

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

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement

Projet de Fin d'Etudes

Présenté par

Kaïdi Mazia Assia
en vue de l'obtention
du diplôme d'Ingénieur d'Etat
en Génie de l'Environnement

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

THEME

**DEGRADATION DE LA METRIBUZINE PAR
PROCEDE D'OXYDATION AVANCEE UV/H₂O₂**

Proposé par
H.GRIB
H.LOUNICI

Etudié par
M.A.KAIDI
Mazia - Assia

Soutenu le 29 Juin 2000 devant le Jury

Mme J.ARRAR
Mr H.GRIB
Mr H.LOUNICI
Mme K.M.MOUSSAOUI
Mme L.KITOUS
Mr A.NAMANE

Présidente de jury
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Examineur

1999/2000

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur N. MAMERI pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire des biotechnologies de l'Ecole Nationale Polytechnique. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers Mr H. Grib et Mr H.Lounici, mes promoteurs qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions au laboratoire, et pour avoir été disponibles tout au long de cette étude.

Je remercie vivement Mr H.Grib pour le sérieux et l'attention qu'il a montré pour l'élaboration de ce projet, aussi pour m'avoir fait bénéficier de son expérience et de son soutien scientifique durant notre travail.

Je remercie chaleureusement Mr H.Lounici pour m'avoir fait bénéficier de son savoir et d'avoir guidé mes travaux en m'apportant sans compter aide et encouragements.

J'adresse mes remerciements à Mlle J.Arrar pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Je suis très honorée de compter parmi les membres du jury Mme K.M.Moussaoui, Mme L.Kitous et Mr A.Namane.

Je remercie également tout le corps enseignant de la spécialité pour avoir contribué à ma formation.

SOMMAIRE

Liste des tableaux.....	1
Liste des figures.....	2
INTRODUCTION	4
 <u>Chapitre I</u> GÉNÉRALITÉS SUR LES PESTICIDES	
I.1 Introduction	6
I.1.1 Définitions:	6
I.1.2 Mode d'action des pesticides	7
I.1.3 Les insecticides.....	7
I.1.4 Les herbicides.....	7
I.1.5 Les fongicides.....	7
I.2 Importance des pesticides.....	8
I.3 Pollutions par les pesticides.....	8
I.3.1 Pollutions ponctuelles.....	9
a. Pollutions accidentelles.....	9
b. Pollutions chroniques.....	9
I.3.2 Pollutions diffuses liées aux traitement au champ.....	9
a. Pollutions diffuses par voie atmosphérique.....	9
b. Pollutions diffuses par ruissellement.....	9
c. Pollutions diffuses par infiltration.....	10
I.3.3 Pollutions des eaux potables.....	10
I.3.4 Particularités écologiques propres aux pesticides.....	11
I.4 Toxicité des pesticides.....	12
 <u>Chapitre II</u> ÉLIMINATION DES PESTICIDES	
II.1 Introduction.....	15
II.2 L'ozonation.....	16
II.3 Adsorption sur charbon actif en poudre et en grains.....	16
a. Le charbon actif en poudre (CAP).....	16
b. Le charbon actif en grains (CAG).....	18
II.4 La nanofiltration.....	18
II.5 La photolyse U.V.....	19
II.6 La dégradation biologique.....	20
II.7 Choix et coûts du traitement.....	21

Chapitre III LA PHOTOOXYDATION PAR LE SYSTEME UV/H₂O₂

III.1	Introduction.....	22
III.2	Les rayonnements ultra-violets.....	22
III.2.1	Domaine d'utilisation des UV.....	23
III.2.2	Avantages du procédé.....	24
III.3	La photolyse.....	24
a.	La photolyse homogène.....	25
b.	La photolyse hétérogène.....	25
III.4	La photo-oxydation par le système UV/H ₂ O ₂ :.....	25
III.4.1	Efficacité du système UV/H ₂ O ₂	25
III.4.2	Réactions mises en jeu dans le système UV/H ₂ O ₂	26
III.4.3	Les différents composés organiques éliminés par le procédé UV/H ₂ O ₂	27
III.4.4	Avantages du système UV/H ₂ O ₂	28

Chapitre IV L' ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

IV.1	Introduction.....	29
IV.2	Principe.....	29
IV.3	La chromatographie en phase liquide.....	30
IV.3.1	Grandeurs de rétention.....	31
IV.3.2	Facteurs importants de la chromatographie en phase liquide.....	32
IV.4	Quelques applications de la C.L.H.P.....	33

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre V

V.1	Introduction.....	34
V.2	Caractéristiques de la métribuzine.....	34
V.2.1	Propriétés physico-chimiques.....	35
V.3.2	Propriétés biologiques.....	35
V.2.3.1	Mode d'action.....	35
V.2.3.2	Efficacité.....	36
V.2.3.4	Toxicité.....	36
V.3	Classification.....	36
V.4	Dispositif expérimental.....	36
V.4.1	Caractéristiques du réacteur.....	37
V.4.2	Analyse chromatographique.....	37
V.5	Mode opératoire.....	38

V.6	La mise en évidence des réactions de photo-oxydation.....	40
V.6.1	Première expérience : Photolyse de la metribuzine par rayonnement	40
V.6.2	Deuxième expérience : la photo-oxydation de la metribuzine par U.V./H ₂ O ₂	40

Chapitre VI

**ETUDE CINETIQUE DE LA DEGRADATION
 DE LA METRIBUZINE PAR TRAITEMENT
 COMBINE UV/H₂O₂.**

VI.1	Etude de l'influence de la concentration initiale en eau oxygénée.....	43
VI.2	Etude de l'influence de la teneur en métribuzine.....	50
VI.3	Etude de l'influence de la température sur le système combiné UV/H ₂ O ₂ pour la dégradation de la métribuzine.....	54
VI.4	Etude de l'influence du pH initial sur la cinétique de dégradation de la métribuzine par UV/H ₂ O ₂	57
VI.5	Etude de l'évolution du pH au cours de la dégradation.....	57
	CONCLUSION.....	62
	BIBLIOGRAPHIE.....	64
	ANNEXE.....	67

Résumé :

L'objet de ce travail a consisté à étudier la dégradation de la métribuzine, matière active d'un pesticide de même nom, par une nouvelle méthode consistant en la combinaison de deux procédés : l'utilisation des rayonnement UV et l'oxydation par un puissant oxydant.

Les paramètres étudiés sont :

La teneur initiale en métribuzine, la concentration en oxydant, la température et le pH.

Mot clés :

Métribuzine, rayonnement UV, oxydant.

Abstract:

The objectif of this work has consisted to study the effect of the combination of UV radiations with a strong oxidant, to reduce dissolved metribuzine.

This study has concerned diffrents parameters :

Metribuzine concentration, oxidant concentration, temperature and pH.

Key words : metribuzine, UV radiantions, oxidant

الخلاصة:

يتمثل الهدف من هذا العمل في دراسة تأثير ضم الأشعة فوق البنفسجية إلى مؤكسد قوي لأكسدة الميتريبيوزين المنحلة في الماء.

و قد خصت هذه الدراسة بعض العوامل هي :

تركيز الميتريبيوزين, تركيز المؤكسد, درجة الحرارة, التركيز الهيدروجيني.

كلمات مفتاحية:

الميتريبيوزين, الإشعاعات فوق البنفسجية , المؤكسد.

LISTE DES TABLEAUX

n° tableaux	Titres des tableaux
I.1	<i>Les pesticides classés selon la cible visée</i>
I.2	<i>Importance relative de différents pesticides.</i>
I.3	<i>Valeurs limites de quelques pesticides dans les eaux potables.</i>
I.4	<i>Persistance des insecticides organochlorés dans les sols</i>
I.5	<i>Persistance des insecticides organochlorés dans les sols.</i>
I.6	<i>Effets toxiques des pesticides</i>
II.1	<i>Les microorganismes dégradant les pesticides</i>
III.1	<i>Longueurs d'ondes du spectre électromagnétique.</i>
III.2	<i>Liste des composés organiques traités par le procédé UV/H₂O₂</i>
III.3	<i>Principaux travaux effectués sur la dégradation des composés</i>
	<i>Organiques par le système UV/H₂O₂.</i>
V.1	<i>Solubilité de la métribuzine dans quelques solvants [25]</i>
V.2	<i>Stabilité à l'hydrolyse (dégradation dans les systèmes tampons) [25].</i>
V.3	<i>Différentes DL₅₀ pour les rongeurs [26]</i>
V.4	<i>Caractéristiques du réacteur photolytique utilisé.</i>

LISTE DES FIGURES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

n° figures	Titres des figures
II.1	<i>Couplages de procédés: micro ou ultrafiltration + CAP</i>
	<i>(A:CRISTAL, B: BIOSEP)</i>
II.2	<i>Chaîne de traitement d'une eau de surface incluant la Nanofiltration.</i>
II.3	<i>Réacteur U.V.</i>
III.1	<i>Les rayonnements ultra-violets</i>
V.1	<i>Dispositif expérimental de dégradation d'une eau contenant un pesticide par irradiation UV.</i>
V.2	<i>Dégradation de la métribuzine en fonction du temps d'exposition au rayonnements UV.</i>
V.3	<i>Influence de l'eau oxygénée sur la dégradation de la métribuzine par rayonnements UV.</i>
VI.1	<i>Influence de la teneur en eau oxygénée sur la cinétique de dégradation de la métribuzine.</i>
VI.2	<i>Les taux de dégradation de la métribuzine obtenus en fonction de la concentration en eau oxygénée.</i>
VI.3	<i>Profil des vitesses de dégradation de la métribuzine par traitement combiné UV-H₂O₂</i>
VI.4	<i>Cinétiques de dégradation de la métribuzine à deux différentes teneurs mais à une concentration en eau oxygénée de 50 mM/l.</i>
VI.5	<i>Taux d'abattement en métribuzine en fonction du temps de radiation aux rayonnements UV combinés à l'eau oxygénée à 50 mM/l.</i>
VI.6	<i>Influence de la teneur initiale sur la cinétique de dégradation de la métribuzine.</i>
VI.7	<i>Influence de la teneur initiale sur la cinétique de dégradation de la métribuzine.</i>
VI.8	<i>Les taux d'abattement de la teneur en métribuzine à 120 et 150 min.</i>
VI.9	<i>Influence de la température sur la cinétique de dégradation de la métribuzine.</i>
VI.10	<i>Influence de la température sur les taux d'abattement de la métribuzine à différents taux d'expositions aux rayonnements UV+H₂O₂.</i>

VI.11	<i>Influence du pH initial sur la cinétique de dégradation de la métribuzine par rayonnements UV+H₂O₂.</i>
VI.12	<i>Influence du pH sur les taux d'abattement de la teneur de la métribuzine par UV+H₂O₂.</i>
VI.13	<i>Evolution du pH au cours de la dégradation de la métribuzine par UV+H₂O₂.</i>

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Depuis quelques années, la pollution des eaux, surtout celle causée par les pesticides est à l'ordre du jour. Celle-ci est due au fait de l'utilisation accrue des pesticides, suite au développement industriel intense, ainsi qu'à l'existence de mauvaises pratiques agricoles (non respect des précautions d'usage par les agriculteurs, non respect des doses à appliquer, négligence au niveau du stockage, etc...).

En effet, les pesticides ont un impact négatif sur l'environnement et par voie de conséquence sur la santé humaine, tels les effets cancérigènes, mutagènes et tératogènes.

C'est ainsi que des procédés permettant la dégradation des micro-polluants organiques présents dans les eaux ont été mis en œuvre : ce sont des procédés d'oxydation par voie radicalaire (procédés O_3/UV , O_3/H_2O_2 , ..., H_2O_2/UV) connus sous le nom de A.O.T (pour Advanced Oxidation Technologies)

Notre travail s'inscrit justement dans ce cadre; en effet, on aura à étudier la dégradation d'un micro-polluant à savoir un pesticide, par irradiation U.V. combinée à un oxydant (l'eau oxygénée).

Nous consacrons le premier chapitre de notre étude à des généralités sur les pesticides, leurs effets sur la santé humaine et sur l'environnement.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les différentes techniques déjà mises en œuvre pour l'élimination des pesticides, en mettant l'accent sur le procédé UV/H₂O₂ qui fait l'objet du chapitre suivant.

Le dernier chapitre de la partie bibliographique sera consacré à la présentation de méthode d'analyse que nous avons utilisé qui la chromatographie en phase liquide à haute performance.

Nous entamerons la partie expérimentale par une présentation du dispositif expérimental utilisé et en citant les différentes caractéristiques du pesticide retenu pour la dégradation, ainsi qu' à la mise en évidence du procédé étudié, d'abord en exposant la solution à traiter aux rayonnements ultraviolets uniquement, ensuite en les combinant avec l'oxydant choisi afin d'en prouver l'importance.

En dernier lieu, nous terminerons notre partie expérimentale par une étude cinétique des différents paramètres; à savoir la concentration initiale en pesticide; la concentration initiale en eau oxygénée, la température et le pH initial de la solution à traiter; tous paramètres susceptibles d'exercer une influence sur le phénomène de dégradation étudié et sur l'efficacité du traitement.

**PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE**

CHAPITRE I

**GENERALITES SUR
LES PESTICIDES**

Chapitre I

GENERALITES SUR LES PESTICIDES

I.1. Introduction :

Le rendement et la qualité de la production végétale sont constamment affectés par des organismes nuisibles et par des mauvaises herbes [1].

C'est au début du XIX^{ième} siècle que la lutte chimique contre les espèces nuisibles a pris naissance avec l'emploi du soufre (1843), de la bouillie bordelaise pour la protection du vignoble (1885) et de dérivés arsénieux contre le doryphore (1872) [2]. Ainsi se créèrent une industrie et un commerce des produits antiparasitaires destinés à l'agriculture [3].

La découverte en 1940 des propriétés du D.D.T. par MULLER marque le début de l'ère des pesticides. Des milliers de substances ont depuis été synthétisées et étudiées, d'ailleurs, les pesticides modernes sont pour la plupart des substances organiques de synthèse [2]. Néanmoins, les produits phytopharmaceutiques n'ont pas que des répercussions favorables sur la production végétale: leur utilisation peut entraîner des risques pour l'homme et l'environnement, étant donné qu'en général ils sont constitués de produits toxiques [1].

I.1.1. Définitions :

Les pesticides, du mot anglais « Pest », sont définis comme étant des produits phytosanitaires, naturels ou synthétiques destinés à la lutte antiparasitaire visant des organismes animaux et végétaux. Ils sont utilisés dans le domaine de l'agriculture, de la santé, de l'hygiène, et de la sylviculture. Ils sont utilisés comme déprédateurs. [4], [5]

Nous pouvons définir un produit phytosanitaire, à l'exclusion des produits pharmaceutiques et vétérinaires, comme étant une substance capable d'éliminer des êtres vivants, animaux ou végétaux, qui sont nuisibles à l'homme de manière directe ou indirecte. [3]

Le Codex Alimentarius 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 ». [6]

I.1.2. Mode d'action des pesticides :

Nous pouvons classer les pesticides en différents groupes (tableau n°I.1) selon la cible visée et la famille chimique à laquelle ils appartiennent. Ils peuvent également être caractérisés par leur modes d'actions [4].

Tableau n°I.1: Les pesticides classés selon la cible visée [4].

CLASSE	CIBLE VISEE
Insecticides	Insectes nuisibles
Herbicides	Mauvaises herbes
Fongicides	Champignons pathogènes
Acaricides	Acariens
Rodenticides	Rongeurs
Nématicides	Nématodes(vers parasites)
Molluscicides	Mollusques(limaçons, escargots)
Avicides	Oiseaux nuisibles

I.1.3. Les Insecticides :

Nous pouvons citer parmi eux [3] :

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

I.1.4. Les herbicides :

Ils agissent soit par contact, soit par pénétration et diffusion.

I.1.5. Les fongicides:

Ils empêchent la germination des spores contaminatrices et/ou le développement d'un mycélium.

I.2. IMPORTANCE DES PESTICIDES :

L'utilisation des pesticides permet de:

- Préserver le potentiel de production,
- Régulariser les rendements,
- Améliorer la qualité,
- Assurer la quantité de denrées alimentaires et
- Favoriser les échanges commerciaux.

La lutte chimique reste un outil essentiel et le plus performant de la protection des plantes [9]. Tous les groupes internationaux de la chimie sont présents sur le marché des pesticides.

En 1990, le chiffre d'affaires mondial de cette industrie a atteint 1300 GF et augmente depuis 1960 en moyenne de 12% par an [2].

L'importance relative du chiffre d'affaires des différents pesticides est donnée dans le tableau n°I.2:

Tableau n°I.2 : Importance relative des différents pesticides.[2]

Pesticides	Année 1970(en%)	Année 1981(en%)	Année 1990(en%)
Herbicides	35	44	44
Insecticides	37	30	29
Fongicides	22	20	21
Autres	6	6	6

I.3. LA POLLUTION PAR LES PESTICIDES:

Aujourd'hui, l'efficacité, la toxicité, les conditions d'emploi des produits phytosanitaires sont relativement bien connues. Par contre, le devenir de ces produits dans l'environnement, notamment dans les eaux et les sols n'en est pas au même niveau de connaissances, du fait de la complexité des phénomènes en cause et de la durée de vie des pesticides et/ou leurs résidus.[11]

La présence des produits phytosanitaires dans les eaux est au centre des préoccupations des scientifiques, des pouvoirs publics, des utilisateurs et du grand public. Les études dans ce domaine sont de plus en plus nombreuses et complexes. Elles permettent progressivement de prévoir le comportement de ces substances dans l'environnement, de manière assez précise [15].

Un grand nombre de ces composés sont susceptibles de se retrouver dans les eaux naturelles par des phénomènes de lessivage des sols ou d'entraînement atmosphérique [13].

L'effort est désormais porté sur une amélioration de la connaissance de la qualité de l'eau, ce qui conduira à une meilleure connaissance de la pollution des eaux [12].

Les résidus de pesticides présents dans l'eau peuvent engendrer deux modes de pollution, à savoir ponctuelle ou diffuse.

I.3.1. Pollutions ponctuelles :

a- Pollutions accidentelles :

La majorité des pollutions accidentelles d'origine agricole est liée à des erreurs, des difficultés de manipulation des produits et des matériels avant et après le traitement, ou encore à une maîtrise insuffisante de la gestion des emballages, souvent liées à une méconnaissance des risques.[12]

b- Pollutions chroniques :

Certaines pratiques répétées sont à l'origine de contaminations comme la vidange des fonds de cuves dans la cour de ferme, l'enfouissement ou l'incinération répétée des emballages en un même lieu. [12]

I.3.2. Pollutions diffuses liées aux traitements aux champ :

Il existe trois modes de pollution de l'eau :

- Par voie atmosphérique,
- Par ruissellement,
- Par infiltration.

a- Pollution diffuse par voie atmosphérique :

En règle générale, le traitement est effectué en plein air, une fraction des quantités épandues peut alors manquer sa cible et être entraînée hors du champ par voie aérienne. Cette pollution touche tout particulièrement les eaux superficielles et les eaux souterraines en relation rapide avec elles (nappes alluviales, gravières,...). [12]

b- Pollution diffuse par ruissellement :

De nombreux produits phytosanitaires peuvent être entraînés vers les eaux par ruissellement. Ce mode de transfert affecte essentiellement les eaux superficielles au moment où les traitements sont les plus pratiqués.

c- Pollution diffuse par infiltration :

Les produits phytosanitaires peuvent contaminer les eaux par infiltration dans le sol et le sous-sol et conduisent à une pollution des eaux souterraines.

I.3.3. Pollution des eaux potables :

Les concentrations des éléments polluants dans les eaux potables sont très importantes dès que la consommation humaine atteint en moyenne 1,5l/j. Ces eaux deviennent donc la principale source de contamination par rapport à celle due à la nourriture [14]. Le tableau n°I.3 résume les valeurs limites de quelques pesticides

Tableau n°I.3: Valeurs limites de quelques pesticides dans les eaux potables (O.M.S., 1993) [14]

Polluants organiques			
Pesticides	C (µg/l)	Pesticides	C (µg/l)
Alachlor	20	Lindane	2
Aldicarb	10	MCPA	2
Aldrin/Dieldrin	0.03	Methoxychlor	20
Atrazine	2	Metolachlor	10
Bentazone	30	Molinate	6
Carbofuran	5	Pendimethalin	20
Chlordane	0.2	Pentachlorophenol	9
Chlorotoluran	30	Permethrin	20
DDT	2	Propanil	20
1,2-Dibromo-3-chloropropane	1	Pyridate	100
2,4-D	30	Simazine	2
1,2-Dichloropropane	20	Trifluralin	20
1,3-Dichloropropane	n.a.d	autres Chlorophenoxy herbicides que 2,4-D et MCPA	
1,3-Dichloropropene	20	2,4-DB	90
Ethylène dibromide	n.a.d	Dichloroprop	100
Heptachlor et epoxyde d'heptachlore	0.03	Fenoprop	9
Hexachlorobenzene	1	MCPB	n.a.d
Isoproturan	9	2,4,5-T	9

La contamination des eaux par ces composés pose un certain nombre de problèmes au niveau de la potabilisation.

Pour les eaux destinées à la consommation humaine, les directives de la communauté européenne ont fixé une concentration maximale admissible en pesticides égale à 0.1µg/l pour chaque substance à l'exception de l'aldrine, du dieldrine, de l'heptachlore et enfin de l'epoxyde d'heptachlore (0,03µg/l) [15].

La concentration totale mesurée des pesticides ne doit pas dépasser 0,5µg /l.

I.3.4. 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 [5]. On utilise ce dernier lorsque le niveau de la population 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 du DDT, à plus de 20 ans celle de la dieldrine et d'autres herbicides possèdent aussi une forte persistance en milieu aquatique.

Les tableaux n° I.4 et I.5 donnent quelques exemples sur la persistance des pesticides dans les sols.

Tableau n°I.4 : Persistance des insecticides organochlorés dans les sols [16]

Insecticides	Durée de demi-vie dans le sol
Malathion	1 à 2 semaines
Toxaphene	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	1 à 2 ans

Tableau n°1.5 : Persistance de quelques insecticides organochlorés dans le sol [8]

Nom chimique	Dose annuelle moyenne(kg/ha)	Demi-vie (année)	Temps moyen pour 95% de disparition (année)
Aldrin	1.1-3.4	0.3	3
Isobenzene	0.3-1.1	0.4	4
Heptachlor	1.1-3.4	0.8	3.5
Chlordane	1.1-2.2	1.0	4
Lindane	1.1-2.8	1.2	6.5
Endrine	1.1-3.4	2.2	7
Dieldrine	1.1-3.4	2.5	8
DDT	1.1-2.8	2.8	10

I.4. TOXICITE DES PESTICIDES :

L'utilisation irrationnelle des pesticides peut avoir un impact négatif sur l'homme et sur l'environnement [10]. Nous pouvons citer par exemple :

- Une dégradation du pesticide dans le sol en métabolites encore plus dangereux ;
- Un lessivage de celui-ci suivi de la contamination de la nappe phréatique,
- Un effet négatif sur les organismes tels que les poissons, les oiseaux, 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.

Nous pouvons distinguer deux formes de toxicité : à court et à long terme [17].

Dans le premier cas les effets sont immédiats :

- ✓ mort pour des doses dites létales (toxicité 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 être humains. Pour les animaux, par contre de nombreux pesticides sont mis en cause pour leurs effets cancérigènes et mutagènes.

Nous pouvons définir 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) [9].
- **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 de poids de l'animal.
- **DJA** (dose journalière acceptable): C'est la quantité de produit pouvant être quotidiennement absorbée sans manifestation d'effets secondaires (en mg/kg de 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 [17], 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 [15] :

- un taux élevé du cancer de la prostate et du testicule,
- endométrite,
- des malformations congénitales de l'appareil reproducteur masculin.

Le tableau n°I.6 rassemble quelques effets toxiques provoqués par les pesticides sur l'être humain.

Tableau n°I.6 : Effets toxiques des pesticides.[45]

EFFETS BIOCHIMIQUES	
Effet	Mécanismes(s) et agents (s) étiologique (s)
Induction enzymatique	Induction des enzymes microsomaux hépatiques(oxydases à Fonction mixte) provoquée par les pesticides organochlorés.
Inhibition Enzymatique	Inhibition des oxydases à fonction mixte des microsomes Hépatiques, par exemple de l'aldéhyde-oxydase, par les Dithiocarbamates. Inhibition de la cholinestérase sanguine par organophosphorés et les carbamates
EFFETS CUTANES PROVOQUES PAR CERTAINS PESTICIDES	
Effet	Agent(s) étiologiques(s)
Dermatite de contact	Paraquat, captafol, 2,4-D et mancozèbe
Sensibilisation Cutanée, réaction Allergique et érythème	Barbane, bénomyl, DDT, lindane, zinèbe, malathion
Réactions Photoallergiques	HCB, Bénomyl, zinèbe
Chloracné	Organochlorés
EFFETS NEUROLOGIQUES PROVOQUES PAR CERTAINS PESTICIDES	
Effet	Agent(s) étiologiques (s)
Neurotoxicité retardée	Certains organophosphorés
Altération du comportement	Certains organophosphorés
Lésions du système nerveux central	Organochlorés et organophosphorés ; insecticides et fongicides Organomercuriels
Névrite périphérique	Herbicides chlorphénoxylés, pyréthriinoïde et certains Insecticides organophosphorés

CHAPITRE II

ELIMINATION DES PESTICIDES

Chapitre II

ELIMINATION DES PESTICIDES

II.1.INTRODUCTION:

Depuis une dizaine d'années, l'utilisation de moyens analytiques plus puissants associés à des contrôles renforcés a permis de mettre en évidence la présence parfois importante de produits phytosanitaires dans la plupart des ressources en eaux, superficielles ou profondes.

Pour satisfaire aux strictes exigences réglementaires relatives à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, les distributeurs en eau ont développé divers procédés d'élimination des pesticides, lesquels présentent selon le contexte plus ou moins d'avantages et inconvénients.

Le choix de l'utilisation d'une technique plutôt qu'une autre dépend de plusieurs paramètres : [15]

- ✓ 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 ou chronique),
- ✓ Les effets du traitement sur les autres paramètres de la qualité de l'eau, le coût d'investissement et d'exploitation.

Les traitements les plus courants sont les suivants : [27]

- ✓ L'oxydation à l'ozone couplée éventuellement au peroxyde d'hydrogène (oxydation avancée),
- ✓ L'adsorption sur charbon actif en poudre ou en grains,
- ✓ La rétention physique par des membranes,
- ✓ La photolyse par les rayons U.V.

Il est important de souligner que la mise en œuvre d'un seul traitement n'est pas toujours suffisante et que la combinaison de plusieurs de ces techniques est souvent nécessaire pour faire face aux évolutions rapides et non maîtrisables des teneurs en pesticides de certaines eaux de surface.

II.2. L'OZONATION :

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 sec ozoné.

L'efficacité du traitement varie en fonction :

- ✓ de la molécule chimique du pesticide à éliminer,
- ✓ du taux d'ozone appliqué,
- ✓ du temps de contact dans le réacteur,
- ✓ des caractéristiques physico-chimiques de l'eau brute (teneur en matières organiques, pH, température, alcalinité, ...).

Pour accroître les performances de l'oxydation, il est possible de coupler l'ozonation 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 stœchiométrique bien établi (0.4g de H₂O₂ /g O₃).[47]

Comme précédemment, l'alcalinité, le pH, et les matières organiques peuvent diminuer les performances du traitement. Ainsi, nous pouvons obtenir un rendement d'élimination voisin de 80% si le traitement est situé en aval de la filière (après un premier étage de filtration par exemple). [36]

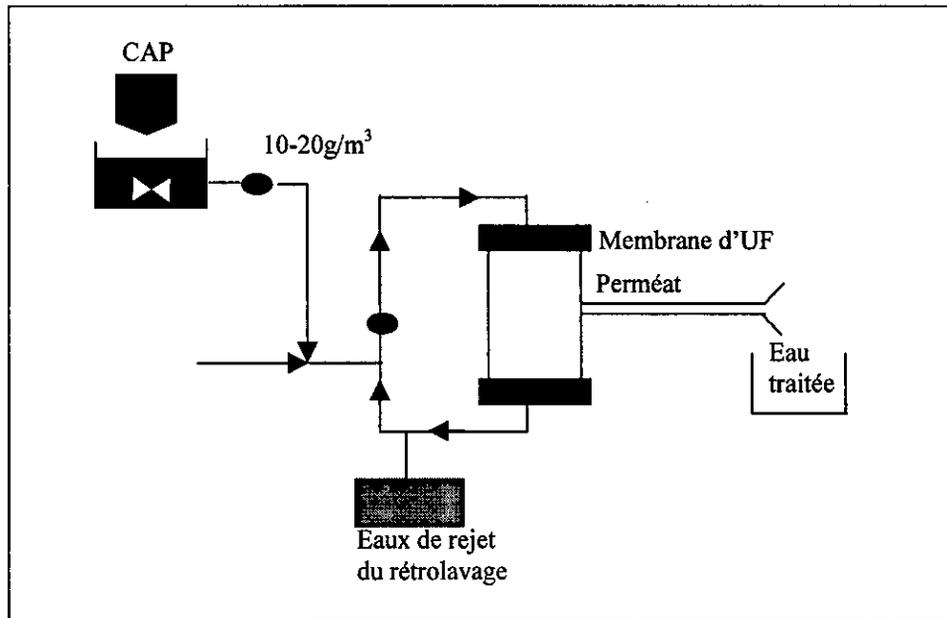
Dans la pratique, si ce traitement paraît simple dans la mise en œuvre, il est toutefois difficile à piloter et optimiser dès que nous sommes en présence d'une eau de surface à forte variabilité de qualité.

II.3. ADSORPTION PAR CHARBON ACTIF EN POUDRE ET EN GRAIN :

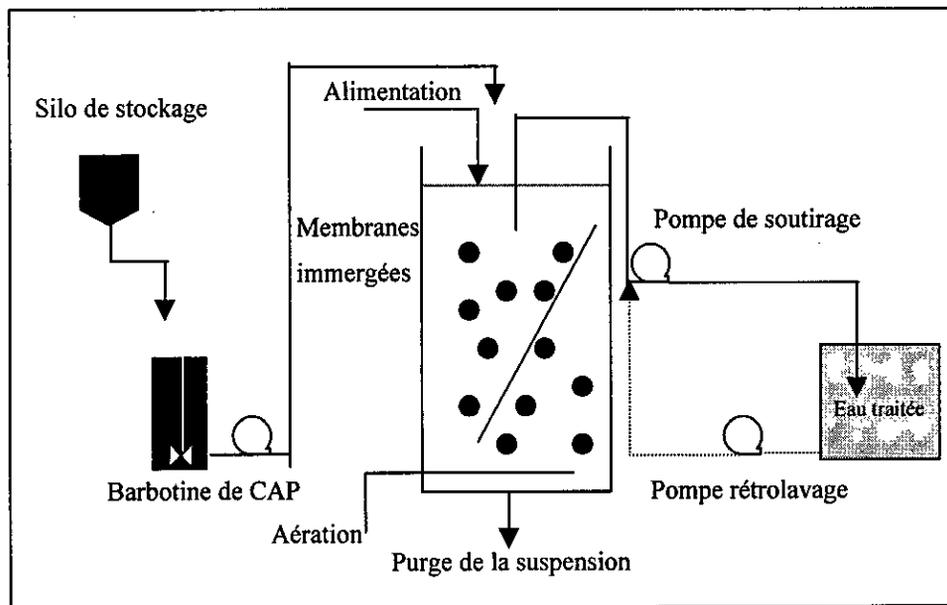
a- Le charbon actif en poudre (CAP):

Il est injecté généralement sous forme de barbotine afin d'augmenter le temps de contact et par conséquent le taux d'abattement des pesticides. Depuis quelques années, il peut être injecté tel quel dans certains réacteurs à membranes (procédés CRISTAL et BIOSEP), ce qui permet :[47]

- ✓ de l'utiliser à pleine performance,
- ✓ de supprimer tous les risques de perte en fines,
- ✓ de bénéficier de tous les avantages inhérents aux techniques membranaires sous pression ou immergées (qualité bactériologique de l'eau produite, fiabilité, compacité). (fig. n°II.1)



(A)



(B)

Figure n°II.1 : Couplages de procédés: micro ou ultrafiltration + CAP
(A:CRISTAL, B: BIOSEP)

L'abattement en pesticides dépend :

- ✓ de la nature du CAP,
- ✓ de sa granulométrie,
- ✓ de sa concentration,
- ✓ du temps de contact,
- ✓ de la présence de matières organiques,
- ✓ de tous les composés absorbables ou influant sur les mécanismes d'adsorption.

Lorsque la capacité de stockage en silo est importante, il pourra être nécessaire de renforcer les conditions de sécurité pour le stockage et le dépotage du CAP (ex : inertage au gaz carbonique).

b- Le charbon actif en grains (CAG) :

Il est utilisé pour traiter de préférence 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.).

De la même manière que le CAP, les performances du CAG sont influencées par les teneurs en matières organiques et autres composés adsorbables ce qui explique sa place en fin de traitement c'est à dire en deuxième étage de filtration et en aval de l'ozonation.

Pour l'exploitant, la difficulté majeure reste l'évaluation de la durée d'utilisation du CAG pour décider, soit de sa régénération, soit de son renouvellement.

A cet égard, il est nécessaire de prévoir un suivi analytique systématique des caractéristiques du CAG et de l'eau traitée.[36]

II.4. LA NANOFILTRATION :

Elle est à la fois une barrière physique pour les matières particulaires et chimique pour les molécules de masse molaire supérieure à 200g/mole.

Elle constitue une alternative particulièrement intéressante lorsque les eaux brutes sont dures ou sulfatées, riches en matières organiques, voire légèrement nitrates.

Elle garantit la production d'une eau exempte de germes et appauvrie en éléments bioassimables (CODB) ce qui lui confère une excellente stabilité organoleptique et micro biologique sur le réseau de distribution.[36]

La mise en œuvre de la nanofiltration nécessite des pré-traitements physiques et chimiques parfaitement adaptés pour assurer la pérennité des membranes et réduire les risques de colmatage (fig. n°II.2).

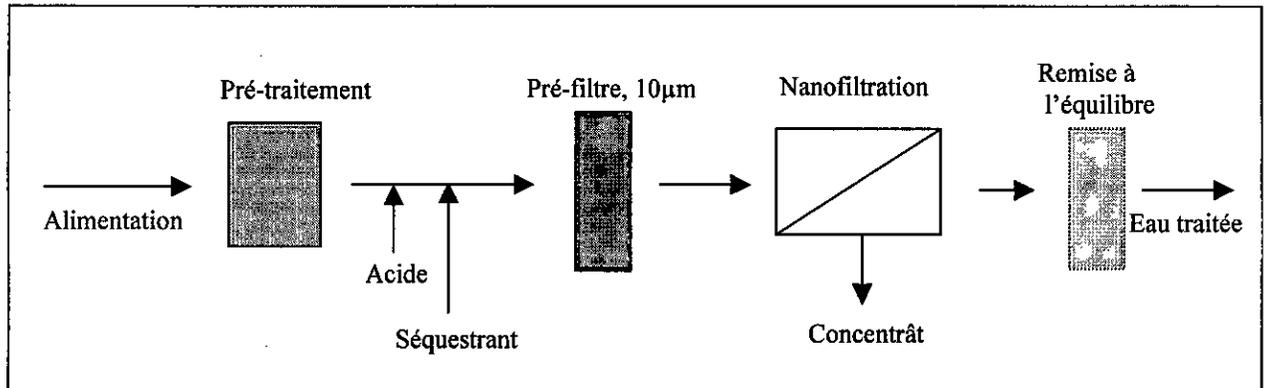


Figure n°II.2 : Chaîne de traitement d'une eau de surface incluant la Nanofiltration.

II.5. LA PHOTOLYSE U.V. :

Elle s'effectue dans une chambre de contact cylindrique équipée d'une lampe U.V.(fig. n°II.3)

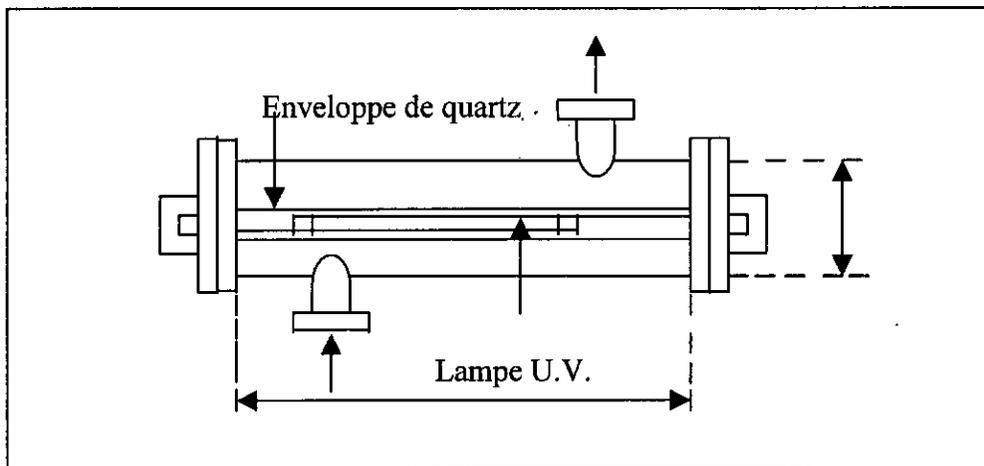


Figure n°II.3 : Réacteur U.V. [27]

Trop sélective, elle ne peut être utilisée que pour la dégradation de certains pesticides et ne sera appliquée que sur des eaux peu turbides ou colorées, très faiblement contaminées et après des essais préliminaires.

Pour obtenir des rendements convenables, les consommations en énergie électrique seront généralement élevées. Il faut également tenir compte du risque de formation de sous-produits liés à la photolyse partielle des pesticides.

II.6. LA DEGRADATION BIOLOGIQUE :

Un nombre croissant de chercheurs s'intéressent à l'utilisation de micro-organismes pour se débarrasser des pesticides rapidement, en toute sécurité et au moindre coût. Une première démarche consiste à rechercher dans le sol les bactéries et les champignons capables de détruire les pesticides et leurs dérivés.

Plusieurs procédés utilisant des souches cultivées, pures ou mélangées, ont été étudiés pour chacune des quatre grandes classes de pesticides. [30]

Les micro-organismes dégradant ces classes sont donnés dans le tableau n°II.1.

Tableau n°II.1: Les micro-organismes dégradant les pesticides.[30]

PESTICIDES	MICRO-ORGANISMES
Pentachlorophénol (PCP), Conservateur du bois, biocide agricole et industriel	Arthrobacter, Mycobacterium Flavobacterium, Pseudomonas Phanerochaete chrysosporium
s-Triazines Dérivés azotés hétérocycliques, Herbicides	Rhodococcus, Klebsiella, Pseudomonas, Acinetobacter
Carbamates Esters d'acide carbamique N-substitué (méthyle carbamates, Thiocarbamates, phényl Carbamates et dithiocarbamates), Pesticides	Pseudomonas, Achromobacter
Organophosphorés (parathion, méthyle parathion, diazinon, fenitrothion, couphamos, Gliocladium virens malathion), pesticides agricoles	Pseudomonas, Flavobacterium

Cependant, les rendements restent souvent faibles, du fait de la croissance trop lente de ces organismes en culture, et des voies de dégradation parfois peu efficaces et même lorsqu'elles dégradent efficacement les polluants en bio réacteur, aucune de ces souches n'est directement utilisable sur le site contaminé.[28]

Les récents progrès du génie génétique ont ouvert de nouvelles voies: il est maintenant possible de créer des souches épuratrices dotées de capacités cataboliques inédites, par exemple en rassemblant dans un même organisme hôte des enzymes provenant de diverses espèces .[28]

On peut même envisager des rendements économiquement acceptables si de plus l'organisme ainsi modifié est bien adapté aux conditions de culture industrielles.

Par exemple, en 1989, des chercheurs ont utilisé pour la première fois les souches *Pseudomonas diminuta* [31] et *Flavobacterium ATCC 2755138* [32] génétiquement modifiés pour dégrader des pesticides Organophosphorés [30], ces souches possèdent un plasmide porteur du gène de l'organophosphate hydrolase (OPH) qui catalyse l'hydrolyse de ces pesticides.

II.7.CHOIX ET COUTS DU TRAITEMENT :

Pour établir le choix du traitement, le distributeur d'eau devra prendre en considération les facteurs suivants :

- ✓ Connaître la nature exacte des micropolluants à traiter, leurs niveaux de concentration ainsi que la variabilité dans le temps,
- ✓ Prévoir les interférences possibles vis-à-vis de l'efficacité du traitement en intégrant les autres paramètres de la qualité de l'eau,
- ✓ Estimer l'impact du traitement sur la qualité de l'eau produite (effets bénéfiques et sous-produits) et du milieu naturel (rejets),
- ✓ Tenir compte du contexte local (mesures environnementales, filière en place, implantation, capacité).

Chapitre III

LA PHOTOOXYDATION PAR LE SYSTEME U.V./H₂O₂

III.1.INTRODUCTION :

Le problème de la dépollution des eaux est d'actualité et les méthodes mises en œuvre pour permettre l'obtention d'un seuil de pollution suffisamment bas sont nombreuses: filtration, adsorption, traitements chimiques à l'aide de composés oxydants (dérivés du chlore, ozone, eau oxygénée, ..). Or ces traitements s'avèrent souvent inefficaces ou non envisageables sur le plan économique.

C'est ainsi que les traitements photochimiques ont fait leur apparition, la lumière augmente beaucoup l'efficacité de l'action de l'ozone et de l'eau oxygénée.

Dans ce présent chapitre, on s'intéressera au système d'oxydation avancé U.V./H₂O₂ mais avant de l'entamer, nous donnerons un aperçu sur les rayonnements ultraviolets.

III.2.LES RAYONNEMENTS ULTRAVIOLETS :

Le rayonnement ultraviolet est situé entre le visible et les rayons X, il fait partie du spectre électromagnétique. [18]

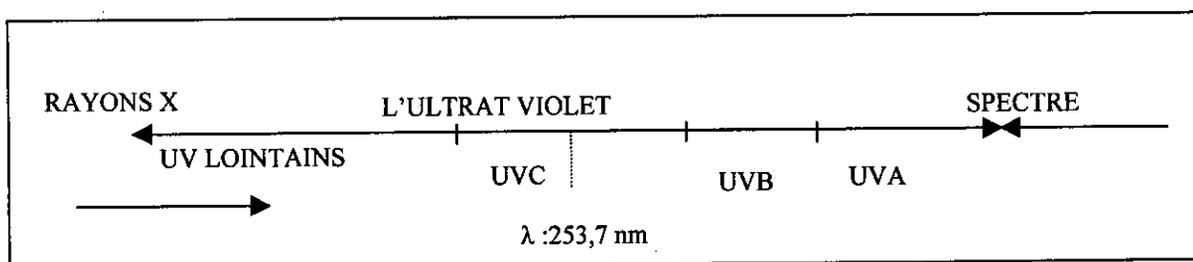


Figure n°III.1 : Le rayonnement ultraviolet. [19]

Il possède un effet bactéricide et est utilisé pour la désinfection d'eaux propres ou résiduaires. Son pouvoir bactéricide est maximal pour les longueurs d'ondes comprises entre 250 et 280nm .

Tableau n°III.1 : Longueurs d'ondes du spectre électromagnétique. [18]

LONGUEURS D'ONDES DU SPECTRE ELECTROMAGNETIQUE	
$\lambda > 400 \text{ nm}$	Lumière visible
$315 > \lambda > 400 \text{ nm}$	U.V.A
$280 > \lambda > 315 \text{ nm}$	U.V.B
$100 > \lambda > 280 \text{ nm}$	U.V.C
$\lambda < 100 \text{ nm}$	Rayons X, rayons gamma

Le rayonnement U.V. est fourni par des lampes à vapeur de mercure basse ou plus récemment à moyenne pression qui sont plus puissantes.

III.2.1. Domaine d'utilisation des U.V. :

Les effluents secondaires issus des stations d'épurations véhiculent de nombreux micro-organismes dont certains sont pathogènes pour l'homme, ainsi la désinfection de ces effluents avant leur rejet dans l'environnement est nécessaire pour garantir le maintien du milieu récepteur. [20]

Aujourd'hui, la désinfection par U.V. est considérée comme l'une des meilleures techniques utilisées en désinfection. Les rayonnements à énergie photonique élevée présentent la particularité d'être absorbés par les acides nucléiques (ADN et ARN) et d'en modifier la structure, ce qui empêche la réplication du matériel génétique et conduit à la mort des cellules.

La longueur d'onde la plus efficace vis à vis de l'inactivation des micro-organismes est située aux alentours de 260nm.[21]

Aussi, le rayonnement ultraviolet est utilisé pour la dégradation de micro polluants organiques d'origine agricole (pesticides) ou industrielle (composés organohalogénés aliphatiques, composés aromatiques...).[27]

En effet, parmi les traitements disponibles, la photolyse U.V. a été sélectionnée pour réduire la concentration des pesticides tel que l'atrazine présent dans l'eau produite par un captage d'eau souterraine occasionnellement contaminée. La photolyse décompose l'atrazine et le transforme en hydroxyatrazine; elle découle des deux étapes suivantes:[29]

- coupure homolytique initiale de la liaison chlore-carbone :



- réaction du carbocation :



III.2.2. Avantages du procédé :

La décontamination par les ultraviolets constitue un procédé très efficace et très avantageux comparé aux procédés de traitements classiques. Cette technique, est considérée déjà depuis quelques années, comme l'alternative la plus prometteuse: [30]

- ✓ En terme de sélectivité, l'utilisation des lampes U.V. évite la formation de composés chimiques indésirables, les propriétés physico-chimiques de l'eau restent inchangées.
- ✓ Des économies importantes peuvent être réalisées: les durées d'activité des sources d'émission U.V. sont plus longues.
- ✓ Il n'existe pas lors du traitement de formation de sous-produits toxiques à action rémanente sur l'environnement.
- ✓ C'est un procédé très compact en raison d'une emprise au sol et d'un génie civil négligeable.

III.3. LA PHOTOLYSE:

Usuellement, le traitement des eaux (superficielles ou profondes), revient à un enlèvement des contaminants.

Pour se faire, il existe différents procédés de traitements dont l'adsorption, l'électrodialyse, la filtration, l'échange d'ions, l'osmose inverse, la photo oxydation. Mais parmi ces procédés, la photo oxydation semble être le procédé le plus convenable pour l'élimination des polluants à l'état de traces.

Cependant, il faut d'abord distinguer entre les différents types de réactions photolytiques existantes malgré leur principe commun qui réside dans la génération de radicaux à fort pouvoir oxydant, comme première étape d'initiation. Il existe donc deux grandes classes de photolyse nommées par convention :

a- 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'U.V.[21]

b- 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. [21]

Les semi-conducteurs les plus utilisés sont le:

- ✓ Dioxyde de Titane (TiO₂)
- ✓ Oxyde de Zinc (ZnO)
- ✓ Oxyde Ferrique (Fe₂O₃)
- ✓ Sulfure de Zinc (ZnS)

III.4 . LA PHOTO -OXYDATION PAR LE SYSTEME U.V./H₂O₂ :

Pour accroître les performances des rayonnements ultraviolets, l'utilisation d'un puissant oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène est très utile.

Les procédés d'oxydations avancés sont plus puissants que les rayons ultraviolets seuls ou qu'une simple ozonation. La combinaison de deux oxydants ou d'un oxydant et des rayons U.V. génère des systèmes d'oxydation radicalaires très efficaces.

III.4.1. Efficacité du système U.V./H₂O₂:

Les procédés d'oxydation par voie radicalaire permettent la dégradation de composés organiques en milieu aqueux et en particulier de micro polluants tel que les pesticides.

Parmi les entités radicalaires mises en jeu lors de ces procédés d'oxydation, les radicaux hydroxyles (OH·) possèdent un pouvoir oxydant très élevé et conduisent à des attaques peu sélectives et très rapides sur les composés organiques. Ils sont générés dans le milieu aqueux par irradiation dans l'U.V. du peroxyde d'hydrogène.

L'efficacité de ces procédés d'oxydation dépend d'un grand nombre de paramètres qui peuvent avoir une influence sur les vitesses de libération et de consommation des radicaux hydroxyles, parmi eux nous pouvons citer:[35]

- ✓ la nature du micro polluant organique;
- ✓ la dose d'oxydant ou d'irradiation;
- ✓ les caractéristiques physico-chimiques des eaux (pH, température, absorbance U.V., concentration en composés organiques et minéraux réactifs vis à vis des radicaux OH,...)
- ✓ les caractéristiques des réacteurs d'oxydation (type de lampe U.V., temps de séjour,...)

III.4.2. Réactions mises en jeu dans le système U.V./H₂O₂:

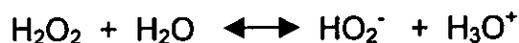
Selon LEGRINI *et coll* [36], les réactions ayant lieu dans le système U.V./H₂O₂ sont les suivantes :

• La photolyse du peroxyde d'oxygène H₂O₂ :

Le mécanisme le plus connu est la fragmentation de la molécule de H₂O₂ en deux radicaux hydroxydes:



La réaction primaire de photolyse du peroxyde d'hydrogène conduit à la libération de deux radicaux hydroxyles par molécule de peroxyde d'hydrogène photolysée: [35]



Les réactions des radicaux hydroxydes générés en présence d'un substrat organique peuvent se classer (selon leurs organismes) en plusieurs classes:[36]

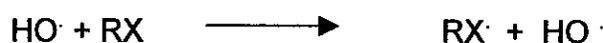
- La déshydrogénation:



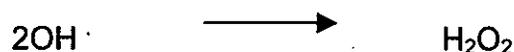
- L'addition électrophile:



- Le transfert d'électron:



- La recombinaison radical-radical:



III.4.3. 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° III.2 donne les principales familles.

Tableau n°III.2 liste des composés organiques traités par le procédé UV/H₂O₂[22]

FAMILLE	SUBSTANCE
Chloro-aliphatiques	Dichloro éthane Trichloro éthane Tétrachloro éthane
Halogénure d'éthylène	Trichloro éthylène Perchloro éthylène Dibromo éthylène
Aromatiques	Benzène Toluène Xylène
Phénols	Phénol Nitrophénol Chloronitrobenzène (CNB)
Pesticides	Atrazine Malathion Chlordane
Alcools et Cétones	Méthanol Butanol Méthylisobutyl cétone
Acides	Acide acétique Acide formique Acide propionique

CHAPITRE IV

**L'ANALYSE
CHROMATOGRAPHIQUE**

Chapitre IV

L'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

IV.1.INTRODUCTION:

L'introduction récente dans l'agriculture d'un nombre toujours croissant de pesticides polaires et/ou thermolabiles a fait que les méthodes chromatographiques sont devenues à présent de plus en plus utilisées.

Dans l'analyse de routine des pesticides et en particulier des résidus de pesticides, les méthodes multirésidus sont en général préférées pour inclure le maximum de pesticides possible dans une seule analyse.

La chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) a été prédominante ces dernières décennies en raison de la puissance de séparation des colonnes capillaires et du choix possible de différents détecteurs de grandes sensibilités, La chromatographie en phase liquide à haute performance (C.L.H.P) est de plus en plus utilisée avec l'augmentation de pesticides polaires.

IV.2.PRINCIPE:

La chromatographie est une méthode physique de séparation des composants d'un mélange. Les séparations sont fondées sur la distribution des solutés entre deux phases non miscibles, l'une fixe dite phase stationnaire, l'autre en mouvement dite phase mobile. De la sorte, l'opération de partage des espèces à séparer entre les deux phases se trouve répétée automatiquement un grand nombre de fois pour chaque espèce entre deux phases.

Alors que la phase mobile tend à entraîner les espèces à séparer dans son mouvement, la phase stationnaire tend à les retarder, d'autant plus fortement que les interactions mises en jeu sont plus intenses, nombreuses et plus énergétiques.

Il en résulte que les analytes ont, pour la plupart, des vitesses de déplacement différentes et inférieures à celle de la phase mobile, d'où la notion de rétention et la possibilité de séparation. Couplée à un système de détection en continu au sein d'un chromatographe, un tel système de séparation permet des analyses fines d'une grande qualité dans la mesure où les différents constituants des mélanges sont séparés avant d'être déterminés quantitativement.[33]

Suivant l'état physique de la phase mobile, on distingue:

- ✓ **La chromatographie en phase gazeuse (C.P.G):** la phase mobile est un gaz, dit gaz vecteur, et les solutés sont introduits dans la colonne directement s'il s'agit d'un échantillon gazeux ou après volatilisation dans la chambre d'injection chauffée s'il s'agit d'un échantillon liquide éventuellement après dilution dans un solvant adéquat.

- ✓ **La chromatographie en phase liquide à haute performance (C.L.H.P):** la phase mobile est constituée d'un solvant liquide pur ou le plus souvent d'un mélange plus ou moins complexe de solvants liquides de grande pureté; elle est introduite sur la colonne à débit constant par un système de pompage.

Dans notre cas, nous avons utilisé la chromatographie en phase liquide comme méthode d'identification et de quantification.

IV.3. LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE:

La C.L.H.P est une chromatographie sur colonne, laquelle contient la phase stationnaire (silice vierge ou greffée, polymère moléculaire ou échangeur d'ions).

Chaque soluté injecté sur la colonne est soumis à deux effets antagonistes: un effet d'entraînement par la phase mobile dans laquelle il doit être très soluble et un effet de rétention par la phase stationnaire avec laquelle il interagit. [34]

Cette méthode est devenue un outil analytique performant utilisé dans des domaines variés, ce développement est dû à:

- ✓ une meilleure compréhension des mécanismes d'interaction;
- ✓ la meilleure efficacité obtenue avec des phases stationnaires de plus en plus fines (3 μ m)
- ✓ aux importants progrès réalisés dans le domaine de l'appareillage, en particulier pour la détection.

IV.3.1. Grandeurs de rétention:

Les grandeurs de rétention de la C.L.H.P se résument dans les formules suivantes:

$$V_R = D \times t_R = s \times u \times \varepsilon \times t_R$$

avec:

- s: section droite de la colonne,
- u: vitesse linéaire de la phase mobile,
- ε : porosité de la colonne,
- t_R : temps de rétention du soluté
- V_R : volume de rétention,
- D: débit

Les espèces n'ayant aucune affinité pour la phase stationnaire, donc non retenues, apparaissent dans l'effluent après un temps t_0 dit temps de rétention nul correspondant à l'écoulement du volume de phase mobile V_m contenu dans la colonne:

$$V_m = V_i + V_p$$

- avec: V_m : volume de la phase mobile,
 V_i volume interstitiel et V_p volume poreux.

Le volume de rétention est relié directement au coefficient de distribution K (de partage) par la relation

$$V_R = V_m + K \times V_s$$

- avec: V_s : volume de la phase stationnaire.

Afin de s'affranchir des paramètres géométriques de la colonne, on utilise, pour caractériser la rétention d'un composé, le facteur de capacité k' , défini par le rapport de la quantité de soluté dans la phase stationnaire à la quantité du soluté dans la phase mobile:

On a :

$$K' = \frac{C_s \cdot V_s}{C_m \cdot V_m} = K \frac{V_s}{V_m}$$

- avec: C_s : concentration du soluté dans la phase stationnaire.
 C_m : concentration du soluté dans la phase mobile.
 K : coefficient de distribution (de partage),
 K' : facteur de capacité,

soit
$$K' = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

Il apparaît que le temps de rétention est ainsi lié au facteur de capacité par la relation:

$$t_R = t_0 \times (1 + k')$$

En C.L.H.P la mesure de t_0 (ou V_m) ne peut se faire qu'en injectant un composé dont on est sûr qu'il n'est effectivement pas retenu par la phase stationnaire dans les conditions choisies.

On injecte à cet effet une petite quantité ayant une force éluante inférieure à celle de la phase mobile. [34]

IV.3.2. Facteurs importants de la chromatographie en phase liquide:

Pour obtenir une bonne séparation en C.L.H.P, cela implique:

- ✓ Que les divers constituants du mélange soient retenus dans la colonne, avec une affinité pour la phase stationnaire suffisante pour qu'ils apparaissent dans l'effluent après un volume supérieur au volume de la phase mobile contenue dans la colonne.
- ✓ Que les différents pics soient bien séparés, ce qui, implique que les bandes de solutés se séparent entre elles (sélectivité) plus vite qu'elles ne s'évalent (efficacité).
- ✓ Que l'analyse soit aussi rapide que possible.[34]

La C.L.H.P se présente ainsi comme une méthode de séparation complémentaire de la C.P.G par la variété des phases stationnaires et partant des interactions mises en jeu et par une température moins élevée, ce qui accroît la force de ces interactions et augmente la sélectivité.

IV.4. QUELQUES APPLICATIONS DE LA C.L.H.P.:

L'application de la chromatographie en phase liquide permet aux utilisateurs d'acquérir des appareils qui répondent à des normes de précision et de qualité.

Etant donné son champ d'application immense, on l'utilise dans différents secteurs tels que: [44]

- ✓ Industries chimiques et parachimiques,
- ✓ Agroalimentaire,
- ✓ Environnement (détection des micro-polluants),
- ✓ Pharmacie,
- ✓ Biochimie.

Pour montrer en guise de conclusion que le champ d'application d'une technique n'est jamais clos, on citera trois domaines actuels: [44]

- ✓ Contrôle de la pureté optique des molécules thérapeutiques,
- ✓ Analyses des résidus et des traces dans le domaine environnemental,
- ✓ Suivi des concentrations des composés cytotoxiques (chimiothérapie anticancéreuse).

PARTIE

EXPERIMENTALE

Chapitre V

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

V.1.INTRODUCTION :

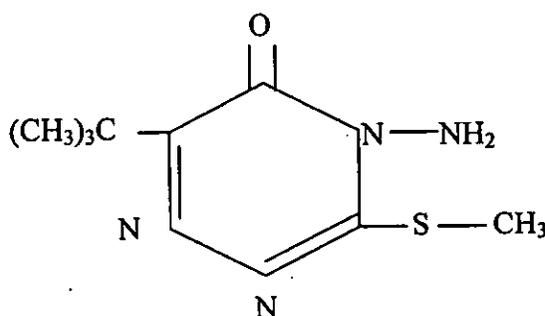
Le plan de travail suivi pour la réalisation de cette partie d'étude repose sur l'oxydation d'un pesticide, en présence de l'eau oxygénée dans un réacteur où la phase liquide est irradiée par rayonnement UV.

Le pesticide que nous avons utilisé pour notre étude est la métribuzine, en effet, le choix s'est porté sur ce pesticide qui est un herbicide du fait de son utilisation intensive pour la protection de différentes cultures notamment les pommes de terre et les tomates, cultures largement répandues en Algérie, mais surtout à cause de la pollution qu'il engendre.

Nous présentons dans ce qui suit ses principales caractéristiques :

V.2. CARACTERISTIQUES DE LA METRIBUZINE:

- La Métribuzine que nous avons utilisé pour les besoins de nos manipulations provient de la firme Bayer®, sous forme de « matière active ». Elle est commercialisée sous le nom « Sencor ». Elle se distingue par son efficacité contre les mauvaises herbes monocotylédones et dicotylédones. [26]
- Sa formule brute est : $C_8 H_{14} N_4 O S$, et son nom chimique selon l'I.U.P.A.C est : *amino-4 tert-butyl-6 méthylthio-3 triazine-1,2,4 one-5*. [25]
- Sa formule développée est la suivante :



Cet herbicide d'origine allemande appartient à la famille chimique des triazinones.

V.2.1. Propriétés physico-chimiques :

Il se présente sous forme de solide cristallin blanc de masse molaire 214.3 g/mole, avec une légère odeur de soufre. Il est soluble dans l'eau à 1200 mg/l à 20°C ainsi que dans de nombreux solvants organiques :

Tableau n°V.1: Solubilité de la métribuzine dans quelques solvants. [25]

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

Tableau n°V.2 : Stabilité à l'hydrolyse (dégradation dans les systèmes tampons) [25].

pH et Température	t _{1/2} (temps de demi-vie)
à pH= 4 et 70°C	569 heures
à pH= 7 et 70°C	47 jours
à pH= 9 et 70°C	191 heures

V.2.3. Propriétés biologiques :

V.2.3.1. Mode d'action :

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

V.2.3.2. Efficacité:

Le spectre d'activité de la métribuzine est très large sur les graminées et les dicotylédones et aussi certaines vivaces. C'est un herbicide polyvalent qui détruit les mauvaises herbes annuelles.

V.2.3.4. Toxicité:

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.

V.3. CLASSIFICATION:

La métribuzine est classée dans la catégorie des herbicides lesquels, par inhalation ou pénétration cutanée, peuvent entraîner des risques de gravité limitée, elle est nocive en cas d'ingestion.[9]

Le tableau n°V.3 nous donne la DL₅₀ pour des rongeurs soumis à différentes expositions.

Tableau n° V.3: Différentes DL₅₀ pour les rongeurs [26]

Type d'exposition	DL ₅₀
Aiguë orale / Rat	2000 mg/kg
Aiguë dermique / Lapin	>20000 mg/kg
Aiguë inhalation / Rat	> 648 mg/m ³

V.4.DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

Les expériences sont réalisées dans un réacteur photocatalytique en acier inoxydable de forme cylindrique, muni d'un système de double refroidissement par les systèmes réfrigérants,

Au centre du réacteur est placée la source d'irradiation ; soit une lampe à vapeur de mercure de type KATADYN® .

La lampe est placée dans une gaine en quartz. L'agitation du milieu liquide réactionnel est assurée et par la recirculation de la suspension par l'intermédiaire d'une pompe centrifuge à débit réglable, et par une agitation magnétique (voir figure n° V.1). L'eau oxygénée a été retenue comme oxydant.

V.4.1. Caractéristiques du réacteur :

Le réacteur utilisé est un tube cylindrique en acier INOX®, dans lequel est plongée la lampe U.V.

Les caractéristiques du réacteur sont résumées dans le tableau n° V.4:

Tableau n° V.4 : caractéristiques du réacteur photolytique utilisé.

Paramètre	unité	valeur
Volume Utile	ml	150
Débit	ml/s	14
Temps de séjour	s	10,71
Longueur d'onde	nm	253,7

V.4.2 : Analyse chromatographique :

Le suivi de la réaction est assuré par le dosage de la métribuzine résiduelle dans la phase liquide évoluant en système fermé. La mesure se fait à l'aide d'un appareil de chromatographie en phase liquide (HPLC).

Des volumes de 10 ml sont prélevés à des intervalles réguliers de 30 minutes.

Les paramètres utilisés sont restés constants durant toute la période d'analyse; les conditions retenues sont les suivantes:

- Phase mobile: 1 ml/min.
- Longueur d'onde : 254 nm.

Le chromatographe en phase liquide utilisé est de marque PYE UNICAM®, comportant une pompe PU 4011, un détecteur UV PU 4020, un intégrateur PU 4810, un dégazeur In-line degasser de marque Waters et d'une boucle d'injection de 20 µl.

Nous avons utilisé une colonne de type C-18 fabriquée par Waters.

Les solvants constituant la phase mobile à savoir le méthanol et l'acide acétique proviennent des laboratoires Merck © et sont de qualité HPLC

V.5. MODE OPERATOIRE:

- La solution à traiter est préparée à partir d'une eau déminéralisée et de métribuzine. Les différentes concentrations sont obtenues tout simplement en additionnant des quantités adéquates de métribuzine.
- L'eau oxygénée retenue comme espèce oxydante est à une concentration de 50% en masse. L'avantage de travailler à une telle concentration revient à employer des volumes très faibles de l'ordre de quelques microlitres, qu'on injectera dans la solution à traiter, les concentrations utilisées varient de 50 à 200 mM.
- La régulation de la température se fait à l'aide d'un système bain-marie dans le quel est plongé le réacteur. Les différents pH sont obtenus par ajustement de la solution à l'aide d'une solution de NaOH à 1N et de HCl 1N

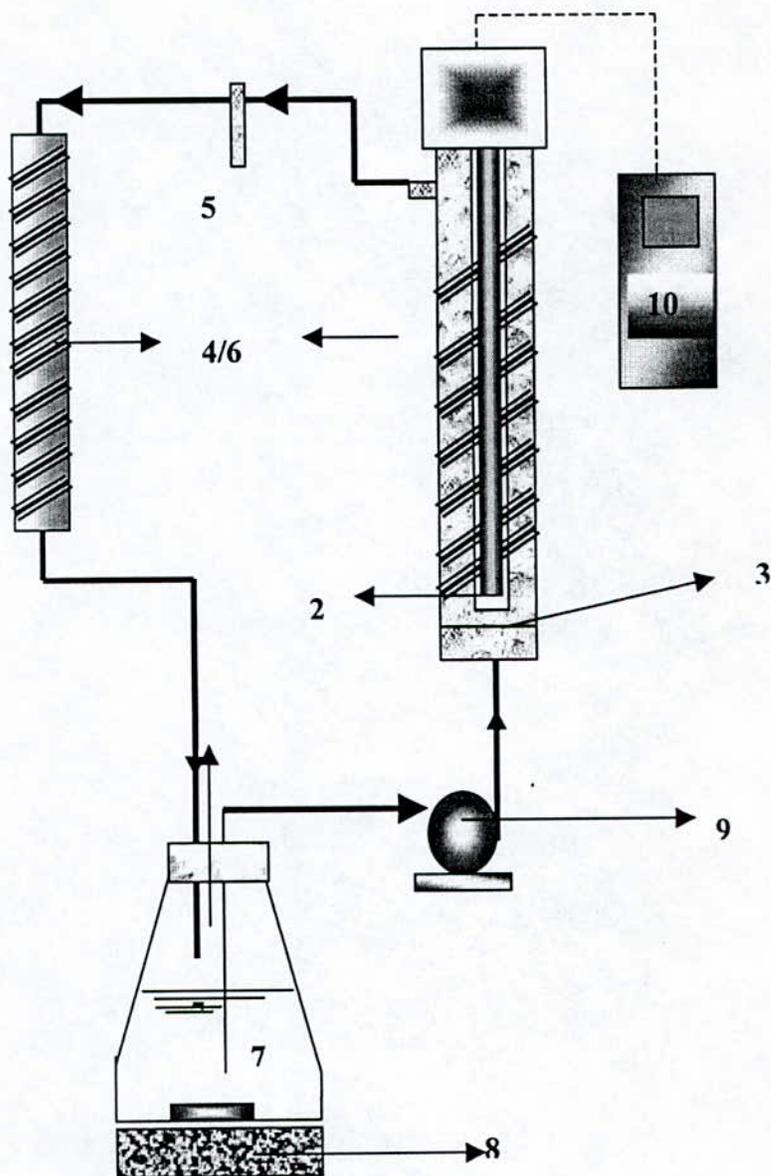


Figure n° V.1 : Dispositif expérimental de dégradation d'une eau contenant un pesticide par irradiation UV.

- 1) Lampe UV.
- 2) gaine de quartz.
- 3) réacteur cylindrique d'acier.
- 4) système de refroidissement.
- 5) point de prélèvement.
- 6) système de refroidissement
- 7) solution de métribuzine
- 8) agitation magnétique.
- 9) pompe centrifuge.
- 10) alimentation électrique.

V.6. LA MISE EN EVIDENCE DES REACTIONS DE PHOTOOXYDATION

Avant d'entamer notre étude, nous avons jugé utile d'étudier la dégradation de la métribuzine par emploi des rayonnements U.V. uniquement, puis par combinaison des rayonnements U.V. avec l'eau oxygénée, dans le but de mettre en évidence la nécessité de l'action conjuguée des rayonnements U.V. et de l'oxydant H_2O_2 .

Pour ce faire, nous avons réalisé les expériences suivantes:

V.6.1. Première expérience : Photolyse de la métribuzine par rayonnements UV uniquement:

La réaction est envisagée en présence seulement des rayonnements ultraviolets irradiant une solution de métribuzine à 30 mg/l. Les résultats sont rapportés sur la figure n° V.2.

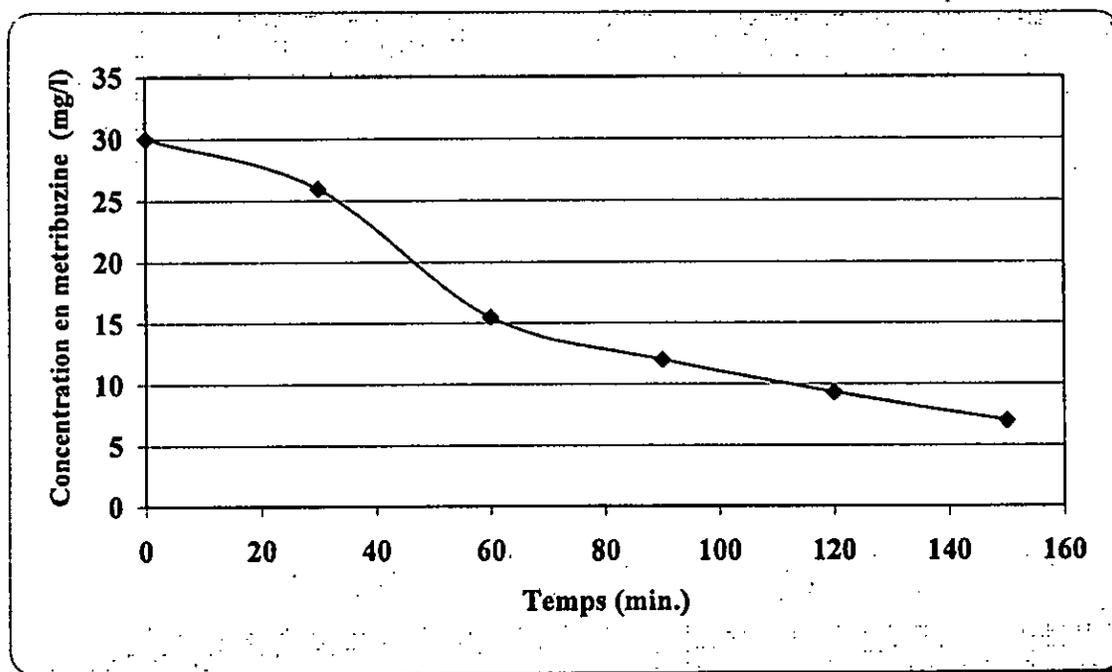


Figure n° V.2: Dégradation la métribuzine en fonction du temps d'exposition aux Rayonnements UV.

V.6.2. Deuxième expérience: La photooxydation de la métribuzine par U.V./ H_2O_2 :

La réaction est envisagée cette fois avec une solution de métribuzine à 30 mg/l dans laquelle on injecte 50 mM d'eau oxygénée. Le tout soumis à une irradiation dans le domaine de l'U.V. à 253,7 nm. Les résultats sont rapportés sur la figure n° V.3.

V.6. LA MISE EN EVIDENCE DES REACTIONS DE PHOTOOXYDATION

Avant d'entamer notre étude, nous avons jugé utile d'étudier la dégradation de la métribuzine par emploi des rayonnements U.V. uniquement, puis par combinaison des rayonnements U.V. avec l'eau oxygénée, dans le but de mettre en évidence la nécessité de l'action conjuguée des rayonnements U.V. et de l'oxydant H_2O_2 .

Pour ce faire, nous avons réalisé les expériences suivantes:

V.6.1. Première expérience : Photolyse de la métribuzine par rayonnements UV uniquement:

La réaction est envisagée en présence seulement des rayonnements ultra-violetts irradiant une solution de métribuzine à 30 mg/l. Les résultats sont rapportés sur la figure n° V.2.

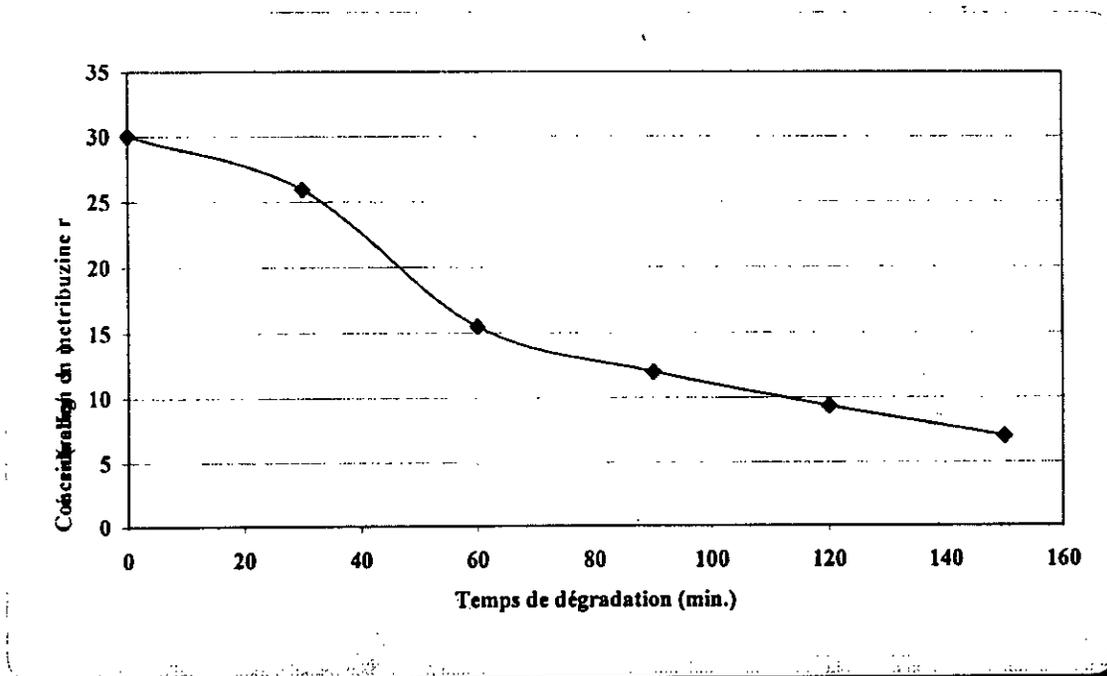


Figure n° V.2: Dégradation la metribuzine en fonction du temps d'exposition au Rayts UV

V.6.2. Deuxième expérience: La photooxydation de la métribuzine par U.V./ H_2O_2 :

La réaction est envisagée cette fois avec une solution de métribuzine à 30 mg/l dans laquelle on injecte 50 mM d'eau oxygénée. Le tout soumis à une irradiation dans le domaine de l'U.V. à 253,7 nm. Les résultats sont rapportés sur la figure n° V.3.

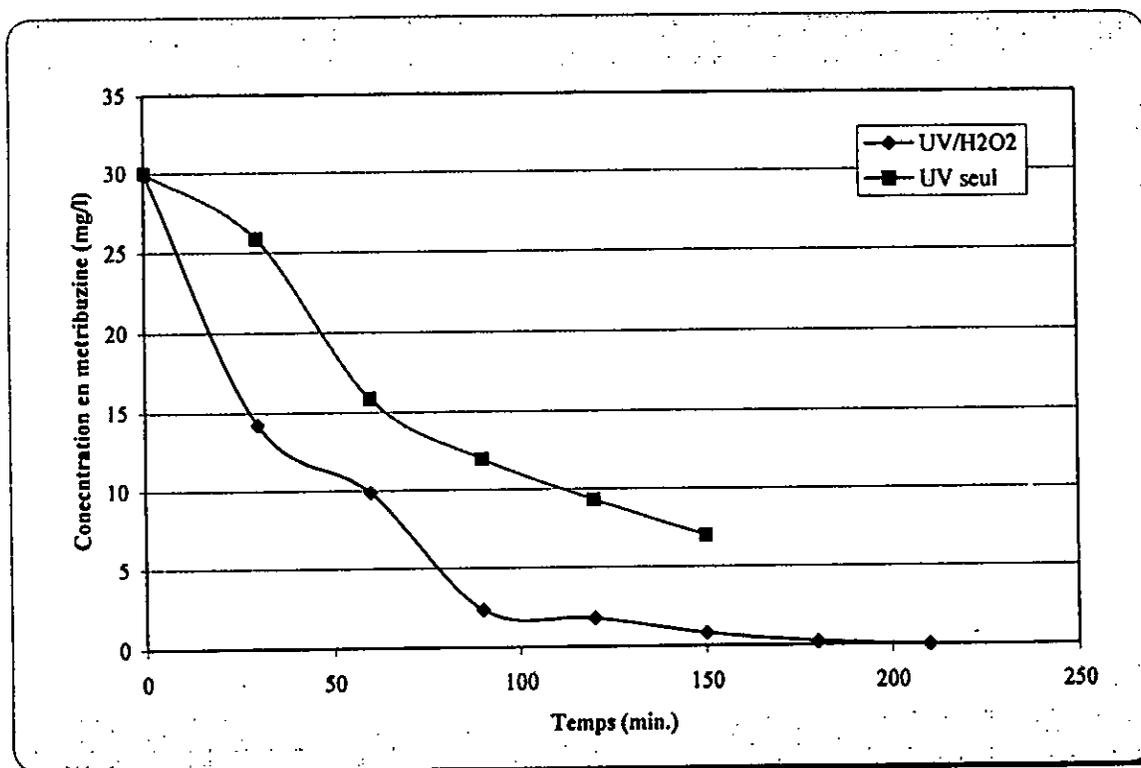


Figure n° V.3: Influence de l'eau oxygénée sur la dégradation de la métribuzine par rayonnement UV

La figure n° V.3 montre que la concentration de la métribuzine après sa dégradation à une concentration initiale de 30 mg/l par rayonnements U.V. uniquement et pour un temps d'irradiation de 150 min est de : 6.99 mg/l; alors que sa concentration au bout de 150 min et après photooxydation par le système U.V./H₂O₂ ; est de 0.77 mg/l.

Ce qui démontre que la combinaison des rayonnements ultra-violetts avec l'eau oxygénée accélère le processus de dégradation de la métribuzine.

Chapitre VI

Etude cinétique de la dégradation de la métribuzine par traitement combiné U.V./H₂O₂

VI.1 Etude de l'influence de la concentration initiale en eau oxygénée:

L'effet de la concentration en eau oxygénée est étudié en premier lieu. La solution synthétique à traiter est d'une concentration de 30 mg/l en matière active, Cette teneur initiale en métribuzine est maintenue pour tous les essais. Nous avons fait varier la concentration en eau oxygénée en introduisant des quantités bien précises de H₂O₂ de façon à faire varier la concentration de cet oxydant dans le volume réactionnel de 50 à 200 mM. Tous les autres paramètres sont gardés constants durant toutes les essais, à savoir, la température : 20°C, le volume réactionnel : 500 ml, le débit de la pompe d'alimentation = 14 ml/s.

L'irradiation se fait à l'aide d'une lampe UV KATADYN © à 253,7 nm. Le dispositif expérimental utilisé est celui représenté sur la figure n° V.1.

L'intérêt de l'utilisation de l'eau oxygénée comme oxydant réside dans le fait qu'il génère deux radicaux hydroxyles par molécule d'H₂O₂. Ce qui suppose que l'utilisation d'une plus grande concentration, augmentera la dégradation des radicaux (OH[•]), et par conséquent l'augmentation du taux de dégradation.

Les résultats des essais effectués sont rapportés sur la figure n°VI.1 et montrent qu'une dégradation de la molécule de métribuzine y est lieu pour toutes teneurs en eau oxygénée utilisées. En effet, dans tout les cas, un abattement significatif supérieur à 90 % de la teneur de la matière active est observé au bout d'une durée maximale de deux heures seulement, ce qui confirme l'efficacité de la méthode de dégradation de la molécule de métribuzine par la radiation au rayonnement UV combiné à l'utilisation d'un oxydant puissant qui est l'eau oxygénée.

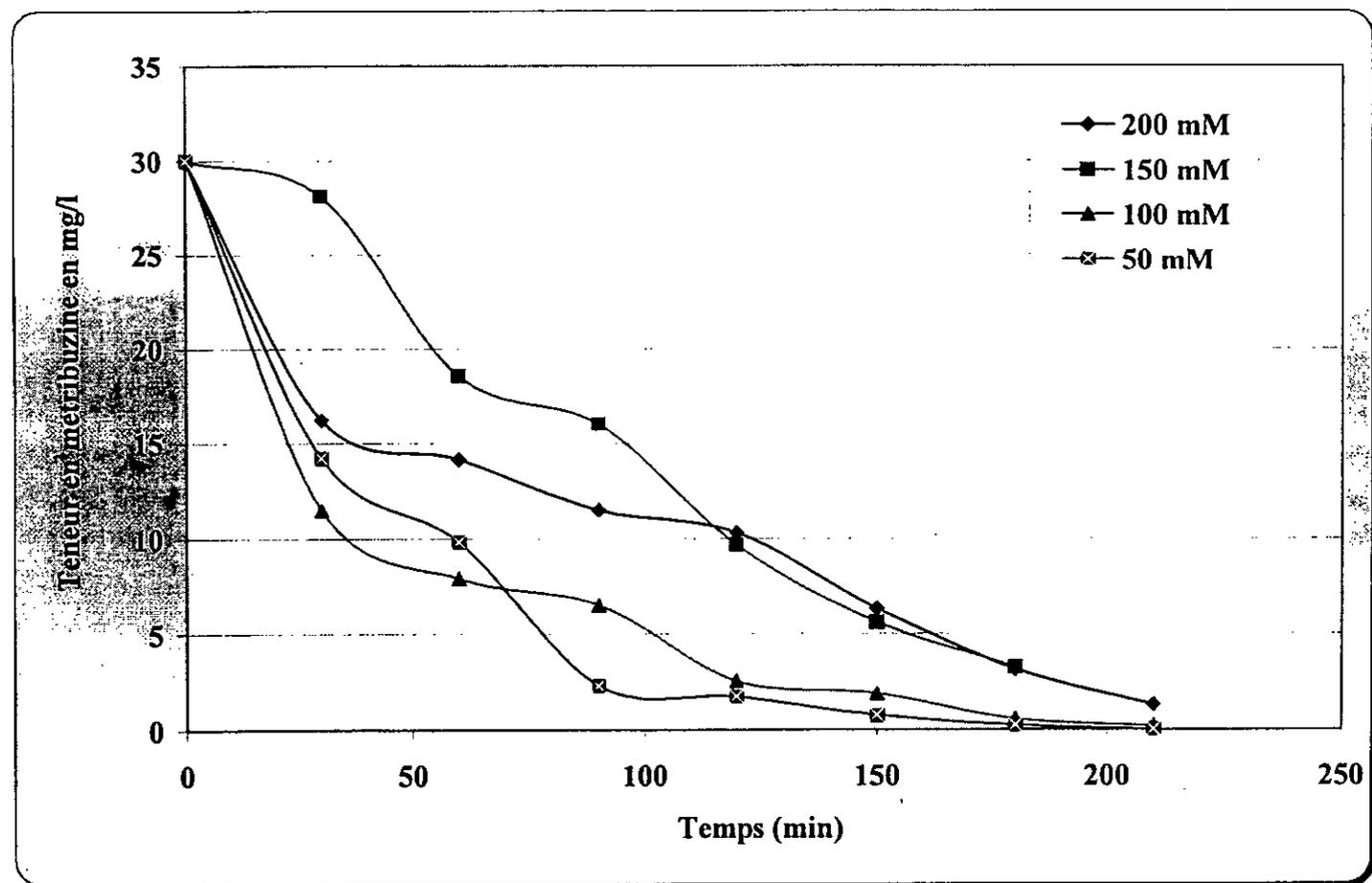


Figure n° VI.1 : Influence de la teneur en eau oxygénée sur la cinétique de dégradation de la métrébuzine

Pour une meilleure lisibilité des courbes obtenues, nous avons représenté les taux d'abattelements en métribuzine obtenus à 150 et à 180 minutes sur la figure N° VI.2. sous forme d'histogrammes, et les profils de vitesses de dégradation de la molécule de métribuzine en fonction du temps d'exposition au couple rayonnement UV/Oxydant eau oxygénée représentées sur la figure VI.3 on constate que les cinétiques de dégradation de la métribuzine en fonction de la dose de l'eau oxygénée utilisée ne sont pas celles supputées ci-dessus.

Les courbes tracées à cet effet montrent que malgré l'augmentation de la concentration en eau oxygénée; allant jusqu'à des concentrations de 200 mM, l'abatement le plus important constaté est obtenu à la plus faible concentration qui est de 50 mM. En effet, plus la concentration initiale en eau oxygénée est élevée et donc celle des radicaux hydroxyles, plus la cinétique de dégradation en métribuzine obtenue est lente.

Ceci peut être expliqué par une inhibition (ralentissement) des réactions par excès d'eau oxygénée, ou peut être même par une éventuelle orientation des réactions dans un sens qui défavorise le mécanisme de la dégradation.

On supposera que lors de la destruction de la molécule de métribuzine par rayonnement UV combiné à l'eau oxygénée passe par des molécules intermédiaires pour arriver à la minéralisation totale de la molécule, ces molécules intermédiaires favorisées par l'excès de l'oxydant et aussi par le milieu acide de la solution sont elles dégradées préférentiellement à la molécule mère au dépend de celle ci.

Une autre hypothèse qui est beaucoup plus plausible est celle d'ue à l'effet stérique engendré par l'excès des molécules de l'eau oxygénée.

Ceci laisse entrevoir qu'il y aurait une dose optimale en eau oxygénée qui correspondra à un rapport optimal entre la teneur en eau oxygénée et la teneur en métribuzine

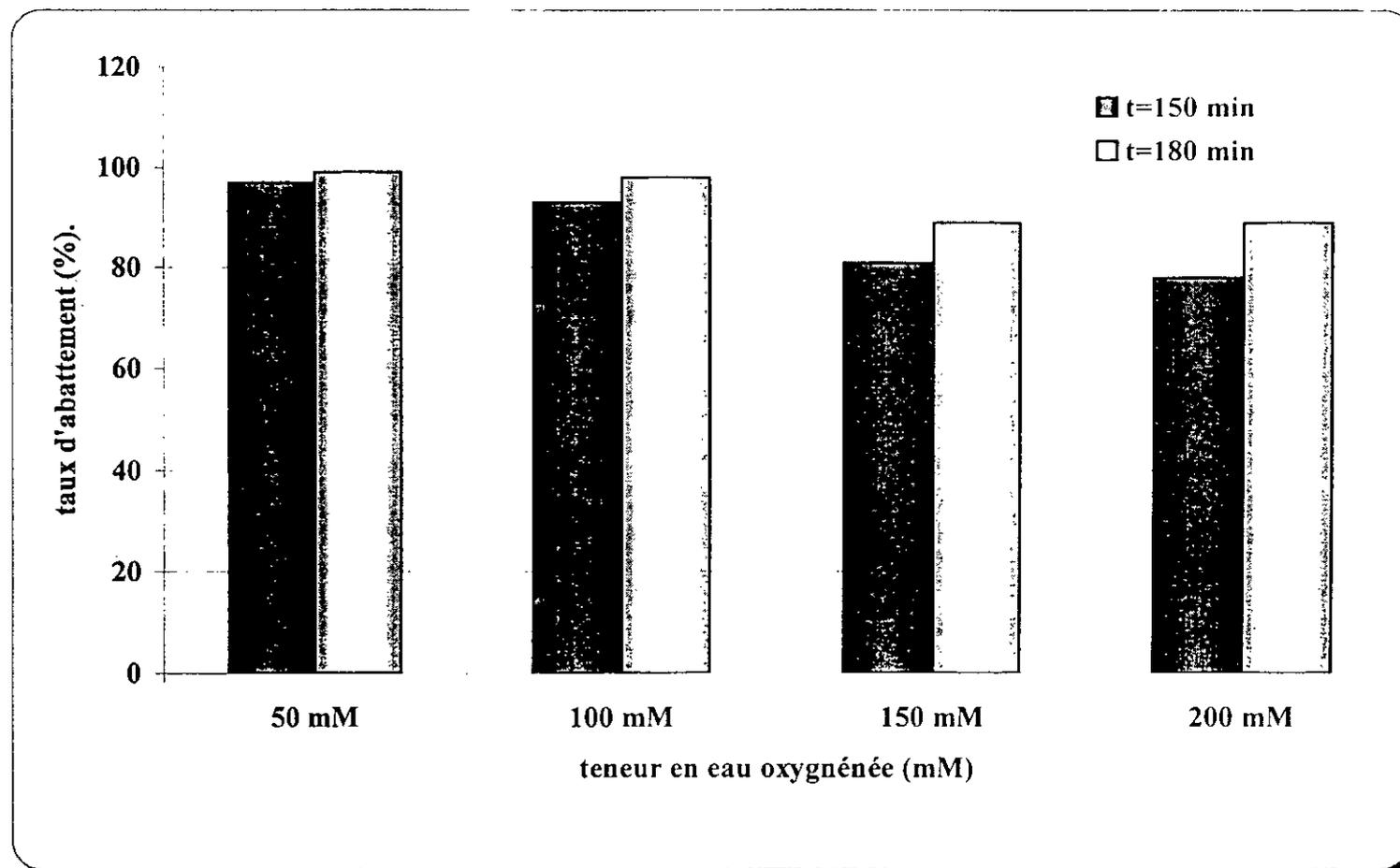


Figure n°VI.2. : Les taux de dégradation de la métribuzine obtenus en fonction de la concentration en eaux oxygénée

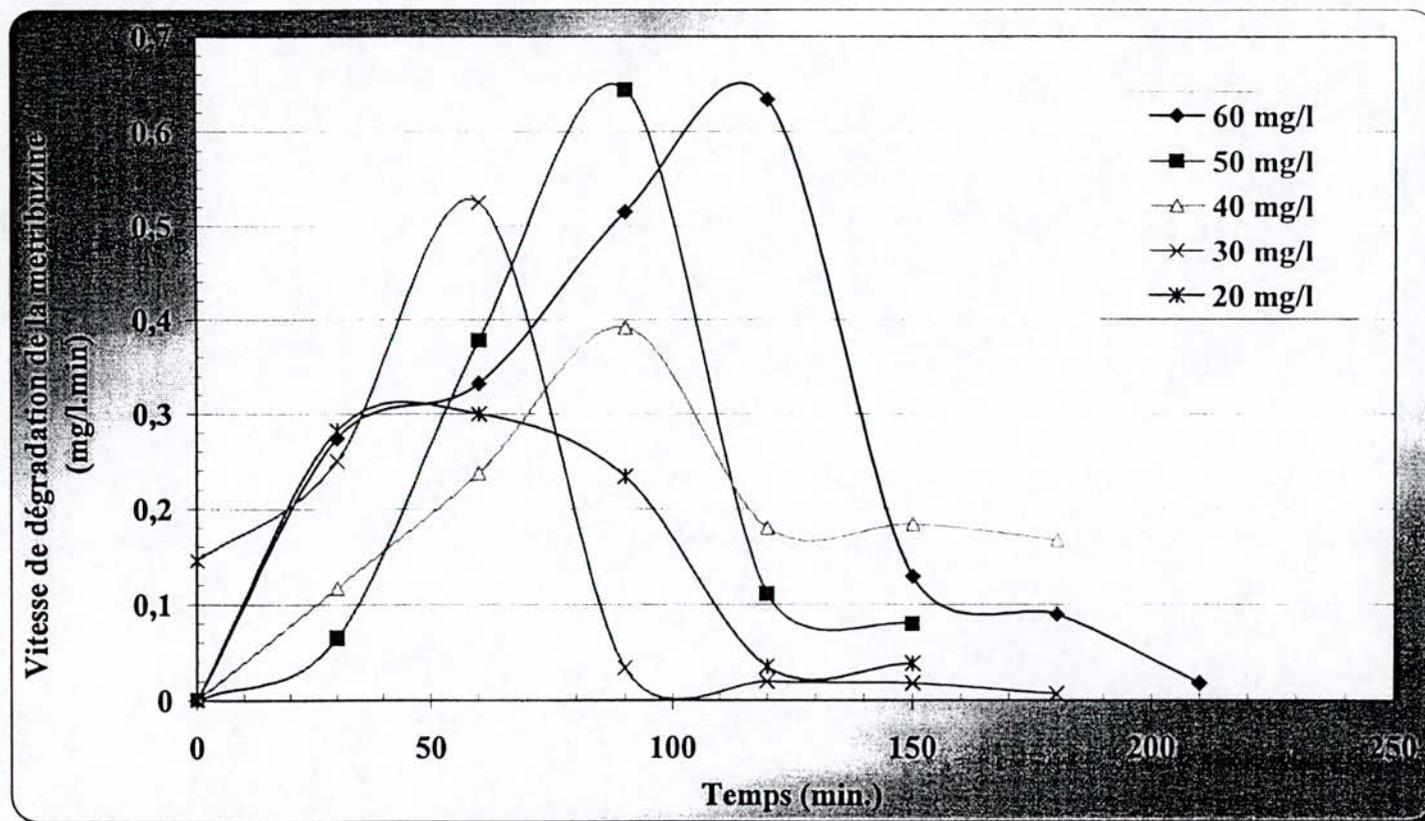


Figure VI.3. Profils des vitesses de dégradation de la métribuzine par traitement combiné UV-H₂O₂

L'élaboration d'un autre essai en gardant cette même concentration en eau oxygénée c'est à dire à 50 mM et en augmentant la concentration initiale en métribuzine (figures n° VI.4 & VI.5) afin d'avoir un rapport teneur en eau oxygénée/ teneur en métribuzine plus petit que dans la série d'essais réalisée ci dessus montre qu'au bout de 90 min. de réaction le taux d'abattement est moins important pour une concentration initiale en métribuzine de 30 mg/l que dans le cas où la concentration initiale en métribuzine de 60 mg/l.

Pour un rapport plus faible, on a obtenu un résultat d'un point de vue cinétique moins bon, ce qui nous emmène à supposer que pour la dégradation de la métribuzine en présence d'eau oxygénée il existe un rapport optimal entre la concentration en oxydant (en eau oxygénée) et la concentration initiale en métribuzine. Nous reviendrons sur ce point à la fin du paragraphe suivant.

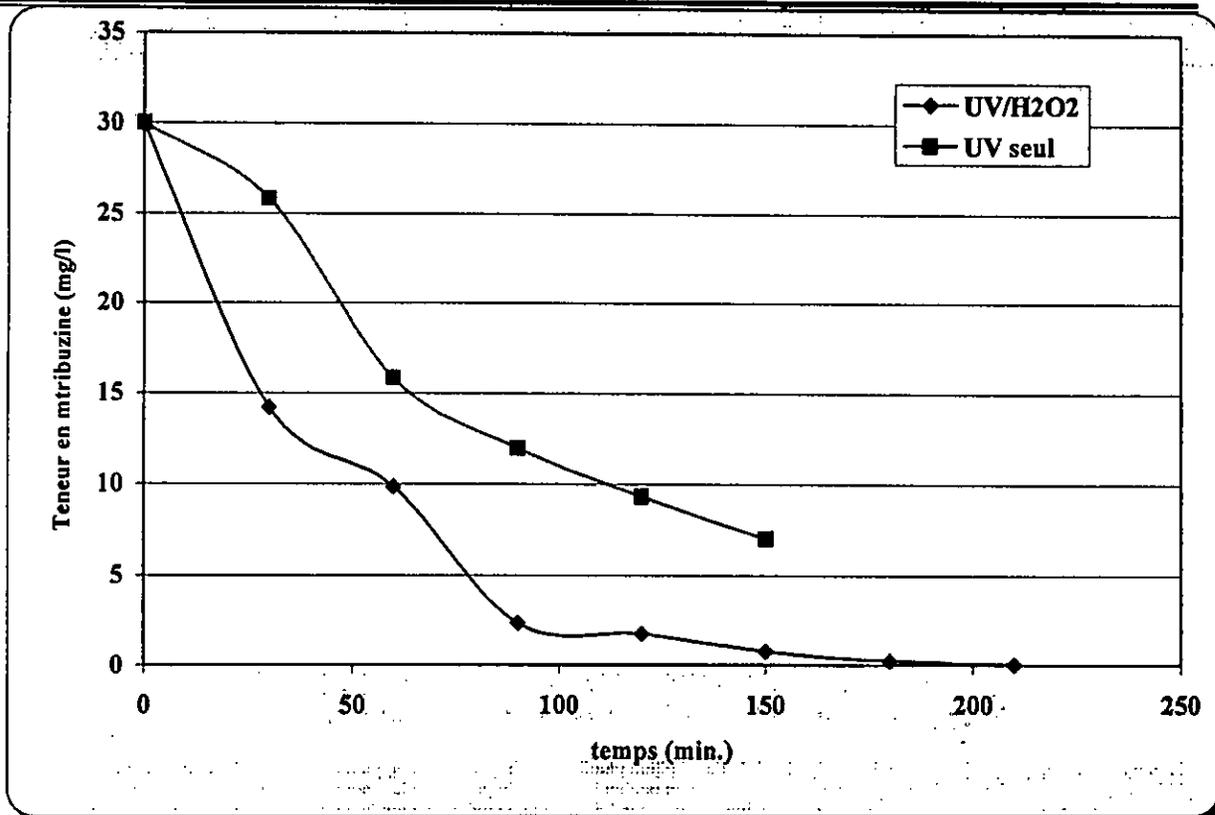


Figure n° VI.4: Cinétiques de dégradation de la métrébuzine à deux différentes teneurs mais à une concentration en eau oxygénée de 50 mM/l

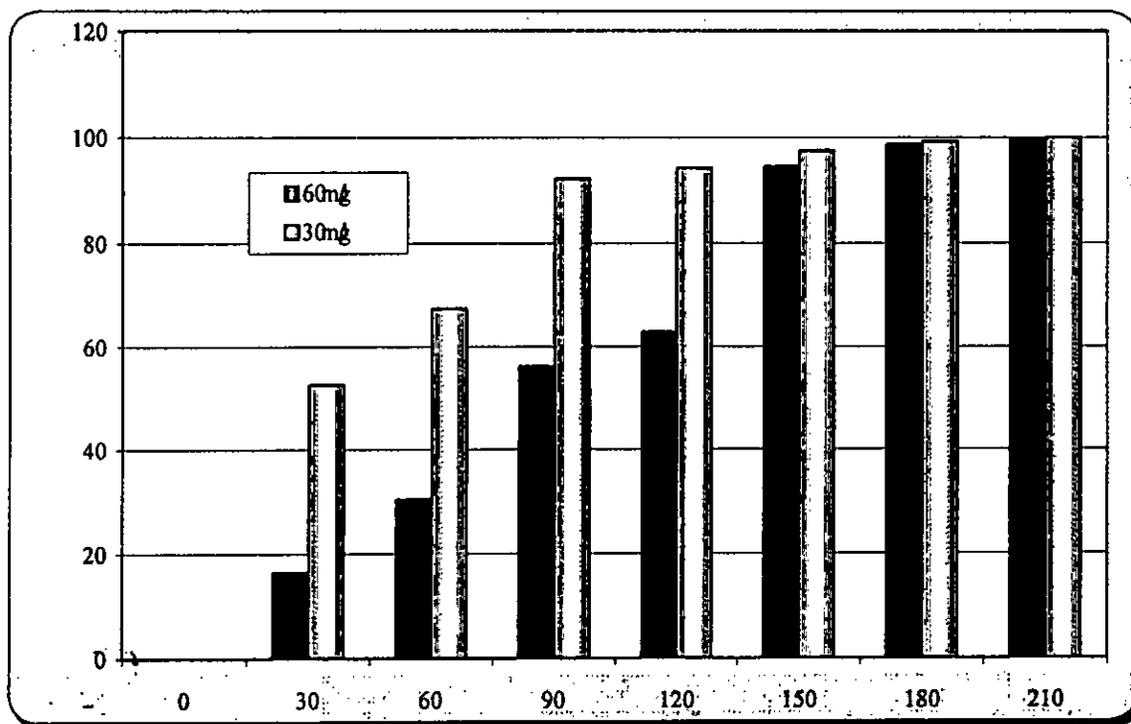


Figure n° VI.5: Taux d'abattement en métrébuzine en fonction du temps de radiation au rayonnement UV combiné à l'eau oxygénée à 50 mM.

VI.2. Etude de l'influence de la teneur initiale en métribuzine

L'effet de la concentration initiale en métribuzine sur la cinétique de dégradation de la métribuzine en présence de l'eau oxygénée a été étudié. Pour ce faire, nous avons travaillé sur des solutions synthétiques de métribuzine à différentes teneurs en matière active. La solution synthétique à traiter contient dans ce groupe d'essais de l'eau oxygénée à une concentration de 50 mM, qui est la valeur adoptée précédemment dans notre étude, du fait que c'est à cette teneur que nous avons eu les meilleurs résultats. Quant aux autres conditions opératoires, elles demeurent inchangées.

Nous avons fait varier la concentration initiale en métribuzine en introduisant des quantités adéquates, de façon à faire varier sa concentration dans le volume réactionnel de 20 à 60 mg/l. Tous les autres paramètres sont gardés constants durant toutes les manipulations.

L'irradiation se fait à l'aide de la même lampe KATADYN^(R) à 253,7 nm. Les résultats sont rapportés sur les figures n° VI.6 et VI.7 respectivement.

L'examen des courbes expérimentales montre que le taux de dégradation diminue pour des concentrations initiales en métribuzine supérieures à 30 mg/l.

Ce qui peut être expliqué par une consommation (totale mais provisoire) des radicaux hydroxyles générés; ce qui a fait retarder la dégradation par rapport à la concentration initiale de 30 mg/l.

Le tracé de l'histogramme représentant le pourcentage d'abattement de la métribuzine à T=20°C aux différents rapports (concentration en métribuzine / concentration en eau oxygénée) rapporté sur la figure n° VI.8 confirme que la dégradation atteint son maximum au voisinage du rapport 0.5 -1.

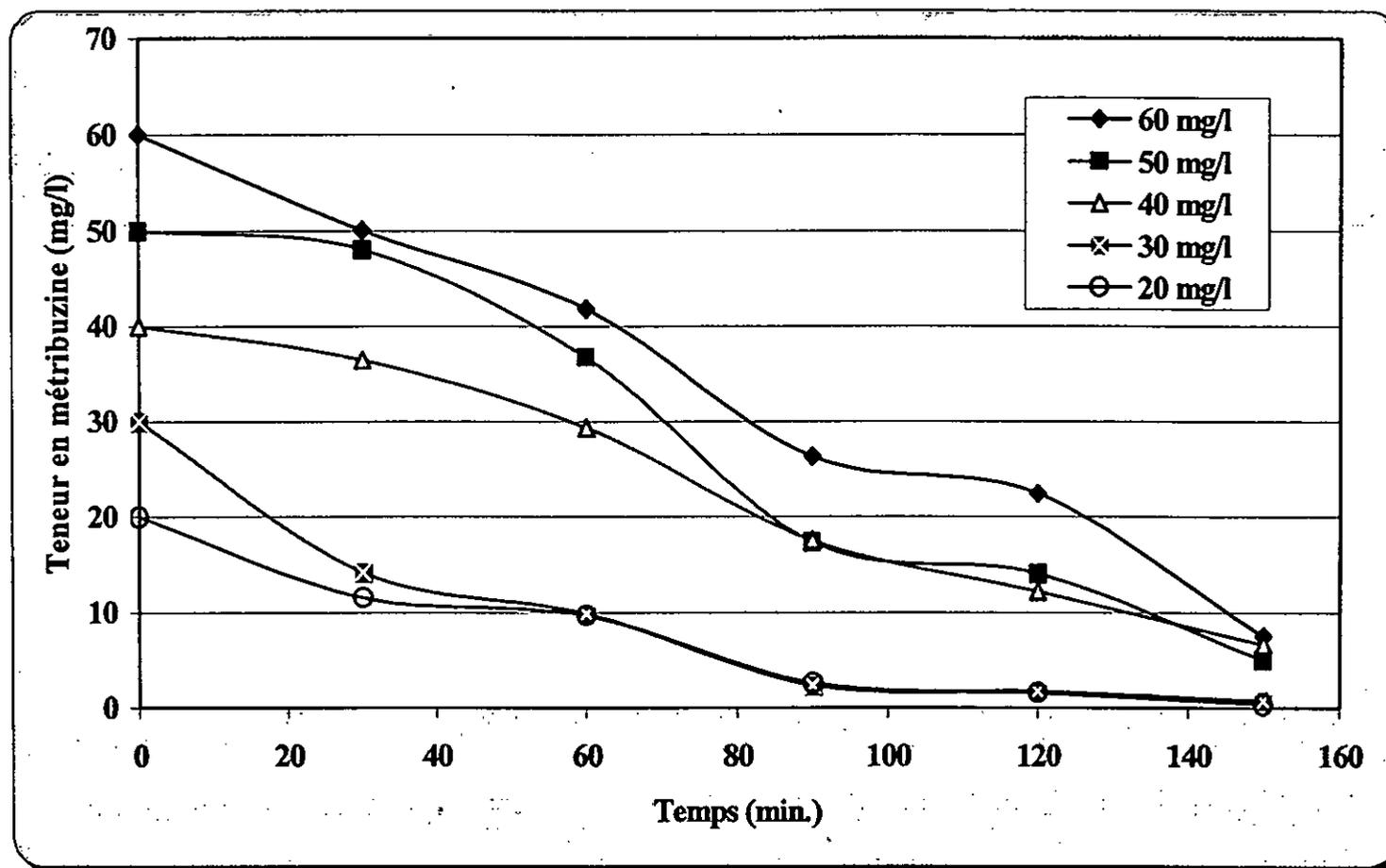


Figure n° VI.6 : Influence de la teneur initiale en métribuzine sur la cinétique de dégradation

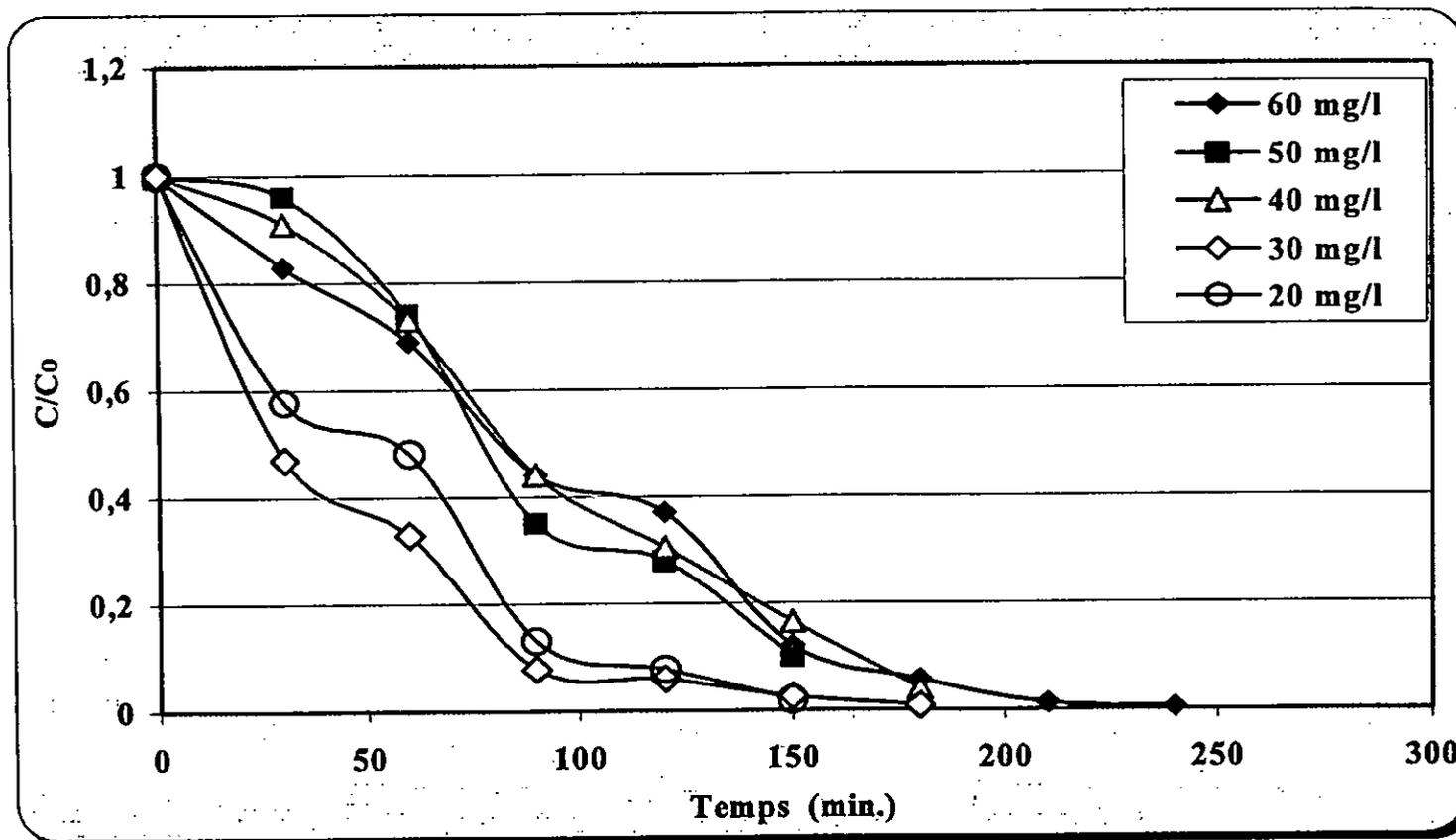


Figure n° VI.7: Influence de la teneur initiale sur la cinétique de dégradation de la métribuzine

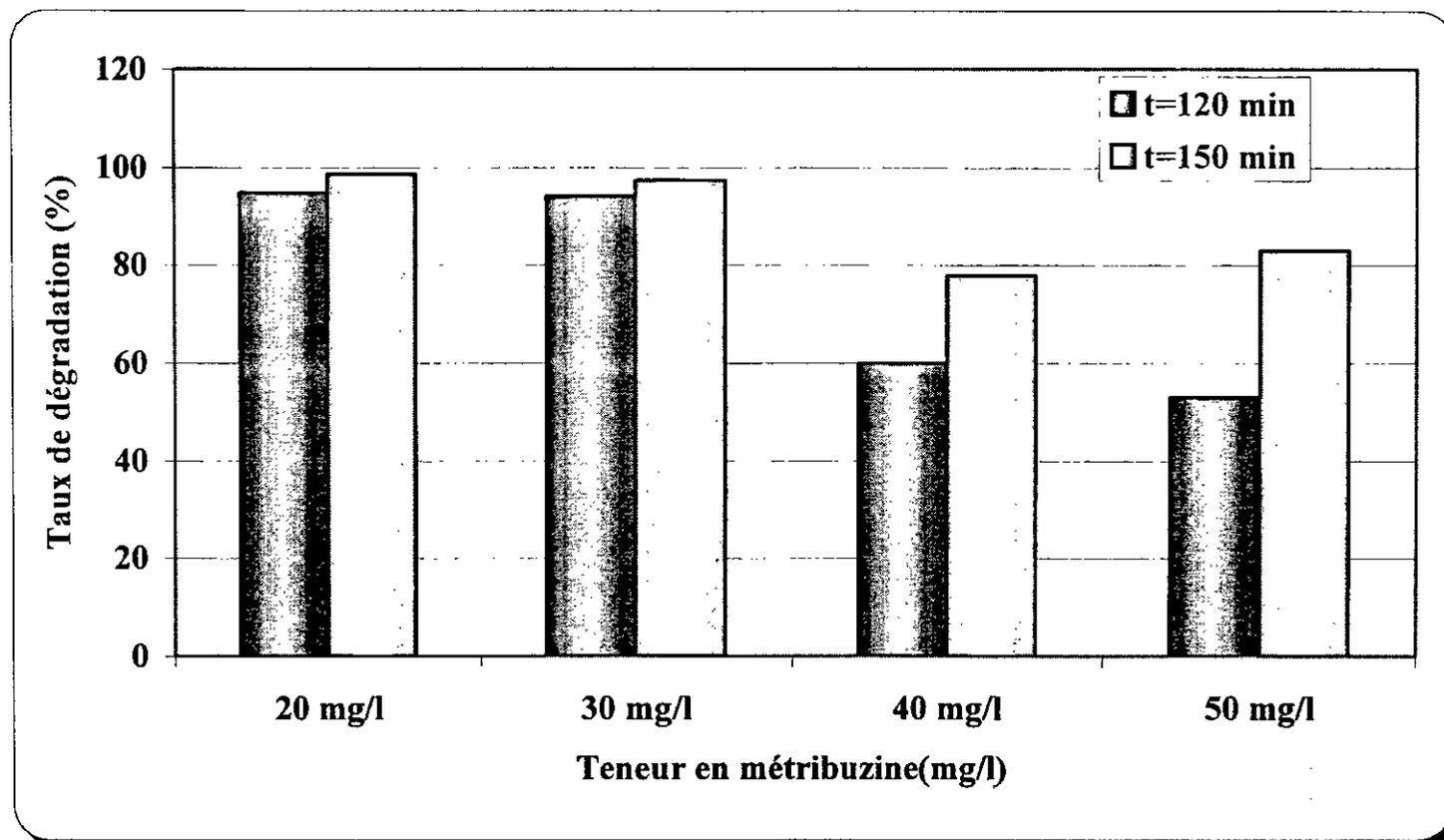


Figure n° VI.8 : Taux d'abattement de la métribuzine à 120 et 150 min.

VI.3. Etude de l'influence de la température sur le système combiné UV/H₂O₂ pour la dégradation de la métribuzine :

L'effet de la température a fait également l'objet de cette étude. La solution synthétique de métribuzine à traiter a une concentration initiale en métribuzine de 30 mg/l, et une concentration initiale en eau oxygénée de 50mM, ces concentrations ont été gardées constantes durant tous les essais.

Nous avons fait varier la température par régulation à l'aide d'un système bain-marie dans lequel est plongée la solution à traiter, de façon à faire varier la température de 10 à 60 °C. Tous les autres paramètres sont gardés constants durant toutes les manipulations. La radiation se fait à l'aide de la même lampe KATADYN à 253,7nm. Les résultats sont rapportés sur la figure n° VI.9.

La figure n° VI.9 montre l'existence d'une plage de température optimale entre 10 et 30 °C, à laquelle correspondent les abattements les plus importants. On remarque aussi qu'il existe une valeur de température optimale qui ne dépasse pas 30°C à laquelle la dégradation est plus importante,

Pour une plus grande lisibilité des résultats obtenus, nous avons rapporté le pourcentage d'abattement réalisé pour chaque manipulation aux temps 30, 90 et 120 minutes sur la figure n° VI.9, qui montre justement que la cinétique est plus rapide à une température de 20°C qu'aux autres températures de la plage optimale citée ci dessus.

Nous pouvons ainsi conclure l'inutilité du réchauffement de la solution à traiter pour atteindre des températures élevées vu que les taux d'abattement sont plus importants à des températures normales (ambiantes sous nos latitudes), d'où un gain significatif en termes d'énergie et de temps.

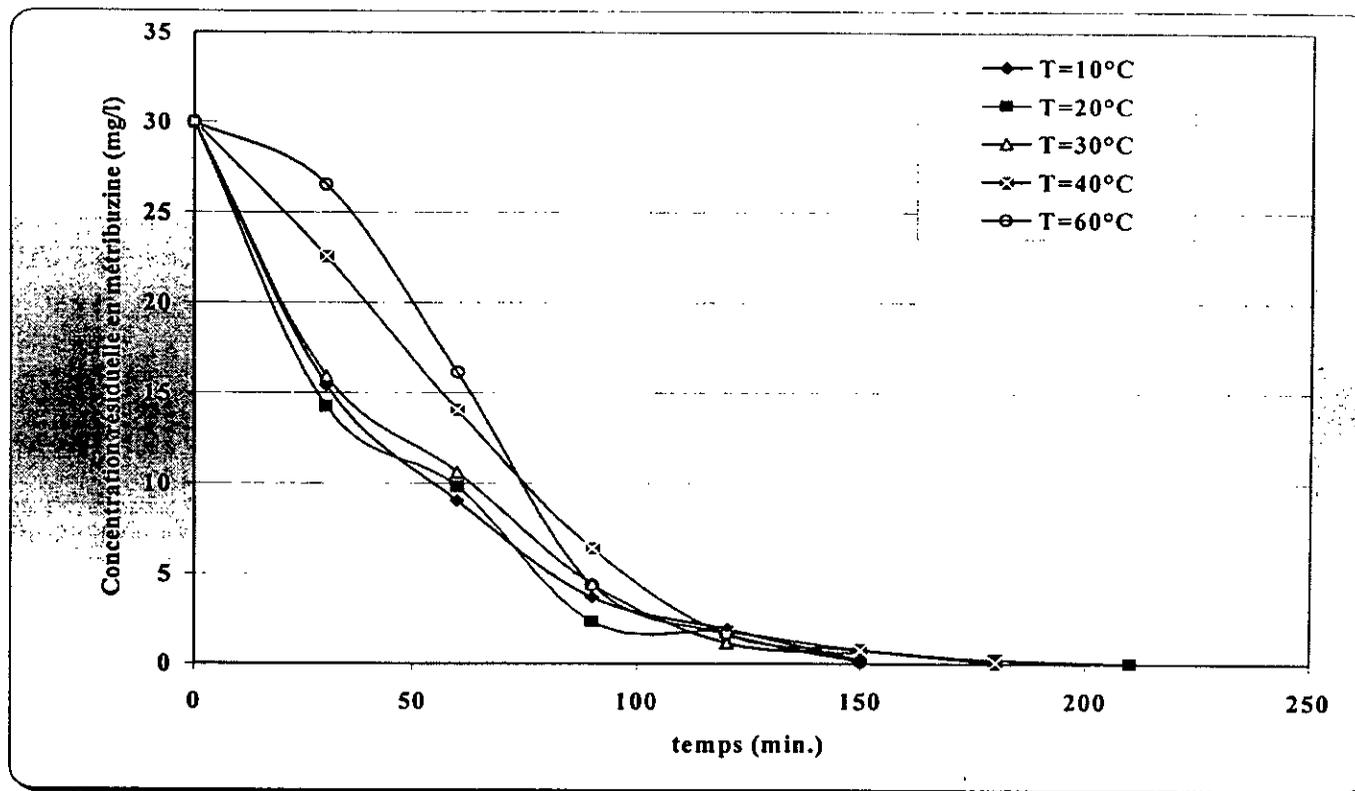


Figure n° VI.9 : Influence de la température sur la cinétique de dégradation de la métribuzine par UV-H₂O₂

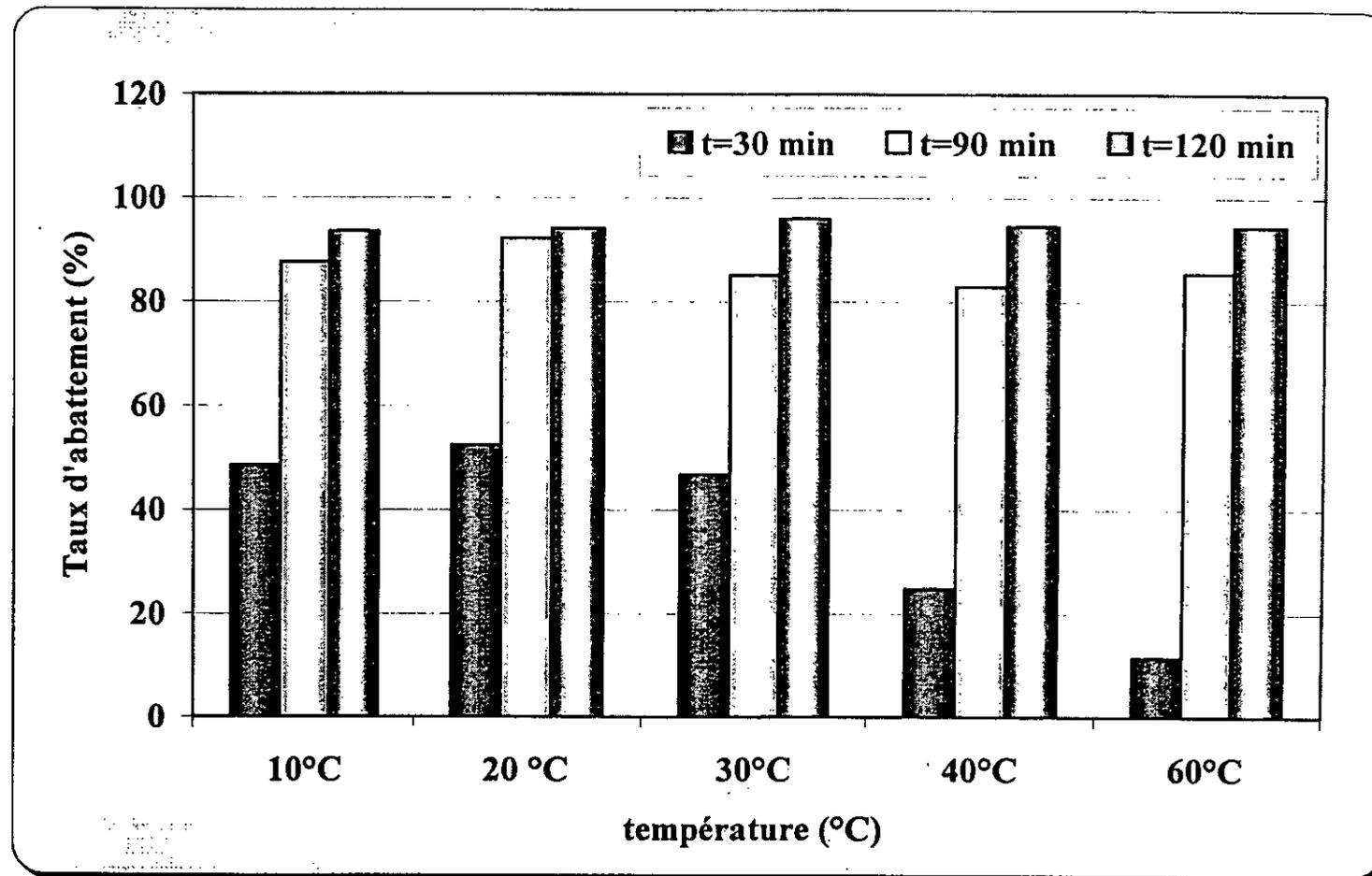


Figure n° VI.10 : Influence de la température sur les taux d'abattement de la teneur en métribuzine à différents taux d'exposition au rayonnement UV+H₂O₂

VI.4. Etude de l'influence du pH initial sur la cinétique de dégradation de la métribuzine par UV/H₂O₂ :

L'effet du pH initial de la solution synthétique à traiter a été étudié .

Nous avons fait varier les pH initiaux des solutions synthétiques par ajustement de notre solution par des solutions de NaOH et HCl à 1N de façon à faire varier le pH dans le volume réactionnel .

Tous les autres paramètres sont gardés constants durant toutes les manipulations.

L'irradiation se fait en gardant constantes les concentrations initiales en métribuzine et en eau oxygénée de 30 mg/l et de 50 mM respectivement. Les résultats sont rapportés sur la figure n° VI.11.

L'observation des courbes de la figure n° VI.11 montre que la dégradation de la métribuzine par le procédé combiné UV/H₂O₂ est plus rapide aux pH acides et donc moins le pH est élevé plus la dégradation est rapide .

VI.5 Etude de l'évolution du pH au cours de la dégradation :

Le but de cette manipulation consiste à suivre l'évolution du pH de la réaction de dégradation de la métribuzine par le procédé UV/H₂O₂. Cette manipulation est réalisée à titre complémentaire de la précédente afin de pouvoir justement comprendre l'intervention du pH dans ce type de réaction. Pour se faire nous avons suivi l'évolution du pH à l'aide d'une électrode spécifique de type WTW® pour la dégradation d'une solution à 30 mg/l métribuzine et à 50 mM d'eau oxygénée. Les résultats sont rapportés sur la figure n° VI.13.

Nous constatons d'après la figure n° VI.13 que quelque soit le pH auquel la réaction a été déclenchée, la valeur de ce dernier se stabilise presque pour chaque réaction.

Cette stabilisation est plus ou moins proche pour les différents pH puisque les paliers sont observés entre les valeurs 2 et 2.5 du pH. Ce qui pourrait être expliqué par une atteinte d'un équilibre.

L'allure de ces courbes permet aussi de supposer que l'effet du pH n'est pas vraiment important dans notre cas mis à part sa contribution à l'accélération des réactions lors des premières minutes car l'apport en radicaux hydroxyles qui fait suite à l'élévation du pH semble être insignifiant devant la quantité des radicaux hydroxyles générés par l'action combinée des UV et de l'eau oxygénée .

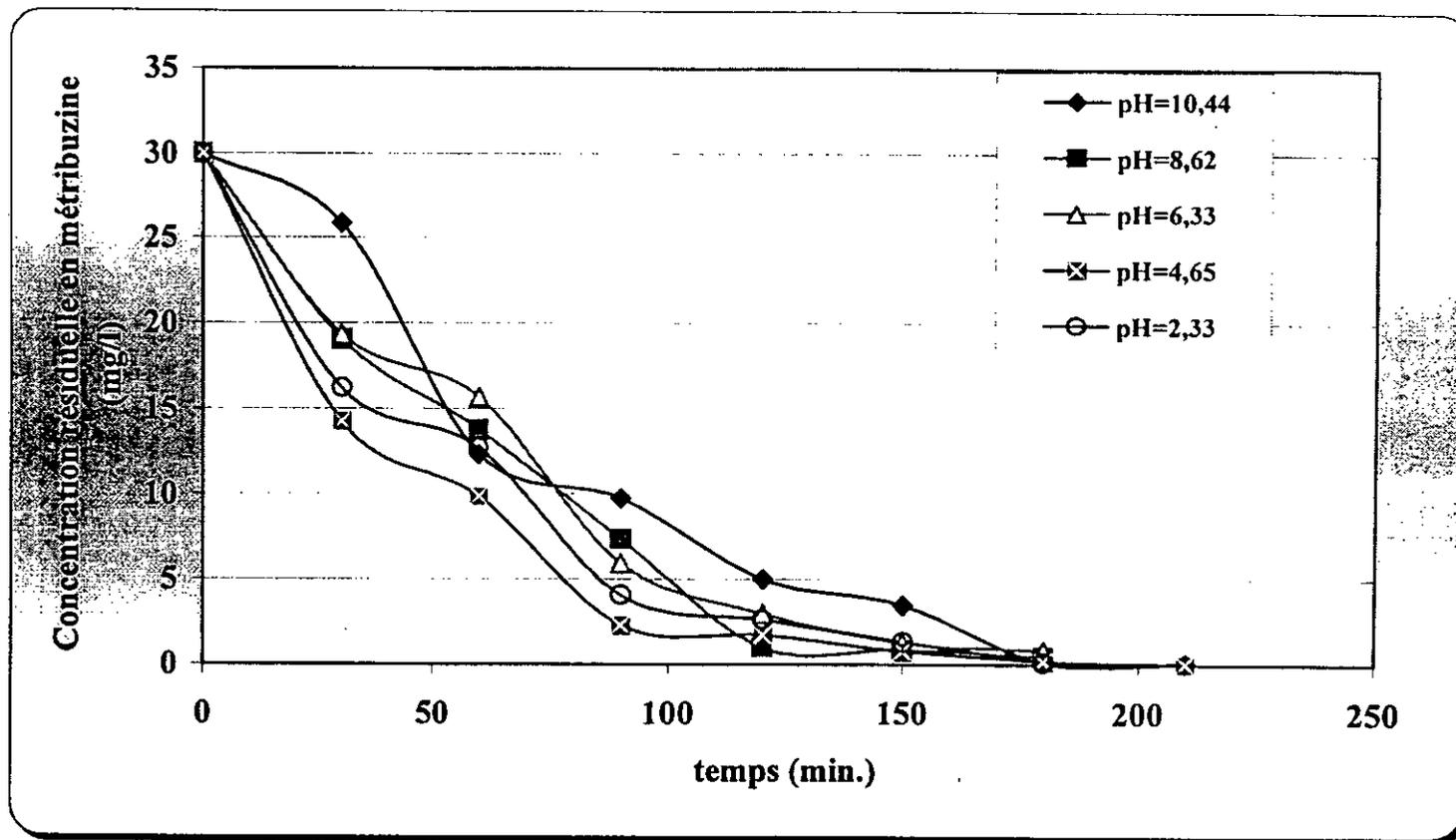


Figure n° VI.11: Influence du pH initial sur la cinétique de dégradation de la métrébuzine par rayonnement UV/H₂O₂

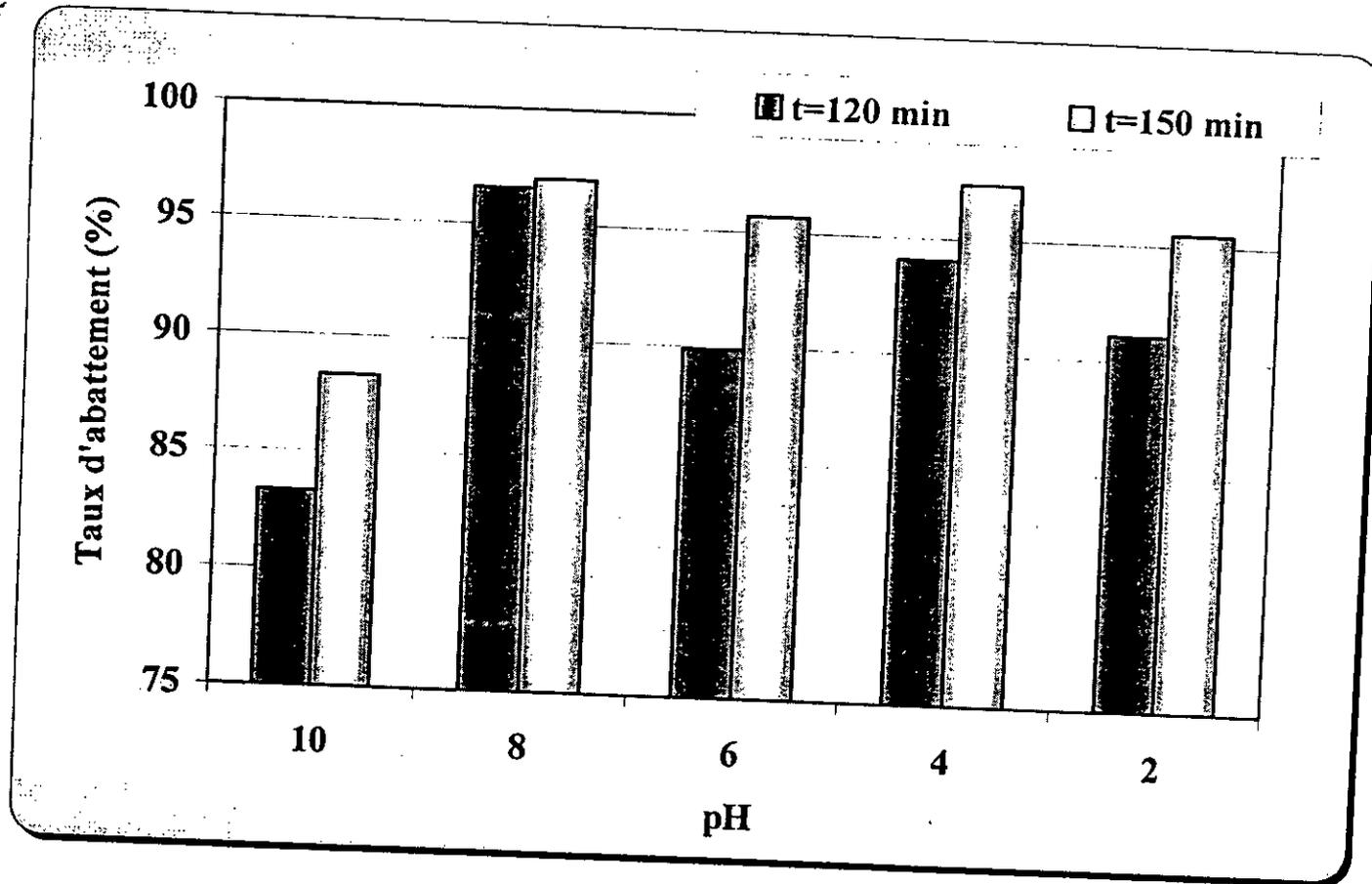


Figure n° VI.12 : Influence du pH sur les taux d'abattement de la teneur de la métribuzine par UV/H₂O₂

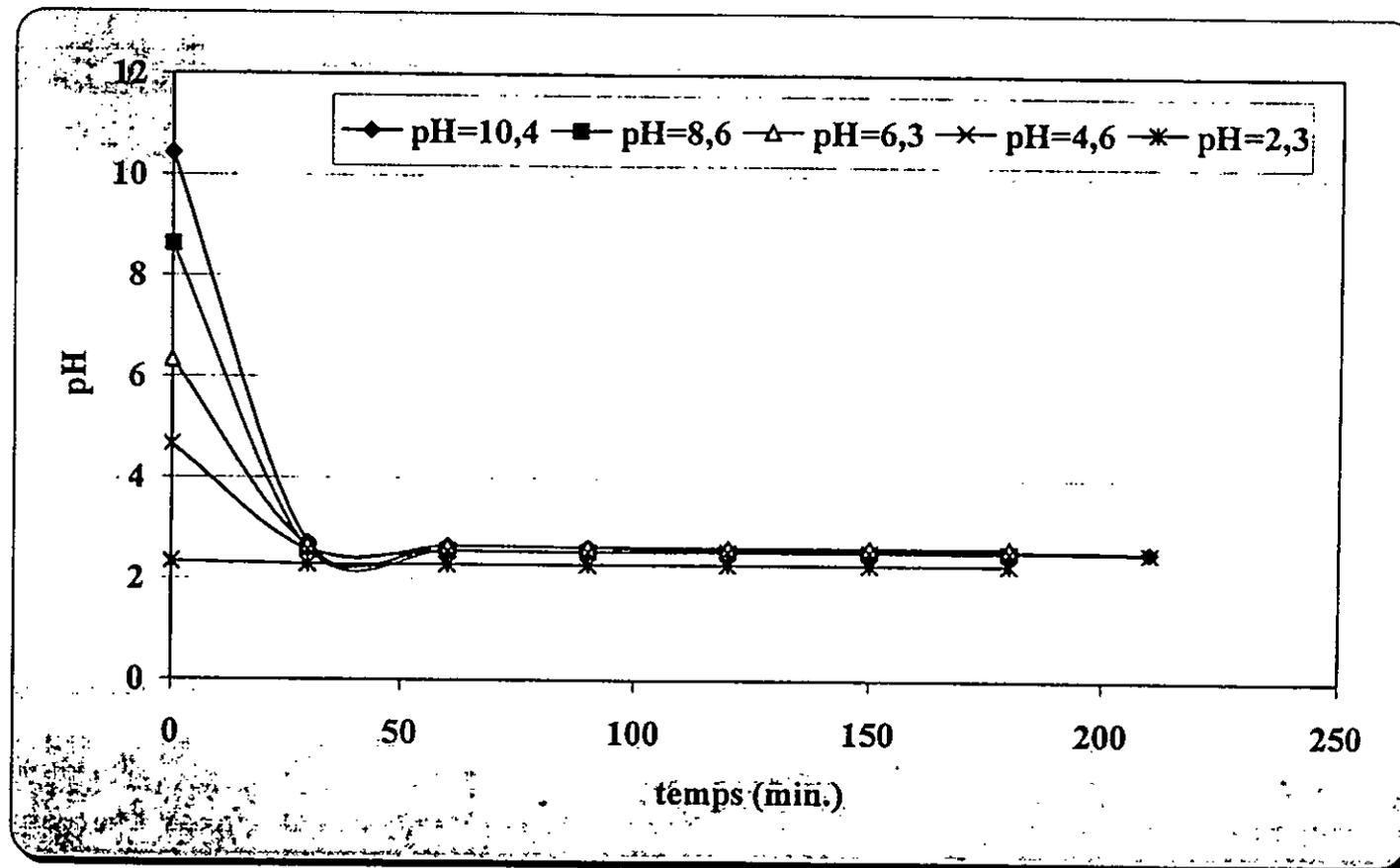


Figure n° VI.13 : Evolution du pH au cours de la dégradation de la métribuzine par UV/H₂O₂.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le travail que nous avons effectué consiste en un traitement d'une eau contenant des micro-polluants générateurs de différents types de pollutions, à cause de leur persistance dans l'environnement.

Dans cette étude nous avons choisi la molécule de métribuzine comme molécule témoin de la pollution engendrée par les pesticides . Ce choix fut motivé par la stabilité de cette molécule et qu'elle constitue essentiellement la matière active d'un herbicide très largement répandu et utilisé à grand échelle et à de fortes teneurs.

Nous avons opté pour un nouveau procédé - l'oxydation avancée- qui consiste à une combinaison de deux méthodes l'exposition aux rayonnement UV et à une oxydation puissante avec de l'eau oxygénée très fortement concentrée

Le déroulement des expériences s'est produit en suivant un plan de travail pré-déterminé, d'abord en démontrant l'effet de l'oxydant choisi, ensuite en identifiant les différents paramètres pouvant influencer ce type de dégradation, afin de pouvoir atteindre notre objectif.

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

- *Les essais préliminaires effectués en comparant des essais de dégradation de la molécule de métribuzine avec et sans oxydant (l'eau oxygénée) nous ont permis de nous conforter sur le choix de la méthode. En effet la cinétique de dégradation de la molécule de métribuzine est fortement accélérée*
- *Par la suite, nous avons réalisé des essais de dégradation en optimisant différents paramètres tels que la teneur initiale en matière active, la concentration initiale en eau oxygénée, la température ainsi que le pH de la solution de métribuzine. Le choix de ces paramètres et*

Conclusion

des gammes de variation fut choisie après une étude bibliographique présentées dans les premiers chapitres de ce document.

- *La méthode utilisée convient parfaitement pour des effluents contenant des hautes concentrations en métribuzine, des taux d'abattements supérieurs à 98 % sont obtenus dans la plupart des cas en tenant compte du temps d'exposition qui doit être d'une durée d'une heure et demie au minimum dans les conditions optimales.*
- *La teneur en oxydant a été optimisée, une concentration de l'ordre de 50 mM est suffisante pour venir à bout de l'opération de dégradation de la métribuzine.*
- *En combinant les études effectuées sur l'effet de la teneur initiale en métribuzine et la concentration en eau oxygénée, il ressort que la « qualité » de la dégradation dépend plus du rapport entre teneur en métribuzine et teneur en eau oxygénée que des valeurs intrinsèques des deux paramètres, le rapport optimal est de l'ordre 0.6 à 1.0 mg/mM.*
- *La température optimale d'oxydation est de l'ordre de 20 °C, une température presque parfaite car le système ne nécessiteras pas un réchauffement ni de refroidissement.*
- *Le dernier paramètre étudié est l'influence du pH de la solution sur la cinétique de dégradation de la métribuzine. Les essais effectués ont montré que le pH a une influence très limité dans les conditions opératoires. Le pH de la solution tend rapidement vers un pH limite quelque soit l'acidité ou la basicité de la solution étudiée.*

Pour la suite du travail, nous recommandons d'élargir le domaine de travail vers le traitement des effluents ayant des concentrations plus faibles en métribuzine et de faire des essais de l'influence du pH mais en le maintenant à des pH constants durant toute l'opération de dégradation. Enfin, l'utilisation des autres lampes ou une lampe UV avec des longueurs d'ondes différentes serait intéressante.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **J.Smeets, F.Barillon** *De l'agriculture au consommateur, Europe verte, Commission des communautés européennes. Direction générale information, communication, culture, informations agricoles, 1990.*
- [2] **R.Perrin, J.P.Scharef** *Chimie industrielle; Tome 2; Edition Masson; Paris, Milan, Barcelone, 1995.*
- [3]: **Encyclopaedia Universalis, 1999.**
- [4] **K.M.Moussaoui, R.Boussahel, 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, pp.5-7.*
- [5] **M.Chbil** *Institut National de Protection des Végétaux (I.N.P.V.): Analyse des résidus de pesticides, 1990.*
- [6] **F.A.O./O.M.S.** *Codex Alimentarius, 1975.*
- [7] **Document interne SONATRACH TOTAL C.F.D** *Connaissance des produits phytosanitaires; 1985.*
- [8] **Freedman** *Environmental Ecology, 1995.*
- [9] **Index Phytosanitaire** *Association de Coordination Technique Agricole (ACTA); 35^{ème} édition, Direction Technique, 1999.*
- [10] **Index des produits phytosanitaires** *I.N.P.V, 12^{ème} édition, 1999.*
- [11] **M.A.Tisseau, N.Fauchon, T.Vandeveld** *Bilan de la contamination des cours d'eau de la région parisienne par les produits phytosanitaires; TSM; N° 9; pp 55-56. (1998).*
- [12] **C.O.R.P.E.N.** *Comité d'orientation pour la réduction de la pollution des eaux par les nitrates, les phosphates et les produits phytosanitaires provenant des activités agricoles; Programme d'action contre la pollution des eaux par les produits phytosanitaires provenant des activités agricoles; Octobre (1993).*
- [13] **P.I.Maoula Makata** *oxydation de quelques herbicides azotés en milieu aqueux par l'ozone en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène, Thèse de doctorat; Université de Poitiers; France; 1995.*

- [14] **B.J.Alloway, D.C.Ayres** *Chemical principle of environmental pollution; 2^{ème} édition Junior; 1997.*
- [15] **N.Jaquin, K.Bittner** *Mesure et traitement des pesticides dans l'eau destinée à la consommation humaine, Environnement et Technique, N° 177, Juin 1998, pp.45-52.*
- [16] **Association Française pour l'Etude des Eaux (AFEE)** *Les micropolluants organiques dans les eaux continentales, rapport N° 1, les pesticides phosphorés, 1980.*
- [17] **Organisation Mondiale de la Santé** *l'utilisation des pesticides et ses conséquences pour la santé publique, Genève, 1991.*
- [18] **P.Gilles** *Lutte contre la pollution des eaux; Finitions à haute performance; Technique de l'Ingénieur; Traité Génie Industriel, 1999, pp.1330.9- 1330.12.*
- [19] **J.Traynard, Y.Beaudry** *La Biodécontamination de l'eau par le rayonnement ultraviolet; l'eau, l'industrie, les nuisances; N° 170; pp.48-49. (1994).*
- [20] **J.Baron, J.C.Joret, J.Lesavre, J.Y.Perrot** *Désinfection par ultraviolet des polivirus et des bactériophages FRNA spécifiques; TSM N° 12; pp.931-932; Décembre 1995.*
- [21] **J.Baron, S.Corre, P.Denis, J.C.Dufaut, T.Patris, J.P.Prigent** *Désinfection par ultra-violets des effluents issus d'une station d'épuration: étude pilote dans la région bretonne; TSM N° 5; pp.263-264; Mai 1994.*
- [22] **P.Bottomley; P.G.Baker** *Determination of residues of synthetic pyrethroids in fruits and vegetables by gaz.liquid and high performance liquid chromatography, Analyst, Vol. 107, pp.206.212; 1982.*
- [23] **A.F.N.O.R.** *Pesticides, Noms communs pour les pesticides, Norme T.72, 1980.*
- [24] **Commission des Essais Biologiques de l'ANPP (Association Nationale de Protection des Plantes), 1996.**
- [25] **Document interne Bayer AG;1990.**
- [26]: **DU PONT** Document interne; LEXONE 75 DF; 1996.
- [27] **F.Bourguine, J.Chapman, S.Martin** *Traitement des pesticides par photolyse U.V.; TSM N° 7-8; pp.23-27; Juillet-Août 1997.*
- [28] **W.Chen, A.Mulchandani** *La détoxification des pesticides; BIOFUTUR N° 187; pp.41-43; Mars 1999.*
- [29] **K.Nick, H.F.Scholer, G.Mark, T.Soylemetz, M.S.Akhlaq, H.P.Schuman, C.Von Sonntag** *Dégradation of some triazine hebicides by U.V. radiation such as used in the U.V. disinfection of drinking water; J Water SRT-Aqua.; pp.41-82; 1992.*
- [30] **G.M.Serdar et al** *BIOTECHNOLOGY N° 7; pp.1151-1155; 1989.*

- [31] G.M.Serdar, D.T.Gibson *BIOTECHNOLOGY* N° 3; pp.567-571; 1985.
- [32] W.W.Mulbry et al *Appl.Environ.Microbiol.* N° 51 ; pp.926-930; 1986.
- [33] M.Caude, A.Jardy *Méthodes chromatographiques; Techniques de l'Ingénieur; Traité Analyse et Caractérisation*; pp.1445.1-1445.6; 1996.
- [34] M.Caude, A.Jardy *Chromatographie en phase liquide; Théories et méthodes de séparation; Techniques de l'Ingénieur*; pp.1455.2-1445.10; 1994.
- [35] 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.*
- [36] O.Legrini et al *Photochemical process for water treatment; Chem.Revue*; pp.671-688; 1993.
- [37] P.L.Yue, O.Legrini *AiChE Nat.Meeting, San Francisco; 1989.*
- [38] D.G.Hager, C.G.Loven, C.I.Giggy *Chemical Oxidation Destruction of Organic Contaminants in Groundwater. Nati. Conf. Exhib. Washington DC; 1987.*
- [39] J.P.Duguet, B.Dussert, J.Malleval et F.Flessinger *Polymerisation effects of ozone: Applications of the removal of phenolic compounds from industrial waste waters, Wat.Sc.Tech; N°19; pp.919-930; 1987.*
- [40] S.Hassan, J.G.Sublette, A.Maule *Porphyrin-catalysed degradation of chlorinated phenols and nitro-substitued tolenes. Journal of Biotech; N° 24; pp.195-201; 1992.*
- [41] M.D.Gurol; R.Vatistas *Photolytic ozonation of phenols; Wat.Sci.N° 19; pp.1177-1180;1987.*
- [42] S.Colorio *Les U.V. dans le traitement des eaux; L'eau, l'industrie, les nuisances; N° 170; pp.35-36; 1994.*
- [43] S.Guittonneau et al *Comparative study of the photodegradation of aromatic compounds in water by U.V. and U.V./HO; Environ.Techno.Letters; N° 9; pp.1115-1128; 1988.*
- [44] F.Rouessac, A.Rouessac *Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales; édition Dunod; 1996.*
- [45] M.N.Dalachi *Recherche et dosage de résidus de pesticides dans différentes eaux du grand Alger ; Projet de fin d'études ; ENP ; 1999.*
- [46] H.Djerroud *Dégradation du phénol par procédé d'oxydation avancée UV/H₂O₂;Projet de fin d'étude ;ENP ; 1999.*
- [47] D.Cleret *L'élimination des pesticides ; T.S.M N°2 ; 1999.*

ANNEXEListe des symboles et leurs significations

PM	Pression moyenne
BP	Basse pression Force électrique
V/V	Volume dissous dans un volume
EP	Echelle pilote
ET	Echelle technique
C_F (%)	Pourcentage d'élimination par rapport à la concentration initiale
COT₀(ppm)	Carbone organique totale initial (particule par million)
COT_F(%)	Pourcentage du carbone organique totale éliminé molaire
F	Milligramme par litre
h	Micro gramme par litre
I	0.7 ml de H ₂ O ₂ à 30% sont ajoutés chaque 5 min durant chaque 20 min
j	0.15 ml de H ₂ O ₂ à 30% sont ajoutés à t=0
k	8.6 ml de H ₂ O ₂ à 30% sont ajoutés par heure
l	1 ml de H ₂ O ₂ à 30% dans 100ml de la solution
q	Ratio molaire H ₂ O ₂ /DNT
R	Ratio molaire H ₂ O ₂ /Trichloroéthylène
S	Ratio molaire H ₂ O ₂ /Dichlorométhane
t	temps de réaction

Dans le tableau qui suit sont donnés les principaux travaux effectués sur la dégradation des composés organiques par le système UV/H₂O₂. [36,39,40,41,42,43]:

Substrat	lumière	Réacteur , vol (L)	H ₂ O ₂	(°C)	pH	[C ₀]	t(min)	C _F (%)	COT ₀ (ppm C)	COT _F (%)	Paramètres étudiés
Benzène	G10T5 BP Hg 5.3 W a 254 nm	3.3	1.32 x 10 ⁻³¹	25	6.8	0.2 x 10 ⁻³¹	42	98	-	-	Ratio H ₂ O ₂ / benzene , pH, UV puissance
Trichloréthylène	BP Hg 3 x 13 W	70	10 ^h	-	-	500 ⁱ	25	84	-	-	-
Hexachlorobenzene	BP Hg 15 W a 254 nm	4	5 x 10 ⁻³¹	16	7.5	1.4 x 10 ⁻²¹	60	50	-	-	-
Chlorobenzène			10 ⁻³¹			8 x 10 ⁻⁵¹	4	90			
1,2,4-trichlorobenzene			10 ⁻³¹			7 x 10 ⁻⁵¹	6	90			
Nitrobenzène			10 ⁻³¹			10 ⁻⁴¹	36	90			
Phénol			10 ⁻³¹			10 ⁻⁴¹	7	90			
4-nitrophenol			10 ⁻³¹			10 ⁻⁴¹	18	90			
(mélange de) chlorobenzène	BP Hg 15 W a 254 nm	4	10 ⁻³¹	16	7.5	8 x 10 ⁻⁶¹	30	≥98	-	-	-
1,3-dichlorobenzene			10 ⁻³¹			7.5 x 10 ⁻⁶¹	35	≥98			
1,2,4-trichlorobenzene			10 ⁻³¹			7 x 10 ⁻⁷¹	40	≥98			
(mélange de) chlorobenzène			10 ⁻³¹			8.4 x 10 ⁻⁶¹	5	≥98			
nitrobenzène			10 ⁻³¹			8.5 x 10 ⁻⁶¹	8	≥98			
4-chloronitrobenzène			10 ⁻³¹			8 x 10 ⁻⁶¹	10	≥98			
Méthanol	BP Hg	2	0.7 mL ⁱ	-	-	200 ^h	30		75	84	-
Chlorométhylène	15 W UV	1.8	0.15 mL ^k			100 ^h	25	83			
Dimethylhydrazine		2	76 mM ⁱ			5000 ^h	180	60			
1,2-dibromopropane	PM Hg 100 W	Tube en quartz	8.24 x 10 ⁻³¹	20	7	1.14 x 10 ⁻⁴¹	115	100	-	-	Hydrogène peroxyde
mélange de tetrachloroforme de carbone	BP Hg 15 W a 254 nm	4	19.7 x 10 ⁻⁶¹	16	7.5	63 x 10 ⁻⁶¹	50	0	-	-	UV puissance (H ₂ O ₂) (bicarbonate)
						75 x 10 ⁻⁶¹	50	100			
mélange de 1,1,1-trichloro-ethane			19 x 10 ⁻⁵¹			38 x 10 ⁻⁸¹	50	75			
1,1,2- trichloroéthane						50 x 10 ⁻⁸¹	20	>95			
Mélange de pentachloroethane			96 x 10 ⁻⁶¹			79 x 10 ⁻⁶¹	50	70			
hexachloroethane						80 x 10 ⁻⁶¹	50	0			
1,1,2,2-tetrachloroethane						100 x 10 ⁻⁶¹	50	≥90			

Substrat	lumière	Réacteur, vol (L)	H ₂ O ₂	T (°C)	pH	[C ₀]	t(min)	C _F (%)	COT ₀ (ppm C)	COT _F (%)	Paramètres étudiés
mélange de 1,1,2-trichloro-ethane pentachloroethane 1,1,2,2-tetrachloro-ethane 1,1,2-trichloro-ethane			94 x 10 ⁻⁶ l			50 x 10 ⁻⁶ l 65 x 10 ⁻⁶ l 58 x 10 ⁻⁶ l	50 50 50	85 92 >98			
Trichlorophénol	PM Hg 198 W/L	7.6 L/min	15 x 10 ⁻⁶ l 100 ^h	-	7.5	0.6 ^h	2	50	-	-	-
2,4-dichloro-4-nitroaniline						1.4 ^h	2	>30			
3,3-dichloro-benzidine						1 ^h	2	75			
Tétrachloroéthylène	PM, Hg 160 W/L	ET	7 mg/min			704 ^l	2.5	100			
1,1-dichloro-éthylène						263 ^l	2.5	100			
Freon						71 ^l	2.5	0			
Trichloréthylène						54 ^l	2.5	100			
1,1,1-trichloro-ethane						?	2.5	0			
Benzène Phénol Toluène Chlorobenzène 2-chloro-phenol 2,4-dichloro-phenol 2,4,6-trichloro-phenol	BP Hg 5.3 W a 254 nm	3.3	1.4 x 10 ⁻³ l	25	6.8	2 x 10 ⁻⁴ l 2 x 10 ⁻⁴ l	90 50 60 60 60 40	>98 ≥98 99 95 95 96	-	-	(H ₂ O ₂)
Diethyl phtalate						2 x 10 ⁻⁴ l	120	>98			
Diethyl phtalate						2 x 10 ⁻⁴ l	120	>98			
Phénol Catéchol Trichloréthylène	BP Hg 16 W	0.100		16	6.5	-	180 180 180	- - -	60 60 2.5	95 95 ≥80	(H ₂ O ₂)
Trichloréthylène	BP Hg 15 W puissance UV	0.250	24 x 10 ⁻⁴ l	20	6.8	2 x 10 ⁻⁴ l	40	>99	-	-	(H ₂ O ₂ Haut. Du Réact. Puissance, UV, pH, T, [C ₀])
Phénol	PM Hg 1000 W	ET	1000mg	-	-	100 ^h	5	100	-	-	UV puissance
Trichloréthylène	PM Hg 30 kW	227 L/min	50 ^h	-	-	3700-4000 ^l	0.833	>99	-	-	-
1,2-dichloro-ethane	PM Hg 0.0375 W/L	1	1 ^h	22	2	0.4 ^h	20	51	-	-	-

Substrat	lumière	Réacteur, vol (L)	H ₂ O ₂	T (°C)	PH	[C ₀]	t(min)	C _F (%)	COT ₀ (ppm C)	COT _F (%)	Paramètres étudiés
Tetrachlorure de carbone	PM Hg 100 W FE	1	1.55 ^h			0.5 ^h	45	30	-	-	[C ₀], UV, [H ₂ O ₂], pH,
1,2-dichloro-ethane	5.76 W/L		2.16 ^h			0.5 ^h	60	≥99			bicarbonate
trichloroethylene			1.97 ^h	23	5.8	0.58 ^h	45	>99			
1,1,2,2-tetra-chloro-ethylene			1.81 ^h			0.32 ^h	30	≥99			
Benzene			2.22 ^h			0.53 ^h	30	>99			
1,1,1-trichloro-ethane			2.62 ^h	23	5.9	0.53 ^h	15	83			
1,4-dichloro-benzene			0.53 ^h	24	6.4	0.82 ^h	20	>99			
Tetrachlorure de carbone	PM Hg 100 W	1	215.4 ^h	-	-	39.2 ^h	125	41	-	-	[C ₀], UV puissance [H ₂ O ₂], pH, bicarbonate
1,2-dichloro-ethane	5.54 W/L UV puissance.		215.4 ^h			31.0 ^h	168	>99			
trichloréthylène			234.1 ^h			36.2 ^h	120	>99			
benzène			451.7 ^h			43.4 ^h	63	95			
1,1,1-trichloro-ethane			224.8 ^h			33.0 ^h	185	85			
1,1,1-trichloro-ethane	PMHg 100 W	1	224.8 ^h	-	-	33.0 ^h	25	40	-	-	UV power, [C ₀]
		1	212.8 ^h			40.8 ^h	25	93			
Phénol	BP Hg 51.7 W	12	30.0 ^h	22	4	10.0 ^h	16	94	-	-	PH, UV puissance
m-cresol			25.0 ^h	22	8	11.5 ^h	60	>99			[C ₀], Initial H ₂ O ₂ conc
2-chloro-phenol			20.0 ^h	22	8	13.6 ^h	40	>99			
2,5-dimethyl-phenol			20.0 ^h	24	8	13.0 ^h	30	>99			
2,5-dichloro-phenol			20.0 ^h	23	8	17.3 ^h	30	>99			
4-chloronitro-benzene	BP Hg 90 W	60 L/h	5 x 10 ^{-6f}	16	7.5	2.5 x 10 ^{-6f}	4	75	-	-	[C ₀], bicar-bonate
4-chloronitro-benzene	BR Hg 90 W	4	10 ^{-3f}	16	7.5	9 x 10 ^{-6f}	35	95	-	-	Initial H ₂ O ₂ Conc Bicar-bonate
Phénol	PM Hg 0.32 W/L	0.140	42 x 10 ^{-4f}	-	6.3	28 x 10 ^{-6f}	80	≥85			Initial H ₂ O ₂ Conc, pH, UV power
2-chlorophenol	5.8 W		69 x 10 ^{-4f}		6.3	46 x 10 ^{-6f}	80	80			
2,4-dichlorophenol	à 253.7 nm		98 x 10 ^{-4f}		6.3	20 x 10 ^{-6f}	120	70			
Nitrobenzene	BP Hg 25 W 254 nm		408 ^h	15-20	-	50 ^h	120	80	-	-	-
m-xylène	PM Hg 5000 W	ET Model (SQ-5)	115 ^h	52-57	5.4	56.7 ^h	4	50	-	-	[C ₀]
captane			115 ^h		5.4	1 ^h	1.4	50			
chlorane			115 ^h		5.4	1 ^h	3.9	50			
pentachloro-nitrobenzene			100 ^h	35		1 ^h	1.3	50			
Chloro-Méthylène	BP Hg 65 W	EP (Ultrox), 567	13.0 ^h	-	-	100 ^h	25	83	-	-	-
Methanol			13.0 ^h			75 ^h	30	0			
Trichloro-éthylène			48.0 ^h			1.3 ^h	16	100			

substrat	lumière	Réacteur, vol (L)	H ₂ O ₂	T (°C)	PH	[C ₀]	t(min)	C _F (%)	COT ₀ (ppm C)	COT _F (%)	Paramètres étudiés
(mélange de) benzène toluène ethylbenzene xylène			88.77 ^h			4.4 ^h 3.8 ^h 0.185 ^h 3.200 ^h	30	96 97 60 97			
Acides gras Acides Naphteniques				80 80	-	-	480 120	-	33300 430	62 90	T
mélange de 1,1-dichloroethylene trichloroethylene 1,1,2,2-tetra-chloro-ethylene	PM Hg 100 W	1	88 ^h	20	7	0.14 ^h 61.5 ^h 0.05 ^h	90 90 90	>99 99 >99	-	-	-
(mélange de) benzène toluène chlorobenzène ethylbenzene xylène (p-,m-) o-xylène	PM Hg		100 ^h	-	-	6.850 ^h 50.800 ^h 22.500 ^h 6.000 ^h 36.000 ^h 45.700 ^h	5 5 5 5 5 5	>99 >99 >99 >99 >99 >99	-	-	[C ₀]
4-chlorophénol	2 x 100-J Xe flash lampes	Cell. Quartz	0.07 ^l	-	4.7	6.4 x 10 ⁻⁴ ^l	900 µs	>80	-	-	-
Dioxane	BP Hg 25 W	10	100 ^h	-	3	100 ^h	60	88	-	-	Volume du Réacteur, UV Puissance
Dioxane	PM Hg 200-400 nm	200	100 ^h	-	3	100 ^h	60	94	-	-	-
BTX (benzène, toluène, xylène)	PM Hg 200-400 nm	200	30 ^h	-	3	8 ^h 7 ^h 4 ^h	60	70	-	-	-
Trinitro-toluène (TNT)	PM Hg 1000 W 200-300 nm	200	400 ^h	-	3	93 ^h	60	79	-	-	-
TNT	BP Hg 25 W	10	400 ^h	-	3	109 ^h	60	24	-	-	-
atrazine	BP Hg 16 W	0.100	2.5% v/v 0.24 ^l	16	6	-	180	-	1.5	≤80	H ₂ O ₂ [C ₀]
1,2-dimethyl- 3-nitrobenzène	PM Hg 125 W Phillips HPK	0.220	1% v/v 0.05 ^l	40	6.5	120-130 ^h	40	-	-	>80	H ₂ O ₂
Nitro-o-xylènes (déchets industriels)	PM Hg 125 W Phillips HPK	0.220	1% v/v 10% v/v	50 50	2 2	-	120 475	-	800 4500	>80 90	COT ₀ (H ₂ O ₂)

substrat	lumière	Réacteur, vol (L)	H ₂ O ₂	T (°C)	PH	[C ₀]	t (min)	C ₂ (%)	COT ₀ (ppm C)	COT _t (%)	Paramètres étudiés
Diéthyl malonate	PM Hg 5.5 W à 254 nm	8.5	35 x 10 ⁻³	23	5.5	3 x 10 ⁻³	50	100	-	-	Acide Humiq. et glycols polyéthylène
Chloroforme Mélange de trichloréthylène - Chloroforme (mélange de) benzène trichloroéthane	PM Hg 5000 W Haute intensité	75 L/min 230				20 ^h	80	97	-	-	
						40 ^h					
						20 ^h	16	≥99			
						50 ^h	50	≤40			
2,4-dinitro-toluene (DNT)	PM Hg 450 W		13 ⁱ	27-35	6-6.8	75.8 ^h	45	100	-	-	H ₂ O ₂ to DNT ratio molaire, [C ₀]
Trichloréthylène Dichlorométhane Tétrachlorure de Carbone t Tétrachloroéthane Dibromoéthylène Chloroforme Tétrachloroéthylène	LP ^h Hg	1 3 ⁱ	4.5 ⁱ	20	6.8	58 ^h	45	≥98	-	-	ratio molaire pH, T, [C ₀]
						53 ^h	180	80			
						53 ^h	180	45			
						53 ^h	180	50			
						53 ^h	180	52			
						53 ^h	180	93			
						53 ^h	180	≥98			
Trichloréthylène benzène	BP Hg	1	9 x 10 ⁻⁴	25	6.8	3 x 10 ⁻⁴	40	>90	-	-	H ₂ O ₂ [C ₀].
			9 x 10 ⁻⁴	25	6.8	10 ⁻⁴	50	>90			
Benzène, Toluène o-xylène, m-xylène p-xylène, cumène	PM Hg 125 W, Phillips HPK >290 nm		0.025 ^h			2 x 10 ⁻⁴	186	50	-	-	
						2 x 10 ⁻⁴	108	50			
						2 x 10 ⁻⁴	102	50			
						2 x 10 ⁻⁴	66	50			
						2 x 10 ⁻⁴	114	50			
						2 x 10 ⁻⁴	24	50			

LEXIQUE DES TERMES UTILISES EN PHYTOPHARMACIE

Les termes couramment utilisés dans le domaine de la lutte antiparasitaire sont parfois sujets à des interprétations différentes.

Dans ce qui suit nous donnerons quelques définitions utilisées dans le vocabulaire de la phytopharmacie :

Adjuvant:

C'est une substance dépourvue d'activité biologique, mais capable d'améliorer les qualités physico-chimiques d'une préparation. [15]

Catégorie d'emplois :

C'est un groupe fixé par l'homologation d'emplois auxquels est destiné un produit phytosanitaire. En Algérie, l'homologation est effectuée par l'Institut Nationale de la Protection des Végétaux (INPV). [15]

Cholinestérase:

C'est l'enzyme nécessaire au fonctionnement du système nerveux de l'homme et des insectes. [23]

Dose:

C'est la quantité de substance active ou de préparation appliquée par unité de matériel traité, unité se rapportant à une longueur (mètre), une surface (ha ou mètre carré), un volume (litre, hectolitre, mètre cube) ou une masse (kilogramme, quintal, tonne). [9]

Emploi:

C'est l'usage fixé par l'homologation, auquel est destiné un produit agropharmaceutique. [9]

Formulant:

C'est la substance ajoutée à la (ou les) substance(s) active(s) pour obtenir le produit formulé. [15]

Lutte intégrée :

C'est l'emploi combiné et raisonné de toutes les méthodes dont on dispose contre les différents ennemis d'une culture, de façon à maintenir leur nocivité à un niveau assez bas pour que les dégâts occasionnés soient économiquement tolérables. [23]

Lutte raisonnée :

C'est l'emploi rationnel de produits agropharmaceutiques, se définissant notamment par le choix des produits, de la dose, de l'époque d'application et des techniques à mettre en œuvre. [9]

Persistance d'action :

C'est la durée pendant laquelle un produit phytopharmaceutique manifeste son activité biologique. [24]

Persistence (d'une substance dans un milieu) :

C'est la durée pendant laquelle la matière active d'un produit phytopharmaceutique ou ses métabolites actifs sont décelables par un moyen chimique et biologique dans un milieu considéré (ex : sol, eau, production).[24]

Phytopharmacie:

C'est l'étude des matières actives et des produits formulés destinés à la protection ou à l'amélioration de la production agricole, ainsi qu'à l'entretien des zones non cultivées.

Phytotoxicité:

C'est la propriété d'une substance ou d'une préparation qui provoque chez une plante des altérations passagères ou durables. [9]

Résidu:

C'est une substance chimique qui persiste dans un milieu donné après qu'elle-même ou d'autres composés lui donnant naissance aient été introduits volontairement ou non dans le dit milieu et dont la présence est de ce fait qualitativement anormal [22]

Substance active:

C'est les substances ou les micro-organismes y compris les virus exerçant une action générale ou spécifique sur les organismes nuisibles ou sur les végétaux, parties de végétaux ou produits végétaux.[9]

Systémique:

Elle qualifie la propriété d'une substance ou d'une préparation capable d'agir après pénétration et migration d'un organe à un autre de la plante traitée.[9]

Teneur:

C'est la quantité de substance active contenue dans une unité de masse ou de volume d'une préparation.[23]