapport N°1, les pesticides phosphorés, Edition AFEE paris (1980) pp. 37-41.
14. **GEYER H., POLITZKI G, et FREITRG D.**
"Prediction of ecotoxicological behavior of chemicals."
Chemosphere 13 pp.139-140, 1984.

- 15 **DuPont;**
« Agricultural products » DuPont; *LEXONE DF; Dossier de renouvellement d'homologation, ALGERIE. Document interne*
- 16 **Bayer AG:**
Document interne; pp.125-126 (1990).
- 17 **E.BRILLAS, R.SAULEDA ET J.CASSADO**
"Use of an acidic Fe/O₂ cell for north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes",
Journal of the electrochemical society, 146(12) pp.4539-4543, (1999).
- 18 **DEGREMENT .**
Mémento technique de l'eau
9^e Edition Dunod, Paris, pp.76-79, 1991.
- 19 **ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTE**
Fiche « Chemical Safety Cards" pp.1-3
site: <http://www.cdc.gov/niosh/pesnfrn/nfrn0516.html>"
- 20 **G.M. SERDAR**
Strategies for National Competitiveness"
"BIOTECHNOLOGY" N°7; pp.1151-1155; 1989.
- 21 **W.CHEN, MULCHANDANI**
La détoxification des pesticides;
Biofutur N° 187; pp. 41-43; Mars (1999).
- 22 **P.BOTTOMLEY; P.G.BAKER**
Determination of résidues of synthetic pyrethroids in fruits and vegetables by gaz. liquid and high performance liquid chromatography,
Analyst, 107, pp.206.212; (1982)
- 23 **D.CLERET**
"L'élimination des pesticides";
T.S.M. N°2; pp.152-155, (1999).
- 24 **YOUNG KU**
"Elimination of diazinon in waste water",
Khim prom., Vol. 24, pp. 520-521. (1992).
- 25 **K. AGBEDODO, B.LEGUBE ET S.DARDE "**
Performance de la nanofiltration pour l'élimination des composés organiques".
Revue des sciences de l'eau 7. pp 2535-2542. (1998)
- 26 **CHINATEC**
« Coagulation et floculation bed for treatment of wastewater ».
site : www.chinatech.com.com/flocbed1.htm (Oct. 2003)
- 27 **PRAVARINI**
Site électronique Titre de la page consultée « La coagulation »
site: <http://pravarini.free.fr/coagulation.htm>
- 28 **R. LEWANDOWSKI**
l'elcoflot ou l'électro-coagulo-flottation"
Cebedeau Belgique Octobre N° 407 pp.351-363 année (1977).

- 28 Les traitements des effluents industriels-Diaporama-edf-edel.
Site : www.trs-online.com/trs-online/realisatio/edf9/03.htm
- 29 **SUN-LI CHUNG**
"Electrochemical method to remove fluorine from drinking water".
Water supply, 3(1) pp.177-186, (1985).
- 31 **C. COMMINELLIS**
"Procédés de traitement électrochimique des eaux résiduaires"
Informations Chimie N°357 pp.109-112 (1994)
- 32 **MAMERI N., YEDDOU A.R., LOUNICI H., BELHOCINE D., GRIB H. & BARIOU B.**
"Defluoridation of septentrional sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes".
Water research, 32: 5, pp.1604-1612, (1998).
- 33 **E.BRILLAS, R.SAULEDA ET J.CASADO**
« Dégénération de l'aniline par électrolyse »
Vol 30. pp765-767 (1999).
- 34 **AXENKO, A.ALEXANDR; NAZARIAN M.; KOLYADA V.; MATAEV, R.A.; STRATY; P.P.; SHAMSHA, F.L.,**
"Apparatus for electrochemical purification of contaminated liquids"
CANADIAN PATENT " 31 mai 1983. Patent N° 1 157 422.
- 35 **AXENKO, A.; NAZARIAN, M.M.; KOLYADA, A.V.; MATAEV R.A.;**
"Apparatus for electrochemical purification of contaminated liquids"
" *CANADIAN PATENT* " 5 juillet 1983. patent N°1149 329.
- 36 **AXENKO, A.; NAZARIAN M. M.; KOLYADA A.V.; MATAEV A.; SHAMSHA L.F.,**
"Apparatus for electrochemical purification of contaminated liquids"
" *CANADIAN PATENT* 29 novembre 1983. Patent N°1 157 422.
- 37 **NAZARIAN, M.M.; EFIMOV V.; POGORELOV, M.S.; MASCHENKO, A.E.; ZAIKOVSKY, M. V.; TARASENKO, E. V.; ALEXEEV, V V.; SHATY, P.P.; AXENKO, A.A.; MATAEV, R.A.,**
"Apparatus for electrochemical purification of contaminated liquids »
CANADIAN PATENT 02 février 1988 Patent N°1232 231.
- 38 **I.A. ZOLUTIKHIN, KHIMIYA**
"A pilot-Scale system for treatment of mine water by electrocoagulation-flotation"
I. Tekhnologiya Vody., résumé Vol.11, N°2, pp.147-151, (1989). UDC 628.543.131
- 39 **L. MING S. TAIPEI (TW),**
"Water treatment by means of electroflotation and electrocoagulation"
EUROPEAN PATENT APPLICATION (1977). EP 0 794 157 A1. Date de publication: 10/09/1997 Bulletin 1997/37.
- 40 **J.TRAYNARD, Y.BEAUDRY**
« La bio décontamination de l'eau par le rayonnement ultraviolet;
L'eau, l'Industrie, les nuisances »; N° 127; pp.48-49. (1989).
- 41 **G. EGBEERTS, P. DEGOUL ET J.C. LAFFITTE.**
"Récents développements dans la technologie des lampes à rayonnement ultraviolet utilisées en désinfection d'eau".
L'eau. L'industrie, Les nuisances N°131 pp.61-65. (1989)

- 42 : CENTRE DE PHYSIQUE DES PLASMAS ET DE LEURS APPLICATIONS (CPAT);
site électronique Sewraj@cpat.ups-tlse.fr "Optimisation d'un système émetteur de photons porteur du projet : Neermalsing SEWRAJ.
- 43 A. HAARSTRICK, O.M KUT, ET E. HEINZEL.
"TiO₂-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor"
Environmental Science and Technology. Vol.30 N°3. 1996 pp.817-824. (1996)
- 44 J.BARON , S.COREE, P.DENIS, J.C. DUFAUT , T.PATRIS , J.P. PRIGENT T,
Desinfection par ultra-violet des effluents issus d'une station d'épuration : Etude pilote dans la region brétoise.
TSM N°5-Mai 1994. pp:263-267.
- 45 I. NICOLE, J. DE LAAT , M. DORE , J.P DUGUET ET C. BONNEL
"Utilisation du rayonnement Ultraviolet dans le traitement des eaux: mesure du flux photonique par actinométrie chimique au peroxyde d'hydrogene".
Wat. Res. 24 N°2, pp. 157-168. (1989)
- 46 S.WARNE, STE HANOVIA P.SACHOUX STE BERSON FRANCE.
"La Grande-Bretagne prend la tête du traitement de l'eau potable par rayons UV".
L'eau L'industrie, Les nuisances N°118 pp.47-50(avril 1988).
- 47 F.BOURGINE, J.CHAPMAN, S.MARTIN
Traitement des pesticides par photolyse UV »;
TSM N° 7-8; pp. 23-27; Juillet-Août (1997).
- 48 REVUE DES SCIENCES DE L'EAU
: Index des auteurs: MZ www.rse.quebec.ca/auteurs2.htm.
- 49 S.COLORIO
Les U.V. dans le traitement des eaux;
L'eau, l'industrie, les nuisances; N° 170; pp. 35-36; (1994)
- 50 L.RIDEH, A.WEHRER, D.RONZE , A.ZOULALIAN .
"Influence de la concentration initiale sur la vitesse de réaction de photolyse et de photo catalyse de l'acétate de méthyle". France. pp.692-695.
- 51 : S.GUITTONNEAU, J.DE LAAT, M.DORE.
"Etude cinétique de la photodécomposition de l'ozone en solution aqueuse par irradiation U.V. à 253.7nm."
Environmental Technology, Vol. 11, pp.477-490. (1990)
- 52 HNATIUC Eugen.
Procédes electriques de mesure et travaux des polluants.
Edition LAVOISIER, Date de parution : 11-2002.
- 53 SERGE V.-
La technologie des odeurs et des polluants atmospheriques, Median Tech- Belgique (juillet 2003). Eurodeur-Airodeur 2003.
- 54 : Y-S. SHEN, Y. KU ET K. C. LEE;
The effect of light absorbance on the decomposition of chloro-phenols by U.V. radiation and UV/H₂O₂ processes;
Wat.Res. 29; 3; 907-914, (1995).

- 55 **S.GUITTONEAU**
Comparative study of the photodegradation of aromatic compounds in water by U.V. and U.V./HO°; Environ. Technol. Letters; N° 9; pp. 1115-1128; (1988).
- 56 **J.DE LAAT, E.TACE, D.MARCEL**
Etude de l'oxydation de chloroethanes en milieu aqueux dilué par H₂O₂/U.V.; Water. Res. 28; N° 12 pp. 2507- 2510; 1994.
- 57 **.BARON, S.CORRE, J.LESAVRE & J.Y.PERROT**
Désinfection par ultraviolet des poly virus et des bactériophages FRNA spécifiques; TSM N°12; pp.931-932 (1995).
- 58 **O.LEGRINI**
Photochemical process for water treatment; Chem.Revue; pp. 671-688 (1993)
- 59 **P.BOTTOMLEY; P.G.BAKER**
Determination of résidues of synthetic pyrethroids in fruits and vegetables by gaz. liquid and high performance liquid chromatography, Analyst, Vol. 107, pp.206.212 (1982).
- 60 **A HAARSTRICK, OEMER M KUT, ET E. HEINZEL .**
"TiO₂-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor"
Environmental Science and Technology. Vol.30 N°3. 1996 pp.817-824. (1996)
- 61 : **TE-FU L. HO ET JAMES R. BOLTON**
"Echanges toxiques durant le traitement du pentachlorophenol dans une solution aqueuse diluée". Wat. Res. Vol.32, N°2, pp. 489-497, (juin 1997)
- 62 **A.AXENCO; M.NAZARIAN,**
"Apparatus for electrochemical purification of contaminated liquid".
Canadian Patent, INT. CL. 3B01J 19/08 (1985)

ملخص
يتجلى هدف هذه الدراسة في تصفية محلول اصطناعي ملوث بالمتريبوزين
بواسطة مفاعل ذو الكترودات أسطوانية ثنائية القطب.

تمت هذه التصفية عن طريق التقنيات التالية: الكهروالتدريج، ازدواج
الكهروالتدريج مع تقنية الأكسدة الحديثة (POA)، UV، و UV/H₂O₂.

العوامل المؤثرة التي تطرقنا اليها خلال هذه التصفية هي: كثافة التيار
الكهربائي، pH، الملوحيية والتركيز الابتدائي للمحلول وكذلك مدى تدفق
التصريف.

كلمات مفتاحية: متريبوزين، كهروالتدريج، UV، H₂O₂.

Résumé :

Le but de ce travail est l'étude du traitement d'une solution synthétique de métribuzine, dans un réacteur à électrodes bipolaires cylindriques par les techniques d'électrocoagulation, et le couplage d'électrocoagulation avec le procédé d'oxydation avancée (POA), UV et UV/H₂O₂. Différents paramètres ont été optimisés lors des deux procédés, tels que la densité de courant électriques, le pH, la salinité, la concentration initiale de la solution et le débit de circulation. Les résultats montrent que l'élimination de l'herbicide est obtenue à un rendement élevé par le procédé d'électrocoagulation couplé à l'UV.

Mots clés : métribuzine, électrocoagulation, UV, H₂O₂

Abstract :

The aim of this work is to study the treatment of metribuzin synthetic solution in a reactor with cylindric bipolar electrodes, by the technics of electrocoagulation and combining electrocoagulation with advanced oxidation process (AOP), UV and UV/H₂O₂. Different parameters were optimised while these two processes like electric current density, pH, salinity, initial concentration's solution and the rate circulation.

Key words : Metribuzin, electrocoagulation, UV, H₂O₂