

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre : 89/T.E/2006
Série : 05/CH/2006

THESE

PRESENTEE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

DOCTORAT D'ETAT

***ETUDE DE LA TRANSFORMATION PHOTOCATALYTIQUE
DE DEUX HERBICIDES DE LA FAMILLE DES PHENYLUREES
(LINURON ET MONOLINURON) EN SOLUTION AQUEUSE-
COUPLAGE DU PROCEDE AVEC LES ULTRASON***

Spécialité : Génie de l'Environnement

Par

Razika ZOUAGHI

Soutenu le : 17 décembre 2006

Devant le jury :

- Président** : M. T. SEHILI, Professeur, Université Mentouri-Constantine
- Rapporteur** : M. A. ZERTAL, Maître de Conférences, Université Mentouri-Constantine
- Directrice de Thèse** : Mme S. GUITTONNEAU, Professeur, Université de Savoie
- Examineur** : Mme C. GUILLARD, Directeur de recherche, Université de Lyon 1
- Examineur** : M. O. HAMDAOUI, Maître de Conférences, Université de Annaba
- Examineur** : M. O. DEVOS, Maître de Conférences, Université de Lille

*A la mémoire de mes parents
A mon mari Hacène
A mes frères et sœurs
A tous ceux qui me sont chères*

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement (LSTE) de l'Université Mentouri-Constantine et au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME) de l'Université de Savoie, dans le cadre d'une convention de co-tutelle de thèse entre les deux universités.

J'exprime ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à ma directrice de thèse Madame Sylvie GUITTONNEAU, Directrice du LCME, pour avoir assuré la responsabilité scientifique et les conditions favorables à la réalisation de ce travail dans les délais accordés, pour sa gentillesse et son amitié.

Je suis très reconnaissante à mon directeur de thèse Monsieur Abdennour ZERTAL, Maître de conférences et chef d'équipe au laboratoire LSTE, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour les conseils qu'il a su me prodiguer aux moments opportuns.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur Tahar SEHILI, Directeur du laboratoire LSTE, pour m'avoir intégrée dans son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait en président le jury de cette thèse.

Je suis très honorée par la présence de Madame Chantal GUILLARD, Directeur de recherche au CNRS au Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (LACE) de l'université Claude Bernard Lyon 1. Qu'elle trouve ici mes sincères remerciements pour avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Olivier DEVOS, Maître de Conférences à l'Université de Lille, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Que Monsieur Oualid HAMDAOUI, Maître de Conférences à l'université de Annaba, veuille bien trouver ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à cette recherche et d'avoir bien voulu juger ce mémoire.

Je remercie profondément Monsieur Bernard FANGET, Ingénieur d'étude à l'université de Savoie, pour sa précieuse collaboration apportée au niveau de la réalisation de la partie "plans d'expériences" et pour son aide documentaire.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs, Christian PETRIER et Emmanuel NAFFRECHOUX, Professeurs à l'Université de Savoie, sans oublier Monsieur Bernard DAVID, Maître de Conférences, pour leur collaboration technique et scientifique à la réalisation de la partie "ultrasons".

Je tiens à remercier vivement Messieurs Joël SUPTIL et Claude FACHINGER, Ingénieurs d'étude au LCME, pour la réalisation des réacteurs et la résolution des problèmes techniques. J'exprime toute ma reconnaissance envers Madame Evelyne COMBET, ingénieur d'étude au LCME, pour son aide, sa patience et sa gentillesse tout au long de notre collaboration. Je ne saurais oublier l'aide, l'amitié et la sympathie que m'ont témoignés les collègues du LCME durant tous mes séjours.

Mes remerciements vont également à Monsieur Thomas PLUOT, Stagiaire au LCME, pour l'aide qu'il m'a prodiguée dans la réalisation de la partie expérimentale "sonocatalyse".

J'adresse enfin mes plus vifs remerciements à mes collègues du LSTE Monsieur Kamel DJEBBAR pour l'aide qu'il m'a toujours prodiguée, à Monsieur Abdelaziz BOULKAMH, pour ses conseils avisés, à tous les chercheurs du laboratoire dont l'aide et l'amitié m'ont été très agréable tout au long de ces années.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	---

CHAPITRE I **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

INTRODUCTION	7
I.1. TRAITEMENT PHOTOCATALYTIQUE	10
I.1.1. Mécanismes réactionnels de la photocatalyse en milieu aqueux.....	10
I.1.2. Choix du photocatalyseur.....	12
I.1.3. Le photocatalyseur TiO ₂	13
I.1.4. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique.....	15
<i>I.1.4.1. Influence de la concentration initiale du polluant</i>	15
<i>I.1.4.2. Influence de la concentration du catalyseur</i>	16
<i>I.1.4.3. Influence de la température</i>	16
<i>I.1.4.4. Influence du flux photonique</i>	17
<i>I.1.4.5. Influence du pH initial</i>	17
<i>I.1.4.6. Influence des ions inorganiques</i>	18
<i>I.1.4.7 Activation du TiO₂</i>	19
I.1.5. Mécanisme de dégradation photocatalytique des phénylurées.....	20
I.2. TRAITEMENT SONOCHIMIQUE	24
I.2.1. La sonochimie.....	24
<i>I.2.1.1 Transmission de l'onde ultrasonore dans un milieu</i>	24
<i>I.2.1.2 Réactions sonochimiques</i>	28
<i>I.2.1.3. Paramètres influençant les réactions sonochimiques</i>	30
<i>i. Puissance acoustique</i>	30
<i>ii. Fréquence ultrasonore</i>	31
<i>iii. Nature du solvant</i>	32
<i>iv. Nature du gaz dissous.</i>	32
<i>v. Influence de la température</i>	33
I.2.2. Application de la sonochimie à la dépollution des eaux.....	33
I.2.3. Couplage des ultrasons avec d'autres procédés- Application à la dépollution des eaux.....	35

CHAPITRE II **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

II.1. PREPARATION DES SOLUTIONS	42
II.1.1. Réactifs.....	42
II.1.2. Préparation des solutions.....	42

II.2. PREPARATION DES CATALYSEURS	42
II.2.1. Conditionnement du catalyseur TiO ₂ P25	43
II.2.2. TiO ₂ Sol-gel	43
II.2.3. TiO ₂ répliqué sur fibre de cellulose	43
II.2.4. ZnO nanoparticule	44
II.2.5. ZnO microparticule dopé par In ₂ O ₃	44
II.2.6. Bilan des caractéristiques des catalyseurs	44
II.3. DISPOSITIFS D'IRRADIATION	44
II.3.1. Irradiation photonique	44
II.3.2. Irradiation ultrasonore	46
II.4. TECHNIQUES ANALYTIQUES	48
II.4.1. Détermination du flux photonique incident par actinométrie chimique.	48
II.4.1.1. Principe	48
II.4.1.2. Mode opératoire	48
II.4.2. Détermination de l'énergie ultrasonore par la méthode calorimétrique	49
II.4.3. Analyse chromatographique des herbicides	51
II.4.4. Analyse des ions chlorures	53
II.4.5. Détermination du carbone organique total (COT)	53
II.4.6. Dosage du peroxyde d'hydrogène	54
II.4.6.1. Principe	54
II.4.6.2. Mode opératoire	54

CHAPITRE III

PHOTOCATALYSE DU LINURON ET DU MONOLINURON

III.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	57
III.2. CARACTERISTIQUES SPECTRALES	58
III.3. TAUX D'ADSORPTION	59
III.4. ETUDE CINETIQUE DE LA DEGRADATION DES DEUX HERBICIDES PAR PHOTOLYSE ET PHOTOCATALYSE	61
III.5. CINETIQUE DE FORMATION DES IONS CHLORURE ET D'ELIMINATION DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL	65
III.6. ETUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR LA PHOTODEGRADATION DU MONOLINURON	70
III.6.1. Influence de la concentration en TiO ₂	70
III.6.2. Influence de la concentration initiale du MLN	72
III.6.3. Influence du flux photonique	76
III.6.4. Influence du pH initial	80
III.6.5. Influence des semi-conducteurs (TiO ₂ , ZnO) sur la photodégradation du MLN	82
III.6.6. Influence des hydrogénocarbonates (HCO ₃ ⁻)	83
III.7. MODELISATION DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION PHOTO- CATALYTIQUE DU MLN A L'AIDE D'UN PLAN D'EXPERIENCE	85
III.7.1. Choix du plan d'expérience	85
III.7.2. Résultats et discussion	89

III.7.2.1. Calcul des coefficients et surface de réponse du modèle.....	89
III.7.2.2. Evaluation de la qualité du modèle.....	97
i. Tests statistiques.....	97
ii. Analyse des résidus.....	97
iii. Qualité du modèle.....	98
Conclusion	98

CHAPITRE IV

COUPLAGE DE LA PHOTOCATALYSE ET DES ULTRASONS (SONOPHOTOCATALYSE)

IV.1. SONOLYSE DU LINURON ET DU MONOLINURON	101
IV.1.1. Sonolyse du MLN.....	101
IV.1.2. Sonolyse du LN et du MLN.....	107
IV.2. SONOCATALYSE DU MONOLINURON	108
IV.2.1. Etude du couplage photocatalyse/ultrasons du MLN.....	108
IV.2.2. Influence du catalyseur sur la dégradation sonocatalytique du MLN.....	109
IV.3. SONOPHOTOCATALYSE DU MONOLINURON ET DU LINURON	114
IV.3.1. Couplage photocatalyse/US à 20 kHz.....	115
IV.3.2. Etude du couplage photocatalyse/US à 800 kHz.....	118
Conclusion	120
CONCLUSION GENERALE	122
BIBLIOGRAPHIE	128
ANNEXES	139

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'augmentation considérable de la productivité agricole à l'hectare en Europe depuis 1945 n'aurait pas été possible sans la généralisation de l'emploi des engrais et des pesticides. Mais aujourd'hui ces produits sont mis en cause dans la dégradation de l'environnement, notamment à travers la pollution des eaux souterraines et superficielles par les pesticides. En France, 100 000 tonnes de pesticides sont épandues chaque année sur les surfaces agricoles. En 2003, les substances actives des produits phytosanitaires sont au nombre d'environ 800 dont près de la moitié est utilisée en France et entre dans la composition de plus de 6 000 produits.

Quel que soit leur mode d'utilisation, la plupart des molécules employées atteignent le sol durant ou après le traitement. Les pesticides peuvent être soumis à des phénomènes de transport liés principalement à l'écoulement des eaux :

§ Soit par transfert à partir de la zone traitée provoqué principalement par la pluie, le ruissellement, l'infiltration en profondeur entraînant des pollutions des eaux de surface et des nappes phréatiques [Huart, 1993 ; Lafrance, 1997].

§ Soit par élévation de température ou du vent, favorisant la volatilisation des substances ou leur dispersion au cours du traitement [Edelahi, 2004].

Les quantités transférées dépendent aussi des conditions d'application (pré- ou post-semis, traitement des feuilles ou du sol) et des caractéristiques du sol (humidité, teneur en matière organique, porosité,...). La figure 1 illustre le transport des pesticides dans les différents compartiments de la biosphère.

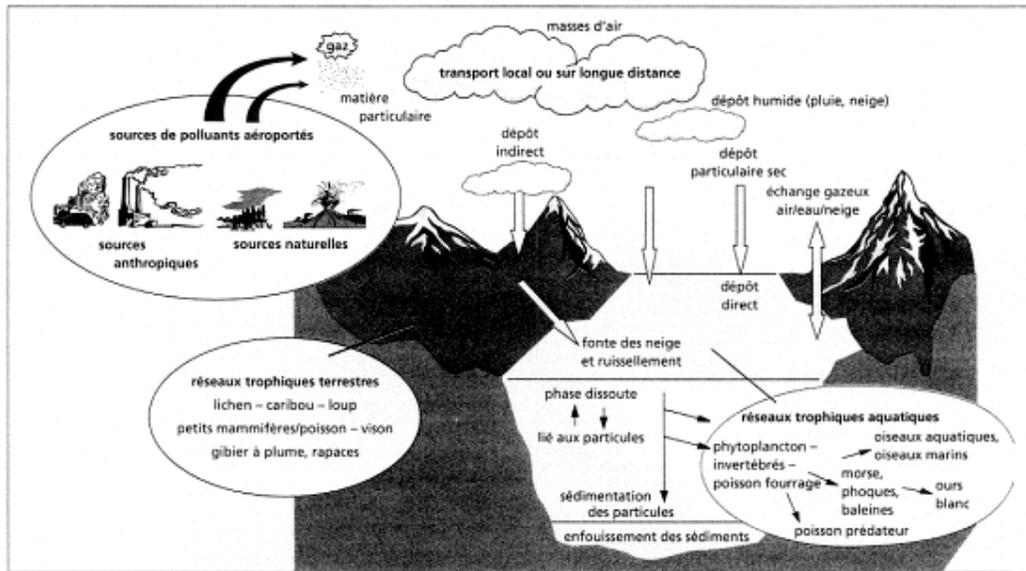
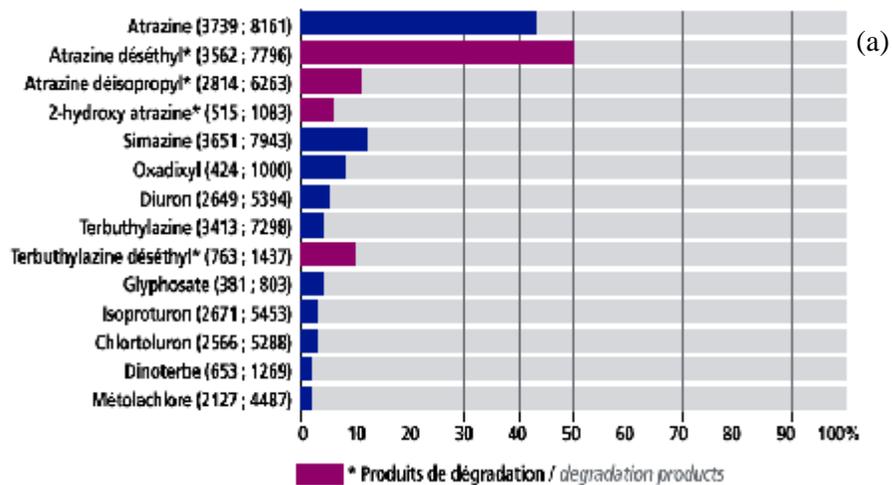
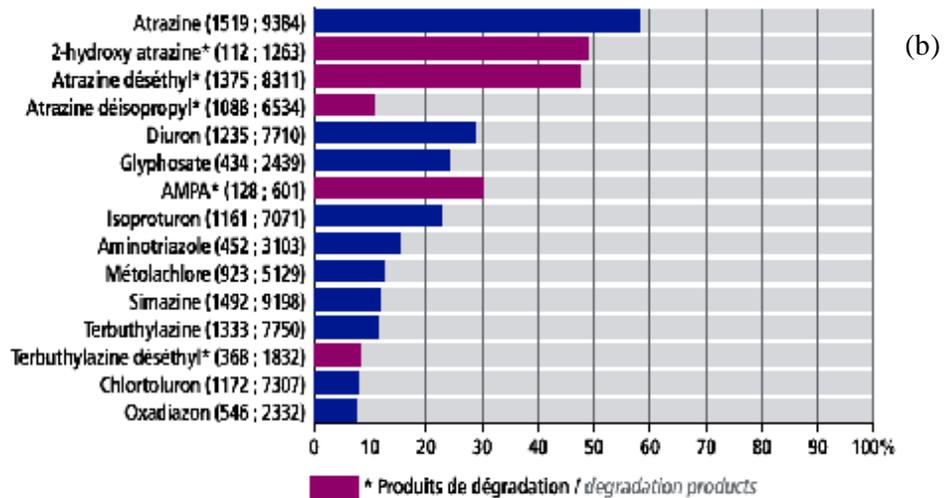


Figure 1 : Transport des pesticides dans l'environnement

(Source : Affaires indiennes et du Nord Canada, Rapport de l'évaluation des contaminants dans l'Arctique canadien, Programme de lutte contre les contaminants dans le Nord, 1997).

D'après l'Institut Français de l'Environnement (IFEN 2003), on retrouve des résidus de pesticides dans 75% des eaux superficielles et dans 57% des eaux souterraines. Sur les 400 substances recherchées, 201 ont été mises en évidence dans les eaux de surface et 123 dans les eaux souterraines. Parmi les substances recherchées, les herbicides de la famille des triazines (atrazine, simazine et terbuthylazine et produits de dégradation) et de la famille des urées substituées (diuron, isoproturon et chlortoluron) sont détectés les plus fréquemment dans les eaux de surface et de manière moins marquée, dans les eaux souterraines (figure 2).





Source : données agences de l'Eau - Dren - Groupes régionaux - Conseils généraux - Départ - Producteurs d'eau, traitements Ilen (Sisypha).

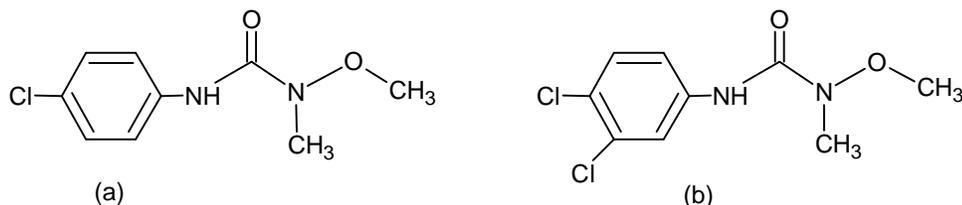
Figure 2 : Liste des principales molécules présentes dans (a) les eaux souterraines et dans (b) les eaux superficielles en 2001 (IFEN, 2002) – Pour chaque pesticide le premier chiffre correspond au nombre de points d'observation et le second au nombre d'analyses effectuées.

Certains de ces produits sont interdits depuis 2003, comme l'atrazine, les produits à base de diuron seule sur les cultures métropolitaines et les zones non agricoles. Notons qu'en 1989, une directive européenne limite à $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ la concentration autorisée de ces produits dans les eaux destinées à la consommation humaine et à $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ pour la somme des substances actives. L'IFEN (2002) estime qu'en 2001, 47% au moins des ressources superficielles utilisées pour la production d'eau potable ne peuvent être utilisés directement pour la consommation sans traitement spécifique des pesticides. En cas d'utilisation de telles ressources en eau, la réglementation impose la mise en oeuvre de filières de traitement adaptées pour distribuer à la population une eau de qualité conforme à la réglementation. Il existe peu d'alternative pour l'élimination des pesticides de l'eau. Les traitements utilisés sont essentiellement l'oxydation chimique et l'adsorption sur charbon actif.

Les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application de méthodes catalytique et photochimique. Ces méthodes, appelées procédés d'oxydation avancés, sont basées sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux $\cdot\text{OH}$, qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ($E_0 = 2,8 \text{ V}$) [CRC Handbook, 1985]. Ces entités radicalaires peuvent être générées

en milieu aqueux par soit des couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette (O_3/UV , H_2O_2/UV , O_3/H_2O_2) soit par photocatalyse (TiO_2/UV).

Ce travail de recherche a eu pour but d'étudier la dégradation photocatalytique et sonophotocatalytique de deux herbicides de la famille des phénylurées le monolinuron (a) et le linuron (b) en solution aqueuse et sous irradiation solaire simulée.



Ces deux herbicides, qui sont des produits phytosanitaires largement utilisés dans les pays du bassin méditerranéen, ont été étudiés par photolyse directe [Faure et al., 1997 (linuron)] et en présence d'ions nitrite et nitrate pour la dégradation du monolinuron [Nélieu et al., 2004]. Ils ont été choisis du fait qu'ils n'ont jamais fait l'objet d'une étude photocatalytique précédente. Cependant d'autres substrats de la même famille tels que : l'isoproturon, le chlortoluron, le métochloruron et le métochloruron, ont déjà fait l'objet de cette étude [Lhomme et al., 2005; Amine-Khodja et al., 2005]. Ainsi, la connaissance des mécanismes et des photoproduits de leur dégradation nous a considérablement simplifié l'étude de nos deux herbicides.

Par rapport aux travaux référencés dans la littérature, il nous a semblé important d'acquérir de meilleures connaissances sur les traitements radicalaires en comparant les cinétiques de dégradation des phénylurées par un procédé bien connu comme la photocatalyse et d'élargir cette recherche à une technologie plus innovante comme la sonochimie. Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

La première partie de cette recherche comporte une synthèse bibliographique sur la réactivité des radicaux $\bullet OH$ et leur mode d'action, les procédés d'oxydation avancés par photocatalyse et par les ultrasons et leurs applications dans le traitement des eaux.

Le second chapitre est consacré aux méthodes expérimentales et d'analyse utilisées au cours de cette étude.

Au cours du troisième chapitre, nous étudierons la dégradation photocatalytique des deux herbicides le monolinuron (MLN) et le linuron (LN) dans le but de comparer leur réactivité vis-à-vis de ce procédé. Nous avons également modélisé la cinétique de disparition photocatalytique du MLN, par un plan d'expérience. Cela a conduit à l'étude de l'influence de

quelques paramètres opératoires ($[MLN]$, $[TiO_2]$ et le flux photonique) sur la constante de vitesse de ce substrat, afin de mieux comprendre la variation de la constante de vitesse en fonction de ces paramètres, de connaître les facteurs les plus influents et de détecter les éventuelles interactions qui existent entre ces variables. Cette approche multifacteur, nous a permis de modéliser les constantes de vitesse de dégradation du MLN et de déduire la valeur de ces constantes de vitesse en chaque point du domaine expérimentale, sans avoir recours à des expériences.

Enfin, la dernière partie de ce travail concerne l'emploi simultané photocatalyse/ultrasons, en utilisant deux fréquences de sonication : une à basse fréquence (20 kHz) et l'autre à haute fréquence (800 kHz), afin de déterminer la synergie qui peut exister entre ces deux procédés d'oxydation.

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Les procédés d'oxydation avancés (Advanced Oxidation Process (**AOP**)) sont des techniques qui ont été développées durant ces dernières décennies pour le traitement des eaux de surfaces, souterraines et les eaux usées contenant des substances anthropogéniques non ou peu biodégradables. Ces techniques sont applicables pour des rejets avec des valeurs de DCO $< 5,0 \text{ g L}^{-1}$ [Andreozzi et al., 1999], car les grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importante quantité de réactifs. Les eaux usées avec une grande charge polluante seront traitées plus efficacement par oxydation humide ou incinération comme indiqué sur la figure 1.1.

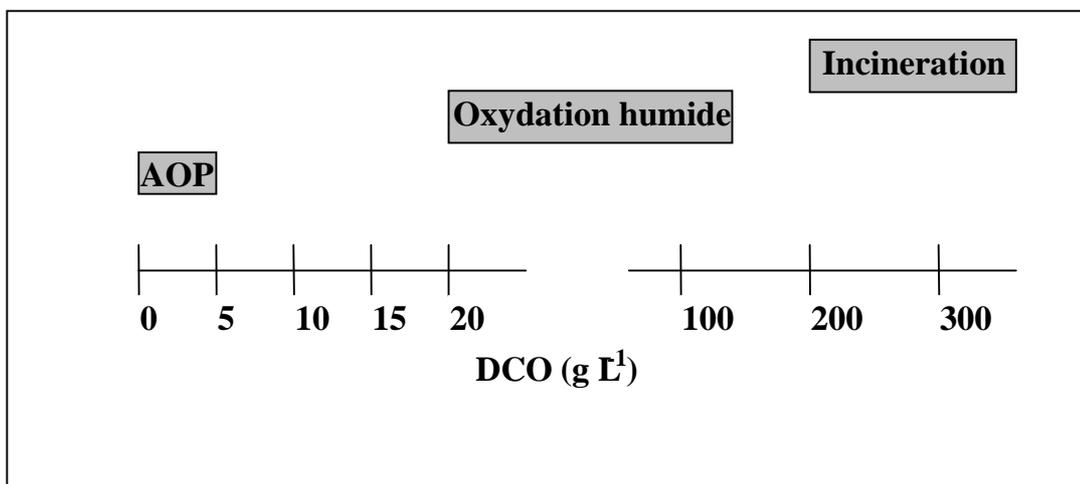


Figure I.1 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [Andreozzi et al., 1999]

Les procédés d'oxydation Avancées sont basés essentiellement sur des réactions d'oxydation initiées par les radicaux $\bullet\text{OH}$ produits in situ. Le radical $\bullet\text{OH}$ est une espèce très instable et très réactive en milieu aqueux. Il réagit très rapidement et peu sélectivement sur la plupart des composés organiques et minéraux. C'est une espèce chimique très oxydante qui se caractérise par un potentiel de réduction très élevé [tableau I.1].

Tableau I.1 : Potentiel de réduction standard de différents oxydants dans l'eau [CRC Handbook, 1985]

Oxydant	Potentiel de réduction (V/ENH)
$\cdot\text{OH}$	2,8
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
$\text{HO}_2\cdot$	1,70
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

En milieu aqueux, les radicaux $\cdot\text{OH}$ réagissent principalement par trois mécanismes :

- i. Par substitution d'un atome d'hydrogène :



Cette réaction conduit à la formation d'un radical $\text{R}\cdot$, qui réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxy $\text{ROO}\cdot$, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante, conduisant à la minéralisation complète du polluant [Buxton et al, 1988].

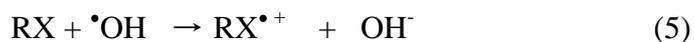


La réactivité de ces composés est liée à certains facteurs comme l'effet inducteur et l'effet de résonance.

- ii. Par addition électrophile sur la double liaison carbone-carbone :



- iii. Par transfert d'électrons :



Les constantes cinétiques de réaction des radicaux $\cdot\text{OH}$ sur les substances organiques sont généralement comprises entre 10^6 - 10^{10} $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ [Buxton et al., 1988]. A titre d'exemple, le

tableau I.2 illustre la réactivité de quelques composés aromatiques et aliphatiques simples avec les radicaux hydroxyles.

Tableau I.2 : Constante de vitesse de réaction des radicaux $\bullet\text{OH}$ avec quelques composés organiques en milieu aqueux [Buxton et al., 1988]

Composés	$k_{\bullet\text{OH}}$ (L mole ⁻¹ s ⁻¹)
Benzène	$7,8 \cdot 10^9$
Chlorobenzène	$4 \cdot 10^9$
Nitrobenzène	$3,9 \cdot 10^9$
Aniline	$(9-14) \cdot 10^9$
Acide benzoïque	$4,3 \cdot 10^9$
Phénols	$(6,6-14) \cdot 10^9$
Dichlorométhane	$5,8 \cdot 10^7$
Trichloréthylène	$4 \cdot 10^9$
Acide formique	$1,3 \cdot 10^9$
Acide acétique	$0,2 \cdot 10^9$
Acide oxalique	$0,014 \cdot 10^9$

D'une façon générale il a été observé que:

- Les constantes de vitesse obtenues avec les composés insaturés sont plus élevées que celles obtenues avec les composés aliphatiques saturés.
- Pour les composés aromatiques, la réactivité des radicaux hydroxyle est peu influencée par le caractère donneur ou accepteur d'électrons du substituant.

En milieu très basique le radical $\bullet\text{OH}$ se dissocie pour donner l'anion $\text{O}^{\bullet-}$ [Buxton et al., 1988] :



Etant donné le caractère nucléophile de cette dernière espèce, elle présente une réactivité plus faible que celle du radical $\bullet\text{OH}$ sur les composés organiques.

Ils existent différentes voies de production de ces entités à partir des processus photochimiques et non photochimiques. Les principaux procédés d'oxydation avancés sont représentés dans la figure I.2.

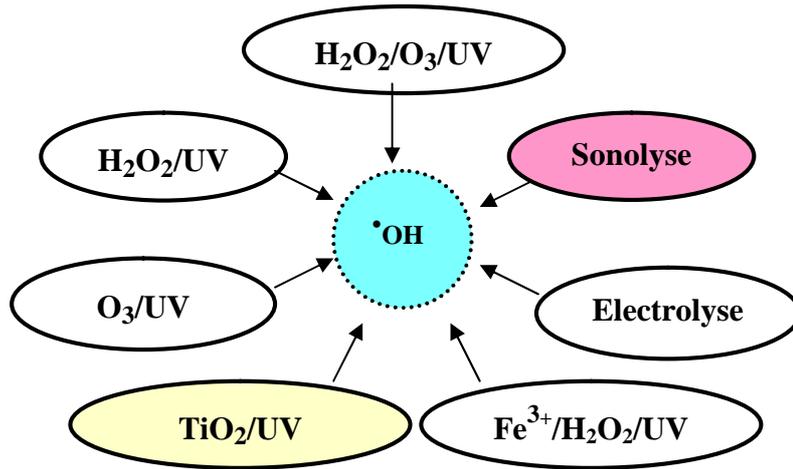


Figure I.2 : Principaux Procédés d'Oxydation Avancés

Au cours de cette synthèse bibliographique, nous développerons plus particulièrement la photocatalyse hétérogène en présence d'un semi-conducteur et la sonochimie qui ont fait l'objet de ce travail de recherche.

I.1. TRAITEMENT PHOTOCATALYTIQUE

I.1.1 Mécanismes réactionnels de la photocatalyse en milieu aqueux

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui se caractérisent par l'existence d'une bande interdite ou (bande gap, E_g) séparant les bandes de valence (BV) et de conduction (BC).

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption de rayonnements excitateurs, le plus souvent ultraviolets, par un semi-conducteur tel que le TiO_2 . L'excitation photonique d'un semi-conducteur par une radiation d'énergie supérieure à E_g , permet à un électron de passer de la bande de valence de ce semi-conducteur à sa bande de conduction à travers la bande interdite, formant une lacune électronique (trou positif : h^+).



Une paire électron-trou positif (e^-/h^+) est ainsi formée, c'est-à-dire un système oxydoréducteur (Figure I.3). Les espèces formées (e^-/h^+) à la surface du catalyseur peuvent réagir avec des espèces adsorbées à la surface ou avec des groupes superficiels [Pichat et Fox, 1988].

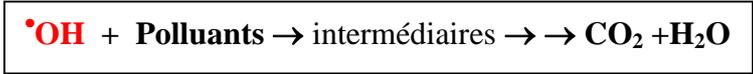
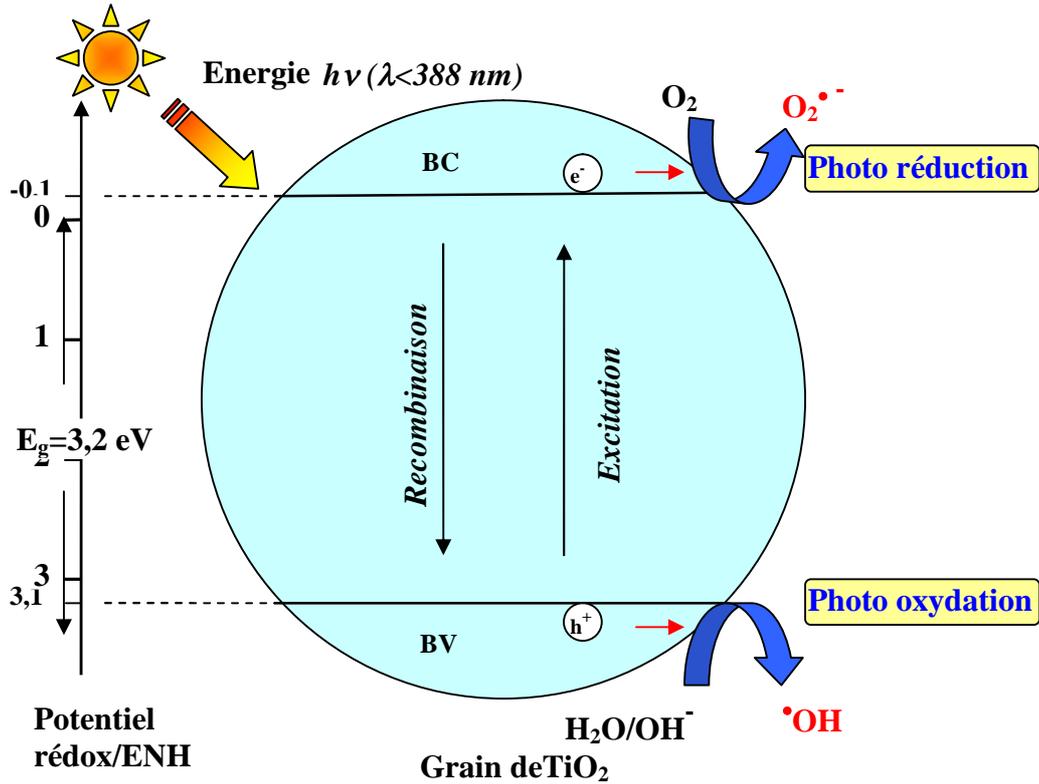
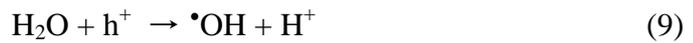


Figure I.3 : Principe de la photocatalyse hétérogène sur TiO_2

La formation du radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$ peut se faire selon les réactions d'oxydation suivantes :



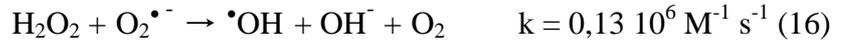
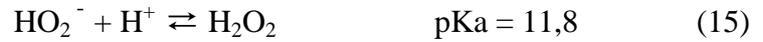
Le polluant P peut également réagir pour former un radical cation si son potentiel d'oxydoréduction le permet :



Sur l'autre site, les électrons produits agissent sur les espèces adsorbées réductibles. Ainsi, le dioxygène dissous jouera le rôle d'accepteur d'électron pour générer le radical anion super oxyde :



Cependant, la présence des protons favorisent la formation de peroxyde d'hydrogène qui à son tour produit rapidement les radicaux $\bullet\text{OH}$ selon les équations :



[Buxton et al, 1988]

Le peroxyde d'hydrogène formé étant une espèce amphotère, il peut réagir avec les électrons ou les trous positifs, en diminuant la recombinaison des charges pour favoriser la formation des radicaux.



Les espèces radicalaires formées peuvent ensuite oxyder les produits organiques en solution ou à la surface. Différentes réactions peuvent se produire en photocatalyse entre :

- deux substances adsorbées : le radical et le polluant.
- un radical en solution et le polluant adsorbé.
- un radical à la surface et le polluant en solution.
- un radical et le polluant en solution.

Notons enfin qu'une partie des paires (e^-/h^+) formées se combine en libérant de la chaleur.



Cette recombinaison se traduit évidemment par une perte d'efficacité et par une diminution de l'activité photocatalytique, puisque l'excitation ne produit pas de transformation photochimique, et il convient donc de les minimiser. En absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, comme l'eau et l'oxygène, cette réaction de recombinaison est très rapide. Le temps de réaction est de l'ordre de la picoseconde [Rasaiah et al., 1990].

I.1.2. Choix du photocatalyseur

Les oxydes et les sulfures de métaux représentent une grande classe de semi-conducteurs utilisés dans le processus photocatalytique. Le tableau I.3 représente les principales caractéristiques des semi-conducteurs les plus utilisés.

Tableau I.3 : Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs usuels en photocatalyse en solution aqueuse.

Semi-conducteur	Potentiel de la bande de valence V / ESH	Potentiel de la bande de conduction V / ESH	Energie de la bande gap (eV)	$\lambda_{exc.}$ (nm)
TiO ₂	+ 3,1	- 0,1	+3,2	387
ZnO	+ 3,0	-0.2	+3.2	387
ZnS	+ 1,4	- 2,3	+3,7	335
SnO ₂	+ 4,1	+ 0,3	+3,8	318
CdS	+ 2,1	- 0,4	+2,5	496
WO ₃	+ 3,0	+ 0,2	+2,8	443

TiO₂, ZnO, WO₃, SnO₂ ont été testés dans la dégradation photocatalytique du monuron, parmi ces catalyseurs le TiO₂ degussa P25 a donné la meilleure activité photocatalytique [Pramauro et al, 1993], contrairement à d'autres études qui ont montré que le ZnO est plus actif que le TiO₂ lors de la dégradation de l'orthophenyl-phenol [Amine Khodja et al., 2001]. ZnO est photo corrosif en milieu acide contrairement au TiO₂ qui s'est montré plus stable.

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, la non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation. Le TiO₂ s'impose donc comme le meilleur compromis entre l'activité photocatalytique et l'inertie chimique. De plus, le TiO₂ n'est pas coûteux, il est non toxique et peut être utilisé avec la lumière solaire, ce qui réduit le coût du traitement.

I.1.3. Le photocatalyseur TiO₂

Le dioxyde de titane, TiO₂, est un matériau de grand intérêt, dont l'utilisation actuelle concerne principalement la réalisation de pigments blancs dans l'industrie de la peinture, du plastique et du papier. C'est d'ailleurs le pigment blanc le plus performant grâce à son indice de réfraction élevé (2,48 à 2,89).

Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales : rutile, anatase et brookite. La brookite, de structure orthorhombique, n'est pas utilisée en photocatalyse car elle est peu stable, l'anatase et le rutile, de structure quadratique, sont les formes les plus

utilisées dans le traitement photocatalytique. Néanmoins, l'anatase fournit des échantillons en général plus actifs que ceux de la forme rutile [Tanaka et al., 1991; Scalfani et al., 1990]. En effet le TiO₂ Degussa P-25 (70% anatase, 30% rutile) s'est montré comme le plus actif dans le processus photocatalytique. L'anatase a une bande interdite de 3,23 eV et le rutile de 3,02 eV [Rajeshwar, 1995]. De plus le potentiel de la bande de conduction de l'anatase est plus négatif que celui du rutile, ce qui favorise la réduction de dioxygène et par conséquent la diminution des recombinaisons (e⁻/h⁺), rendant la forme anatase plus efficace [Tanaka et al, 1991]. Ces trois structures existent à l'état naturel, associées ou non à d'autres éléments comme le fer dans les minerais et peuvent être synthétisées.

Afin d'obtenir des poudres de TiO₂ d'aire spécifique élevée, cinq méthodes de synthèse ont été employées : le procédé sol-gel, la voie hydrothermale, l'hydrolyse des sels minéraux [Stefchev et al., 2001], la voie solvothermale [Kang et al., 2001] et plus récemment la méthode des répliques [Baolong et al., 2003].

Le procédé sol-gel consiste à calciner des gels obtenus par hydrolyse contrôlée d'alkoxydes solubilisés dans l'alcool parent. Les précurseurs généralement employés pour obtenir le TiO₂ sont Ti(OEt)₄, Ti(OPr)₄ ou Ti(OBu)₄. Le bon déroulement de ce procédé est conditionné par la température, le solvant, le pH et la durée de réaction. Cette méthode d'élaboration permet d'obtenir des poudres de TiO₂ composées soit d'anatase pur soit d'un mélange de phase anatase/rutile. L'anatase apparaît dans le domaine de température allant de 400 à 650°C [Racault et al, 1994], alors que le rutile n'apparaît qu'à partir de 650 °C.

Le principe de la méthode hydrothermale en milieu organique est de traiter sous pression et à température modérée (autoclave) un mélange d'alkoxyde de titane dans un solvant organique et de l'eau. Par hydrolyse du Ti(OBu)₄ dans le toluène à 300°C, Kominamai et al. (2001) ont synthétisé de l'anatase d'aire BET de 156 m²g⁻¹.

La méthode solvothermale consiste à décomposer un alkoxyde dans un solvant anhydre. Une solution de Ti(OPr)₄ dans le butane-1,4-diol autoclavée (300°C, 40 bar, 1h) conduit à l'anatase d'aire BET de 122 m² g⁻¹ [Kang et al., 2001].

L'utilisation d'alkoxydes est devenue aujourd'hui plus courante que celle des précurseurs minéraux, malgré que ces derniers puissent conduire à des oxydes de titane de grande aire BET. Sivakumar et al. (2002) ont obtenu de l'anatase à partir de Ti(SO₄)₂ à 400 °C, dont l'aire spécifique est de 170 m² g⁻¹.

Le TiO₂ est utilisé en photocatalyse sous deux formes : en suspension ou en film supporté. Les couches minces de TiO₂ peuvent être déposées sur différents supports tels que le verre, charbon actif et graphite exfolié [Tsumura et al., 2002]. Une poudre en suspension permet d'obtenir un très bon contact réactionnel entre le milieu aqueux et le catalyseur, mais pose quelques problèmes pour son extraction du milieu. En revanche, un film de TiO₂ supporté apporte certes un avantage pour l'élimination du catalyseur, mais diminue l'efficacité du TiO₂ du fait d'une surface d'échange plus réduite qu'une poudre.

I.1.4. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique

I.1.4.1. Influence de la concentration initiale du polluant

De nombreux travaux ont montré que la dégradation des substances par photocatalyse hétérogène suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood [Djebbar et Sehili, 1998, Pramauro et al., 1993; Parra et al., 2003 ; Amine Khodja, 2003 ; Chu et Wong, 2004 ; Lhomme et al., 2005] où la vitesse de dégradation est proportionnelle à la fraction de la surface du semi-conducteur recouverte par les molécules du substrat (θ):

$$r = -\frac{dc}{dt} = k\theta = k \frac{KC}{1 + KC}$$

Où k et K sont les constantes de vitesse de réaction et d'adsorption du substrat respectivement, et C la concentration initiale du composé.

Pour les solutions diluées, $KC \ll 1$, la réaction suit alors une cinétique d'ordre 1 apparent.

$$r = kKC \quad \text{Avec} \quad k_{obs} = kK$$

La validité de ce modèle pour le système étudié est démontrée par l'obtention de la linéarité de la relation entre $1/k_{obs}$ et C pour les réactions du 1^{er} ordre, où k_{obs} est la constante de vitesse apparente.

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{kK} + \frac{C}{k}$$

Cependant, pour les solutions concentrées, $KC \gg 1$, la vitesse initiale de réaction atteint un maximum et la réaction est d'ordre zéro [Herrmann, 1999].

A partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood, il est admis que les réactions se produisent principalement à la surface du catalyseur [Cunningham, 1999].

1.1.4.2. Influence de la concentration du catalyseur

La vitesse de dégradation photocatalytique est directement dépendante de la quantité du catalyseur dans le domaine des faibles concentrations. Cependant à partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur [Dionysiou et al., 2000 ; Herrmann, 1999 ; Parra et al., 2003]. La concentration optimale dépend de la géométrie du photoréacteur et des conditions de travail. Elle correspond à la quantité optimale du catalyseur pour laquelle un maximum de particules est irradié. Pour les concentrations les plus élevées du catalyseur, un effet d'écran se produit et masque une partie de la surface photosensible.

Un grand nombre de chercheurs ont étudié l'influence de la concentration en catalyseur sur l'efficacité du procédé. Malgré les différents résultats obtenus, l'idée qui émerge est que la radiation incidente dans le photoréacteur et son chemin optique sont fondamentaux dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur. Ils ont observé une concentration optimale de TiO_2 , qui dépend fortement de la géométrie du photoréacteur, du flux photonique incident et également de son chemin optique [Mills et al., 1993 ; Pareek et Adesina, 2004] :

- Si la lampe est dans le réacteur et correspond à un chemin optique court (quelques mm), la concentration optimale en TiO_2 est très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution), alors que quelques centaines de mg par litre sont nécessaires pour un chemin optique de quelques cm.
- Si la lampe est à l'extérieur du réacteur et correspond à un chemin optique court (1 à 2 cm), la vitesse maximale est obtenue avec une concentration en TiO_2 de 1 à 2 g L^{-1} . En revanche, la concentration optimale en catalyseur est de plusieurs centaines de mg L^{-1} , lorsque le chemin optique est de plusieurs centimètres.

On peut conclure que plus la source lumineuse est proche de la solution, plus la concentration maximale en TiO_2 augmente. Cela peut être expliqué par la diffraction de la lumière incidente par les particules de TiO_2 les plus proches.

1.1.4.3. Influence de la température

Le processus photocatalytique n'exige pas de chaleur et peut se produire à température ambiante, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente E_a soit très faible (quelques kJ mol^{-1}) pour une gamme de température moyenne entre 20 et 80 °C [Herrmann, 1999].

L'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du 4-chlorophénol et du 4-nitrophénol a été estimée respectivement à $5,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $7,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ dans un domaine de température variant de 10 à 50 °C. Ceci indique que dans ce domaine, l'activation thermique est négligeable et que le processus adsorption/désorption est indépendant de la température [Al Sayyed et al., 1991 ; Chen et Ray, 1998].

I.1.4.4. Influence du flux photonique

La vitesse de réaction photocatalytique est dépendante du flux photonique :

- Pour les faibles flux lumineux, la vitesse de réaction d'un polluant suit un pseudo ordre 1 avec une pseudo constante proportionnelle au flux photonique incident. Dans ce cas, le processus photocatalytique passe par l'activation photoinduite du catalyseur, avec la participation des entités photogénérées (électrons et trous positifs) au mécanisme de réaction.
- Au-delà d'un certain flux photonique, Ollis et al. (1991), Al-Sayyed et al. (1991) ont montré que l'ordre de la réaction passe de 1 à 0,5. Ces auteurs expliquent cette diminution par une concurrence entre les réactions d'oxydation du polluant par les radicaux $\cdot\text{OH}$ et les réactions de combinaison de ces radicaux, due à une concentration trop élevée de radicaux à la surface du photocatalyseur [Bahnemann et al. 1994].
- Pour de fortes intensités lumineuses, la vitesse de dégradation reste constante. Dans ce cas, la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de matière [Chang et al., 2000 ; Matthews, 1988]. Cela peut être expliqué par la recombinaison très rapide des e^-/h^+ vis-à-vis de l'oxydation du polluant.

L'utilisation optimale de la puissance incidente correspond donc à la région où la vitesse de dégradation est proportionnelle à l'intensité lumineuse.

I.1.4.5. Influence du pH initial

Le pH de la solution joue un rôle important en photocatalyse, car il définit l'état électrique de la surface du TiO_2 qui présente un caractère amphotère [Fernandez et al., 2000]. Le point de charge nulle (pH_{PZC}), où le pH pour lequel la charge de la surface du TiO_2 est nulle, est autour de 6,3 [Augugliaro et al., 1991].

A pH < 6,3 la surface du catalyseur est chargée positivement :



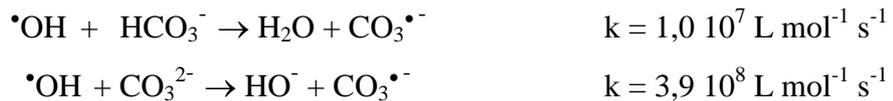
Alors qu'elle est chargée négativement à pH > 6,3



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés ou chargés est très affectée par le pH. Selon l'état électrique de la surface du TiO₂ [Chu et Wong, 2004], les molécules du substrat auront tendance à se rapprocher ou à s'éloigner du catalyseur sous l'action des forces électrostatiques. En outre, pour les polluants neutres, le procédé photocatalytique est relativement peu sensible au pH entre 3,5 et 8,5 [Pichat, 1994; Haque et Muneer, 2003; Wong et Chu, 2003].

1.1.4.6. Influence des ions inorganiques

La dépollution de l'eau par le procédé photocatalytique est basée sur la génération des radicaux hydroxyle dans le milieu réactionnel. Néanmoins, ces entités formées peuvent être piégées par des pièges à radicaux présents dans les eaux, comme les ions carbonate et hydrogénocarbonate, en formant l'anion radical carbonate (CO₃^{•-}) moins réactifs. La plus faible réactivité de l'anion-radical carbonate pourrait cependant être utile pour la dégradation sélective de mélanges de polluants [Pichat, 1994].

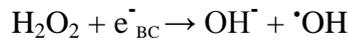


[Buxton et al., 1988].

Il semble que les ions inorganiques ne peuvent avoir d'effet important sur le traitement photocatalytique que s'ils sont liés à la surface du photocatalyseur ou dans la couche de Helmholtz. Cela dépend à la fois de l'affinité chimique des ions considérés pour le TiO₂ et de son PZC. Lorsque le pH est inférieur au PZC, la surface est chargée positivement, certains anions (phosphate, sulfate, nitrate et chlorure) peuvent ainsi diminuer l'efficacité photocatalytique [Abdullah et al., 1990 ;Amine-Khodja, 2003; D'Oliveira et al., 1993 ; Wong et Chu, 2003]. Alors qu'aux pH supérieurs au PZC, la surface est chargée négativement Elle repousse donc les anions et aucun effet négatif n'est observé [D'Oliveira et al, 1993; Augugliaro et al., 1988]. Néanmoins, les ions nitrate et chlorate ne semblent pas avoir un effet négatif sur la vitesse d'élimination du polluant [Pichat, 1994].

I.1.4.7 Activation du TiO₂

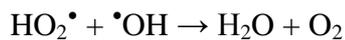
Des études récentes ont été effectuées pour l'amélioration du processus TiO₂ / UV en ajoutant dans le milieu réactionnel des agents capteurs d'électrons tel que H₂O₂ et d'oxydants inorganiques (ClO₂[•], IO₄⁻, ...) [Amine-Khodja, 2003; Haque et Muneer, 2003; Chu et Wong, 2004; Irmak et al, 2004]. Les résultats obtenus montrent que l'addition de H₂O₂ améliore les performances de dépollution de la photocatalyse. Cette amélioration est marquée pour des additions modérées de H₂O₂, mais le surdosage diminue les vitesses de dégradation. L'accélération du processus a été expliquée par les propriétés de bon capteur d'électrons de H₂O₂, qui lui permettent de réagir avec les électrons de la bande de conduction selon l'équation :



Cette réaction montre le double effet positif que joue le peroxyde d'hydrogène. D'une part, il capte les électrons photogénérés, ce qui diminue la recombinaison e⁻/h⁺ et d'autre part, il produit des radicaux [•]OH supplémentaires à la photo-oxydation des OH⁻ par les h⁺. Par conséquent, pour les concentrations élevées de H₂O₂, l'excès de ce dernier participe au piégeage des [•]OH selon la réaction :



Notons que les radicaux hydroperoxyde HO₂[•] formés sont beaucoup moins réactifs que les radicaux [•]OH et peuvent aussi participer au piégeage des [•]OH selon l'équation :



L'ajout d'accepteur d'électrons dans le milieu réactionnel tels que : ClO₃⁻, BrO₃⁻, IO₄⁻, S₂O₈²⁻ [Haque et Muneer, 2003; Irmak et al., 2004], augmente l'efficacité du traitement photocatalytique. Néanmoins, un tel additif, qui peut être toxique, ne semble pas être une solution adéquate pour l'amélioration du procédé.

Pour augmenter l'absorption photonique et élargir le domaine spectral de l'absorption, le dopage de TiO₂ par des ions métalliques ou leur ajout dans le milieu réactionnel a fait l'objet de nombreuses études [Pichat, 1994; Herrmann et al., 1998; Suba Rao et al., 2003]. De ces travaux, il ressort que le dopage par les ions tels que (Nb⁵⁺, Sb⁵⁺, Mo⁶⁺, Ta⁵⁺) et (Ga³⁺, Cr³⁺, Al³⁺) a montré une forte inhibition de dégradation et une diminution du rendement quantique, surtout dans le cas du Cr³⁺ [Herrmann et al., 1998]. Cette inhibition est expliquée par la

présence des impuretés qui peuvent être le centre de recombinaison de l'électron-trou positif. Des études similaires ont montré la diminution de l'activité photocatalytique du TiO_2 en présence des métaux de transitions tels que le vanadium, le molybdène et le tungstène [Di Paola et al., 2004].

Subba Rao et al. (2003) ont étudié l'influence des ions métalliques (Ag^+ , Cu^{2+} et VO_3^-) sur l'activité photocatalytique du TiO_2 lors de l'élimination de deux colorants (acide orange-7 et tartrazine) sous irradiation solaire simulée. La déposition de ces ions métallique sur le TiO_2 a montré des effets complètement différents. Un effet positif est observé seulement avec les échantillons de TiO_2 contenant les ions Ag^+ , qui se réduisent facilement en captant les électrons photo générés. Par contre, les ions vanadate ont montré un effet inhibiteur dû à sa forme anionique, alors qu'aucun effet n'est observé avec les ions Cu^{2+} .

I.1.5. Mécanisme de dégradation photocatalytique des phénylurées

Le mécanisme de dégradation photocatalytique de polluants organiques dans l'eau se fait, en général, par des réactions d'oxydation, d'hydroxylation et de coupures oxydantes provoquées par des espèces photogénérées dans le milieu réactionnel tel que les radicaux $\bullet\text{OH}$. De nombreuses études ont montré que l'efficacité du traitement photocatalytique conduit à la minéralisation complète du polluant en CO_2 et en ions inorganiques (Cl^- , F^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , ...) [Pramauro et al., 1993; Bianco Prevot et al., 1999]. Cependant, il existe quelques rares composés, extrêmement résistants à toute oxydation, résistants aussi au traitement photocatalytique. C'est le cas des chlorofluorocarbones [Sabin et al., 1992], l'acide trifluoroacétique [Mas et al., 1997] et le 1,3,5-triazabenzène (s-triazine) [Pelizzetti et al., 1990].

L'étude bibliographique suivante présente les mécanismes de dégradation concernant la photocatalyse de quelques composés de la famille des phénylurées.

Le monuron, largement utilisé dans l'agriculture, a fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Pramauro et al. (1993) et Augugliaro et al. (1993) ont étudié la transformation photocatalytique du monuron en présence de TiO_2 en solution aqueuse. Les résultats obtenus par Pramauro et al. ont montré la formation de 4-chlorophényl isocyanate, de l'hydroquinone et du 1,2,4-trihydroxybenzène. Sur la base des résultats cinétiques et analytiques, un schéma de dégradation a été proposé et qui prend en compte l'attaque simultanée des radicaux $\text{OH}\bullet$ sur les différents points de la molécule de départ (Figure I.4).



Figure I.4 : Schéma du mécanisme réactionnel de la dégradation photocatalytique du monuron [Pramauro et al., 1993].

Richard et Bengana (1996) ont étudié l'influence du pH sur l'orientation de la réaction photocatalytique du fénuron en présence du TiO_2 et ZnO . A $\text{pH} = 4,6$ en présence du TiO_2 , quatre principaux photoproduits ont été formés lors de l'oxydation du noyau aromatique et des deux méthyles de la fonction urée (Figure I.5).

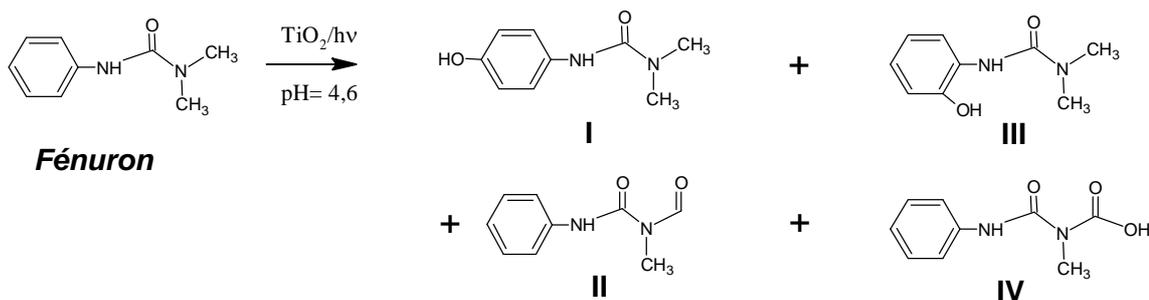


Figure I.5 : Photoproduits de la photocatalyse du fénuron [Richard et Bengana, 1996]

A $\text{pH} = 7$, les mêmes photoproduits ont été obtenus mais leur distribution était différente et la formation de (I) et (III) (hydroxylation du cycle) était majoritaire. En revanche, à pH acide, la réaction principale est une oxydation du groupement méthyle, et l'attaque du cycle est devenue une voie minoritaire. L'effet du pH sur la distribution des photoproduits a été attribué à la position dans laquelle le fénuron est adsorbé à la surface du catalyseur. A pH acide

(<pH_{PZC}), la surface du TiO₂ est chargée positivement et la molécule s'adsorbe donc à la surface par la partie électro-négative, ce qui favorise la formation des composés d'oxydation des groupements méthyles de l'urée.

Récemment, la dégradation photocatalytique du métabromuron (MB) a été l'objet d'une étude menée par Amine-Khodja et al., (2005). L'identification de cinq produits intermédiaires a permis de proposer le mécanisme réactionnel suivant (Figure I.6) :

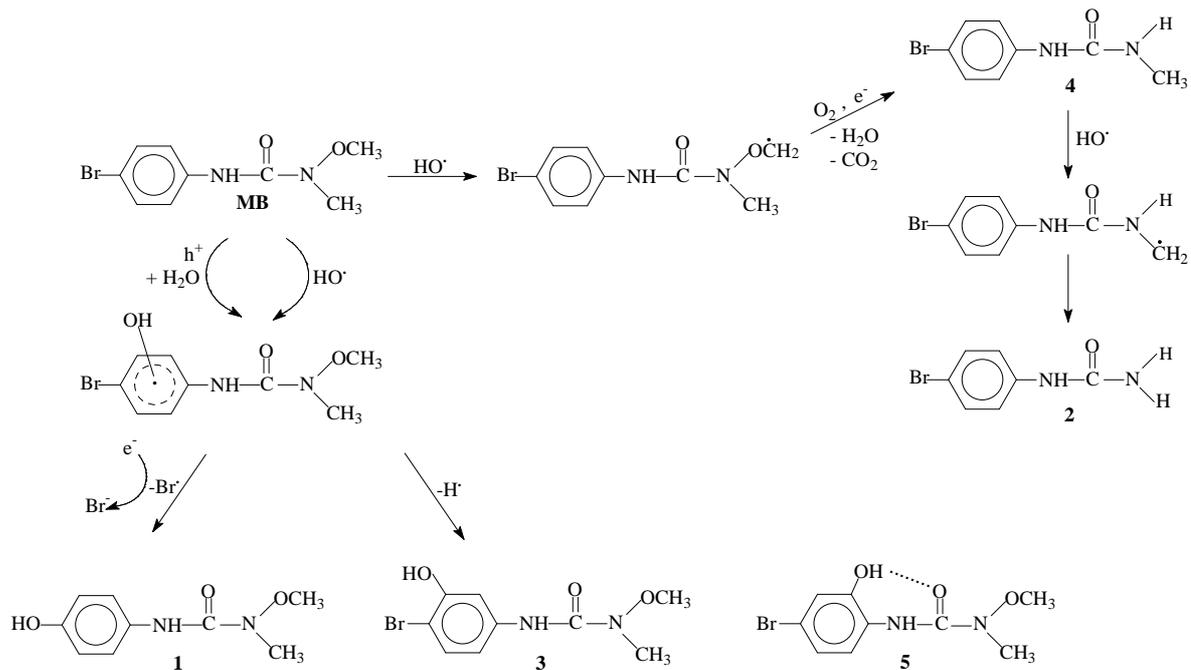


Figure I.6 : Mécanisme réactionnel de la photocatalyse du métabromuron
[Amine-Khodja et al., 2005]

Très récemment, Lhomme et al. (2005) ont étudié la dégradation photocatalytique du chlortoluron en présence de TiO₂ PC-500 (surface spécifique : 320 m² g⁻¹) supporté sur fibre de cellulose et TiO₂ en suspension.

L'analyse des produits intermédiaires, montre que l'attaque des radicaux •OH se fait principalement sur le cycle aromatique et les groupes méthyles de la fonction urée avant l'ouverture du cycle avec la formation de l'acide acétique. Les cinq photoproduits identifiés lors de cette étude sont illustrés dans la figure I.7.

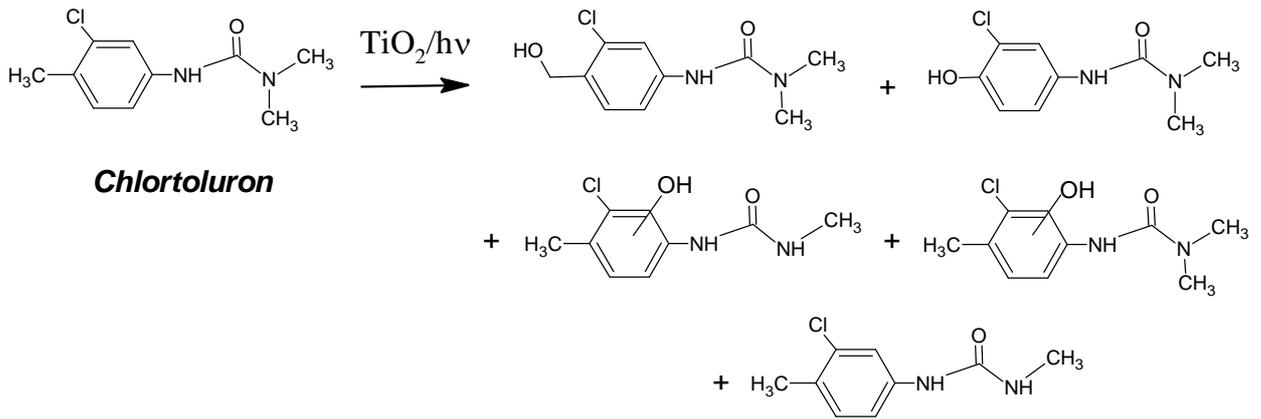


Figure I.7 : Photoproduits de la photocatalyse du chlortoluron [Lhomme et al., 2005]

En résumé, les études publiées dans la littérature montrent que les principaux mécanismes de dégradation des phénylurées par photocatalyse sont :

- des réactions d'hydroxylation conduisant à une déhalogénéation lorsque le cycle est substitué par un halogène,
- une oxydation des substituants aliphatiques de la fonction urée

Ces composés intermédiaires sont des composés qui sont par la suite facilement dégradés via une ouverture du cycle aromatique puis une oxydation des acides en composés minéraux [Vulliet et al., 2003; Lhomme et al., 2005].

I.2. TRAITEMENT SONOCHIMIQUE

Les premiers effets chimiques des ultrasons ont été observés en 1927 par Richards et Loomis qui ont mis en évidence l'oxydation des ions iodure en iode sous l'effet d'ondes ultrasonores. Cependant, ce n'est qu'à la fin des années 1970 avec le développement des céramiques piézo-électriques, que la sonochimie a connu un essor considérable en milieu hétérogène et homogène avec de nombreuses recherches pour son application à la décontamination, des eaux.

I.2.1. La sonochimie

I.2.1.1. Transmission de l'onde ultrasonore dans un milieu

Les ultrasons sont des ondes vibratoires d'une fréquence supérieure à la fréquence maximale des sons audibles par l'oreille humaine (16 kHz). Les ultrasons possèdent toutes les propriétés générales des ondes élastiques (ondes de pression ou ondes vibratoires selon le milieu de propagation). Ils n'ont de propriétés remarquables que par l'interaction qu'ils peuvent avoir avec les milieux dans lesquels ils se propagent. Les fréquences utilisées varient de 16 kHz à 100 MHz. Cette gamme peut être divisée en deux régions distinctes : les ultrasons de puissance et les ultrasons de faible puissance (figure I.8).

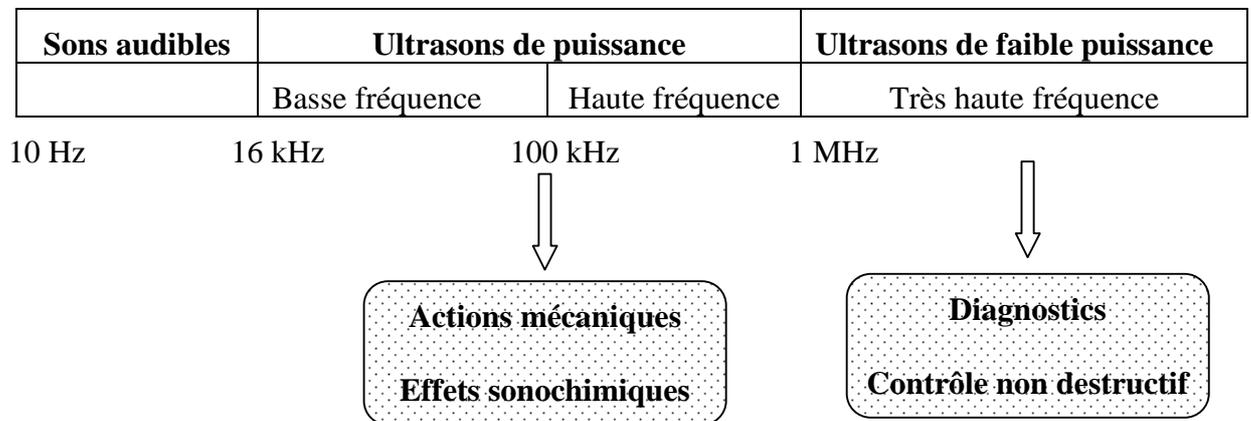


Figure I.8 : Classification des ultrasons selon leur fréquence [Mason, 1991]

Les ultrasons de puissance sont des ondes de fréquences comprises entre 16 kHz et 1 MHz. Ils provoquent de profondes modifications des milieux qu'ils traversent. Leurs applications sont diverses et variées : nettoyage, émulsification, homogénéisation, soudure de matière plastiques et activation des réactions chimiques. Les ultrasons de puissance peuvent être divisés en deux catégories suivant leur fréquence :

- Les ultrasons de basse fréquence (16 kHz à 100 kHz)
- Les ultrasons de haute fréquence (100 kHz à 1 MHz)

Les ultrasons de faible puissance ($< 1 \text{ W}$) correspondent à une gamme de fréquence très élevée (1 à 100 MHz). Leurs applications ont pour objectif essentiel de transmettre de l'énergie à travers un milieu pour le contrôler sans l'altérer. Ils sont utilisés en médecine pour l'imagerie médicale ou pour les appareils de contrôle non destructif (analyses chimiques, tests de matériaux et détections de leurs défauts de structure...).

Les ondes ultrasonores sont générées à partir d'une électrode reliée à chaque face d'une céramique piézoélectrique et d'une plaque métallique ou sonde. Le transducteur est alimenté par un générateur électrique de fréquence alternative permettant la dilatation et la compression de la céramique. Les variations de dimension de la céramique provoquent des vibrations qui sont alors transmises par l'intermédiaire de la sonde dans le milieu sous forme d'ondes ultrasonores.

Lors de la propagation d'ondes ultrasonores dans un liquide, les molécules subissent alternativement des compressions et des dépressions. Lorsque la dépression est suffisante pour vaincre les forces d'attraction entre les molécules du liquide, des bulles de cavitation naissent [Plévert, 1997]. Cette formation de bulles nécessite de très fortes pressions négatives, mais ce seuil est abaissé par la présence de germes dans le milieu (gaz dissous, particules en suspension, rugosité des parois) [Suslick, 1989].

La cavitation ultrasonore comprend trois étapes : la formation de la bulle, sa croissance et enfin son implosion ou effondrement (figure I.9)

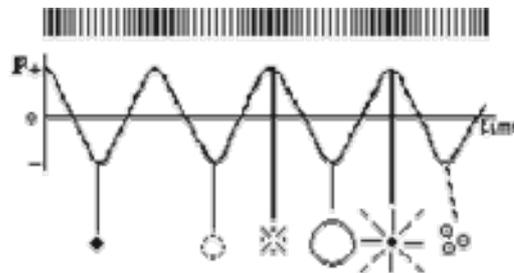
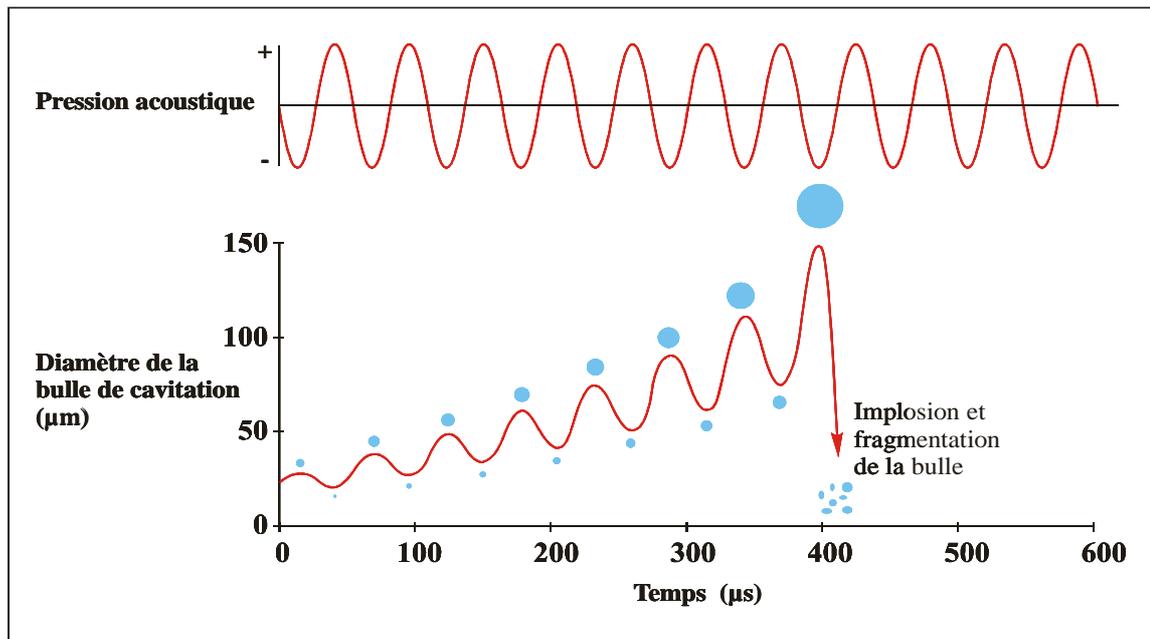


Figure I.9 : Evolution d'une bulle soumise à un champ ultrasonore [Suslick, 1989]

Les bulles de cavitation constituent des microréacteurs chimiques dans lesquelles sont atteintes des températures et des pressions très élevées au stade final de leur implosion.

Selon l'évolution ultérieure de ces bulles (croissance puis effondrement), il est possible de distinguer deux types de cavitation.

- Les bulles de cavitation stables : Quand la puissance acoustique est faible, les bulles oscillent ou pulsent de façon non linéaire autour d'une taille moyenne pendant plusieurs cycles acoustiques [Lorimer et Mason, 1987]. Elles évoluent lentement par un transfert de gaz ou de vapeur du liquide. En effet, le flux de gaz lors de la phase de dépression, de l'extérieur vers l'intérieur de la bulle, est supérieur à celui de la phase de compression (de l'intérieur vers l'extérieur de la bulle). La taille des bulles augmente ainsi par diffusion rectifiée. Ces bulles peuvent ensuite, soit coalescer et remonter à la surface (effet de dégazage) soit disparaître par dissolution.

- Les bulles de cavitation transitoires : ce sont des bulles à courte durée de vie. Elles apparaissent lorsque la puissance ultrasonore est suffisamment élevée (au dessus de 10 W cm^{-2}) [Lorimer et Mason, 1987].

Elles grossissent rapidement, durant moins d'un cycle acoustique jusqu'à atteindre leur taille critique. Durant la phase de compression, elles implosent brutalement en se fragmentant, on admet qu'il n'existe pas de transfert de gaz entre le liquide et la bulle mais seulement une vaporisation et une condensation de ce liquide. Dans ces conditions, leur implosion serait très violente n'étant pas amortie lors de la phase de compression.

Les effets chimiques des ultrasons sont souvent attribués à la cavitation transitoire, mais la distinction entre cavitation stable et transitoire n'est pas aussi simple.

Les phénomènes mis en jeu lors de création et l'évolution des bulles de cavitation sont complexes et leurs conséquences diverses. De nombreuses hypothèses ont été avancées comme la théorie du point chaud dite « hot spot theory ».

Cette théorie repose sur l'implosion adiabatique de la bulle de cavitation qui provoque localement des élévations de pression et de température extrême pendant une durée de l'ordre de 10^{-6} s [Suslick et al., 1986]. Elle suppose que l'effondrement de la bulle est si rapide qu'aucun échange de chaleur n'est possible entre le liquide et le mélange gazeux.

Noltingk et Neppiras (1950) ont donné la relation suivante pour prédire la température au centre de la bulle durant l'implosion :

$$T_{max} = T_0 \frac{P_m}{P} (\gamma - 1)$$

- Avec :
- T_0 = température ambiante de la solution (K),
 - P = pression à l'intérieur de la bulle durant sa taille maximale (atm)
 - P_m = pression à l'intérieur de la bulle durant l'implosion (atm),
 - γ = chaleur spécifique du mélange gaz-eau dans la bulle.

A l'aide de modèles théoriques et de données expérimentales, la température et la pression peuvent être évaluée à environ 5000 K et 500 atm au cœur de la bulle lors de l'implosion [Suslik et al., 1983]. Alors que la température de la zone interfaciale située autour des bulles de cavitation est de l'ordre de 1900 K (Figure I.10).

Cette théorie peut expliquer un grand nombre d'observations :

- La rupture homolytique des liaisons pour produire des espèces radicalaires ou atomiques très réactives.
- La pyrolyse des molécules dans la bulle de cavitation.
- La formation des produits par attaque radicalaire secondaire à l'interface.
- Emission de la lumière (sonoluminescence) lors de la propagation d'ondes ultrasonores dans un liquide due à la recombinaison de radicaux ou d'ions.

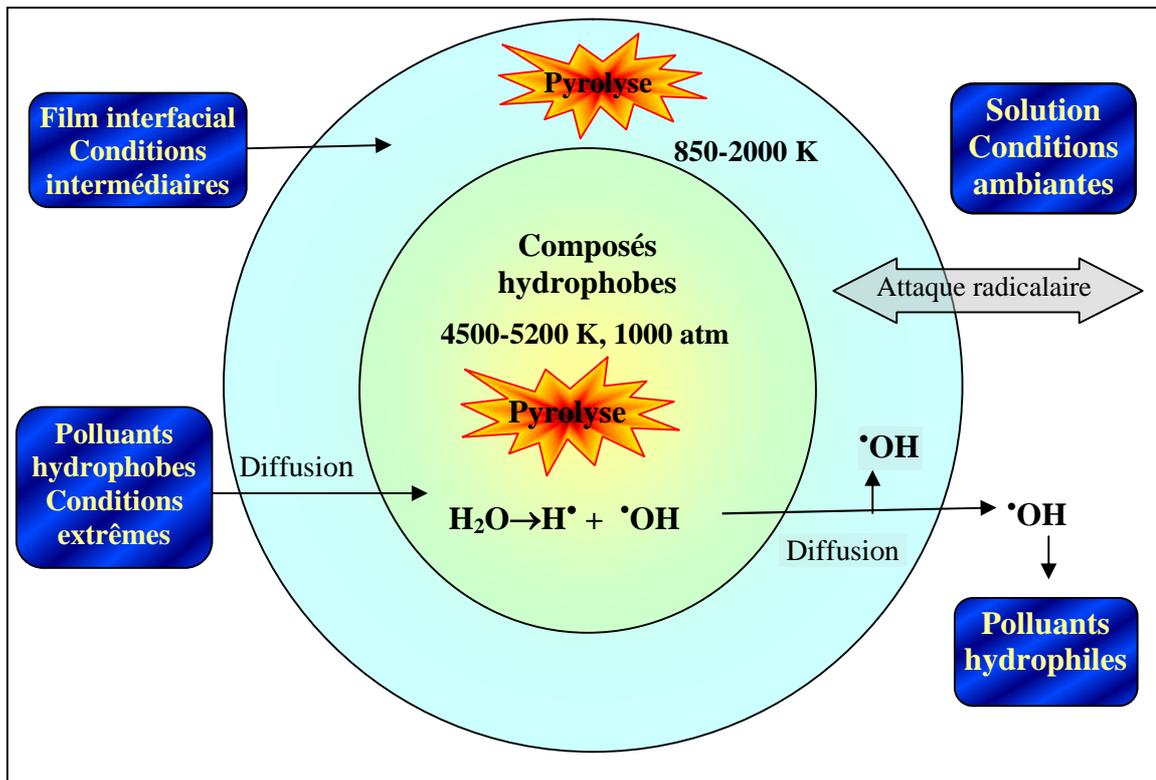


Figure I.10 : Zones de réactivité sonochimique selon la théorie du point chaud

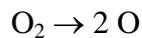
I.2.1.2. Réactions sonochimiques

La chimie sous ultrasons (ou sonochimie) est une des voies les plus récentes pour les applications des ondes ultrasonores. C'est un procédé d'oxydation avancé qui génère des radicaux hydroxyle dans le milieu réactionnel, responsables d'une partie de l'oxydation des composés.

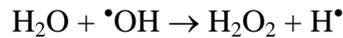
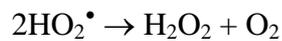
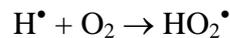
La sonochimie peut être définie comme étant la réactivité chimique induite uniquement à travers des conditions extrêmes de température et de pression générées lors de la formation, la croissance et l'implosion des bulles de cavitation [Ince et al., 2001], ou les transformations chimiques qui accompagnent la propagation des ultrasons dans des solutions aqueuses.

Les réactions sonochimiques ont été étudiées surtout en milieu aqueux homogène. Elles sont basées sur la formation d'entités radicalaires, dans la bulle de cavitation, responsables de l'oxydation des composés. Ces radicaux ont été clairement mis en évidence lors d'expériences de piégeage de radicaux et de leur détection par résonance paramagnétique électronique (RPE) [Makino et al., 1982 ; Riesz et Kondo, 1992].

De nombreuses études [Makino et al., 1982 ; Henglein, 1987] ont montré la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{H}\cdot$ lors de la rupture homolytique de l'eau dans la bulle de cavitation à haute température :

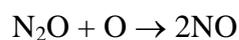
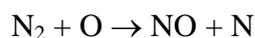
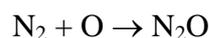
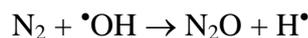
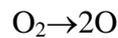


et la formation des produits finaux H_2 , H_2O_2 et O_2 lors de réactions de recombinaisons radicalaires à l'interface bulle-liquide [Hart et Henglein, 1987], où la température est plus basse selon les réactions :

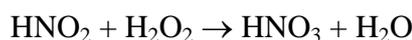


Le peroxyde d'hydrogène est principalement formé dans la région interfaciale de la bulle de cavitation car il est instable à haute température [Serpone et al, 1994].

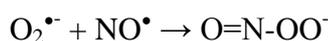
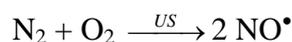
Lorsque les ultrasons sont appliqués sur une solution saturée en air, en présence d'azote et d'oxygène, plusieurs auteurs ont montré en plus des composés précédents, la formation de N_2O et NO selon les réactions [Margulis et al., 1985 ; Hart et al., 1986] :



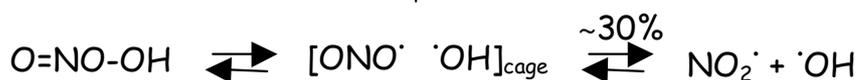
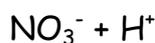
Les oxydes d'azote sont ensuite oxydés par les radicaux $\cdot\text{OH}$ ou le peroxyde d'hydrogène généré in-situ, en acides nitreux et nitrique :



Certains auteurs [Mark et al., 2000 ; Hamdaoui, 2004 ; Coddington et al., 1999] ont mis en évidence la formation d'ions peroxonitrique comme espèce intermédiaire :



En l'absence de composé organique, les ions peroxonitrique se transforment en ions nitrite et nitrate



En présence de solutés organiques, les intermédiaires $\text{NO}_2\cdot$ et $\cdot\text{OH}$ très réactifs, sont capables d'oxyder une grande variété de substrats et donner des composés substitués nitrés ou hydroxylés.

1.2.1.3. Paramètres influençant les réactions sonochimiques

La propagation d'une onde ultrasonore dans un liquide se traduit par des variations de pression autour d'une valeur moyenne. Il existe une pression minimale à partir de laquelle une bulle peut se former dans le liquide : c'est le seuil de cavitation ou seuil de Blake. Ce seuil détermine l'amplitude acoustique minimale pour générer une bulle de cavitation dans un liquide.

L'action de la cavitation ultrasonore est extrêmement complexe en raison de la diversité des facteurs qui interviennent : fréquence, puissance, solvant, température, pression extérieure, et présence de gaz dans la bulle. Nous allons donc brièvement décrire l'influence de ces paramètres sur les réactions sonochimiques selon la théorie du point chaud [Mason, 1999].

i. Puissance acoustique

L'activité sonochimique est très dépendante de la puissance ultrasonore ou puissance acoustique (W m^{-2}). Néanmoins, au dessous d'une certaine puissance, seuil de Blake,

l'amplitude du champ ultrasonore est trop faible pour permettre la formation des bulles de cavitation. Au dessus de ce seuil, les vitesses de réactions augmentent avec l'augmentation de la puissance acoustique, du fait de l'augmentation de nombre de bulles formées.

Mais, il apparaît que cette vitesse atteint une limite lorsque la puissance acoustique est trop élevée. Une concentration élevée de bulles engendre des phénomènes de dispersion de l'énergie par coalescence.

Pour obtenir un bon rendement énergétique et chimique, il est conseillé d'appliquer à la solution une puissance comprise entre le seuil de Blake et celle induisant des vitesses maximales de réactions sonochimiques.

ii. Fréquence ultrasonore

La fréquence de sonication est un paramètre très important dans les réactions sonochimiques. L'amplitude de la dépression à fournir pour permettre d'atteindre le seuil de cavitation dépend de la fréquence : plus la fréquence du son est élevée, plus la période de dépression est courte, elle peut être trop courte pour former une cavité.

Des travaux cités par Boucher (1970) ont montré que l'intensité du seuil de cavitation croît avec la fréquence. Cela signifie qu'il est plus facile d'engendrer la cavitation à basse fréquence.

Cependant, la taille critique des bulles de cavitation est inversement proportionnelle à la fréquence :

$$R_r = 3,2/f \quad R_r : \text{Rayon critique (m)}$$

$$f : \text{fréquence (Hz)}$$

Le temps d'implosion de la bulle de cavitation dépend du rayon maximal de la bulle (R_r) de la densité du liquide (ρ) et la pression ambiante P_0 [Margulis, 1993].

$$\tau = 0,915 R_r \sqrt{\rho/P_0}$$

A basse fréquence, le rayon critique est grand (de l'ordre de 160 μm à 20 kHz) et le temps de vie des bulles est relativement élevé (10 μs). Le temps de vie des radicaux hydroxyles est estimé à 1 μs , cela permet une recombinaison des radicaux au sein de la bulle de cavitation et la concentration locale en espèces radicalaires sera faible. Alors qu'à haute fréquence, le rayon des bulles est de l'ordre de 6,4 μm seulement et le temps d'implosion est d'environ 0,5 μs pour une fréquence de 500 kHz [Pétrier et al., 1992]. Les radicaux sont transférés

rapidement hors de la bulle de cavitation, expliquant ainsi la formation en plus grandes quantités de radicaux $\cdot\text{OH}$ à haute fréquence, pour une même puissance acoustique (figure I.11).

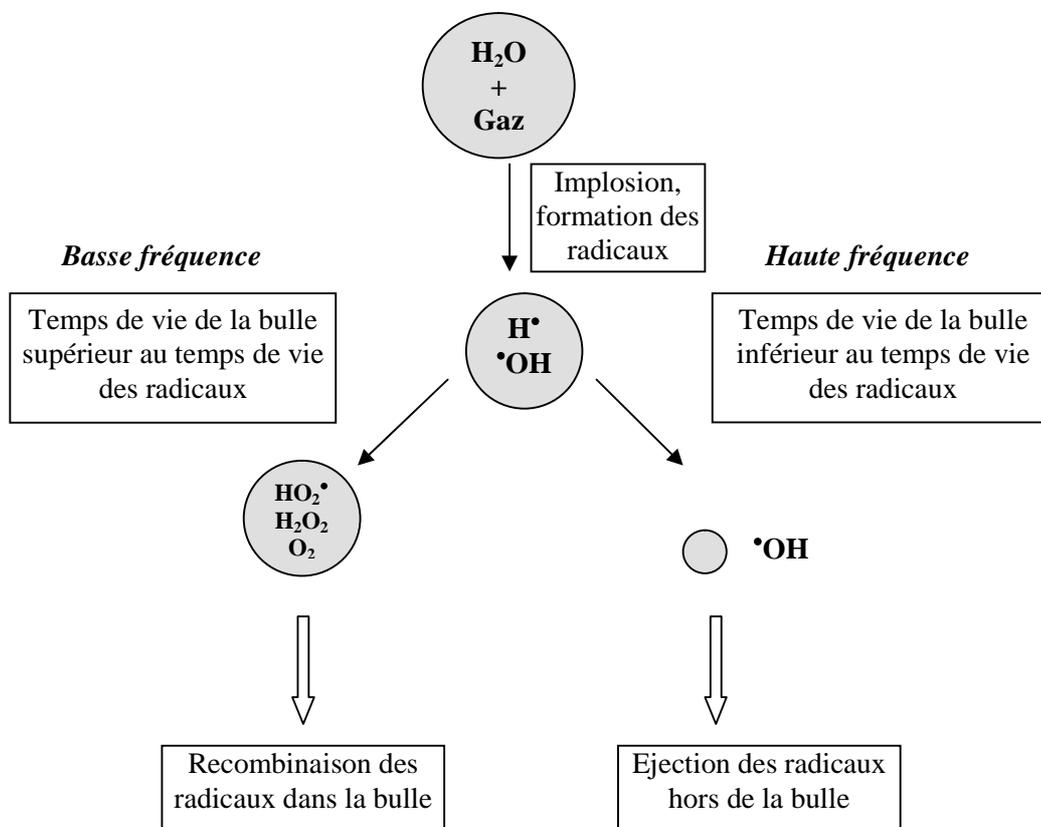


Figure I.11: Chronologie des événements sonochimiques possibles en fonction de la durée de vie de la bulle de cavitation [Lucbe, 1992]

iii. Nature du solvant

La nature du solvant est un paramètre très important en sonochimie, car il est non seulement chimiquement actif mais ses propriétés physiques (viscosité, tension superficielle, pression de vapeur...) affectent l'efficacité de la cavitation ultrasonore. En effet, une faible viscosité et une faible tension superficielle du solvant permettent d'abaisser le seuil de cavitation (seuil de Blake), parce que les forces de cohésion sont moindres. En revanche, une forte pression de vapeur implique une vaporisation importante dans la bulle lors de la phase de dépression, sa condensation lors de la phase de compression amortie l'implosion, limitant ainsi les énergies mises en jeu, un solvant volatil peut maintenir les bulles de cavitation.

iv. Nature du gaz dissous

Le gaz dissous peut être soit chimiquement inerte (gaz rare), soit actif en participant aux réactions sonochimiques (azote, oxygène, ozone). Ces effets physiques ou chimiques

dépendent des propriétés physico-chimiques de ces gaz et vont affecter l'efficacité de la cavitation. Les paramètres Les plus important sont :

- La solubilité du gaz, qui détermine le nombre de noyaux de cavitation. La nature du gaz présent dans la bulle de cavitation détermine aussi la température atteinte lors de l'implosion.
- le rapport polytropique γ du gaz. Ainsi, les températures atteintes en présence de gaz monoatomiques (γ élevé) seront les plus élevées [Fitzgerald et al, 1956],
- la conductivité thermique du gaz. Si la conductivité est élevée, l'énergie fournie lors de l'implosion est plus vite dissipée et la température dans la bulle est plus faible.
- La nature du gaz où les gaz monoatomiques sont inertes (gaz rare) alors que les gaz diatomiques (N_2 , O_2 ,...) peuvent participer aux réactions sonochimiques en générant des espèces oxydantes (HO_2^* , O^* , H_2O_2 ...) ou des espèces indésirables ($O=NOO^-$, NO_2^- , NO_3^- ...).

v. Influence de la température

Plusieurs auteurs ont montré que les effets induits par les ultrasons dépendent fortement de la température [Cheung et Kurup; 1994; Goel et al., 2004].

Ils ont observé une augmentation de la vitesse de réaction avec l'augmentation de la température du milieu. Cependant, Luche et ses co-auteurs ont trouvé que la vitesse de réaction croît jusqu'à une limite qui dépend de la fréquence ultrasonore [De Sousa- Barbosa et al., 1988].

Une augmentation de température du milieu engendre une hausse de pression de vapeur, ce qui facilite la cavitation mais l'effondrement des bulles sera moins violent [Mason, 1999].

I.2.2. Application de la sonochimie à la dépollution des eaux

L'application de la sonochimie à la dépollution de l'eau a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature. Ces études ont pour la plupart été réalisées sur des solutions synthétiques dopées par un polluant organique (phénol, composés aromatiques, hydrocarbures chlorés aliphatiques,...) [Berlan et al.,1994 ; Serpone et al, 1994 ; Pétrier et al, 1994]. Le mécanisme de dégradation des polluants organiques contenus dans l'eau dépend directement de leurs propriétés physico-chimiques. Selon leur volatilité et leur affinité avec l'eau, ils ne se

localiseront pas dans le même site réactionnel de l'espace structuré de la bulle de cavitation (Figure I.10) :

- Les composés volatils seront éliminés thermiquement dans la bulle de cavitation. Comme pour les gaz, les molécules très solubles volatiles amortissent la vitesse d'effondrement de la bulle, dissipent l'énergie thermique et diminuent la température de la bulle. L'énergie est suffisante pour rompre les liaisons O-R, C-H, C-Cl, mais ne permet pas la rupture de la liaison O-H ou de la double liaison O=O. Les radicaux $\cdot\text{OH}$ ne peuvent donc pas être impliqués dans ces phénomènes primaires de pyrolyse de l'eau et des molécules volatiles.
- Les composés hydrophobes peu volatils : ce sont des composés qui vont se concentrer à l'interface de la bulle de cavitation, leur élimination pourrait impliquer une phase supercritique de l'eau ou un plasma.
- Les composés hydrophiles peu volatils : ce sont des composés qui ne pénètrent pas dans la bulle de cavitation, ils réagissent à l'interface de la bulle avec les radicaux OH générés par pyrolyse de l'eau.
- Les composés semi volatils : ce sont les composés qui pourront se dégrader par les deux mécanismes : pyrolyse dans la bulle de cavitation et réaction radicalaire à l'interface.

De tels mécanismes ont été mis en évidence sur divers polluants :

- Soit par comparaison des cinétiques de dégradation en fonction des conditions opératoires ($[\text{O}_2]$, présence ou non de pièges à radicaux, pH...) [Berlan et al., 1994 (phénol); Serpone et al., 1994 (2,3 et 4 CP); Pétrier et al., 1996 (atrazine et pentachlorophénol); Kubo et al., 2005 (phénol)]. A titre d'exemple, Cost et al. (1993) ont étudié la décomposition sonochimique du p-nitrophénol (p-NP), en présence et en absence de puissants pièges à radicaux hydroxyles tels que les acides humiques. Ils ont montré que la vitesse de dégradation n'était pas affectée de façon significative par la présence de ces pièges à radicaux en dessous d'une valeur optimale. Ces auteurs ont conclu que la pyrolyse est la principale voie de dégradation de ce composé durant la sonication. Ce résultat était en accord avec celui trouvé précédemment par Kotronarou [Kotronarou et al., 1991], montrant que la dégradation du p-NP, via la cinétique d'ordre 1, se produit à l'interface de la bulle de cavitation du fait de son instabilité thermique à 160°C. Les auteurs de cette étude

ont mentionné la sensibilité du pH sur les réactions de décomposition en liant la diminution de la vitesse de dégradation du p-NP à l'augmentation des concentrations du phosphate et des ions bicarbonate. Ils ont montré qu'aux valeurs du pH plus élevées que le pKa du p-NP, la molécule devient chargée négativement et par conséquent elle sera soumise à des répulsions avec la surface des bulles de cavitation. Ce qui va donc les éloigner de la région interfaciale, une zone où les principales réactions de décomposition comptent se produire.

- Soit par l'identification des produits de réaction. L'étude de la dégradation de deux herbicides le chlorpropham (apolaire) et la 3-chloroaniline (polaire) réalisée par David et al (1998) a permis de montrer que, à partir des sous produits de dégradation, le mécanisme de destruction du chlorpropham était pyrolytique et se produisait à l'intérieur de la bulle de cavitation alors que celui de la 3-chloroaniline était dû principalement à l'oxydation radicalaire en solution.
- Soit par comparaison avec d'autres procédés d'oxydation radicalaire générant des radicaux $\bullet\text{OH}$. Vinodgopal et Kamat (1998) ont reporté les résultats d'oxydation par trois procédés d'oxydation radicalaire (photocatalyse, γ -radiolyse et la sonolyse) pour un colorant acide orange-7 en milieu saturé par de l'oxygène. Ils ont noté une similitude des mécanismes de réaction dans les trois procédés. La mise en évidence d'un seul intermédiaire produit dans les trois expériences, montre que la destruction du colorant était attribué effectivement à un processus d'oxydation avancé qui fait intervenir les radicaux $\bullet\text{OH}$.

I.2.3. Couplage des ultrasons avec d'autres procédés – Application à la dépollution des eaux

L'application de la sonochimie à la décontamination de l'eau reste très marginale compte tenu des faibles rendements de conversion de l'énergie électrique en énergie ultrasonore (20 à 50%). Plusieurs auteurs ont utilisé la cavitation pour l'amélioration de d'autres traitements et plus particulièrement les traitements d'oxydation avancés. Les principaux travaux reportés dans la littérature font référence aux couplages :

➤ **US/UV** : où le couplage ultrasons/UV a été étudié récemment lors de la dégradation de polluants organiques, dans le but d'évaluer l'efficacité de l'emploi simultané des deux procédés. Naffrechoux et al. (2000) ont constaté que la dégradation du phénol est plus rapide par le procédé US/UV que par les procédés tels que : irradiation UV seule,

ultrasons à 20 et 200 kHz, l'ozone ou le couplage ozone/ultrasons à 200 kHz. Le couplage US/UV est également plus rapide que l'emploi séparé de l'irradiation UV et ultrasonore. En effet, cette énergie est le résultats de trois différentes voies d'oxydation :

- Photolyse directe du substrat
- Action des ultrasons à haute fréquence
- Action de l'ozone photogénéré lors de l'irradiation de l'air par les rayons UV < 185 nm.

Une étude plus récente, réalisée par le même auteur (Naffrechoux et al., 2003) a porté sur la dégradation des acides humiques (HA) par photolyse à 254 nm, ultrasons à 500 kHz et par couplage US/UV. Les résultats obtenus ont montré une diminution très nette du chloroforme formé lors de la chloration d'une solution contenant l'acide humique prétraitée avec US/UV

➤ **US/O₃**: Kang et Hoffmann (1998) ont étudié la cinétique et le mécanisme de la décomposition sonolytique du méthyl tert-butyl ether (MTBE) en présence de l'ozone gazeux et par irradiation ultrasonore à 205 kHz. Ils ont observé que l'ozone accélère la vitesse de dégradation d'ordre 1 du MTBE par sonolyse avec la diminution de la concentration initiale du substrat. Ils ont aussi observé que la présence des ions carbonates et bicarbonates en solution, comme des pièges potentiels des radicaux hydroxyle, n'a pas abaissé la vitesse de dégradation du MTBE. Ce qui amène à conclure que la dégradation s'est produite à l'interface de la bulle de cavitation et non dans le liquide à l'extérieur de celle-ci.

De même, El Hachemi (2005) a montré que l'acide benzoïque peut être dégradé de manière plus rapide et plus efficace par le couplage Ozone/UV/US que l'ozone moléculaire. Cet auteur est plus nuancé sur les effets des ultrasons car il a pu noter que les ultrasons ont un effet sur le traitement que lorsque le couplage des UV et de l'ozone est réalisé dans des réacteurs séquentiels. Quand l'ozonation et l'irradiation ultraviolette sont réalisées au sein du même réacteur, les ultrasons n'ont aucun effet notoire.

➤ **US/TiO₂/UV** :

Plus récemment, plusieurs auteurs ont étudié le couplage photocatalyse/ultrason pour améliorer le traitement des eaux polluées. Les résultats obtenus sont assez contrastés et dépendent notamment des propriétés physico-chimiques des polluants à dégrader, de la fréquence utilisée et de la structure du catalyseur.

L'augmentation des performances des ultrasons sur la photocatalyse est principalement due soit à un effet mécanique qui réduit la taille des particules (limitant l'agrégation des particules) et augmente le transfert de matière, soit par un effet chimique produisant des radicaux $\cdot\text{OH}$ en complément avec le couplage TiO_2 /lumière.

A titre d'exemple, Mrowetz et al. (2003) ont étudié la dégradation du 2-chlorophénol (2-CP) et deux colorants (azo dyes) (acid orange 8 et acid red 1) en solution aqueuse par sonolyse à 20 kHz, par photocatalyse en présence de TiO_2 P25 et par emploi simultané TiO_2 /UV/US. Ces deux colorants et le 2-CP ont montré une stabilité durant l'irradiation directe entre 315-400 nm (UV) ou sous sonication à 20 kHz et 37 W L^{-1} . En présence de TiO_2 , leur dégradation se produit avec différentes vitesses dans les différents procédés (TiO_2 /UV, TiO_2 /US et TiO_2 /UV/US). L'augmentation de vitesse de dégradation en sonolyse de ces substrats peut être attribuée à l'augmentation de l'activité de cavitation en présence des particules dans le milieu réactionnel [Shirgaonkar et Pandit, 1998 ; Ragaini et al., 2001], sans exclure la possibilité de TiO_2 d'absorber la lumière par sonoluminescence. Un effet de synergie est observé par le couplage de la photocatalyse avec les ultrasons à basse fréquence, qui peut être le résultat de deux phénomènes :

- Les US provoquent la désagrégation du photocatalyseur, conduisant à l'augmentation de la surface spécifique, ce qui favorise le transfert de matière des espèces chimiques entre liquide/solide et vice versa.
- Contribution des ultrasons à travers la cavitation par la scission homolytique de H_2O_2 produit par photocatalyse et sonolyse de l'eau. Cela conduit à l'augmentation des espèces radicalaires responsables de l'oxydation du substrat et la dégradation des intermédiaires. Ce phénomène est le principal effet responsable de la synergie observée.

De même, Bertelli et Selli (2004) ont mis en œuvre la dégradation du méthyl tert-butyl ether (MTBE) par les procédés : TiO_2 /UV, H_2O_2 /UV, ultrasons à 20 kHz et l'emploi simultané de ces procédés en solution aqueuse et sous condition atmosphérique. Les ultrasons à 20 kHz avec une faible puissance spécifique ($0,06 \text{ W mL}^{-1}$), employés dans cette étude, conduisent à une faible dégradation du substrat. La présence du TiO_2 avec les US, ne produit aucun effet sur la vitesse de dégradation du MTBE, contrairement à d'autres études qui ont signalé un effet positif [Shirgaonkar et Pandit, 1998 ; Ragaini et al., 2001 ; Théron et al. 1999]. Les constantes de vitesses apparentes obtenues lors de la dégradation du MTBE ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)

sous ultrasons (k_{US}) ou irradié dans un domaine de longueur d'onde entre 315 et 400 nm (k_{UV}), ou par emploi simultané US/UV (k_{US+UV}) en présence ou en absence de TiO_2 ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) et H_2O_2 ($1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) sont regroupés dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Constantes cinétiques du MTBE avec différents procédés

Espèces ajoutées	$k_{US} \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{UV} \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{US+UV} \times 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
	$2,74 \pm 0,08$		
TiO_2	$3,14 \pm 0,09$	$9,8 \pm 0,4$	$12,3 \pm 0,3$
H_2O_2	$3,7 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,2$	
$TiO_2 + H_2O_2$	$3,71 \pm 0,09$	$13,2 \pm 0,2$	21 ± 2

Les résultats obtenus montrent que le couplage $TiO_2/US/UV$ a un effet additif. Alors qu'un effet de synergie a été révélé en présence de H_2O_2 . Cela peut être dû à la dégradation d'un composé volatil, tel que le MTBE, qui peut se produire principalement dans la phase vapeur des bulles de cavitation. La synergie observée dans le couplage de la sonolyse à basse fréquence avec la photocatalyse, pour les composés moins volatils [Selli, 2002 ; Théron et al, 1999; Morwetz et al, 2003], est attribuée à la scission de H_2O_2 obtenu en photocatalyse par la cavitation ultrasonore [Theron et al, 1999 ; Selli, 2002], et également par l'augmentation du transfert de matière [Chen et al, 2003]. Ces deux effets contribuent seulement à l'augmentation de la vitesse de dégradation du substrat en solution. Néanmoins, la synergie obtenue lors de la dégradation du MTBE par le couplage $TiO_2/UV/US/H_2O_2$ peut être attribuée d'une part à l'attaque des radicaux $\bullet OH$, qui peuvent jouer un rôle majeur dans la dégradation du substrat en solution, et d'autre part à la pyrolyse directe dans la bulle de cavitation.

➤ **Influence de la fréquence :**

Les études référencées dans la littérature [Théron et al., 1999] montrent que la fréquence est un paramètre important sur l'effet synergique de la photocatalyse. D'une façon générale, les ultrasons de hautes fréquences ($> 200 \text{ kHz}$) n'ont pas d'effet synergique alors que les ultrasons de basse fréquence ($< 100 \text{ kHz}$) ont tendance à augmenter les cinétiques de dégradation des polluants par photocatalyse.

Cependant, Théron et al. (1999) soulignent que, dans le cas de la dégradation de la phényltrifluorométhyle cétone (PTMK), l'emploi simultané de la photocatalyse et des

ultrasons ne présente pas de grand intérêt comparé à l'emploi successif des deux technologies. En effet, la synergie n'a été observée qu'à la fréquence ultrasonore de 30 kHz avec une augmentation de la constante de vitesse d'un facteur de 1,5 à 2 alors que la sonolyse de la PTMK à 515 kHz est environ 14 fois plus efficace qu'à 30 kHz. De plus, cette étude a montré que la dégradation photocatalytique et sonolytique de la PTMK entraînent la formation de quantités importantes de l'acide trifluoroacétique (TFA), qui est un produit final indésirable dans le traitement des eaux. En sonolyse, la formation de TFA est diminuée par un facteur de 8 environ comparé à la photocatalyse pour les deux fréquences, ce qui peut s'expliquer par la rupture des liaisons C-F dans les bulles de cavitation, alors qu'elles résistent aux réactions d'oxydation. Par contre, la formation de TFA n'est pratiquement pas diminuée par emploi simultané du procédé photocatalyse/ultrasons par rapport à la dégradation photocatalytique. La comparaison des produits intermédiaires de dégradation de la PTMK par photocatalyse et par ultrasons a permis de mettre en évidence des différences dans les mécanismes de dégradation. Des produits intermédiaires supplémentaires ont été observés lors de la dégradation ultrasonore de ce polluant relativement hydrophobe, par rapport à sa dégradation photocatalytique. Ces produits intermédiaires résultent de la pyrolyse à haute température de la PTMK dans les bulles de cavitation.

Si la plus part des études montrent une synergie à basse fréquence, Peller et al. [2003] est un des rares auteurs à avoir montré une synergie du couplage photocatalyse/sonolyse à haute fréquence (660 kHz) lors de la dégradation et la minéralisation des composés aromatiques chlorés tels que l'acide 2, 4-dichlorophénoxyacétique (2, 4-D), acide 2- (2, 4-dichlorophénoxy) propionique (2, 4-DP), 2, 4-dichlorophénol (2, 4-DCP) et le 2, 4, 6-trichlorophénol (2, 4, 6-TCP). Pour l'ensemble de ces composés, l'emploi simultané photocatalyse/sonolyse conduit à l'augmentation de la vitesse de dégradation et de minéralisation de chaque composé et par conséquent le temps de vie diminue. Ils ont notamment montré qu'une faible concentration de TiO_2 employée dans le système combiné des deux procédés affecte considérablement la dégradation de 2, 4-D et l'augmentation de la concentration de TiO_2 n'a pas une influence sur l'amélioration du procédé. Pour les faibles concentrations de $\text{TiO}_2 < 65 \text{ mg L}^{-1}$, le procédé photocatalytique devient peu efficace, alors qu'une synergie est observée lors du couplage des deux procédés.

➤ **Influence de la structure du catalyseur**

Davydov et al. (2001) ont comparé l'activité photocatalytique de plusieurs échantillons de TiO₂ commercialisés : Aldrich anatase, Hombikat UV-100, Ishibara ST-21 et Degussa P25 (Tableau I.5) dans la dégradation sonophotocatalytique à 20 kHz de l'acide salicylique.

Tableau I.5 : Propriétés physiques des catalyseurs utilisés

Catalyseur	Surface BET (m ² g ⁻¹)	Anatase (%)	Taille des particules (nm)	ε (L g ⁻¹ cm ⁻¹)
Aldrich	10	99	100-200	15,3
Degussa P25	75	70-80	~20	23,5
Hombikat	313	99	<10	7,4
Ishiraba	64	95	~20	9,3

Les résultats obtenus montrent une légère dégradation de l'acide salicylique avec le procédé TiO₂/US dans l'obscurité. La présence des particules de TiO₂ comme germe de cavitation dans le milieu peut augmenter la dégradation du substrat, cependant le couplage TiO₂/US/UV a révélé un effet de synergie beaucoup plus important avec le catalyseur Hombikat qui présente la taille des particules la plus petite, alors qu'aucun effet n'est observé avec le photocatalyseur Aldrich.

En conclusion, la sonochimie peut être considérée comme un procédé d'oxydation avancé prometteur pour la dépollution des eaux. Cette méthode est basée sur le phénomène de cavitation responsable des réactions chimiques, soit par les radicaux OH générés lors de la pyrolyse de l'eau et/ou décomposition des composés hydrophobes dans la bulle à haute température. Le couplage des ultrasons et de la photocatalyse a donné des résultats encourageants et nécessite une recherche plus approfondie pour savoir dans quelles conditions une synergie apparaît et pour mieux appréhender les mécanismes impliqués.

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. PREPARATION DES SOLUTIONS

II.1.1 Réactifs

Tous les produits commerciaux listés ci-dessous ont été utilisés tels quels sans purification :

- Linuron (LN) : Chem. Service 98%
- Monolinuron (MLN) : Pestanal[®] 99% ; Ridel de Haën
- Acide chlorhydrique (HCl)
- Acide perchlorique (HClO₄)
- Acide phosphorique (H₃PO₄)
- Ammoniaque (NH₃)
- Carbonate de sodium (Na₂CO₃), Merck
- Chlorure de sodium (NaCl), Merck
- Hydrogène carbonate de sodium (NaHCO₃), Merck
- Hydroxyde de sodium (NaOH), Merck
- Phtalate de potassium (C₈H₅O₄K), Merck
- Ammonium heptamolybdate ((NH₄)₆Mo₇O₂₇, 4 H₂O), Acros
- Iodure de potassium (KI), Fisher Chemicals
- Tert-butanol, Fluka
- Hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃), Prolabo
- Acétonitrile, qualité chromatographique, Acros

II.1.2. Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure fournie par un appareil Milli-Q (Millipore) et contrôlée par sa résistivité ($\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Etant donné les faibles concentrations en herbicide dans ce travail (0,8-8 mg L⁻¹), les solutions aqueuses de MLN et LN ont été préparées par une dilution d'une solution concentrée ([MLN] = 200 mg L⁻¹ ; [LN] = 60 mg L⁻¹). Les concentrations exactes des solutions ont été déterminées par HPLC.

II.2. PREPARATION DES CATALYSEURS

Différents catalyseurs ont été étudiés dans ce travail :

- TiO₂ Degussa P-25
- TiO₂ sol-gel
- TiO₂ répliqué sur fibres de cellulose

- ZnO micro particules
- ZnO nano particules
- ZnO nano particules dopé avec In_2O_3

II.2.1. Lavage du catalyseur TiO_2 P25

Le catalyseur TiO_2 P-25 utilisé pour la plupart des expériences est commercialisé par la société Degussa. Sa surface spécifique est de $55 \pm 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et la taille moyenne des particules est de l'ordre de 30 nm (données du fabricant).

Avant son utilisation, l'oxyde de titane est lavé pour faciliter sa filtration selon le protocole suivant :

- Mélange de 10 g de TiO_2 P25 avec 100 ml d'eau ultra pure
- Séchage à l'étuve à 100°C jusqu'à ce qu'il retrouve l'aspect d'un solide.
- Broyage et remise à l'étuve durant 2 heures à 110°C . Cette dernière opération permet de s'assurer qu'il ne reste plus d'eau.
- Tamisage et broyage des agrégats.

II.2.2. TiO_2 Sol-gel

Le TiO_2 sol-gel est obtenu par précipitation du TiCl_4 dans une solution ammoniacale (1 ml de TiCl_4 dans 1 litre d'ammoniaque (1 mol L^{-1})). Le gel obtenu est lavé à grande eau afin d'éliminer l'excès de réactif. Il est séparé de son eau d'hydratation par centrifugation puis par évaporation à l'étuve à 110°C . Le TiO_2 obtenu subit un traitement thermique sous oxygène durant 6 h à 800°C . Le TiO_2 obtenu dans ces conditions est 100% anatase caractérisé par une taille moyenne des particules de 35 nm et une aire de BET de l'ordre de $75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

II.2.3. TiO_2 répliqué sur fibre de cellulose

Le TiO_2 répliqué sur fibres de cellulose est synthétisé par imprégnation de 17 g de cellulose sèche dans 200 ml d'une solution de TiCl_4 à $9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dans le n-hexane. L'excès de solvant et de précurseur est évaporé à 250°C . Une étape d'hydrolyse oxydante (Air/ H_2O (800 ml min^{-1}), 400°C) permet l'élimination totale du support carboné et la formation de dioxyde de titane fibreux. Les fibres de TiO_2 répliquées (100% anatase) sont caractérisées par une aire spécifique de l'ordre de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et une taille moyenne de cristallites de 18 nm.

II.2.4. ZnO nanoparticule

Le ZnO nano particules est préparé à partir du ZnO pur micro particule par sublimation puis condensation dans un four solaire sous une pression d'air de 660 Torr (0,88 Bar). Ce catalyseur est caractérisé par une taille de particule d'environ 50 nm.

II.2.5. ZnO microparticule dopé par In₂O₃

Le ZnO micro particules dopé par In₂O₃ est préparé par un mélange du ZnO pur (Johnson & Matthey 99,9995%) et le In₂O₃ (1,5%). Le mélange subit un traitement thermique à 1200°C pendant 2 heures.

II.2.6. Bilan des caractéristiques des catalyseurs

Tableau II.1. : Caractéristiques des catalyseurs

Nom	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Taille moyenne des particules (nm)	Référence
TiO ₂ Degussa P-25	55	30	Données fabricant
TiO ₂ sol-gel	75	35	Kighelman, 2003
TiO ₂ répliqué sur fibres de cellulose	100	18	Kighelman, 2003
ZnO nano particules	10	48	Boulares et al., 2004
ZnO micro particules dopé avec In ₂ O ₃	-	34	Boulares et al., 2004

II.3. DISPOSITIFS D'IRRADIATION

II.3.1. Irradiation photonique

Les études d'oxydation photocatalytiques ont été réalisées dans une enceinte SUNTEST CPS+ (Atlas) (Figure II.1). Cet appareil équipé d'une lampe à arc Xénon, simule le rayonnement solaire pour des longueurs d'onde allant de 290 et 800 nm (figure II.2). La lampe à arc xénon comporte un filtre en quartz avec un revêtement anti infrarouge et un filtre additionnel qui permet d'adapter la distribution spectrale en fonction de l'application spécifique prévue.

Cette enceinte d'irradiation est équipée d'un variateur permettant de faire varier la puissance lumineuse entre 250 et 765 W m⁻² (290-800 nm). L'énergie maximale est environ 6 fois supérieure à l'ensoleillement moyen observé en Europe central (données du constructeur).

Les solutions irradiées sont placées dans un réacteur double enveloppe ($\phi_{\text{int}} = 9,1 \text{ cm}$) ouvert et placé à 10 cm sous la lampe à arc xénon. L'homogénéisation est assurée par agitation magnétique. Pour toutes les expériences, le volume de la solution irradiée est de 250 mL ce qui correspond à une hauteur irradiée de 3,8 cm de solution.

La régulation de température de la solution est assurée par la circulation d'eau dans la double enveloppe couplée à un système de ventilation de l'enceinte d'irradiation. Dans ces conditions, la solution irradiée est maintenue à une température de $17 \pm 3^\circ\text{C}$.



Figure II.1: Schéma du montage utilisé en photocatalyse (Suntest + réacteur)

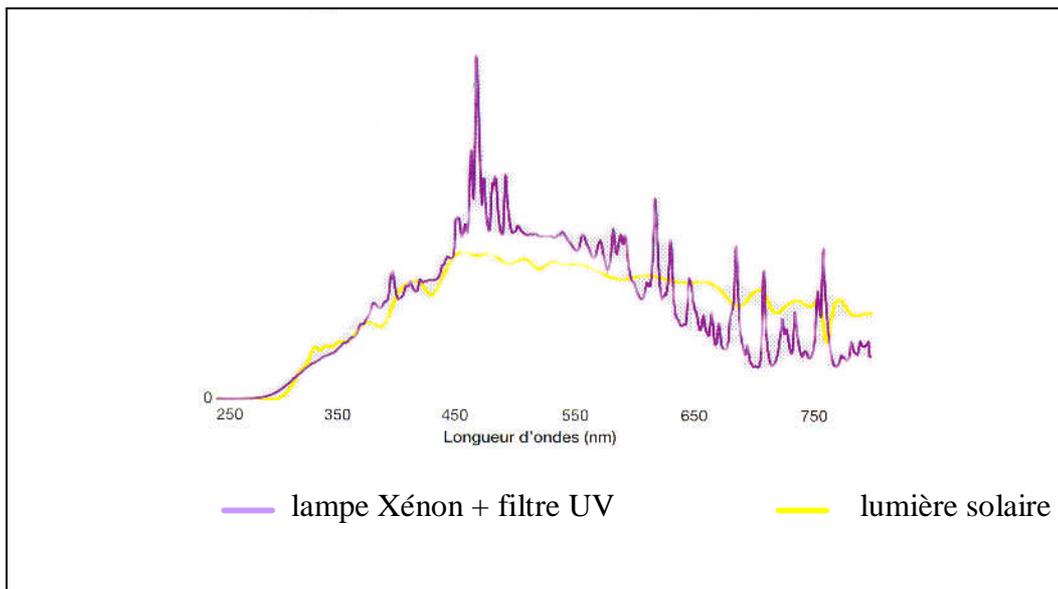


Figure II.2 : Courbe de distribution spectrale

II.3.2. Irradiation ultrasonore

Les études de dégradation ultrasonore à 20 et 800 kHz ont été réalisées dans des réacteurs cylindriques en pyrex à double enveloppe de géométrie identique (capacité totale 500 mL ; $\phi_{\text{int}} = 6,1 \text{ cm}$) avec à sa base, une sonde à ultrasons de 4 cm de diamètre.

La régulation de température est réalisée à l'aide d'un cryostat pour maintenir la température à $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

La céramique à 800 kHz est constituée d'un piézoélectrique en titanate-zirconate de plomb collée sur une plaque de pyrex accordée en $\frac{1}{2}$ longueur d'onde. Le contact électrique en face avant de la céramique est assuré par 6 languettes de cuivre de $35 \mu\text{m}$ d'épaisseur (Figure II.3).

Support de la céramique

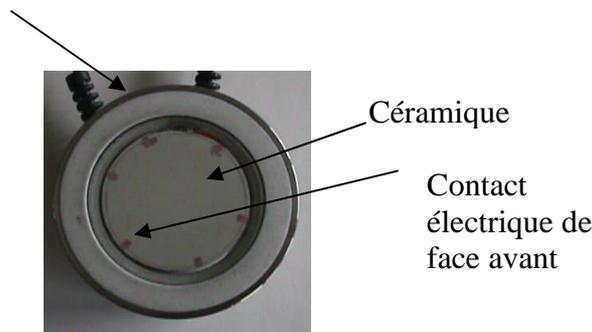


Figure II.3 : Céramique 800 kHz vue de dessus

La sonde à 20 kHz est de type Cup-Horn (Synaptec) en titane TA6V munie d'un raccordement pour apport d'air comprimé permettant le refroidissement du transducteur piezoélectrique (Figure II.4.).



(b)

Figure II.4 :a) Réacteur ultrasonore à 20 kHz

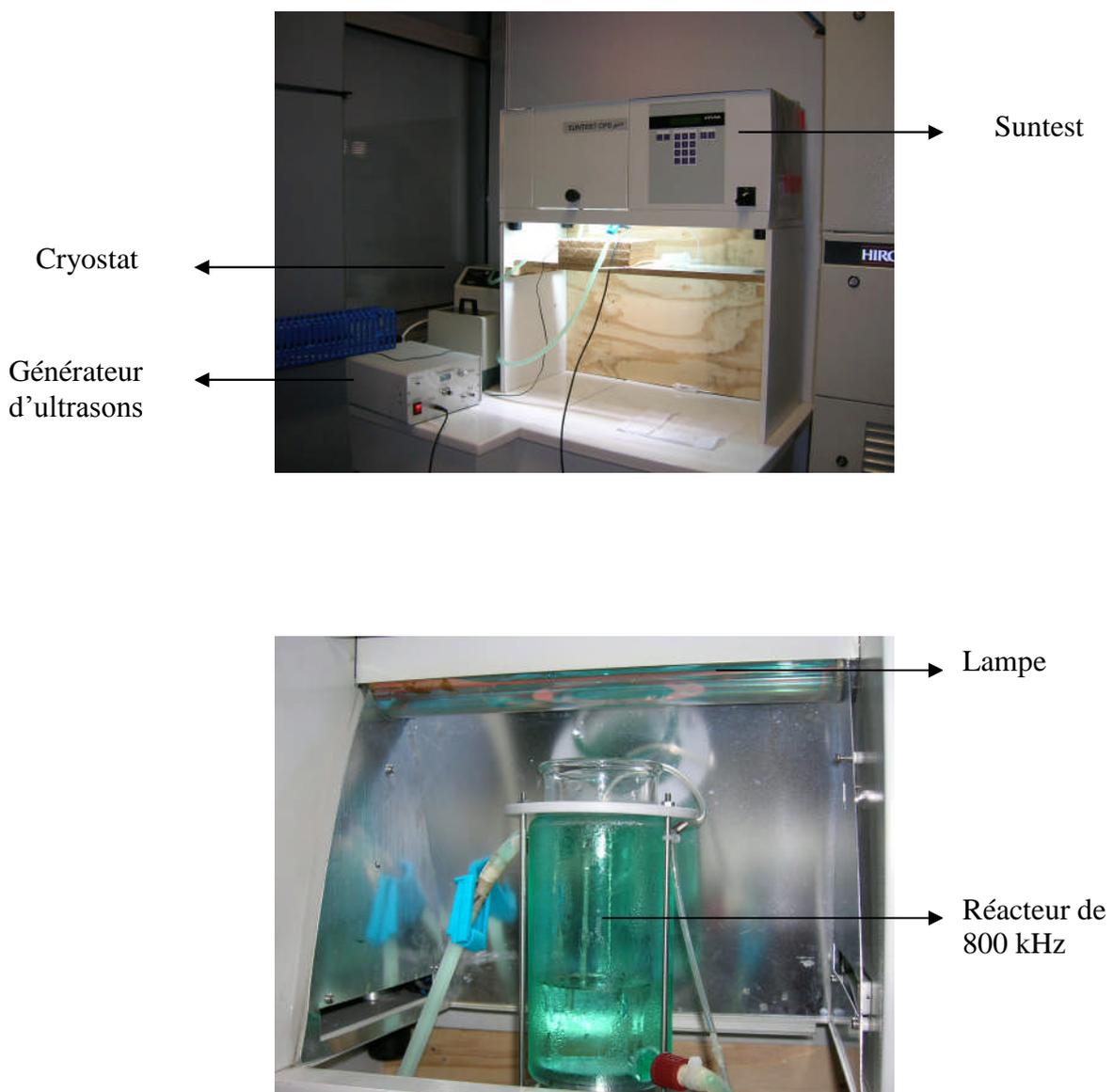
b) Vue de dessus de la sonde



(a)

Un générateur auto accordé à fréquence variable (T&G Power Conversion, Inc.) alimente les deux sondes opérant aux fréquences de 20 et 800 kHz avec une puissance maximale de 300W électrique.

Lors de l'emploi simultané photocatalyse/ultrasons, le réacteur ultrasonore est placé sous la lampe fournissant l'irradiation solaire simulée (Figure II.5). Le volume de la solution traitée est de 150 mL et la puissance acoustique est fixée à 35 W pour toutes les expériences, ce qui revient à une intensité acoustique de $0,23 \text{ W mL}^{-1}$. La distance entre la lampe et la solution irradiée est fixée à 15 cm. Dans ces conditions, la solution irradiée est maintenue à une température de $26 \pm 3^\circ\text{C}$.



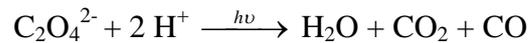
**Figure II.5 : a) Schéma du montage de l'emploi simultané photocatalyse/sonolyse
b) réacteur ultrasonore à 800 kHz**

II.4 TECHNIQUES ANALYTIQUES

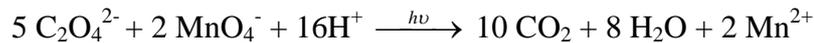
II.4.1. Détermination du flux photonique incident de la lampe à arc xénon par actinométrie chimique.

II.4.1.1. Principe

Le flux photonique de la lampe a été déterminé par actinométrie chimique à l'aide d'oxalate d'uranyle [Braun et al., 1994]. L'oxalate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ formé par réaction de complexation d'un mélange acétate d'uranyle et acide oxalique, absorbent la lumière dans l'ultraviolet et sensibilisent les ions oxalate suivant la réaction globale :



Le nombre de mole d'oxalate transformée pendant le temps d'irradiation est déterminé par différence entre la quantité initiale d'oxalate et celle restant après irradiation. Le dosage se fait par une réaction d'oxydoréduction avec le permanganate de potassium



Le flux photonique incident P_o a été calculé entre 290 et 500 nm par pas de 1 nm selon la relation décrite dans le rapport ECETOC (1984) :

$$P_o = \sum_{\lambda_1=290\text{nm}}^{\lambda_2=500\text{nm}} P_{0,\lambda} = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{(C_o - C_t)10^{-2}L_r}{t\Phi} \frac{I_{r,\lambda}}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{r,\lambda}(1-10^{-A_\lambda L_r})} \quad (\text{Einstein m}^{-2} \text{sec}^{-1})$$

Avec:

- C_o et C_t : concentration initiale et à l'instant t de l'actinomètre (mol m^{-3}).
- t : temps d'irradiation correspondant à moins de 10% de la dégradation de l'actinomètre (sec).
- Φ : rendement quantique de l'oxalate d'uranyle ($\Phi = 0,56$)
- A_λ : absorbance de l'actinomètre à la longueur d'onde λ (trajet optique de 1 cm)
- L_r : trajet optique dans le réacteur photochimique (cm).
- $I_{r,\lambda}$: énergie relative de la lampe à la longueur d'onde λ ($\text{Einstein sec}^{-1} \text{m}^{-2}$).

L'intensité incidente déterminée par actinométrie entre 290 et 500 nm est de $8,1 \cdot 10^{-4}$ et $2,4 \cdot 10^{-3}$ $\text{Einstein m}^{-2} \text{sec}^{-1}$ pour respectivement une puissance de 250 et 765 W m^{-2} .

II.4.1.2. Mode opératoire

Une solution à $10^{-2} \text{mol L}^{-1}$ d'acétate d'uranyle et $5 \cdot 10^{-2} \text{mol L}^{-1}$ d'acide oxalique est préparée. Ce mélange peut être conservé pendant plusieurs jours dans l'obscurité totale. Un volume de

250 mL du mélange est irradié pendant 30 minutes à 250 et 500 W m⁻². Pour le dosage de l'acide oxalique résiduel, 10 mL de la solution irradiée sont prélevés à des temps espacés de 5 minutes à laquelle 2,5 mL d'acide sulfurique concentré sont ajoutés et le dosage est ensuite effectué à partir d'une solution de permanganate de potassium KMnO₄ à 2 10⁻² mol L⁻¹ jusqu'à l'apparition de la couleur rose violette.

La figure II.6 montre la droite présentant la variation du nombre de mole d'acide oxalique résiduel en fonction du temps d'irradiation.

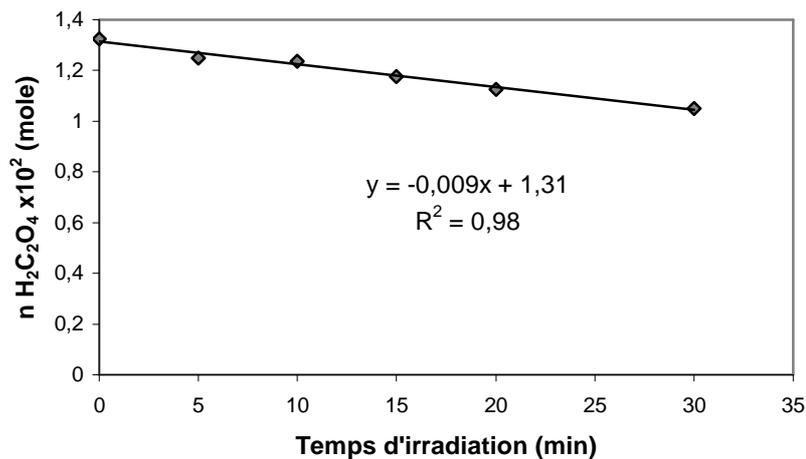


Figure II.6 : Courbe de variation du nombre de mole d'oxalate en fonction du temps

II.4.2. Détermination de l'énergie ultrasonore par la méthode calorimétrique

La détermination de la quantité d'énergie ultrasonore dissipée dans le milieu réactionnel a été réalisée par la méthode calorimétrique. Cette méthode consiste à mesurer l'échauffement global d'un liquide (eau ultra pure) soumis aux ultrasons, pour déterminer l'énergie dissipée dans le milieu et estimer l'énergie acoustique reçue par le liquide.

La mesure pratique de l'énergie acoustique transmise est déterminée par l'enregistrement de l'élévation de température à l'aide d'un thermocouple (Pt 100) plongé dans 250 mL d'eau ultra pure en fonction du temps et pour une puissance électrique donnée. Dans ce cas, la double enveloppe du réacteur ne contient pas de liquide caloporteur pour limiter les échanges de chaleur avec l'extérieur.

La dissipation externe de la chaleur durant les premières minutes est négligeable (système considéré comme adiabatique) et la puissance transmise au liquide est calculée par la relation :

$$P_{\text{thermique}} = mC_p \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

Avec : $P_{\text{thermique}}$: puissance thermique du milieu (W)

m : masse d'eau (kg)

C_p : capacité calorifique de l'eau ($4185 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

$\frac{\Delta T}{\Delta t}$: variation de la température en fonction du temps (K s^{-1})

Pour le réacteur à 20 kHz, une puissance calorimétrique de 30 W est obtenue par l'application d'une énergie électrique de 100 W (rendement de 30%) et pour le réacteur à 800 kHz, une énergie électrique de 70 W est nécessaire pour obtenir une puissance calorimétrique de 35 W (rendement de 50%).

Une puissance calorimétrique identique a été obtenue pour un volume d'eau ultra pure irradié de 150 et 200 mL.

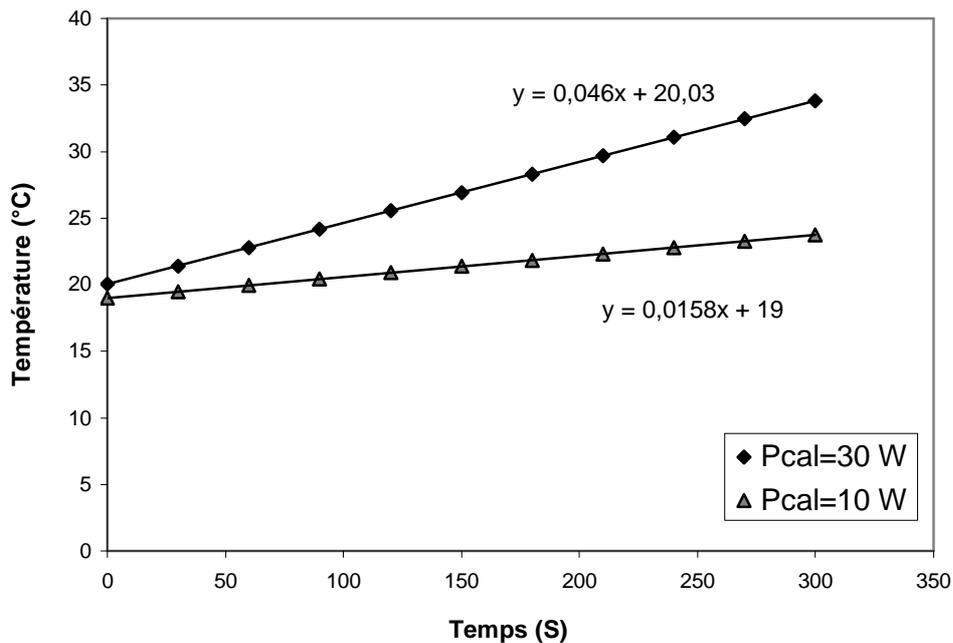


Figure II.7 (a) : Etalonnage calorimétrique du réacteur à 20 kHz pour une puissance électrique de 35 et 100 W

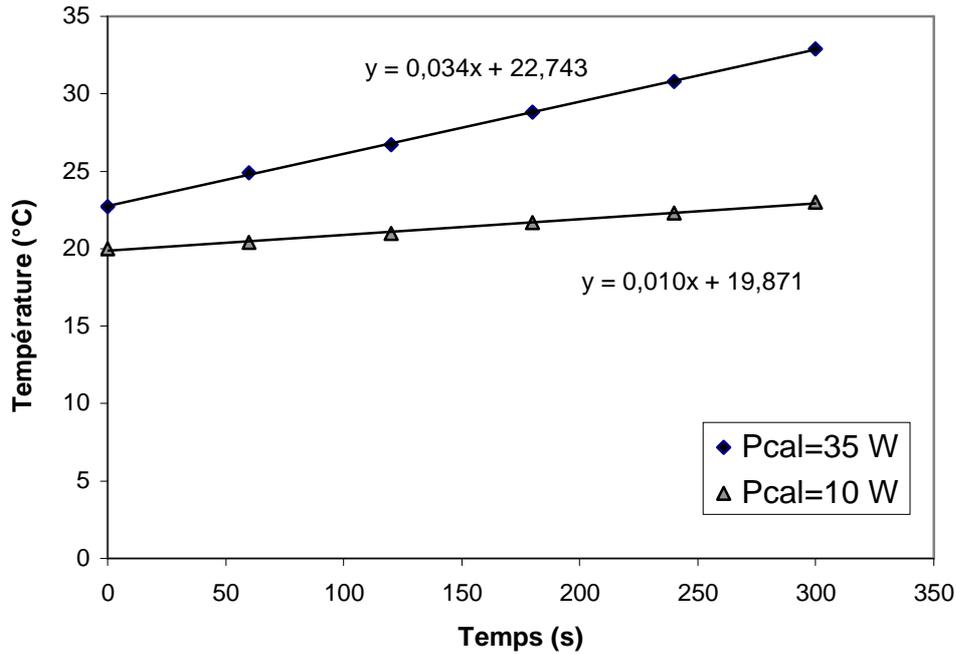


Figure II.7 (b): Etalonnage calorimétrique du réacteur à 800 kHz pour une puissance électrique de 20 et 70 W

II.4.3. Analyse chromatographique des herbicides

Le suivi des cinétiques de dégradation du monlinuron et du linuron et l'évolution des produits formés ont été réalisés par HPLC. 3 mL de solution ont été filtrés sur des filtres en polypropylène hydrophile (0,45 µm). Les analyses ont été effectuées sur un appareil Waters équipé de deux pompes type 515 et d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrette de diode de type 996, permettant l'enregistrement des spectres d'absorption UV-visible des produits élués sur colonne (Interchim U P3* 12 QK (3µm, 125 mm × 4 mm)). La séparation chromatographique des deux herbicides a été réalisée en isochratique avec un mélange eau/acétonitrile.

Les conditions analytiques employées pour les deux herbicides sont rassemblées dans le tableau II.2.

Les concentrations en monolinuron et linuron ont été déterminées à l'aide d'une courbe d'étalonnage encadrant les concentrations en herbicides étudiées. La gamme étalon a été préparée dans l'eau ultra pure par dilution d'une solution mère à 500 mg L⁻¹ préparée dans l'acétonitrile.

Tableau II.2 : Conditions analytiques employées pour les analyses par HPLC

Composés	Eluant v/v%	Débit (mL/min)	Volume injecté (µL)	$\lambda_{\text{détection}}$ (nm)	Temps de rétention (min)
Linuron	Eau/acétonitrile 50/50	0,7	20	244	10,2
Monolinuron	Eau/acétonitrile 60/40 + 0,1 % AcAc	0,7	20	244	10,3
mélange	Eau/acétonitrile 50/50	0,7	20	244	LN : 10,2
					MLN : 5

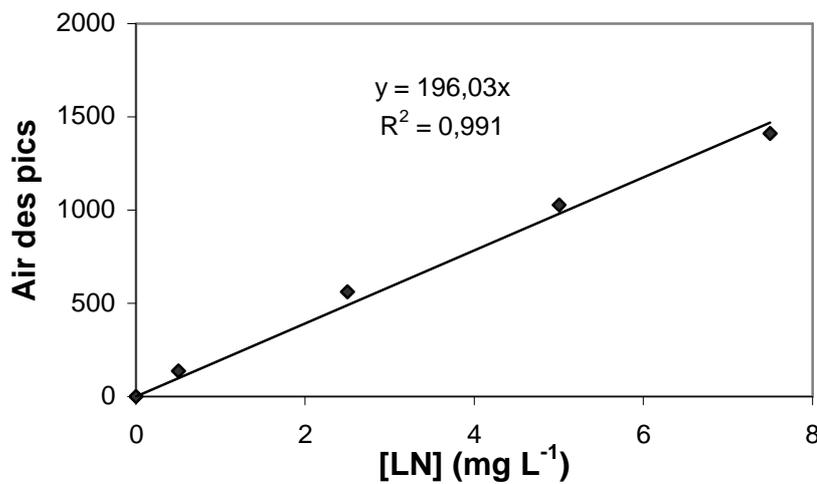
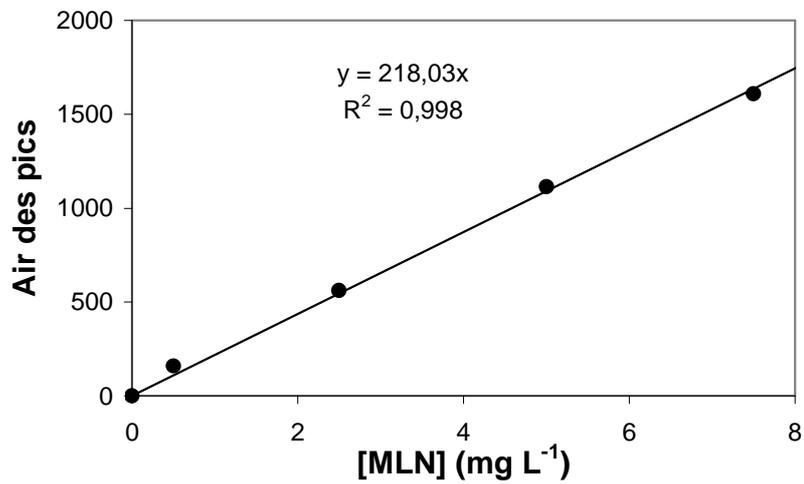


Figure II.8 : Courbes d'étalonnage des deux herbicides

II.4.4. Analyse des ions chlorures

Les ions chlorure issus de la minéralisation du monolinuron ou du linuron ont été analysés par chromatographie ionique. Les analyses ont été effectuées sur un appareil Metrohm équipé d'une pompe type P 680, d'un suppresseur d'ions type 753 Ω et d'un détecteur par mesure de conductivité type 732 Ω Metrohm. Les échantillons à analyser ont été élués sur une colonne cartouche en verre CI Metrosep Anion Dual 1 (150 \times 3,0 mm) avec une phase mobile constituée d'un mélange ionique composé de Na_2CO_3 (2,5 mmol L^{-1}) et de NaHCO_3 (2,4 mmol L^{-1}) à un débit de 0,5 mL min^{-1} . Dans ces conditions le temps de rétention des ions chlorures est de 5,5 minutes.

Les concentrations en chlorure des échantillons analysés ont été calculées à l'aide d'une courbe d'étalonnage établie dans le domaine des concentrations utilisées. Les étalons ont été préparés par dilution d'une solution mère de chlorure de sodium (1 g L^{-1}) préparée dans l'éluant.

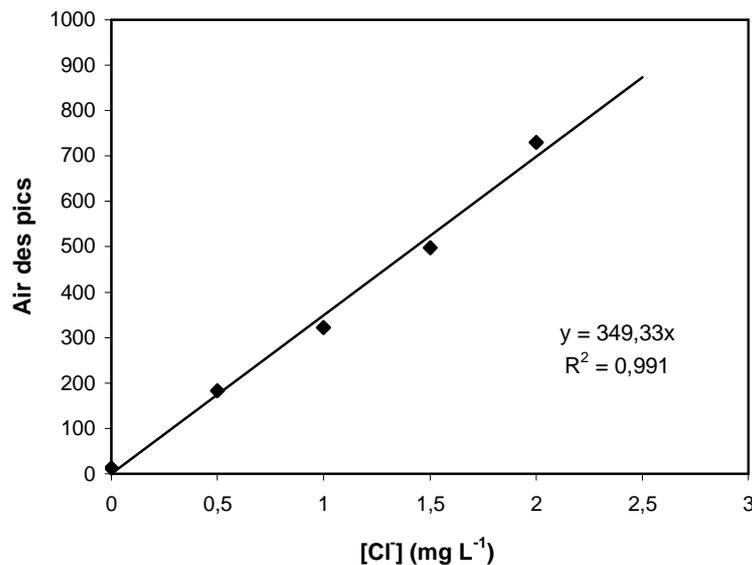


Figure II.9 : Droite d'étalonnage des ions chlorure

II.4.5. Détermination du carbone organique total (COT)

Les mesures du carbone organique total (COT) ont été réalisées à l'aide d'un COT mètre Dorhman muni d'un détecteur infra rouge.

Le carbone inorganique (CO_3^{2-} , HCO_3^-) présent dans l'échantillon est éliminé par traitement à l'acide phosphorique (H_3PO_4), le CO_2 ainsi formé est entraîné par un courant d'azote. L'échantillon prétraité est mélangé avec du persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$:3,5%) puis irradié par des rayons UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Le CO_2 ainsi formé est extrait du liquide et séché avant d'être entraîné par un courant d'azote dans le détecteur infra rouge. Le COT est déterminé par un étalonnage préalable avec des solutions de concentrations connues de phtalate de potassium.

II.4.6. Dosage du peroxyde d'hydrogène

II.4.6. 1. Principe

La concentration en peroxyde d'hydrogène a été déterminée par la méthode iodométrique et le dosage se fait par spectrométrie UV [Kormann et al., 1988]. Le principe de cette méthode repose sur l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène des ions iodure en diiode I_2 qui se combine avec les ions I^- pour former les ions triiodure I_3^- en présence d'heptamolybdate d'ammonium comme catalyseur selon les réactions :



L'espèce absorbante I_3^- formée est dosée par spectrométrie d'absorption à 350 nm ($\epsilon_{350} = 26\,400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

II.4.6.2. Mode opératoire

200 μL d'échantillon sont mélangés à 20 μL d'heptamolybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27}$, H_2O à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) et 1 ml de KI ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$). L'absorbance est mesurée après 5 minutes de réaction. La concentration en H_2O_2 est déterminée à partir de la relation :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{A}{\epsilon l d}$$

Avec : A : Absorbance de la solution

ϵ : Coefficient d'absorption des ions I_3^- à 350 nm ($\epsilon_{350} = 26\,400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

l : trajet optique (1 cm)

d : facteur de dilution ($d = 200/1220$).

Cette méthode permet la détermination de la concentration en H_2O_2 dans une gamme comprise entre 10^{-5} et $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

CHAPITRE III

***PHOTOCATALYSE DU LINURON ET DU
MONOLINURON***

L'utilisation très massive des herbicides durant les dernières décennies a abouti à la présence de nombreuses molécules dans la majeure partie des compartiments environnementaux. Ainsi, certains produits sont régulièrement détectés dans les nappes phréatiques et les eaux de surface.

Comme il a été précédemment souligné, les phénylurées constituent une classe d'herbicides de toute première importance à travers le monde. Le problème d'élimination de ces polluants est devenu au fil des années une préoccupation essentielle dans la gestion de notre environnement.

L'approche photocatalytique, mettant en jeu un rayonnement lumineux et un semiconducteur, présente une voie d'étude importante pour faire face à ce problème plus que jamais d'actualité.

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié l'oxydation photocatalytique du linuron et du monolinuron en présence du semi-conducteur TiO_2 par irradiation solaire simulée. Le linuron et le monolinuron sont utilisés pour la protection de certaines cultures légumineuses ainsi que pour le désherbage des surfaces non cultivées.

L'approche cinétique a été centrée sur la détermination des vitesses et des constantes de vitesse de dégradation pour différentes conditions opératoires. En photocatalyse plusieurs paramètres gouvernent la cinétique de dégradation des polluants. Dans ce contexte, certains d'entre eux ont été fixés alors que d'autres ont été modifiés afin d'évaluer leur influence sur la photodégradation des deux substrats étudiés. Il s'agit de la concentration initiale du substrat, la concentration de TiO_2 , le pH, le flux photonique et la nature du catalyseur.

Les conditions expérimentales et en particulier les concentrations d'herbicide ont été choisies dans l'objectif d'être aussi représentatives que possible du milieu naturel. Ceci aurait supposé l'utilisation de teneur de l'ordre de quelques $\mu\text{g L}^{-1}$ voire même inférieure. Toutefois pour permettre un suivi analytique relativement rapide et compatible avec la sensibilité des appareils, les concentrations choisies sont comprises entre 0,8 et 8 mg L^{-1} .

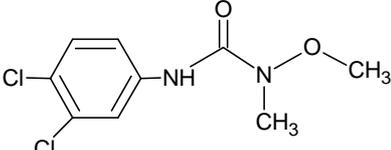
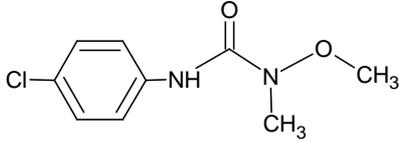
Notons enfin que l'utilisation du TiO_2 P25, bien qu'il permet une dégradation rapide des polluants, présente des inconvénients liés à la recombinaison électron-trou et à son élimination. Ainsi, depuis plusieurs années maintenant, l'utilisation d'autres catalyseurs non dopés, dopés ou supportés sur plusieurs types de supports est souvent mentionnée [Robert et al., 1999 ; Guillard et al., 2003 a ; Guillard et al., 2003 b ; Zertal et al., 2004]. Dans ce chapitre nous rapporterons également l'effet de la nature du catalyseur et son activité

photocatalytique vis-à-vis de l'élimination des micropolluants.

III.1. PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES

Le linuron et le monolinuron se présentent sous la forme d'un solide cristallin incolore, soluble dans la plupart des solvants organiques. L'ensemble des grandeurs caractérisant les propriétés physico-chimiques et toxicologiques de ces deux herbicides est regroupé dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques des herbicides [Tomlin, 2000]

Composé	Linuron	Monolinuron
Structure		
Masse moléculaire (g mol ⁻¹)	249,1	214,6
Température de fusion (°C)	93-95	80-83
Pression de vapeur (mPa, 20°C)	0,051	1,3
Solubilité dans l'eau (mg L ⁻¹ , 25°C)	81	735
Log K _{oct-eau}	3,0	2,2
DL ₅₀ rats ingestion (mg kg ⁻¹)	1500-4000	1660-2215

Etant donné la solubilité importante de ces herbicides dans l'eau, le risque de contamination des eaux sera important. Rappelons que la norme française pour l'eau potable est de 0,1 µg L⁻¹ par pesticide. On note un accroissement de la solubilité avec la diminution du nombre de chlore substitué sur le cycle aromatique. La mise en solution des herbicides dépend de leur solubilité, les composés peu solubles auront tendance à se fixer sur la phase solide organo-minérale du sol limitant ainsi leur transfert dans les eaux souterraines par percolation, ce qui diminue les risques de pollution par transferts hydriques. Ces deux herbicides ont une persistance relativement faible dans le sol (temps de demi-vie de 12 à 32 jours) et sont faiblement retenus par le sol (K_{oc} = 250-600) [Tomlin, 2000]. De ce fait ils peuvent être

rapidement transférés vers les eaux superficielles et souterraines dans la période suivant leur application. Le risque de contamination des eaux sera donc important.

Selon leur DL_{50} , ces deux herbicides peuvent être classés parmi les herbicides peu toxiques.

III.2. CARACTERISTIQUES SPECTRALE

Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse du LN ($1,53 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) présente une bande caractéristique principale correspondant à des transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$ (Figure III.1), avec un maximum d'absorption situé à 246 nm avec un coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 16\,500 \pm 50 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, et une bande d'absorption plus faible située à 282 nm dont le coefficient d'extinction molaire est égal à $1\,340 \pm 50 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

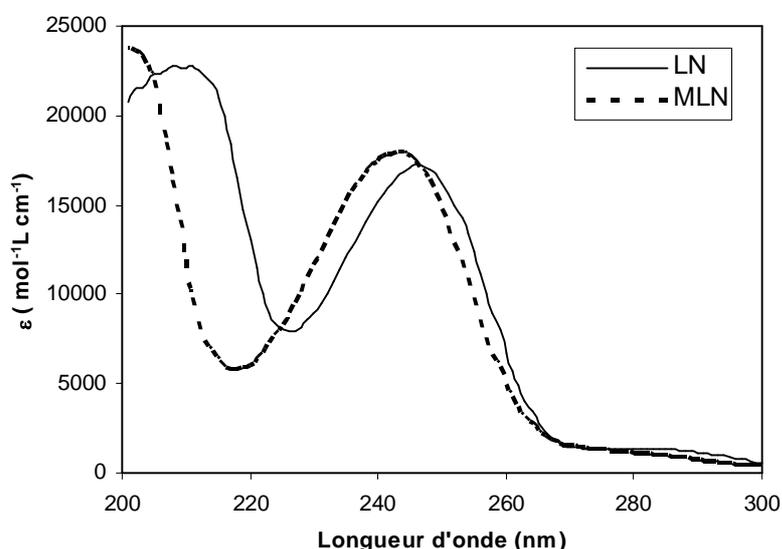


Figure III.1 : Spectres d'absorption UV du linuron et du monolinuron
 $[LN] = 1,53 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[MLN] = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

On remarque également que le spectre d'absorption UV-visible du MLN a une allure similaire à celui du LN, avec une bande d'absorption principale centrée à 243 nm ($\epsilon = 17\,500 \pm 50 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Sur cette même figure, on observe que les deux herbicides absorbent très peu au-delà de 300 nm. Or le spectre solaire commence environ à 305 nm en hiver et 295 nm en été (au niveau de la mer). Les expériences montrent cependant que le recouvrement des spectres peut être suffisant pour que la phototransformation en lumière solaire se produise, surtout en été [Meunier et al., 2000 (mecoprop); Zertal et al., 2001 (MCPA)]. En plus, dans les conditions environnementales habituelles des réactions photoinduites, par les ions nitrate et nitrite, les sels de fer, les substances humiques présents généralement dans les eaux, peuvent

également se produire. Les deux spectres superposés montrent un léger déplacement bathochromique avec un effet hypochrome dû à la présence d'un second atome de chlore sur le cycle aromatique du LN.

III.3. TAUX D'ADSORPTION

En photocatalyse hétérogène, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur [Cunningham et al., 1999]. Par conséquent, l'estimation des taux d'adsorption des substrats étudiés sur le photocatalyseur choisi peut donc être un élément intéressant pour prévoir les cinétiques d'élimination pour une classe donnée de polluant.

Dans un premier temps, l'adsorption des deux herbicides sur le dioxyde de titane a été étudiée. Les solutions de MLN et LN ($C_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V = 250 \text{ mL}$) en présence de TiO_2 P25 ($0,2 \text{ g L}^{-1}$, avec une surface spécifique de $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sont mises en agitation dans le réacteur à l'obscurité pendant une heure. Le suivi de l'évolution de l'adsorption en fonction du temps de contact avec TiO_2 a permis de déterminer le taux d'adsorption pour chaque herbicide (Figure III.2).

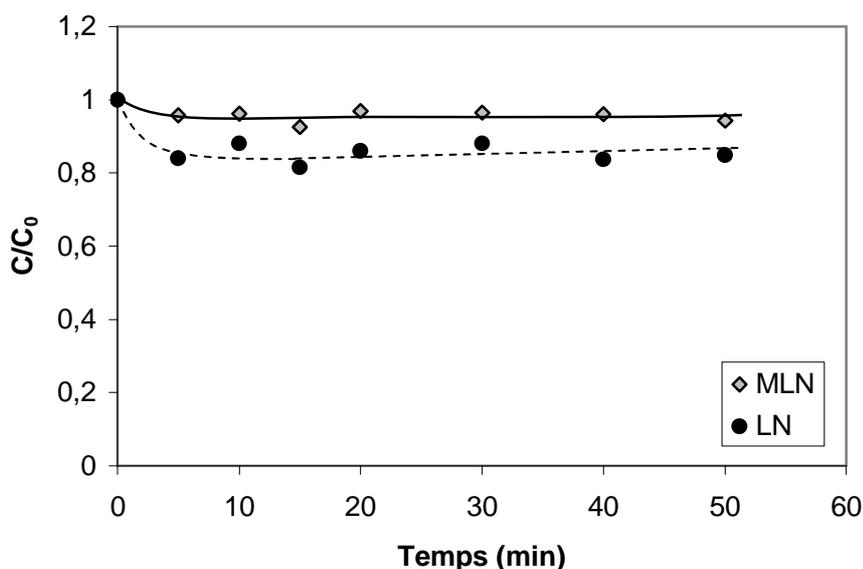


Figure III.2 : Cinétiques d'adsorption du linuron et du monolinuron sous agitation magnétique ($[MLN] = [LN] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$)

D'après les résultats obtenus l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 10 minutes. Les quantités de MLN et LN adsorbés à la surface du catalyseur pendant cet équilibre représentent environ 4% et 15 % des quantités introduites initialement, soient $4,5 \cdot 10^{-2}$ et $17 \cdot 10^{-2}$ molécule par nm^2 de TiO_2 respectivement (Tableau III.2). Ces valeurs restent constantes même après 1 heure d'agitation.

Tableau III.2 : Conditions expérimentales et résultats obtenus pour l'adsorption du MLN et LN sur le TiO₂ P25

	Monolinuron	Linuron
n_0 (mol) (nombre de mole du substrat adsorbé)	$2 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$
m_{TiO_2} (g) (masse de TiO ₂ en contact avec le substrat)	0,05	0,05
Surface spécifique de l'adsorbant (m ² g ⁻¹)	55	55
Molécule d'herbicide adsorbée par nm ² de TiO ₂	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$17 \cdot 10^{-2}$
Aire occupée par une molécule d'herbicide (Å ²)	80	93

En terme de recouvrement de la surface du semiconducteur et sachant que :

- i) la surface que présente une molécule est approximativement proportionnelle à sa masse moléculaire [Brina et Battisti, 1987],
- ii) le bleu de méthylène ($M = 320,5 \text{ g mol}^{-1}$) occupe une aire de 120 Å^2 , la surface de la molécule de MLN peut être estimée à environ 80 Å^2 , alors que celle de LN est d'environ 93 Å^2 . Autrement dit, le taux de recouvrement de la surface de TiO₂ est de l'ordre de 4% et 16 % pour MLN et LN respectivement.

Dans la perspective de montrer que l'adsorption est faible, nous nous sommes contentés de cette étude préliminaire. Cependant, l'augmentation de la masse de catalyseur ne conduit pas systématiquement à un accroissement du nombre de sites d'adsorption et par conséquent à l'amélioration du taux d'adsorption. Ceci est expliqué par les deux faits suivants :

- suite à l'accroissement de la masse de TiO₂, le pH de la solution peut varier, ce qui peut entraîner une altération de l'état de la surface et donc un abaissement du taux d'adsorption.
- l'agrégation des particules a pour effet de diminuer le nombre de sites actifs et défavoriser ainsi le processus d'adsorption [Bandara et al., 1996].

En générale, l'adsorption des herbicides sur le TiO₂ en solution aqueuse suit le modèle de Langmuir décrit dans la littérature. Cependant, les résultats de nombreuses études montrent que les herbicides phénylurées sont peu adsorbés sur la surface des catalyseurs utilisés et que les constantes d'adsorption sont très proches, ce qui explique que les quantités adsorbées sur le catalyseur, notamment TiO₂ P25, sont aussi proches les unes des autres et restent faibles dans la plupart des cas étudiés [Amine-Khodja, 2003; Pramauro et Vincenti, 1993].

III.4. ETUDE CINÉTIQUE DE LA DÉGRADATION DES DEUX HERBICIDES PAR PHOTOLYSE ET PHOTOCATALYSE

L'étude cinétique de disparition du MLN et du LN en photocatalyse a été réalisée sur des solutions de concentrations initiales de $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$ en TiO_2 dans de l'eau ultra pure ($\text{pH} = 4,7 \pm 0,25$, non tamponné). L'évolution de la concentration en herbicide, déterminée par HPLC et par spectroscopie UV au maximum d'absorption de chaque herbicide montre clairement une différence de vitesse de réaction entre ces deux méthodes d'analyse (Figure III.3). Cette différence est due à la contribution des produits intermédiaires dans la mesure de l'absorbance, qui conduit à la diminution apparente du substrat.

On peut conclure que le suivi de la disparition des herbicides étudiés par spectrophotomètre UV-visible ne convient pas et l'analyse par HPLC est le moyen adéquat pour la quantification du substrat de départ et ces intermédiaires.

D'une part, l'irradiation directe des solutions aqueuses de LN et de MLN ($2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) conduit à une disparition inférieure à 8 % et 10 % au bout de deux heures en l'absence du semiconducteur pour LN et MLN respectivement. La diminution observée est certainement due à la faible absorbance des deux molécules au-delà de 300 nm ($\epsilon_{300\text{nm}}^{\text{MLN}} = 430 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $\epsilon_{300\text{nm}}^{\text{LN}} = 523 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). En effet, la dégradation d'un polluant par photolyse directe dépend de son spectre d'absorption et du rendement quantique du processus.

Dans notre cas, les résultats obtenus montrent que la contribution de la photolyse directe est négligeable à $\lambda \geq 290 \text{ nm}$ et qu'il est possible d'étudier à ces longueurs d'onde la transformation photocatalytique des deux herbicides.

D'autre part, la dégradation en présence de TiO_2 à $\lambda \geq 290 \text{ nm}$ et à pH non tamponné, est plus rapide que la photochimie sans catalyseur. Pour les deux substrats la disparition est pratiquement totale (96%) au bout de 40 minutes (Figure III.3).

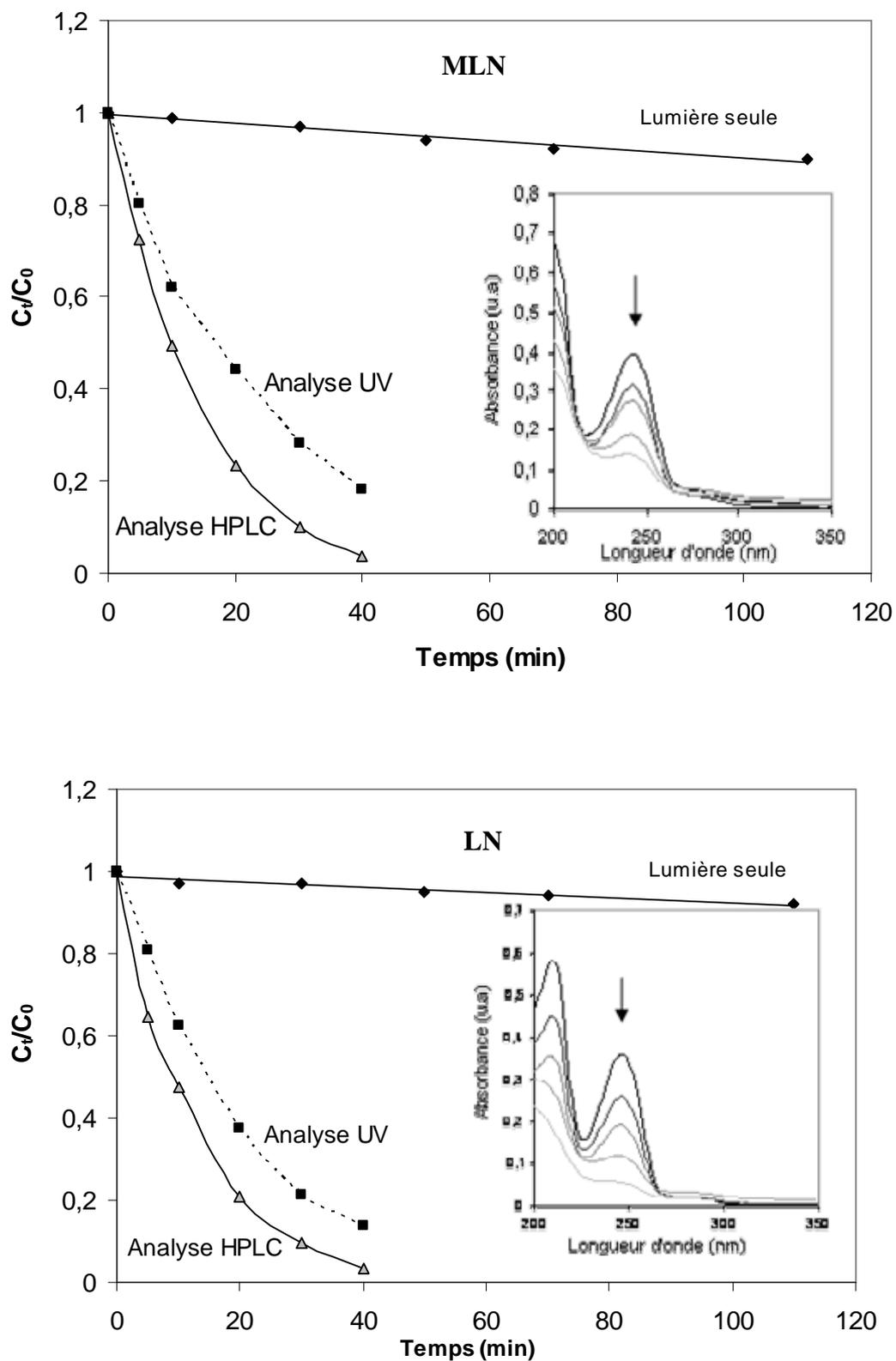


Figure III.3: Cinétique de disparition de linuron et de monolinuron par photolyse et photocatalyse ($[LN] = [MLN] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[TiO_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$, $P=250 \text{ Wm}^{-2}$)

L'exploitation des résultats cinétiques montre que la vitesse de disparition du MLN et du LN suit une cinétique de pseudo ordres 1 (Figure III.4). Les variations de la concentration du substrat étudié peuvent être exprimées par la relation :

$$\ln C_0/C_t = kt \quad \text{soit} \quad C_t = C_0 \exp(-kt)$$

Où :

C_t est la concentration du substrat à l'instant t (mol L^{-1})

C_0 est la concentration initiale du substrat (mol L^{-1})

k représente la constante de vitesse de réaction du pseudo premier ordre (min^{-1}).

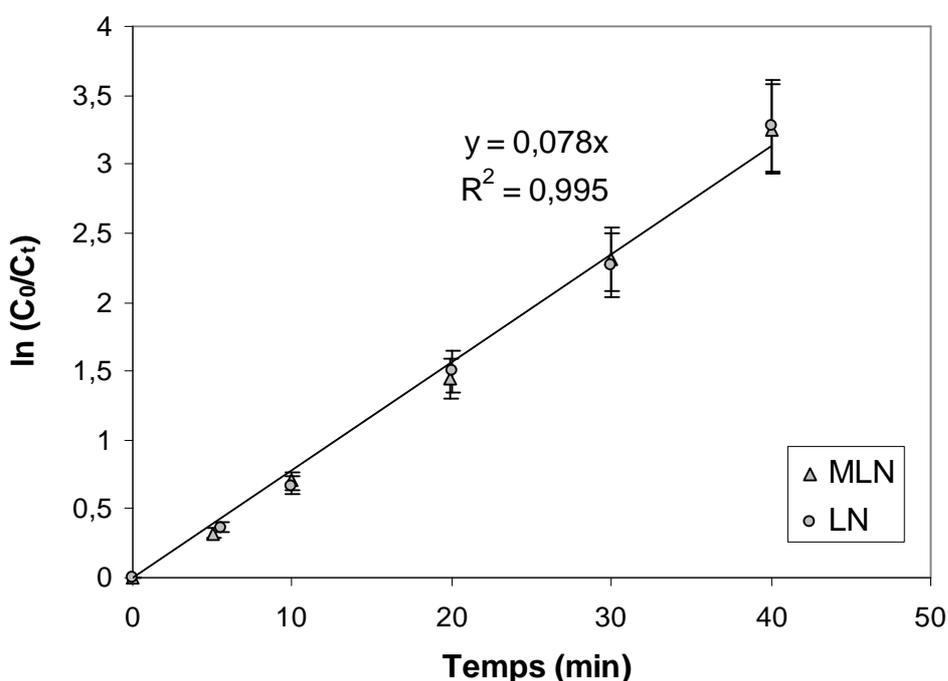


Figure III.4 : Transformation linéaire des cinétiques de dégradation de LN et de MLN.

Dans ces conditions opératoires, ces deux herbicides présentent des cinétiques de dégradation très semblables avec une constante de vitesse apparente de l'ordre de $0,078 \pm 0,012 \text{ min}^{-1}$. L'incertitude relative sur les valeurs de la constante de vitesse est estimée à 15%. Elle a été calculée avec trois expériences pour un taux de confiance de 95%.

Le temps de demi vie représente le temps nécessaire à la disparition de la moitié de la quantité initiale du substrat, est estimé à 9 minutes pour les deux herbicides. Il est donné par la relation suivante :

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Dans cette étude, il nous est apparu intéressant de traiter une eau contenant deux polluants afin de comparer leur compétition de dégradation par rapport au procédé utilisé. Dans ce contexte, nous avons réalisé des expériences d'un mélange composé de LN et de MLN par photocatalyse sous irradiation solaire naturelle (à Constantine) et simulée à 250 Wm^{-2} . La dégradation de ces deux herbicides en mélange a été réalisée avec une solution synthétique contenant des concentrations équimolaires de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de chaque herbicides (C_0 mélange : $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Les résultats obtenus (Figures III.5 et III.6) montrent que ces deux substrats présentent des cinétiques de disparition non significativement différentes avec un rapport de 1,15 et 0,97 des constantes de vitesse sous irradiation solaire simulée et naturelle respectivement. Cela confirme que ces herbicides présentent une réactivité comparable vis-à-vis du procédé photocatalytique.

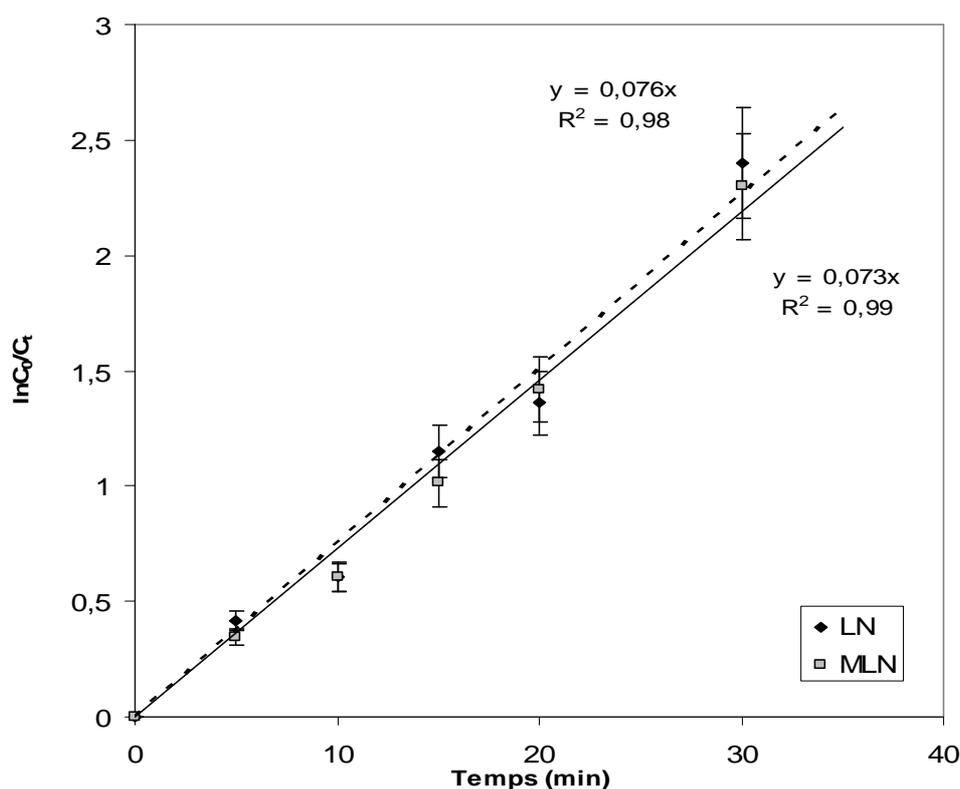


Figure III.5 : Dégradation photocatalytique de LN et MLN en mélange sous irradiation solaire naturelle $[LN] + [MLN] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[TiO_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$ (mai 2006, 12 h)

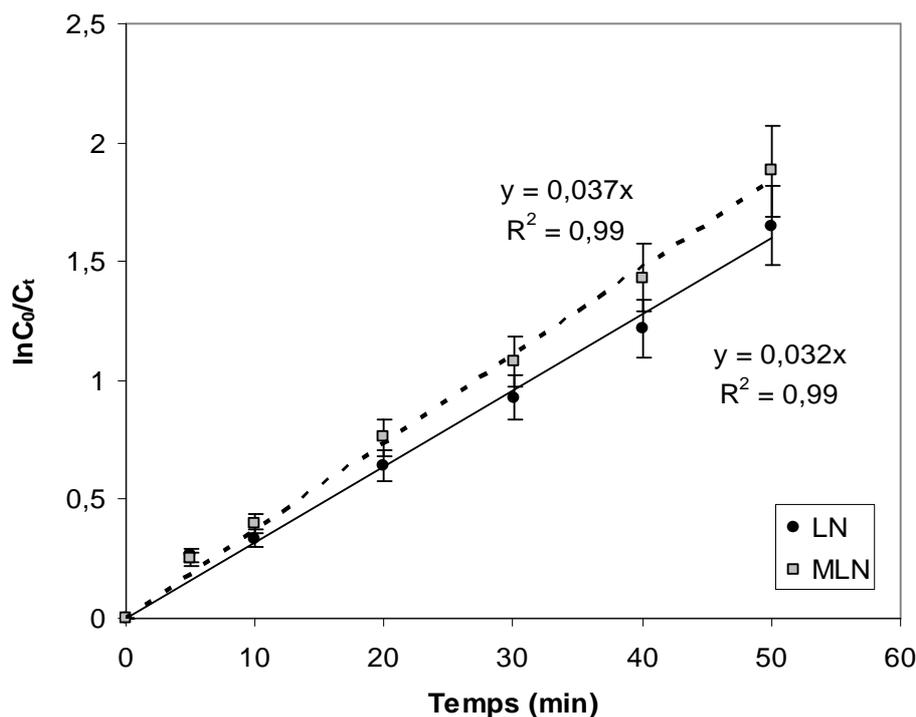
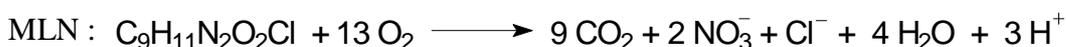


Figure III.6 : Dégradation photocatalytique de LN et MLN en mélange sous irradiation solaire simulée à 250 Wm^{-2} ($[\text{LN}] + [\text{MLN}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$)

III.5. CINÉTIQUE DE FORMATION DES IONS CHLORURE ET D'ÉLIMINATION DU CARBONE ORGANIQUE

La minéralisation totale d'une molécule organique est une étape cruciale lors du traitement des eaux à potabiliser. Il est important de suivre la disparition de la molécule de départ, mais aussi le devenir des hétéro atomes. Dans cette perspective et afin de déterminer si MLN et LN ont été complètement minéralisés, le carbone organique total (COT) et la concentration des ions chlorure dans le milieu, ont été suivis à différents temps d'irradiation. La méthode d'analyse adoptée pour réaliser cette partie de notre étude est la chromatographie liquide ionique. Les conditions d'analyse sont décrites dans le chapitre II.

Par ailleurs, les deux molécules étudiées possèdent deux atomes d'azote qui peuvent donner des ions NH_4^+ et NO_3^- . Ces ions n'ont pas été analysés dans cette étude. Cependant, la minéralisation totale de ces deux herbicides devrait se faire selon les deux équations suivantes :



La concentration des ions chlorure, la disparition des deux espèces et le carbone organique total (COT) ont été suivies à différents temps d'irradiation. Les concentrations ont été exprimées en terme de C_t/C_0 ou C_t : concentration à l'instant t des ions chlorure ou du COT et C_0 : concentration initiale en COT ou concentration totale en atome de chlore. Comme le montre les figures III. 7(a) et (b), la déchloration des deux herbicides est obtenue après le temps nécessaire à la disparition du substrat initial. Notons que le point d'intersection des courbes des ions Cl^- et de la courbe de disparition des herbicides est proche de 0,5, signifiant que très peu d'intermédiaires organochlorés sont formés à l'issue de ce traitement.

Des études de l'évolution de la teneur des ions chlorure réalisées par Malato et al., (2003) sur le diuron et Amine-Khodja (2003) sur le métoxuron et le métobromuron ont conduit à des résultats similaires. Ces auteurs ont également obtenu des maximums pour les ions chlorure et bromure dès les premières 50 minutes d'irradiation.

Il convient de signaler que les ions chlorure relargués peuvent s'adsorber sur la surface du semiconducteur. Cependant et compte tenu de leur faible concentration ce phénomène n'altère que faiblement les cinétiques de dégradation des deux herbicides.

Si la minéralisation du chlore organique est aisée, il n'est pas de même pour le carbone organique. Les résultats obtenus montrent qu'au bout de deux heures seul 27% et 50% du carbone organique initial est converti en CO_2 pour le LN et le MLN respectivement. Pour ces temps d'irradiation aucun pic résiduel n'a pu être détecté par HPLC, il semblerait donc que le COT résiduel est constitué de petites molécules non aromatiques, probablement des acides carboxyliques, qui nécessitent un temps d'oxydation plus long pour leur élimination.

- ❖ Les courbes β et β' de la figure III.7 montrent que les deux molécules, MLN et LN, perdent l'équivalent d'un atome de carbone lors des 30 premières minutes d'irradiation. Cet atome correspond certainement à l'atome de carbone de l'un des deux groupements méthyl ou méthoxy de la chaîne aliphatique de l'urée.
- ❖ Le nombre d'atomes de carbone continu à diminuer de façon très remarquable pour le MLN (courbe β), tel que, durant 2 heures d'irradiation, la molécule perd l'équivalent de 3 autres atomes de carbone, indiquant une ouverture probable du cycle benzénique.
- ❖ La diminution du nombre d'atomes de carbone se fait de manière moins importante pour le linuron (courbe β') qui ne perd qu'un seul autre atome entre 30 et 120 minutes d'irradiation. Cet atome serait fort probablement celui du groupement méthoxy ou méthyl de la chaîne aliphatique. L'ouverture du cycle benzénique ne se ferait alors

qu'après 2 heures d'irradiation.

- ❖ La différence entre le COT résiduel et les concentrations initiales en herbicides indiquent l'accumulation des intermédiaires non aromatiques, qui ne peuvent pas être détectés par analyse HPLC à cause de leur grande polarité (temps de rétention très court).

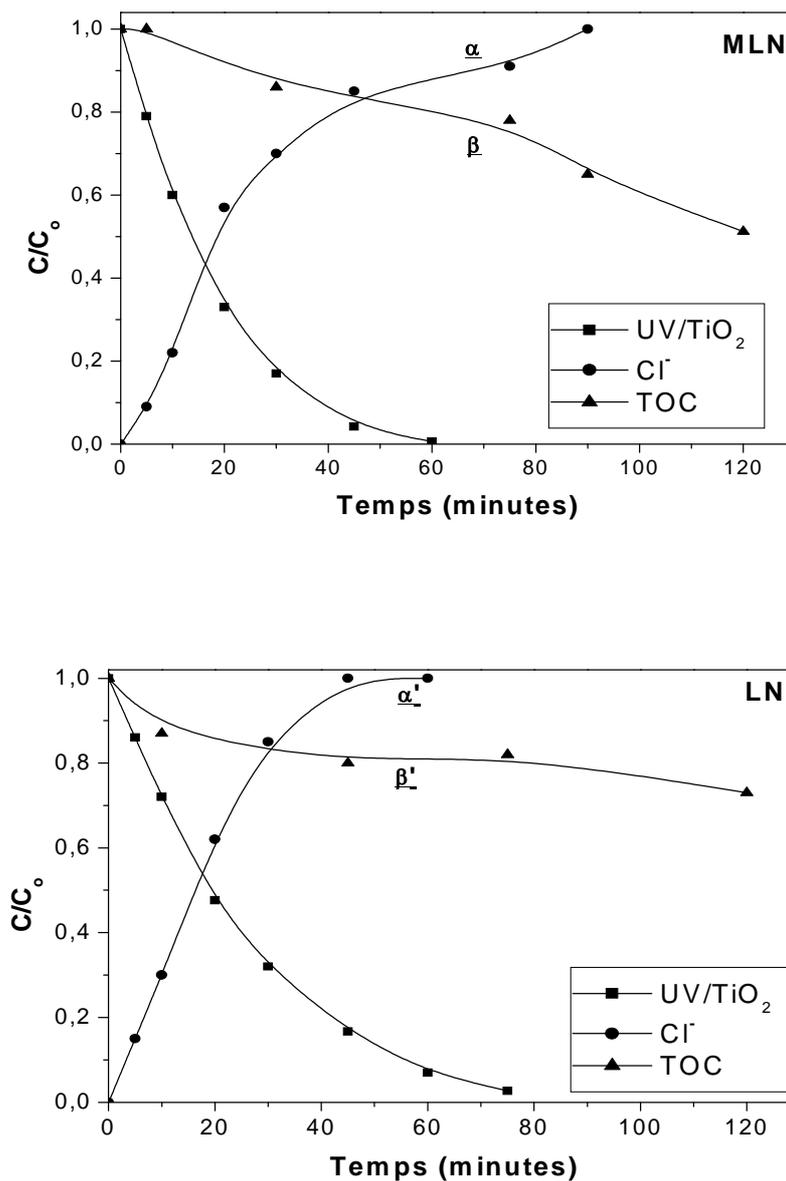


Figure III.7 : Cinétiques de disparition des deux herbicides, apparition des ions chlorure et évolution du carbone organique total. $[MLN] = [LN] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[TiO_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$,

$$P = 250 \text{ Wm}^{-2}$$

Il est cependant à noter que le suivi des concentrations en COT a été rendu très difficile du fait de la faible concentration en herbicides dans le milieu (limite de détection du COT : $0,5 \text{ mg L}^{-1}$), et qu'au-delà de 75% de dégradation des herbicides on est en dessous de la limite de détection de l'appareil rendant les résultats difficilement exploitable. Si on se réfère aux études bibliographiques, il est fort probable que ces deux herbicides soient totalement minéralisés pour un temps de traitement prolongé [Lhomme et al., 2005; Muneer et al., 2005].

L'étude du mécanisme de dégradation de ces deux herbicides n'a pas été réalisée, cependant, l'analyse chromatographique d'une solution de MLN ($4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), irradié durant 45 min et en présence de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , montre la formation de deux photoproduits principaux P_1 et P_2 (figure III.8). Leurs spectres d'absorption UV-visible montrent que ces intermédiaires absorbent principalement à la même longueur d'onde du MLN (figure III.9). La similitude des spectres UV-visible des photoproduits avec celui du MLN indique que leurs structures restent proches de celle de la molécule de départ, ce qui confirme que l'attaque primaire des radicaux $\cdot\text{OH}$ ne détruit pas le noyau aromatique.

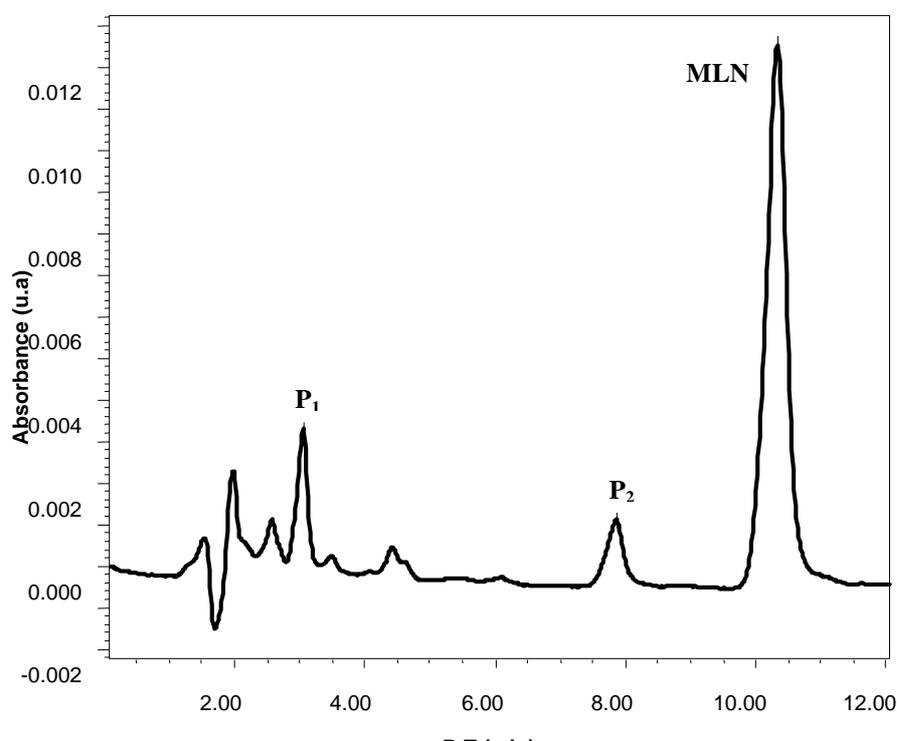


Figure III.8 : Chromatogramme HPLC d'une solution de monolinuron ($3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) après 45 min d'irradiation en présence de TiO_2 ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) à 250 Wm^{-2}

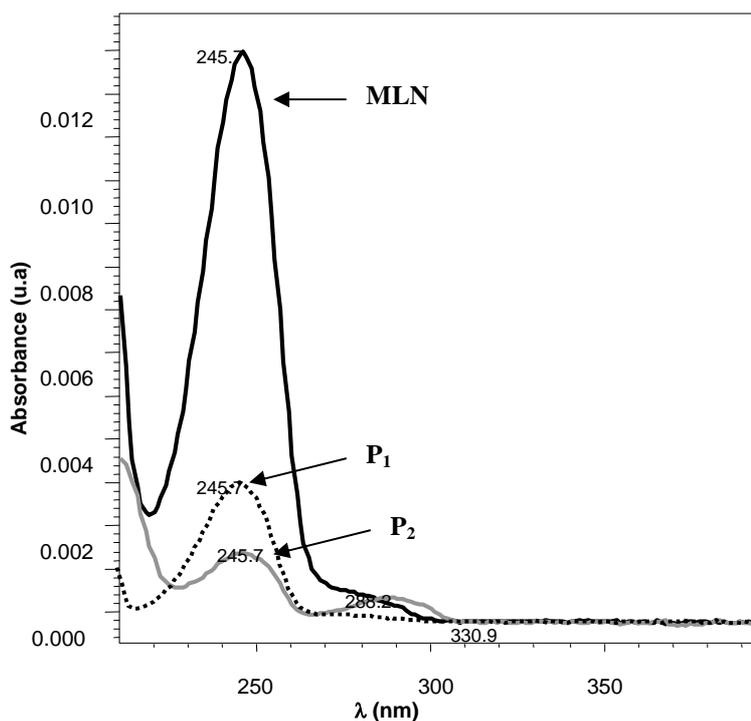


Figure III.9 : Spectres d'absorption UV du MLN et ces intermédiaires

Le suivi de la formation et de la disparition de ces intermédiaires montre que ceux sont des photoproduits primaires qui apparaissent et disparaissent au fur et à mesure que la disparition du produit de départ (Figure III.10).

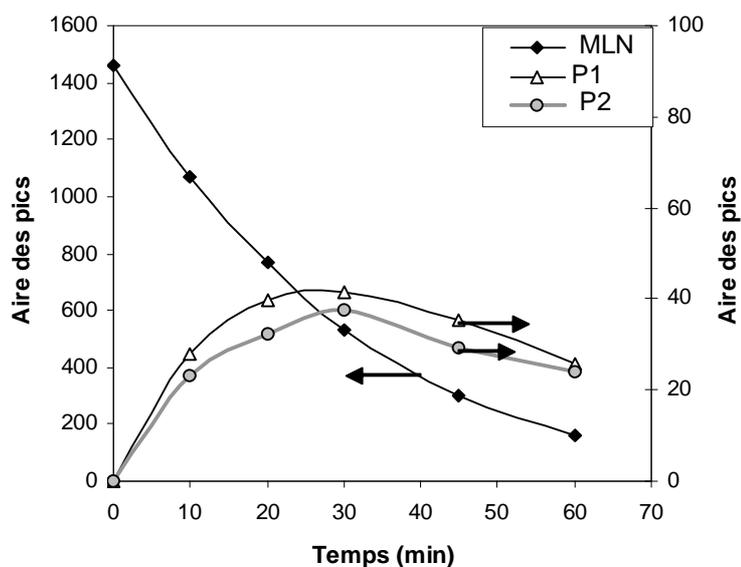


Figure III.10 : Cinétique de disparition du MLN et évolution des intermédiaires.

($[MLN] = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[TiO_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$, $P = 250 \text{ W m}^{-2}$)

Les photoproduits P₁ et P₂ n'ont pas été identifiés. Les études reportées dans la littérature, concernant la dégradation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phenylurées et dont les structures moléculaires sont proches du MLN [Amine-Khodja et al., 2005, Pramauro et Vincenti, 1993] ont montré que les intermédiaires formés sont le résultat de l'attaque des $\bullet\text{OH}$ sur les deux positions de la molécule de départ conduisant à :

- une hydroxylation du cycle aromatique par substitution d'un atome de chlore par un OH,
- une réduction de la chaîne urée par le départ des groupes méthyl et/ou méthoxy.

III.6. ETUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR LA PHOTODEGRADATION DU MONOLINURON

Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de dégradation photocatalytique du micropolluant étudié en présence d'une suspension de dioxyde de titane, nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation du monolinuron. Les paramètres sont la concentration du photocatalyseur, la concentration initiale du micropolluant, le pH de la solution et l'intensité du flux photonique.

III. 6. 1. Influence de la concentration en TiO₂

L'introduction de différentes masses de catalyseur dans la solution à irradier permet la détermination de la masse, ou bien encore la concentration, nécessaire et suffisante de ce dernier pour qu'il absorbe un maximum de photons incidents efficaces.

Une série d'expériences a été menée afin d'évaluer, dans nos conditions opératoires, l'influence de la concentration en TiO₂ sur la cinétique de dégradation du MLN. Pour cela, des solutions de MLN (4 mg L⁻¹ soit 1,86 10⁻⁵ mol L⁻¹) ont été irradiées à 250 Wm⁻² en présence de différentes concentrations de TiO₂ (0,1-1,5 g L⁻¹) à pH = 4,70 ± 0,25.

Dans cette gamme de concentration de TiO₂, le pseudo ordre 1 est respecté pour toutes les cinétiques de disparition du MLN. Ces pseudo constantes augmentent graduellement avec la concentration en TiO₂ jusqu'à atteindre un palier à 1,2 g L⁻¹ (Figure III.11). Pour ces concentrations en TiO₂, la lumière est totalement absorbée ($A > 4$) comme le montre la figure III.11 qui représente l'absorbance moyenne d'une suspension de TiO₂ entre 290 et 400 nm en fonction de sa concentration. Dans ces conditions la cinétique de réaction est limitée par le renouvellement du catalyseur à la surface de la solution. Certains auteurs ont interprété ce

phénomène d'une part par l'agrégation des particules du TiO_2 ce qui diminue la surface spécifique qui engendre une diminution du nombre de sites actifs et d'autre part, par la dispersion de la lumière incidente. Cette figure montre également qu'à faible concentration de TiO_2 ($< 0,1 \text{ g L}^{-1}$), ou à faible absorption, la dégradation du MLN peut se produire mais avec une faible vitesse de dégradation.

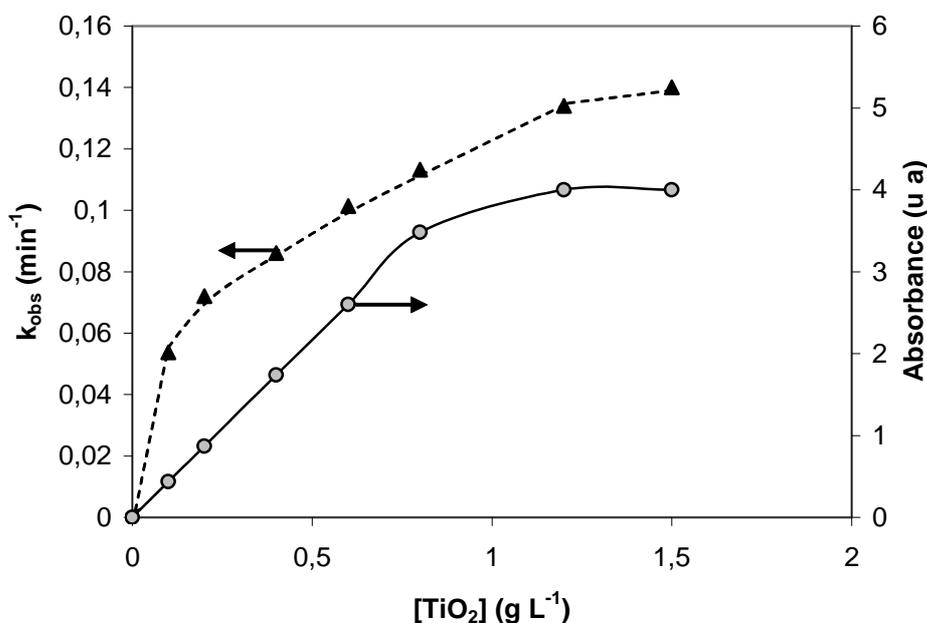


Figure III. 11 : Influence de la concentration du TiO_2 sur la pseudo constante de vitesse de dégradation du MLN ($[MLN] = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P = 250 \text{ W m}^{-2}$)

Du point de vue modélisation et d'après ces résultats, nous pouvons établir une expression semblable à celle de Langmuir-Hinshelwood entre la constante de réaction et la masse introduite de TiO_2 [Chen and Ray, 1998] :

$$k_{obs} = \frac{k_o \cdot K_{app} \cdot [TiO_2]}{1 + K_{app} \cdot [TiO_2]}$$

Où k_o et K_{app} représentent la constante de réaction et la constante d'adsorption apparente à la surface du catalyseur respectivement.

Les valeurs de k_o et K_{app} sont obtenues par la linéarisation de cette expression (Figure III.12) en traçant $1/k_{obs}$ en fonction de $1/[TiO_2]$.

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_o K_{app} [TiO_2]} + \frac{1}{k_o}$$

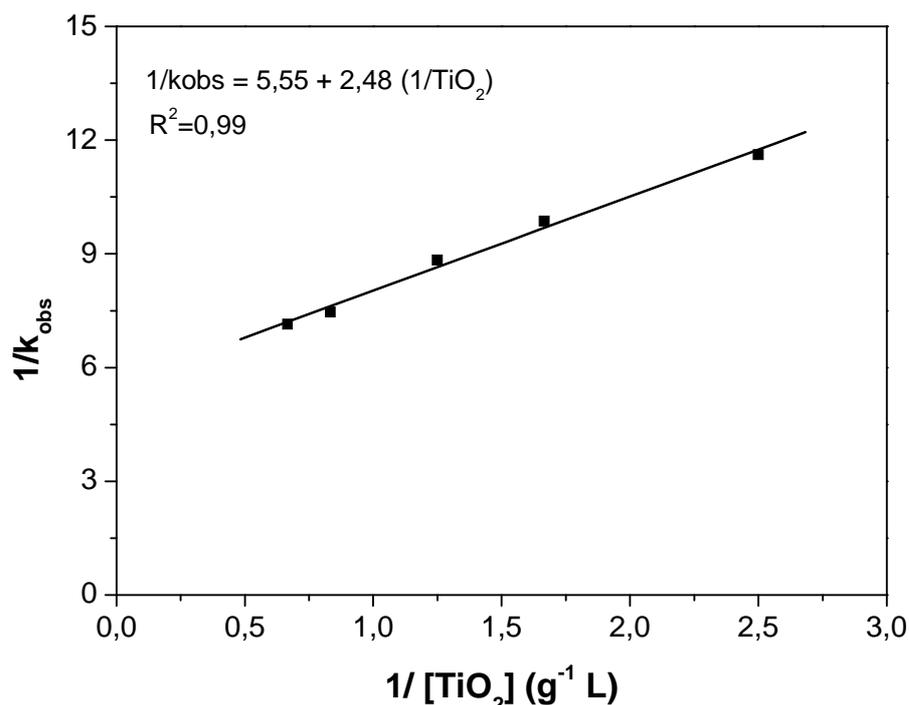


Figure III.12 : Influence de la masse de TiO_2 : linéarisation de l'expression de Langmuir-Hinshelwood ($P = 250 \text{ W m}^{-2}$, $[MLN] = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)

Pour nos conditions opératoires, k_o et K_{app} prennent respectivement les valeurs de $0,18 \text{ min}^{-1}$ et $7,26 \cdot 10^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ L}$.

III. 6. 2. Influence de la concentration initiale du MLN

Dans tous les procédés de traitement des eaux, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre.

Des solutions de MLN ($0,8\text{-}8 \text{ mg L}^{-1}$), contenant une suspension de TiO_2 ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) ont été irradiées à 250 Wm^{-2} . La figure III.13 présente la variation des pseudo constantes de vitesse en fonction de la concentration initiale du MLN. Les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation du MLN est plus rapide pour la concentration la plus faible. Ceci est expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées ($\bullet OH$, h^+). De plus, à forte concentration, la diminution de la pseudo constante de vitesse peut être attribuée à la diminution des sites actifs due à la compétition des intermédiaires [Ollis et al., 1989; Pramauro and Vincenti, 1993].

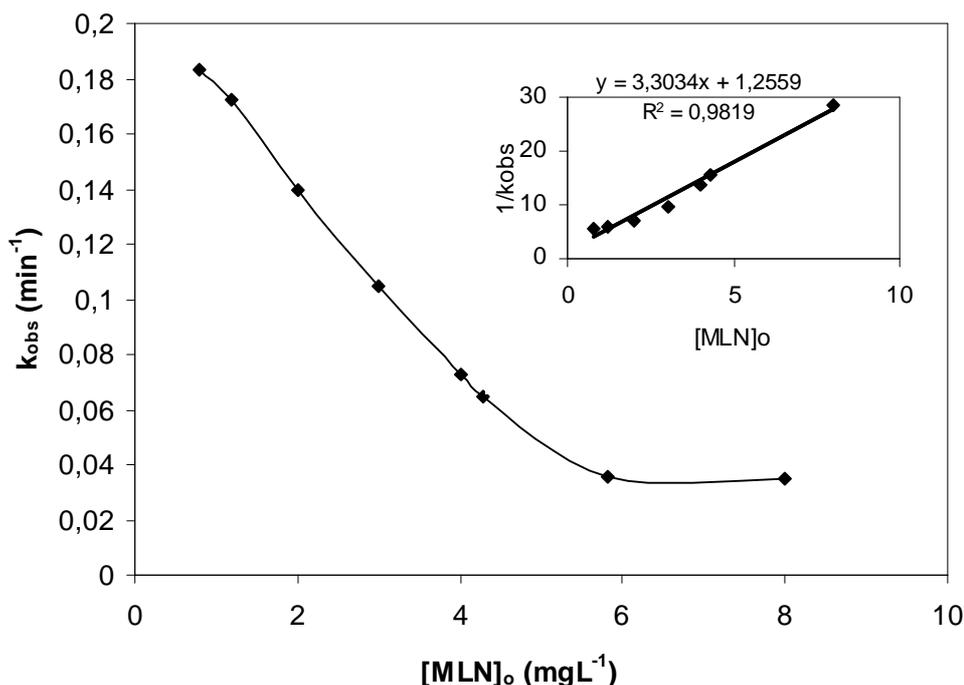


Figure III.13 : Influence de la concentration initiale du MLN sur la pseudo constante de vitesse de dégradation du MLN ([TiO₂ = 0,2 g L⁻¹, P = 250 W M⁻²]

Pour nos conditions opératoires, le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit avec succès la dépendance de la vitesse de réaction sur la concentration initiale du substrat, indiquant que bien que l'adsorption du MLN soit faible à la surface du catalyseur (<5%), celle-ci joue un rôle important dans le processus photocatalytique [Heredia et al., 2001 ; Cunningham, 1999 ; Pramauro and Vincenti.,1993] :

$$r_{MLN} = -\frac{d[MNL]}{dt} = k_{obs}[MNL] = \frac{kK_{MLN}[MNL]}{1 + K_{MLN}[MLN]_o}$$

Où:

K_{MLN} est la constante d'adsorption de Langmuir-Hinshelwood et k la constante de réaction à la surface.

La représentation graphique de $1/k_{obs}$ en fonction de $[MLN]_0$ est une droite et confirme le modèle de Langmuir-Hinshelwood (insertion dans la figure III.13) :

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{kK_{MLN}} + \frac{[MLN]_o}{k}$$

La pente de cette droite représente $1/k$ et l'ordonnée à l'origine est égale à l'inverse de kK_{MLN} d'où les valeurs de k et K_{MLN} .

$k = 0,30 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) et $K_{MLN} = 2,60 \text{ mg}^{-1} \text{ L}$ ($5,6 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1}$)

Ces résultats indiquent que la dégradation photocatalytique du MLN a lieu principalement à la surface du semi-conducteur. Cependant, d'autres chercheurs ont reporté que la réaction peut avoir lieu non seulement à la surface du semi-conducteur mais aussi dans la solution [Turchi et Ollis, 1990].

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportés dans la littérature pour quelques phénylurées [Tableau III .3].

Tableau III.3. Comparaison de K (constante d'adsorption de Langmuir-Hinshelwood) et k (constante de réaction à la surface) pour quelques phénylurées.

Composé	[TiO ₂] (g L ⁻¹)	Flux photonique (Wm ⁻²)	k _r (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	K (L mol ⁻¹)	ref
Monolinuron	0,2	Suntest CPS ⁺ : 250	1,4×10 ⁻⁶	5,6 10 ⁵	Cette étude
Métobromuron	1	Hanau Suntest : 400	5,52×10 ⁻⁶	7,0 10 ³	[Amine-Khodja et al., 2005]
Monuron	0,1	Solarbox : 600	3,06×10 ⁻⁵	1,4 10 ⁵	[Pramauro et Vincenti, 1993]
Chlortoluron	TiO ₂ supporté 0,7	Batch reactor : 18,6	2,58.10 ⁻⁶	5,94 10 ³	[Lhomme et al., 2005]

Dans le cas générale, si on tient compte de l'adsorption de toutes les espèces présentes dans le milieu, le modèle de Langmuir-Hinshelwood sera donné par :

$$r_{MLN} = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_{MLN} \cdot K_{MLN} \cdot C}{1 + K_{MLN} \cdot C + K_e \cdot C_e + \sum K_i \cdot C_i} \quad (1)$$

Avec :

r_{MLN} : Vitesse de dégradation de MLN (mol L⁻¹.min⁻¹)

C : Concentration de MLN (mol L⁻¹)

k_{MLN} : Constante de vitesse de dégradation de MLN

K_{MLN} : Constante d'adsorption à l'équilibre de MLN

C_e : Concentration du solvant

K_e : Constante d'adsorption à l'équilibre du solvant

C_i : Concentration du produit i

K_i : Constante d'adsorption à l'équilibre du produit i

La dégradation photocatalytique du MLN suit une cinétique de pseudo premier ordre par rapport à la concentration du composé organique :

$$r_{MLN} = -\frac{dC}{dt} = k_{obs} C \quad (2)$$

En l'absence d'une compétition d'adsorption entre les réactifs et le solvant et on suppose que les coefficients d'adsorption pour toutes les molécules organiques sont égaux ($k_{MLN} C_0 = k_{MLN} C + \sum k_i C_i$), l'équation (1) se simplifie en :

$$r_{MLN} = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_{MLN} \cdot K_{MLN} \cdot C}{1 + K_{MLN} \cdot C_0} \quad (3)$$

D'après les équations (2) et (3) on déduit :

$$k_{obs} = \frac{k_{MLN} \cdot K_{MLN}}{1 + K_{MLN} \cdot C_0} \quad (4)$$

La linéarisation de l'équation (5) donne :

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{C_0}{k_{MLN}} + \frac{1}{k_{MLN} \cdot K_{MLN}} \quad (5)$$

Par ailleurs et en terme de temps de demi-vie, la cinétique étant du premier ordre on a la relation simple liant la constante de vitesse au temps de demi-vie : $t_{1/2} = (\ln 2)/k$. La substitution dans l'équation (5) conduit à :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{MLN}} \cdot C_0 + \frac{\ln 2}{k_{MLN} \cdot K_{MLN}} \quad (6)$$

Par conséquent une droite linéaire peut être également obtenue si $t_{1/2}$ est représenté en fonction de C_0 .

En remplaçant les valeurs obtenus de k_{MLN} et K_{MLN} dans l'éq (7), l'estimation des temps de demi-vie des différentes concentrations de MLN à partir de la relation suivante :

$t_{1/2} = 2,30 \cdot C_0 + 0,88$ est listée sur le tableau III.4.

Tableau III.4 : Temps de demi-vie expérimentaux et calculés

C_0 (mg L ⁻¹)	$t_{1/2 \text{ exp}}$ (min)	$t_{1/2 \text{ calc}}$ (min)	Δt (min)
0,8	3,78	2,73	1,05
1,2	4,02	3,65	0,37
2	4,95	5,49	-0,54
3	6,60	7,79	-1,18
4	9,56	10,10	-0,525
4,3	10,70	10,78	-0,075
5,8.	19,64	14,22	5,42
8	19,80	19,28	0,515

En conclusion, le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de la transformation photocatalytique du monolinuron et que cette réaction se fait essentiellement à la surface du photocatalyseur.

III. 6. 3. Influence du flux photonique

Depuis quelques années, l'intérêt pour l'utilisation d'un système solaire pour le traitement de l'eau en présence de TiO₂ n'a cessé d'augmenter. L'utilisation de ce procédé est très avantageuse puisque l'intensité lumineuse influe peu sur l'ordre de la vitesse de disparition du polluant.

Cependant, des expériences au laboratoire ont montré que le flux photonique incident joue également un rôle très important dans le processus photocatalytique dans la mesure où la vitesse de réaction en est fortement dépendante.

Dans ce travail, l'étude de la variation du flux lumineux a été réalisée à l'aide du Suntest équipé d'un variateur de puissance qui permet de diminuer ou d'augmenter ce flux. Il est alors possible de déterminer son influence sur la vitesse de dégradation du substrat étudié.

L'influence du flux photonique exprimé en puissance lumineuse par unité de surface sur la dégradation photocatalytique du MLN est présentée par la figure III.14 dans un domaine variant de 250 à 765 Wm⁻² pour des concentrations constantes en MLN et en TiO₂ de 4 mg L⁻¹ et 0,2 g L⁻¹ respectivement. On remarque que la pseudo constante de vitesse passe par un maximum avec un optimum à $P_{\text{max}} = 580 \text{ Wm}^{-2}$.

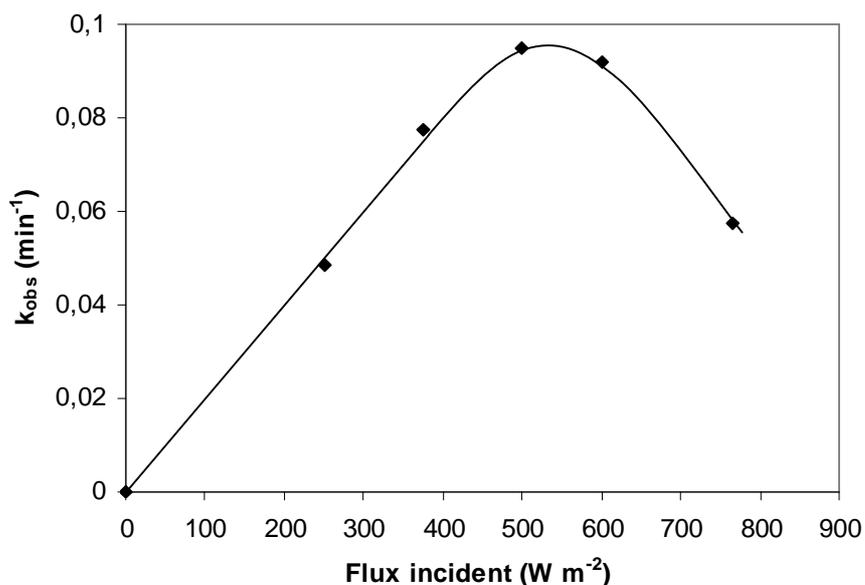


Figure III.14 : Influence du flux photonique incident sur la pseudo constante de vitesse du MLN ($[MLN] = 1,86 \cdot 10^{-5}$, $[TiO_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$)

D'après les résultats de la figure III.14, nous pouvons distinguer 4 domaines pour des flux allant de 250 à 765 W m².

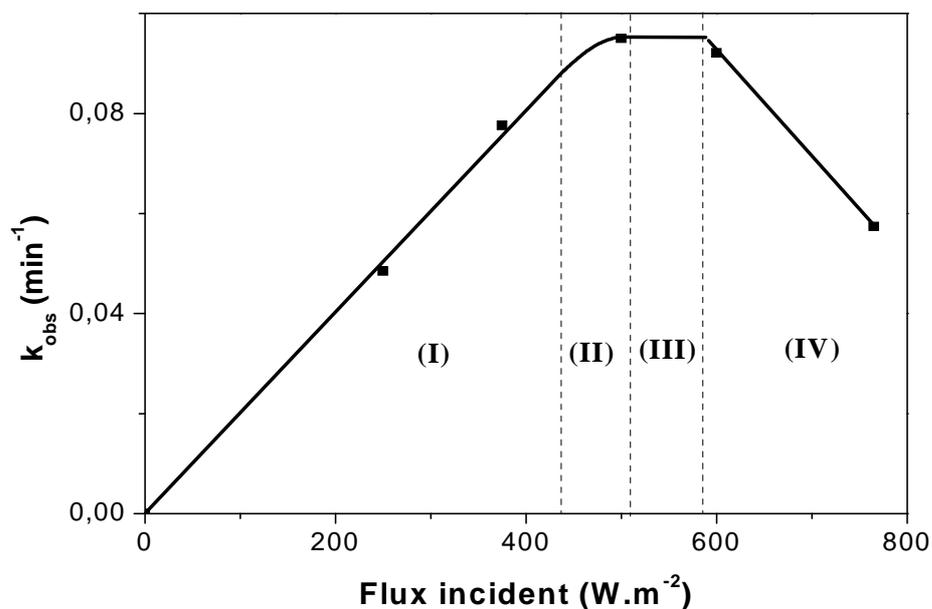


Figure III.14 bis : Influence du flux photonique incident sur la pseudo constante de vitesse

❖ **Domaine I** ($P_o \leq 437 \text{ W m}^{-2}$) :

Dans cette première partie, la constante de vitesse est proportionnelle aux faibles flux lumineux, indiquant que le processus photocatalytique fonctionne dans un bon régime : les photons incidents sont efficacement convertis en espèces actives qui sont responsables de la dégradation du micropolluant [Ollis et al., 1989; D'Oliveira et al., 1990 ; Al-Sayyed et al., 1991 ; Herrmann, 1999 ; Vulliet et al., 2003]

❖ **Domaine II** ($437 \leq P_o \leq 510 \text{ W m}^{-2}$) :

Pour cet intervalle de flux photonique, la courbe obtenue n'est plus une droite. Elle s'infléchit vers les axes des flux. En outre, les calculs montrent que la vitesse de disparition de MLN est proportionnelle à la racine carrée du flux lumineux appliqué. Ces observations indiquent que la recombinaison électron-trou commence à s'imposer dans le milieu réactionnel comme l'ont signalé plusieurs auteurs [D'oliveira et al., 1990; Vincze and Kemp, 1990; Al-Sayyed et al., 1991; Herrmann, 1999]. Inel et Okte (1996) ont également trouvé un résultat similaire. Chen et Ray (1998) ont quand à eux montré que la vitesse initiale de dégradation de 4-nitophénol en fonction du flux lumineux est corrélée par : $k \propto P^{0,84}$ pour des intensités allant de 0 à 180 W/m^2 .

❖ **Domaine III** ($510 \leq P_o \leq 585 \text{ W m}^{-2}$) :

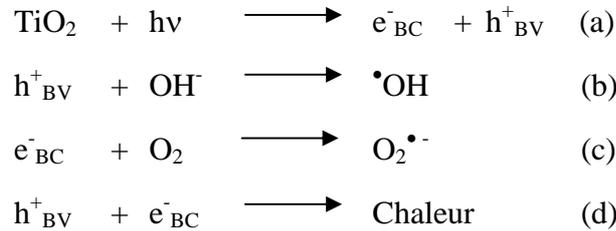
Au dessus de 510 W m^{-2} , l'augmentation du flux lumineux a pour effet de diminuer l'ordre de réaction de 0,5 vers l'ordre zéro par rapport au flux. Autrement dit, la dégradation photocatalytique de MLN, dans ce domaine, n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse. Ce qui se traduit par une droite parallèle à l'axe des flux photoniques. Cette transition d'ordre peut être expliquée par une recombinaison électron-trou plus prononcée [D'oliveira et al., 1990].

Par ailleurs, D'Oliveira (1991) signale que dans ce domaine, la radiation incidente dépend essentiellement du transfert de masse. Cet effet peut être attribué au manque d'électrons pour l'oxygène, par des molécules organiques à proximité de la surface du TiO_2 et/ou par un excès de produit occupant les sites actifs du catalyseur.

❖ **Domaine IV** ($P_o \geq 585 \text{ W m}^{-2}$) :

A notre connaissance, ce domaine n'a jamais fait l'objet d'étude auparavant. La vitesse de réaction devient inversement proportionnelle au flux lumineux. Dans ce cas, la concentration instantanée en électron et trou devient considérable, d'où une prédominance totale de la recombinaison e^-h^+ .

Pour les deux premiers domaines (I et II), un mécanisme a été proposé par plusieurs auteurs sur la base des équations suivantes :



En supposant que les radicaux $\bullet\text{OH}$ sont les espèces oxydantes primitives, la vitesse de dégradation du monolinuron est proportionnelle aux charges h^+ .

$$r_o = k_b \cdot [h^+]$$

Par ailleurs, la vitesse de formation de ces charges (h^+) est proportionnelle au flux photonique.

$$r_a = k_a \cdot P_o$$

La relation donnant l'expression de la vitesse de recombinaison est la suivante :

$$r_d = k_d \cdot [e^-] \cdot [h^+]$$

or $[e^-] = [h^+]$

d'où $r_d = k_d \cdot [h^+]^2$

L'application du principe de l'état stationnaire nous permet de définir la concentration des trous à tout instant :

$$\frac{d[h^+]}{dt} = k_a \cdot P_o - k_b \cdot [h^+] - k_d \cdot [h^+]^2 = 0$$

Pour des flux lumineux intenses, le milieu réactionnel devient très riche en trous positifs, d'où :

$$k_b \cdot [h^+] \ll k_d \cdot [h^+]^2$$

soit $[h^+] = (k_a \cdot P_o / k_d)^{1/2}$

Donc $r_o = k_b \cdot [h^+] = k_b \cdot (k_a \cdot P_o / k_d)^{1/2} = k' \cdot P_o^{1/2}$

On retrouve bien l'expression $\mathbf{P}^{0,5}$. Cependant, l'utilisation optimale de la puissance lumineuse correspond à la région (I) où r est proportionnelle à cette puissance.

La recombinaison e^-/h^+ est l'un des inconvénients du traitement par voie photocatalytique puisque ce comportement est difficile à contrôler.

III. 6. 4. Influence du pH initial

L'influence du pH sur les cinétiques de dégradations du MLN par photocatalyse a été étudiée dans une gamme entre 2 et 12. Le pH a été ajusté soit avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide perchlorique pour les milieux acides, soit par de la soude ou de l'ammoniaque pour les milieux basiques. Les irradiations ont été réalisées par des solutions de concentration initiale en MLN de 4 mg L^{-1} et en présence de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 sous un flux lumineux constant ($P = 250 \text{ W m}^{-2}$).

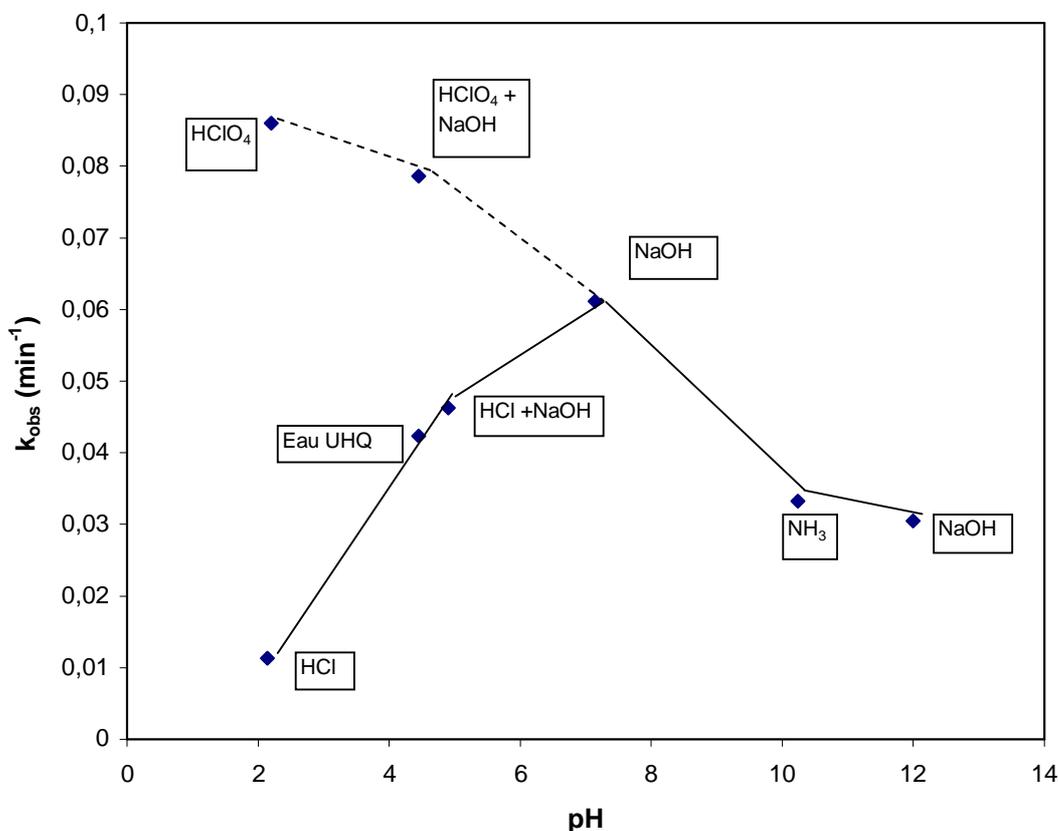
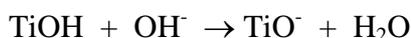


Figure III.15 : Influence du pH initial sur la pseudo constante de vitesse du MLN
 ($[\text{MLN}] = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$, $P = 250 \text{ W m}^{-2}$)

L'évolution des constantes de pseudo ordre 1 reportée sur la figure III.15 en fonction du pH indique que ce dernier joue un rôle important sur les cinétiques de dégradation du MLN. Cet effet de pH est directement à corrélérer avec l'état électrique de la surface du catalyseur :

- $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}} = 6,3$ la surface est macroscopiquement neutre
- $\text{pH} > 6,3$ la surface du catalyseur est chargée négativement :



- $\text{pH} < 6,3$: la surface est chargée positivement :



Pour nos conditions opératoires, on note :

i. pour $\text{pH} < 6,3$, la pseudo constante cinétique de dégradation du MLN dépend de l'acide utilisé. Elle augmente avec le pH pour l'acide chlorhydrique et diminue avec l'acide perchlorique. Cette différence de cinétique est directement liée au contre ions et on observe aussi un effet inhibiteur des ions chlorure sur la réaction, car ils s'adsorbent sur la surface du TiO_2 et entrent en concurrence avec le polluant pour les sites d'adsorption ce qui diminue l'efficacité du catalyseur. Des résultats semblables ont été reportés dans la dégradation des nitrophénols [Chen et Ray, 1998 ; Augugliaro et al., 1991]. En revanche, l'addition de l'acide perchlorique accélère la vitesse de dégradation du MLN avec l'augmentation de la concentration des ions perchlorate (ClO_4^-), ou diminution du pH. Ce résultat peut être expliqué par la présence des ions perchlorate qui peuvent capter facilement les électrons éjectés à la surface du catalyseur, ce qui réduit la probabilité des recombinaisons des e^- et les h^+ . Dans ce cas, le nombre et la durée de vie des h^+ augmentent et par conséquent l'oxydation de la matière organique augmente.

ii. Pour $\text{pH} > 6,3$, la pseudo constante d'ordre 1 diminue avec l'augmentation du pH de la base utilisée (NaOH , NH_3). Cette diminution peut être expliquée par la répulsion des charges entre le TiO^- du catalyseur et les charges négatives partielles localisés sur la molécule. Ces charges négatives, calculées à l'aide d'un logiciel hyperchem 6.0, sont localisées principalement sur les atomes d'oxygène et d'azote de la molécule de phénylurée (Figure III.16).

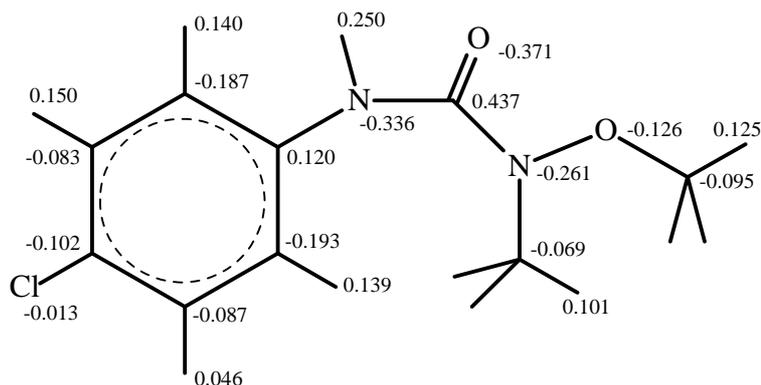


Figure III.16 : Densité des charges localisées sur les atomes du MLN

III. 6. 5. Influence des semi-conducteurs (TiO₂, ZnO) sur la photodégradation du MLN

Dans cette étude, nous avons testé quelques semi-conducteurs de TiO₂, synthétisés au laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME) et de ZnO [Boularès et al. 2004], tel que TiO₂ sol-gel, ZnO nano et micro particulaire pur ainsi que ZnO dopé avec In₂O₃, afin de comparer leur activité photocatalytique vis-à-vis la dégradation du MLN. Une série d'expériences a été réalisée avec une concentration constante du MLN (4 mg L⁻¹) en présence de 0,4 g L⁻¹ de chaque catalyseur sous un flux irradiant de 250 Wm⁻². Le taux d'adsorption du MLN sur les différents catalyseurs a été faible < 5%. Les résultats obtenus (figure III.17) montrent que la dégradation du MLN est plus rapide avec le ZnO nano particules qu'avec le TiO₂ Degussa P25 avec un facteur de 2,3. Le TiO₂ sol gel présente une activité modérée alors que le ZnO microparticules et le ZnO nanoparticules dopé avec In₂O₃ ont montré une activité très faible où la dégradation du substrat est quasi nulle.

La réduction de l'activité photocatalytique du ZnO selon l'augmentation de la taille de ses particules peut être expliquée par la diminution de la surface spécifique et la formation rapide des espèces photogénérées sur la surface des grains [Nosaka et al., 1988]. La diminution de l'activité photocatalytique du ZnO dopé avec In₂O₃, malgré la réduction de la taille de ses particules, peut être due d'une part, à la détérioration de la structure cristalline du semi-conducteur dopé et augmentation de la bande interdite, ce qui favorise la recombinaison des e⁻/h⁺ formés lors de l'illumination et d'autre part, la réduction des sites libres d'adsorption pour l'oxygène par la substitution des atomes de zinc par les atomes de l'indium.

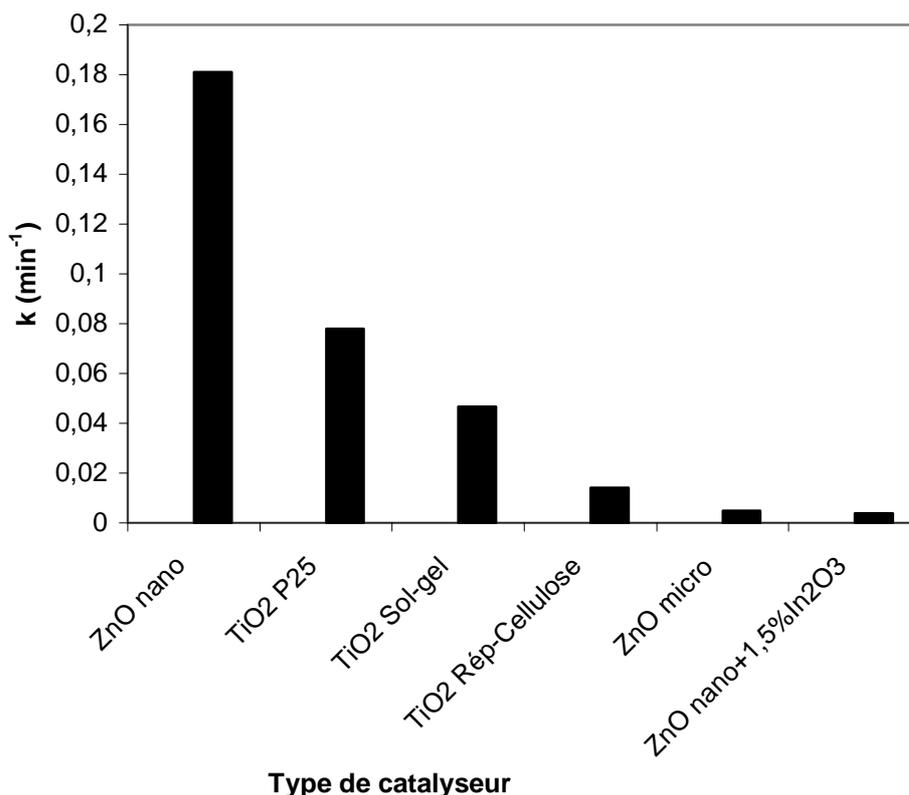


Fig. III.17 : Dégradation du monolinuron avec différents catalyseurs

$$C_0 = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}, [\text{TiO}_2] = [\text{ZnO}] = 0,4 \text{ g L}^{-1}$$

III.6.6. Influence des hydrogénocarbonates (HCO_3^-)

La présence des anions inorganiques tel que les ions hydrogénocarbonate en solution dans le procédé photocatalytique affecte l'efficacité de ce procédé d'une part par l'adsorption des anions sur la surface de TiO_2 surtout à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, ce qui empêche l'adsorption des molécules à dégrader et d'autre part, ces ions peuvent consommer les radicaux hydroxyles en formant des radicaux moins réactifs.

La figure III.18 montre l'effet inhibiteur des ions HCO_3^- sur la dégradation photocatalytique du LN et du MLN à $\text{pH} = 7,5$ ($1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). En effet, on constate une inhibition totale du MLN pour une concentration de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ en HCO_3^- , alors qu'une dose de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ conduit à une diminution d'un taux de dégradation du LN de 80%. Ce résultat confirme que l'oxydation photocatalytique des deux substrats étudiés se produit principalement par les radicaux $\cdot\text{OH}$.

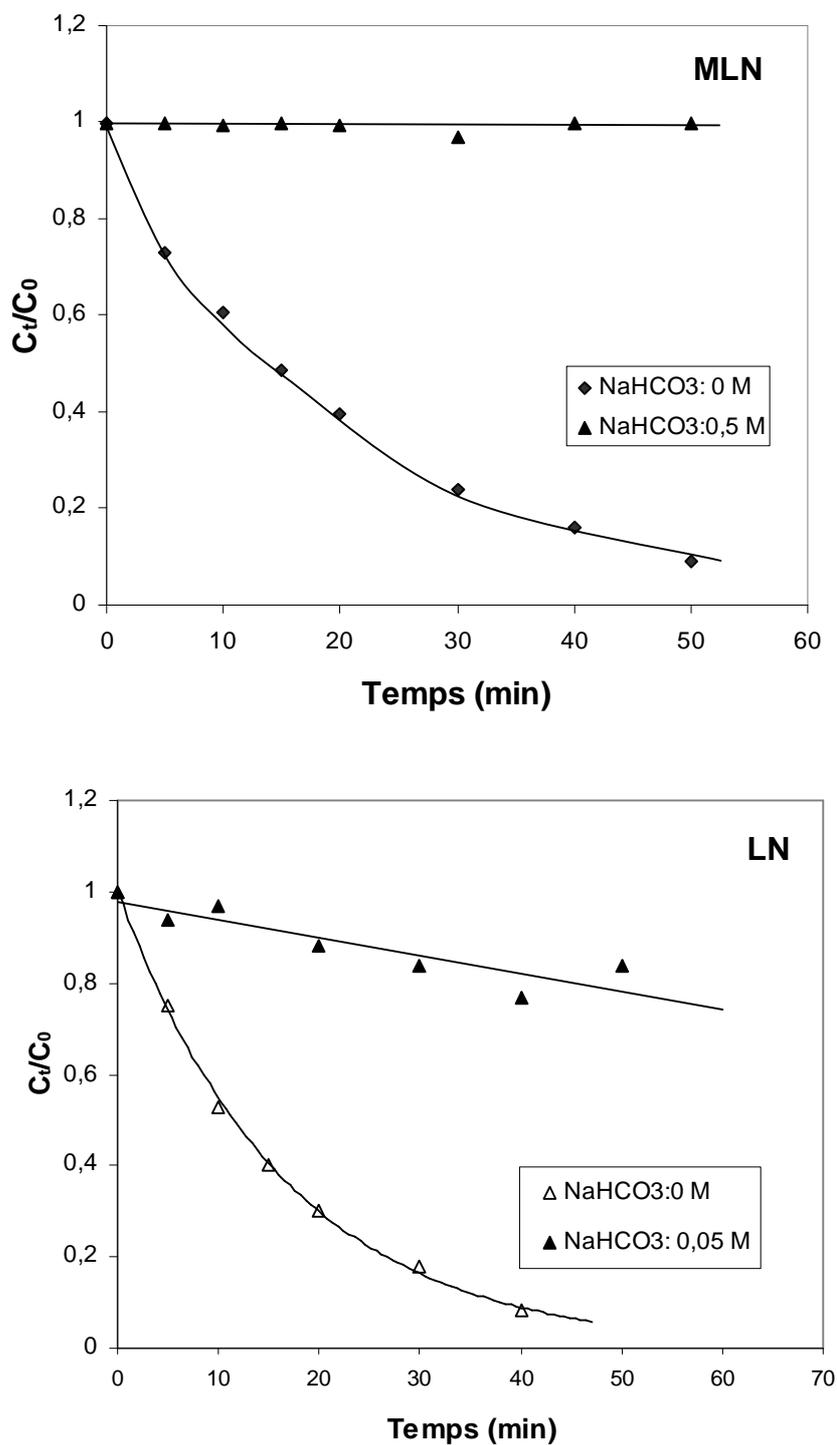


Figure III.18 : Influence de l'ajout des ions hydrogénocarbonate sur la dégradation photocatalytique des deux herbicides à 250 W m^{-2} ($[\text{MLN}] = [\text{LN}] = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)

III.7. MODELISATION DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU MONOLINURON A L'AIDE D'UN PLAN D'EXPERIENCE

Pour modéliser la cinétique de dégradation du MLN par photocatalyse en fonction des paramètres opératoires, tels que : la concentration initiale du MLN, la concentration du TiO₂ et le flux photonique, nous avons choisi d'utiliser une méthode par plan factoriel multiniveaux. Cette méthode présente l'avantage non seulement de quantifier et de comparer les effets de différents paramètres, mais aussi de distinguer les interactions possibles entre ces paramètres qui ne peuvent pas être révélées par les méthodes classiques.

III.7.1. Choix du plan d'expérience

Plusieurs auteurs ont utilisé la méthode des plans d'expériences pour la modélisation de dégradation de polluants par photocatalyse [Amat et al., 2004 ; Benoit-Marqué et al., 1997 ; Liu et Chiou, 2005 ; Mansilla et al., 2005]. Etant donné la non linéarité de la pseudo constante en fonction des paramètres opératoires ([MLN], [TiO₂]), les modèles choisis sont pour la plupart un modèle polynomial du second degré pour lequel la surface de réponse *y* est exprimée par une relation mathématique faisant intervenir les coefficients constants (*a_i*, *a_{ii}*, *a_{ij}*) et les niveaux des facteurs ou les variables centrées réduites, *X_i*.

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k a_{ij} x_i x_j \quad (\alpha)$$

Avec *j > i*

k : le nombre de variables étudiées,

a₀ : la valeur moyenne des réponses expérimentales,

a_i : l'effet principal du variable codé *x_i*,

a_{ii} : l'effet quadratique du variable codé *x_i*,

a_{ij} : interaction du premier ordre entre les variables codés *x_i*, *x_j*

Les différentes variables sont exprimées par différentes unités et présentent différentes limites de variation, leurs effets ne peuvent donc être comparés que s'ils sont centrés réduits. Ce codage ce fait selon trois niveaux (-1, 0, +1) : un niveau -1 correspond à la valeur la plus basse de la variable, le niveau +1 correspond à la valeur haute de la variable et le niveau 0 correspond à la valeur centrale de l'intervalle d'étude.

Lors de notre étude expérimentale de ces paramètres, la variation de la constante de vitesse n'est pas linéaire et implique d'avoir au minimum trois niveaux de variation des facteurs.

Pour une modélisation polynomiale du second degré, il existe les plans de Dohler (plan sphérique à 5 niveaux), plans Box-Benken et les plans complet (plan carré ou cubique). Pour simplifier la mise en place du plan, nous avons choisi un plan complet qui étudie toutes les combinaisons possibles des facteurs pris en considération dans l'expérience. Pour les plans de Dohler, si le modèle mathématique n'est pas adapté aux points expérimentaux, l'interprétation visuelle est difficile. Par contre pour les plans complets cet inconvénient n'existe pas et la perte d'orthogonalité ou quasi orthogonalité est insignifiante et donc l'isovariance par rotation n'est pas à rechercher. Le choix d'un plan complet à trois niveaux est le plus adapté et le plus simple à analyser pour modéliser la constante cinétique de dégradation du substrat étudié.

Le domaine de validité de l'expérience a été fixé aux limites raisonnables de variation des facteurs. Pour notre étude, ces limites ont été fixées en tenant compte de deux critères : (1) contraintes expérimentales : notre montage expérimental ne nous permettait pas de mesurer précisément les constantes cinétiques supérieures à $0,600 \text{ min}^{-1}$ (vitesse très rapide qui ne permet pas de mesurer k avec précision) (2) la dépendance de la pseudo constante avec le paramètre étudié (3) Les variations logarithmique ou exponentielle peuvent être modélisée selon une loi polynomiale du second degrés uniquement sur une faible portion de la variation de la loi. Ces trois critères nous ont permis de fixer les limites suivantes :

➤ Pour le TiO_2 (x_1) :

- Niveau (-1) : $0,2 \text{ g L}^{-1}$: en dessous de cette limite la cinétique est très lente.
- Niveau (+1) : $1,2 \text{ g L}^{-1}$, au delà de cette limite l'absorption de la lumière est totale et la pseudo constante k ne varie plus avec ce paramètre

➤ Pour le monolinuron (x_2) :

- Niveau (-1) : $0,8 \text{ mg L}^{-1}$, au dessous de cette valeur la cinétique de réaction est très rapide ($k_{\text{obs}} > 0,600 \text{ min}^{-1}$) et la pseudo constante expérimentale ne peut pas être déterminée précisément.
- Niveau (+1) : $5,2 \text{ mg L}^{-1}$ au dessus de cette valeur la constante de vitesse atteint un minimum et la cinétique est d'ordre zéro.

➤ Pour le flux lumineux incident P_0 (x_3)

- Niveau (-1) : 250 W m^{-2} : valeur la plus basse pouvant être utilisée par notre appareillage
- Niveau (+1) : 500 W m^{-2} : au-delà de cette valeur les réactions de recombinaison e^-/h^+ sont en compétition avec la génération des radicaux à la surface du catalyseur

Pour toutes les expériences la température et le pH de la solution ont été maintenus constants ($T = 17 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4,70 \pm 0,25$).

Le nombre d'expériences à réaliser pour l'étude de trois facteurs sur les trois niveaux par un plan complet est de 3^3 soit 27 expériences. La matrice définissant les conditions des expériences à trois variables est présentée dans le tableau III.5. Les points expérimentaux sont distribués uniformément dans un cube (figure III.19)

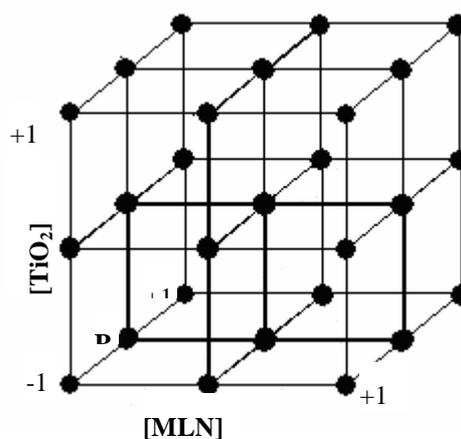


Figure III.19 : Représentation des points expérimentaux dans le domaine d'étude

Tableau III.5 : Matrice d'expérience et résultats

Essai n°	[TiO ₂] x ₁	[MLN] x ₂	P x ₃	k _{obs} (min ⁻¹) y
1	-1	-1	-1	0,180
2	-1	0	-1	0,071
3	-1	1	-1	0,029
4	0	-1	-1	0,240
5	0	0	-1	0,113
6	0	1	-1	0,070
7	1	-1	-1	0,258
8	1	0	-1	0,138
9	1	1	-1	0,082
10	-1	-1	1	0,340
11	-1	0	1	0,140
12	-1	1	1	0,070
13	0	-1	1	0,500
14	0	0	1	0,220
15	0	1	1	0,135
16	1	-1	1	0,600
17	1	0	1	0,260
18	1	1	1	0,154
19	-1	-1	0	0,234
20	-1	0	0	0,111
21	-1	1	0	0,060
22	0	-1	0	0,373
23	0	0	0	0,145
23 bis	0	0	0	0,150
23 ter	0	0	0	0,138
24	0	1	0	0,097
25	1	-1	0	0,424
26	1	0	0	0,160
27	1	1	0	0,100

-1	0,2	0,8	250
0	0,7	3,0	375
1	1,2	5,2	500

Une partie des résultats de cette matrice est une reprise des résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre avec en plus, 3 répétitions qui ont été réalisées au centre du domaine expérimental pour évaluer l'erreur expérimentale que l'on suppose constante pour tous les points du domaine (valeur $\pm 0,026$ à 93% du taux de confiance).

Les coefficients constants (a_1, a_2, a_3, \dots) définis dans l'équation (β) ont été calculés à partir de la réponse (k_{obs}) de chaque essais expérimental décrit dans le tableau III.5 en utilisant un calcul matriciel et le logiciel JMP 3.0, par la méthode des moindres carrés. Les courbes d'iso réponses de la constante k_{obs} ont été tracées par ce logiciel.

III.7.2. Résultats et discussion

III.7.2.1- Calcul des coefficients et surface de réponse du modèle

L'étude de l'influence de la concentration initiale du MLN, de la concentration en TiO_2 et la puissance lumineuse incidente sur la réponse expérimentale (k_{obs}) a permis de calculer les coefficients du modèle mathématique par la méthode des moindres carrés selon l'équation (γ). Le calcul des coefficients du modèle postulé a été réalisé à l'aide de calcul matriciel basé sur la formule suivante :

$$\mathbf{a} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{Y}$$

Où

- a : matrice-colonne des coefficients,
- X : matrice de calcul des coefficients
- X^t : transposé de la matrice X
- Y : matrice-colonne des réponses y
- $X^t X$: matrice d'information
- $(X^t X)^{-1}$: matrice de dispersion

Cette relation est fondamentale et valable pour tous les modèles polynomiaux quelque soit leur degré et le nombre de coefficients.

$$k_{obs} = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{11} x_1^2 + a_{22} x_2^2 + a_{33} x_3^2 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 \quad (\beta)$$

$$k_{obs} = 0,158 + 0,052x_1 - 0,131x_2 + 0,069x_3 - 0,021x_1^2 + 0,068x_2^2 + 0,011x_3^2 - 0,029x_1x_2 + 0,022x_1x_3 - 0,049x_2x_3 \quad (\gamma)$$

Les erreurs expérimentales commises sur les réponses mesurées se transmettent aux coefficients du modèle et aux réponses calculées. Néanmoins, cette transmission des erreurs

ne dépend pas seulement des valeurs des réponses mesurées, mais aussi du modèle postulé, de l'emplacement des points expérimentaux retenu par le plan d'expérience et de la position du point où l'on veut faire la prévision.

Les variances des coefficients du modèle sont données par la relation :

$$\mathbf{Diag V(a)} = \sigma_r^2 \mathbf{Diag (X^t X)^{-1}}$$

Où σ_r^2 représente la variance des résidus ($\sigma_r^2=0,00061$)

Dans notre cas, la matrice de dispersion est la suivante :

$$\begin{bmatrix} 0,259 & 0 & 0 & 0 & -0,111 & -0,111 & -0,111 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,0556 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,0556 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,0556 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0,111 & 0 & 0 & 0 & 0,167 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0,111 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,167 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0,111 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,167 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,0833 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,0833 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,0833 \end{bmatrix}$$

$$V(a_0) = \sigma_r^2 \times 0,259$$

$$V(a_1)=V(a_2)=V(a_3)= \sigma_r^2 \times 0,0556$$

$$V(a_{11})=V(a_{22})=V(a_{33})= \sigma_r^2 \times 0,167$$

$$V(a_{12})=V(a_{13})=V(a_{23})= \sigma_r^2 \times 0,0833$$

En prenant les racines carrées de ces expressions, on a l'écart type de chacun de ces coefficients en fonction de l'erreur des résidus.

Les coefficients du modèle ainsi que l'écart type obtenus par ce calcul matriciel sont rassemblés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Coefficients du modèle et écart type

Coefficients du modèle	Valeurs estimées
a_0	$0,158 \pm 0,012$
a_1	$0,052 \pm 0,006$
a_2	$-0,131 \pm 0,006$
a_3	$0,069 \pm 0,006$
a_{11}	$-0,021 \pm 0,010$
a_{22}	$0,068 \pm 0,010$
a_{33}	$0,011 \pm 0,010$
a_{12}	$-0,037 \pm 0,007$
a_{13}	$0,022 \pm 0,007$
a_{23}	$-0,049 \pm 0,007$

Le modèle résultant permet de calculer les valeurs prédites de la réponse (k_{obs} prédit) pour chaque point dans le domaine d'étude. Les résultats obtenus pour les trois puissances lumineuses sont en bon accord avec les valeurs mesurées, sauf pour quelques points situés au sommet du domaine de l'étude (Tableau III.7), sachant que l'erreur de prédiction sur les réponses calculées est plus grande aux extrémités du domaine d'étude comme cela a été démontré pour les modèles du second degré [Goupy, 2000].

La représentation graphique de ce modèle à 3 facteurs et la réponse à 4 dimensions est impossible, nous avons donc choisi de tracer la surface de réponse prédite en fonction de la concentration en TiO_2 (x_1) et de la concentration en herbicide (x_2) tout en maintenant le troisième facteur (x_3 : flux lumineux) à un niveau fixe pour les trois puissances lumineuses P_0 (250, 375 et 500 W m^{-2}) (Figures III.20: a, b et c). Les courbes présentées sur ces figures montrent que dans l'intervalle de concentration étudié et une puissance lumineuse donnée, la concentration initiale en MLN a une influence plus importante que la concentration en TiO_2 ($|a_2| > a_1$).

Tableau III.7 : résultats de la constante de vitesse calculés par le modèles

Essai n°	k _{mesuré}	k _{prédit}	Résidu
1	0,180	0,170	0,010
2	0,071	0,049	0,022
3	0,029	0,064	-0,035
4	0,240	0,250	-0,010
5	0,113	0,100	0,013
6	0,070	0,086	-0,016
7	0,258	0,288	-0,030
8	0,138	0,101	0,037
9	0,082	0,066	0,016
10	0,340	0,360	-0,020
11	0,140	0,142	-0,002
12	0,070	0,060	0,010
13	0,500	0,485	0,015
14	0,220	0,237	-0,017
15	0,135	0,126	0,009
16	0,600	0,568	0,032
17	0,260	0,29	-0,03
18	0,154	0,151	0,003
19	0,234	0,254	-0,02
20	0,111	0,085	0,026
21	0,060	0,052	0,008
22	0,373	0,357	0,016
23	0,145	0,18	-0,013
24	0,097	0,095	0,002
25	0,424	0,417	0,007
26	0,160	0,189	-0,028
27	0,10	0,098	-0,002

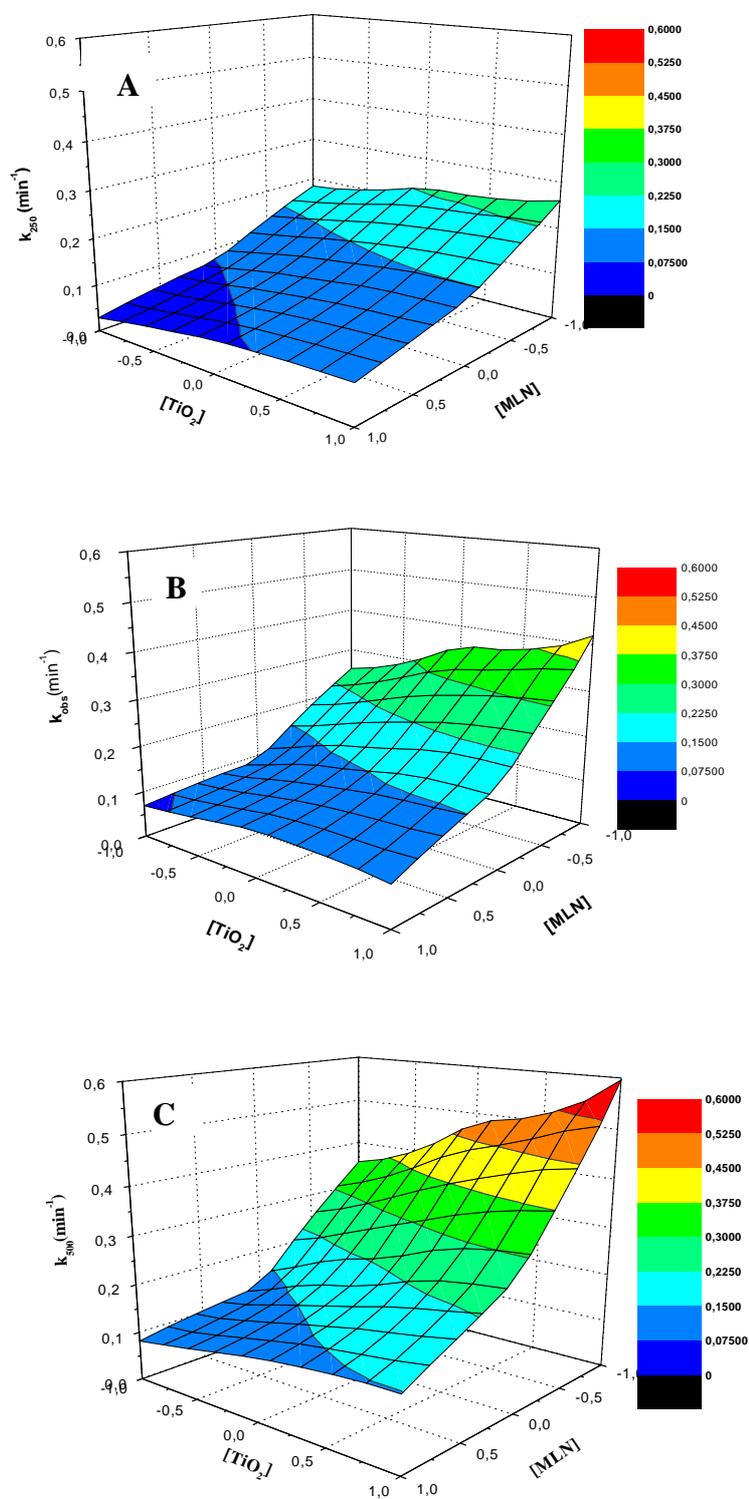


Figure III.20 : Surface de réponse de la constantes de vitesse prédite selon les 3 niveaux de la puissance lumineuse a) 250, b) 375, c) 500 Wm^{-2}

Quelque soit la concentration en TiO_2 , la diminution de la pseudo constante k_{obs} avec l'augmentation de la concentration initiale en MLN suit la même évolution. Nous observons une diminution rapide de k_{obs} quasi linéaire jusqu'à la concentration de 3 mg L^{-1} (niveau 0) puis une courbure de la surface de réponse quand la concentration initiale de MLN s'approche de sa valeur maximale de l'intervalle étudiée ($[\text{MLN}] = 5,2 \text{ mg L}^{-1}$, niveau +1). Cette variation de k_{obs} avec la concentration initiale en monolinuron est d'autant plus marquée que la concentration en TiO_2 et la puissance lumineuse incidente sont élevées.

De plus, le rapport a_{22}/a_{11} vaut 3,24, ce qui explique que l'effet du terme quadratique dû à la concentration initiale du MLN est prédominant sur l'effet de la concentration du catalyseur, et par conséquent la courbure de la surface de réponse est due principalement à la concentration en MLN.

On remarque également sur ces figures une diminution de la constante de vitesse avec un aplatissement de la surface plus net à 500 W m^{-2} , lorsque la concentration en TiO_2 s'approche de sa limite supérieure ($1,2 \text{ g L}^{-1}$, niveau + 1). Cette limite correspond à la saturation de l'absorbance photonique du photocatalyseur. Pour les flux photoniques les plus élevés l'effet de la concentration en TiO_2 devient donc moins important, du fait de la saturation plus rapide de l'absorbance photonique du catalyseur et le plateau peut être atteint plus rapidement.

De plus, les coefficients rectangles (a_{12} , a_{13} et a_{23}), qui représentent l'interaction entre les trois paramètres étudiés, montrent qu'il existe une interaction plus ou moins importante entre la concentration initiale en MLN et le flux photonique d'un côté et entre la concentration en TiO_2 et la concentration en MLN de l'autre côté. Cette interaction est mise en évidence par le tracé des courbes iso réponses et des graphiques des interactions de la constante de vitesse.

- Pour l'interaction entre le TiO_2 et le MLN, la figure III.21 montre que la constante de vitesse évolue lentement avec l'augmentation de la concentration en TiO_2 avec la tendance d'atteindre un plateau, qui correspond probablement à un maximum d'absorption de la lumière incidente par le photocatalyseur.

Pour les faibles concentrations en MLN ($< 2 \text{ mg L}^{-1}$) et un flux photonique de 250 Wm^{-2} , l'augmentation de la concentration en TiO_2 de sa valeur minimale à sa valeur maximale, conduit à un accroissement de la constante de vitesse jusqu'à 40%. Ce taux diminue au fur et à mesure que la concentration du MLN augmente et l'effet de la concentration du catalyseur devient moins important sur l'efficacité du processus photocatytique comme le montre la

figure III.22 représentant les profils d'interaction d'ordre deux donnés par le logiciel (les coupes de la surface de réponse pour cinq niveaux d'un autre facteur).

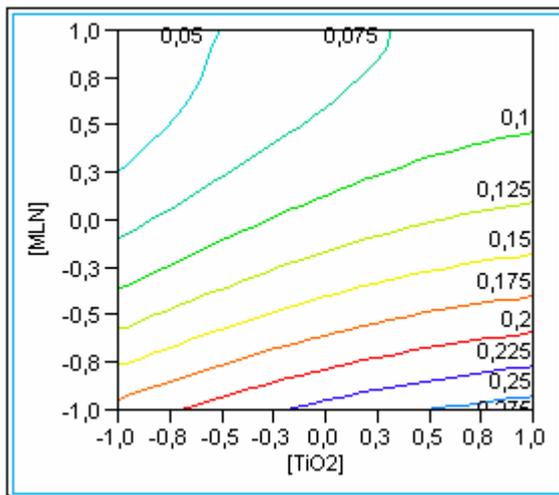


Figure III.21: Courbes iso réponses de la constante de vitesse k en fonction de $[MLN]$ et $[TiO_2]$ ($P = 250 \text{ Wm}^{-2}$)

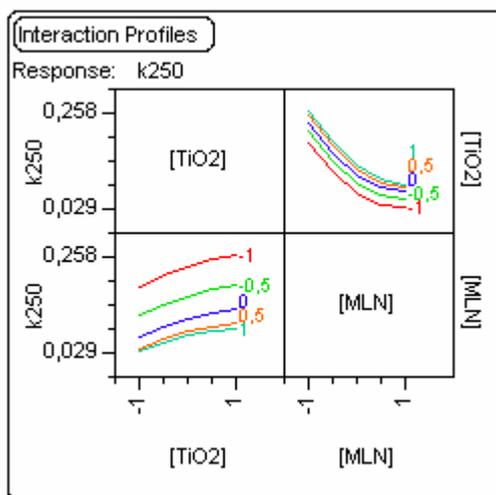


Figure III.22: Graphique des interactions à 250 Wm^{-2}

- Pour l'interaction entre le MLN et le flux lumineux, la figure III.23 montre que la constante de vitesse k_{obs} est corrélée linéairement avec le flux lumineux et anti corrélée avec la concentration en herbicides. La figure III.24 montre également, que l'interaction entre ces deux variables est plus importante pour le niveau -1 de la concentration en MLN, alors qu'elle est négligeable pour le niveau +1. Cela veut dire que l'augmentation du flux lumineux ne conduit pas à l'accélération de cinétique de dégradation du substrat pour les concentrations les plus élevées.

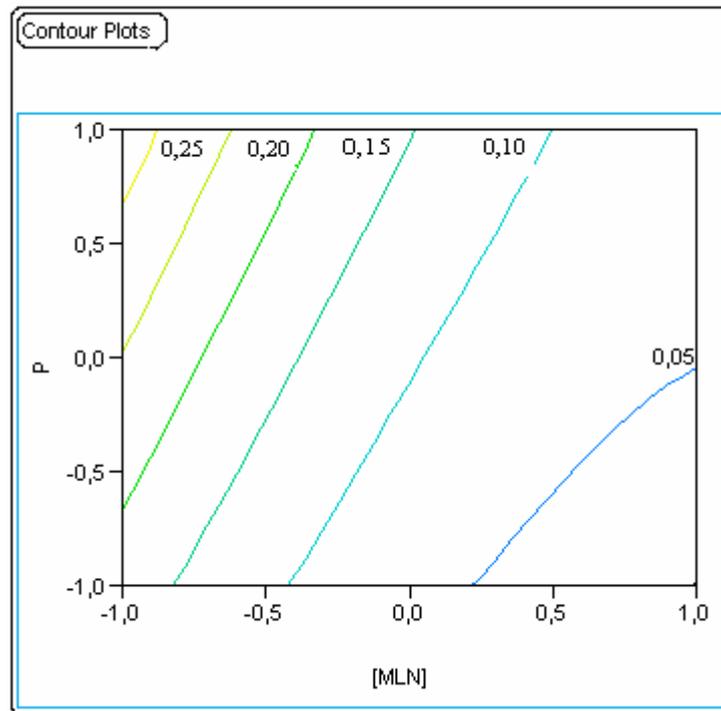


Figure III.23 : Courbes iso réponses de la constante de vitesse k en fonction de P et $[MLN]$
 $[TiO_2]= 0,2 \text{ g L}^{-1}$

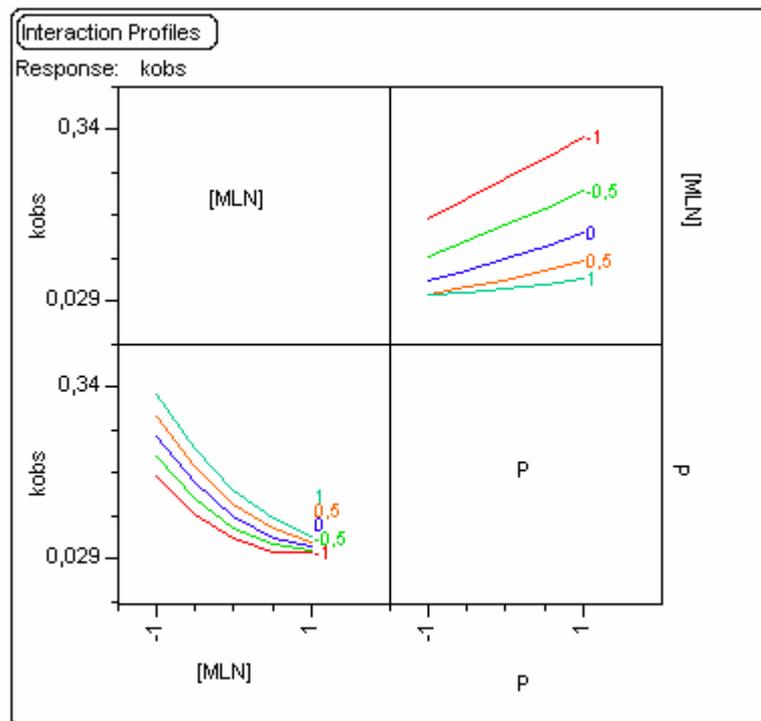


Figure III.24 : Graphique des interactions au niveau -1 de TiO_2

- Pour l'interaction entre le TiO_2 et le flux lumineux, la figure III. 25 révèle que la constante de vitesse k_{obs} augmente avec l'augmentation simultanée de la concentration

en TiO_2 et du flux lumineux incident. Cependant cette augmentation est moins accélérée avec l'augmentation de la concentration en TiO_2 et tend vers une limite plus rapidement au fur et à mesure que le flux lumineux augmente.

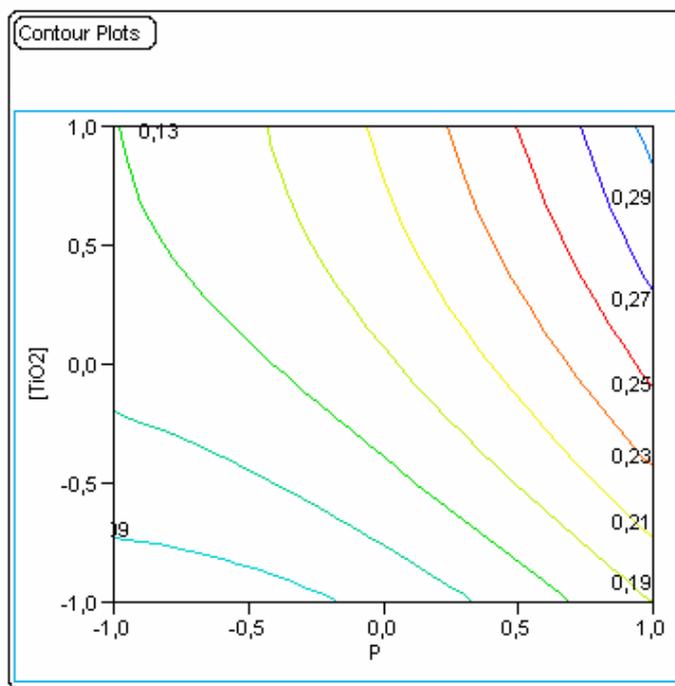


Figure III.25: Courbes iso réponses de la constante de vitesse k en fonction de P et $[\text{TiO}_2]$ $[\text{MLN}] = 3 \text{ mg L}^{-1}$ (niveau 0)

III.7.2.2. Evaluation de la qualité du modèle

i. Tests statistiques

Le coefficient de détermination R^2 fournit le pourcentage du pouvoir explicatif du modèle statistique des résultats de la réponse mesurée. Il varie entre 0 et 1. S'il est proche de 1, c'est que le modèle explique bien le phénomène étudié. Dans notre étude, la valeur de R^2 vaut 0,9776, ce qui signifie que le modèle polynomiale du second degré explique bien les résultats expérimentaux.

ii. Analyse des résidus

La figure III. 26 montre les résidus en fonction des réponses prédites. Les valeurs des résidus sont faibles, sauf pour quelques points qui présentent de faible constantes de vitesse ($<0,1$

min^{-1}), et leur dispersion ne présente pas vraiment de tendance particulière (répartition au hasard), montrant que le modèle explique bien les résultats expérimentaux.

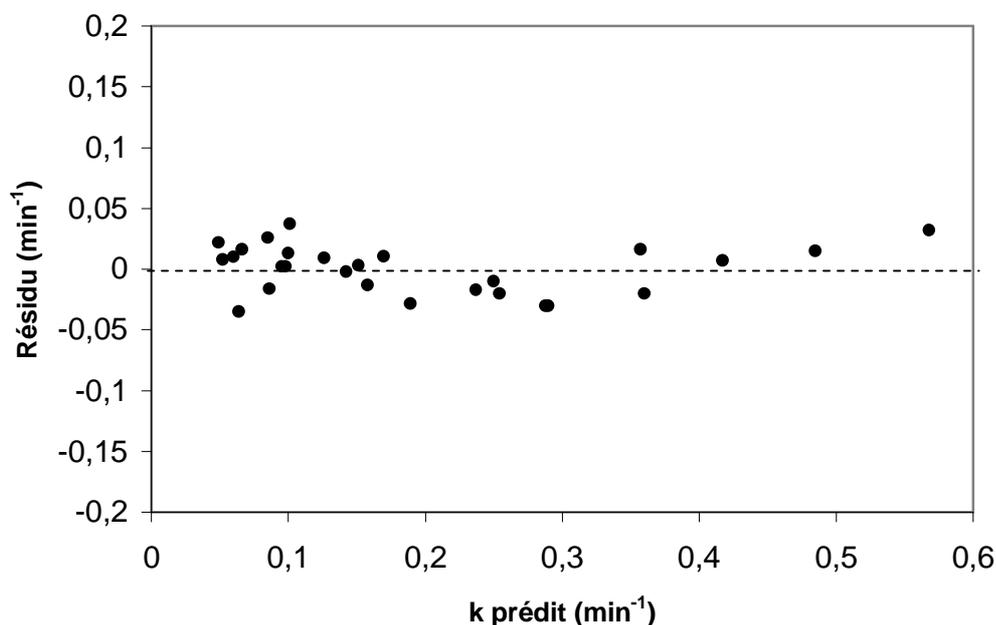


Figure III. 26 : Diagramme des résidus de la réponse

iii. Qualité du modèle

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

Conclusion

La dégradation photocatalytique de deux herbicides phénylurés : linuron et monolinuron a été étudiée en présence de TiO_2 P25 en solution aqueuse sous irradiation solaire simulée. Une étude comparative de la dégradation photocatalytique de ces deux herbicides, montre la similitude de leur réactivité vis-à-vis du procédé utilisé. La déchloration est obtenue après le temps nécessaire à la disparition du substrat de départ, alors que leur minéralisation totale est lente et demande un temps d'irradiation plus long.

La disparition des deux substrats suit une cinétique de pseudo premier ordre et la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale du monolinuron. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition photocatalytique de cet herbicide.

La vitesse de disparition du monolinuron augmente avec l'augmentation de la concentration en TiO_2 , mais le surdosage n'est pas nécessaire pour l'amélioration du procédé car l'activité du photocatalyseur est limitée par son absorbance photonique et l'agrégation de ces particules.

La constante de vitesse augmente linéairement avec l'augmentation du flux photonique jusqu'à 437 W m^{-2} , au-delà de cette valeur la vitesse ralentit jusqu'à un optimum à 580 W m^{-2} puis elle diminue considérablement pour les flux les plus élevés. Cette diminution est attribuée à la prédominance de la recombinaison très rapide des e^-/h^+ par rapport à l'oxydation du substrat.

La dégradation de monolinuron dépend du pH initial de la solution et un maximum est observé au voisinage de pH_{PZC} du photocatalyseur.

La méthode des plans d'expérience a permis de modéliser la cinétique de dégradation photocatalytique du MLN en fonction des paramètres opératoires ($[\text{MLN}]$, $[\text{TiO}_2]$ et P) selon un modèle polynomial du second degré pour une gamme de concentration de $0,8\text{-}5,2 \text{ mg L}^{-1}$ et $0,2\text{-}1,2 \text{ g L}^{-1}$ en monolinuron et en TiO_2 respectivement et un flux photonique variant de 250 à 500 W m^{-2} . Ce modèle quantifie d'une part l'influence de chaque paramètre sur la constante apparente de la vitesse qui est dans l'ordre décroissant : $[\text{MLN}] > P > [\text{TiO}_2]$ et d'autre part montre l'interaction entre ces paramètres et il permet de prévoir la constante de vitesse sans avoir recours à l'expérimentation.

CHAPITRE IV

***COUPLAGE DE LA PHOTOCATALYSE ET DES
ULTRASONS - SONOPHOTOCATALYSE***

Récemment la dégradation sonolytique de polluants organiques a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche qui ont montré l'efficacité de ce traitement pour l'élimination de ces polluants [Pétrier et al., 1992, 1994, 2006 ; Serpone et al., 1994]. Cette nouvelle approche, basée sur le phénomène de cavitation, permet de dégrader les composés organiques soit par pyrolyse à haute température à l'intérieur ou à l'interface de la bulle de cavitation (composés volatiles et hydrophobes), soit par les radicaux $\cdot\text{OH}$ générés dans le milieu lors de la pyrolyse de l'eau à haute température et à haute pression.

Le procédé dépend de plusieurs paramètres tels que la fréquence ultrasonore, l'énergie acoustique transmise dans le milieu, la nature du gaz dissous ainsi que la géométrie du réacteur. Ces paramètres jouent un rôle important sur la détermination du rendement d'élimination des polluants.

La dégradation des substances organiques par les ultrasons demande une grande énergie et des temps de réaction plus long surtout à basse fréquence. Dans le but de minimiser ces inconvénients, nous nous sommes intéressés au couplage photocatalyse/ultrasons pour améliorer l'efficacité de ce procédé pour l'élimination du linuron et du monolinuron et d'étudier les effets de différents paramètres (fréquence et puissance ultrasonore, puissance lumineuse) sur les cinétiques de disparition de ces herbicides.

IV.1. SONOLYSE DU LINURON ET DU MONOLINURON

IV.1.1. Sonolyse du MLN

Avant d'étudier les couplages catalyse ou photocatalyse avec les ultrasons et afin de déterminer l'influence de chaque procédé sur la dégradation des pesticides, nous avons étudié la dégradation du MLN et du LN par les ultrasons seuls.

Des solutions aqueuses de MLN à 4 mg L^{-1} ($1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) ont été soumises à une irradiation ultrasonore à des fréquences de 20 et 800 kHz pour une puissance acoustique de 10 ou 35 W ($T = 13 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ à 10 W, $T = 24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ à 35 W, $\text{pH} = 5,7 \pm 0,2$).

Les résultats reportés sur les figures IV.1 et IV.2 montrent clairement que pour une même puissance acoustique, la meilleure destruction du MLN est observée à 800 kHz.

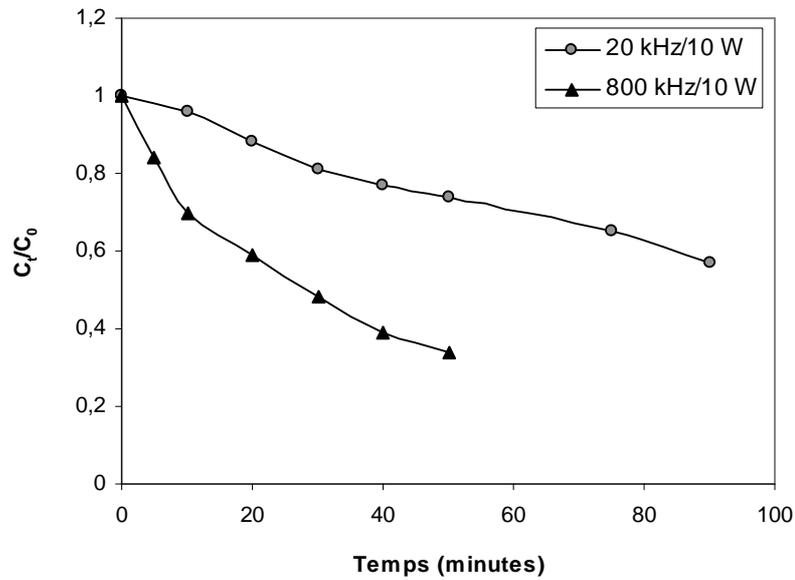


Figure IV.1 : Courbes cinétiques de dégradation sonolytique du MLN à 20 et 800 kHz (Puissance acoustique de 10 W)

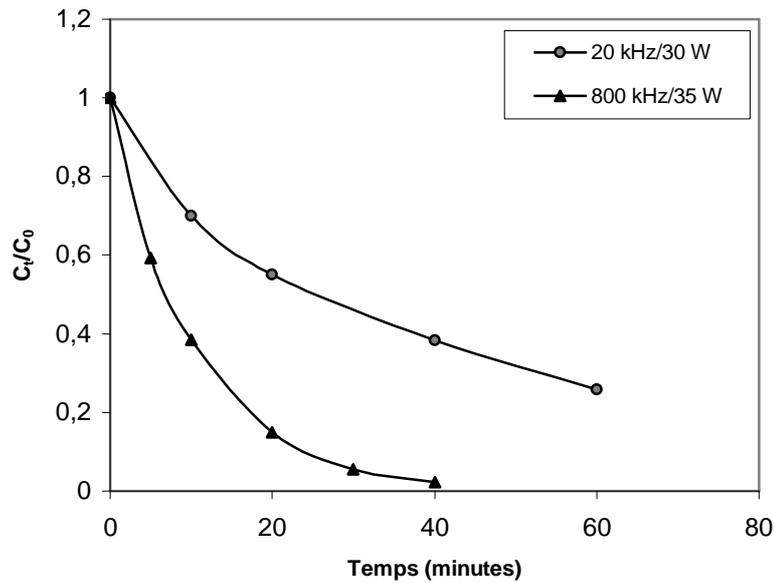


Figure IV.2 : Courbes cinétiques de dégradation sonolytique du MLN à 20 et 800 kHz

Dans tous les cas de figure, la disparition du MLN suit une cinétique d'ordre 1 dont les constantes de vitesse sont reportées dans le tableau IV.1. L'incertitude relative sur les valeurs de la constante de vitesse est estimée à 20% pour un taux de confiance de 95%.

Tableau IV.1. Constantes de vitesse de dégradation sonolytique du monolinuron

Fréquence (kHz)	20		800	
P acoustique (W)	10	30	10	35
K _{obs} (min ⁻¹)	0,006 ± 0,001	0,020 ± 0,004	0,022 ± 0,004	0,095 ± 0,019

L'effet de fréquence sur les cinétiques de dégradation de polluants en milieu aqueux par voie sonochimique a été mis en évidence par plusieurs auteurs [Pétrier, et al., 1996, David et al., 1998, Jiang et al., 2006]. Ces auteurs ont montré qu'il existait un optimum de fréquence qui est lié aux propriétés chimiques et physiques des composés organiques. Cet optimum peut être expliqué en considérant deux étapes dans le processus d'oxydation par voie sonochimique.

- Une première étape où H₂O₂ et O₂ sont sonolysés dans la bulle de cavitation pour produire des radicaux ([•]OH et HO₂[•])
- Une seconde étape où les radicaux [•]OH et HO₂[•] migrent à l'interface liquide-bulle pour réagir avec le substrat organique ou pour se recombinaison pour former du peroxyde d'hydrogène.

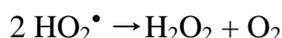
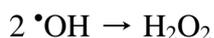
Ainsi la vitesse de réaction dépend du nombre de radicaux formés dans la bulle de cavitation et de leur capacité à diffuser dans la masse d'eau.

A basse fréquence ($f < 100$ kHz), les bulles de cavitation sont de gros diamètre (environ 320 µm à 20 kHz) et possèdent des durées de vie importante (de l'ordre de 13 µs). Les solutés volatils et la vapeur de solvant pénètrent dans la bulle de cavitation et subissent des mécanismes de pyrolyse. Les espèces peuvent se recombinaison au sein de la phase gazeuse ou dans le film interfacial : le transfert des radicaux hydroxyles et des autres espèces réactives vers la solution est inhibé. Les ultrasons de basse fréquence permettent donc une dégradation moins aisée des polluants organiques hydrophiles.

En revanche, les ultrasons de haute fréquence ($200 < f < 900$ kHz) induisent des cinétiques de dégradation sonochimiques de 10 à 30 fois plus rapides pour les polluants hydrophiles et avec une efficacité comparable pour les molécules hydrophobes [Pétrier et al., 1996; David et al., 1998]. Dans cette zone de fréquence, les diamètres de résonance des bulles sont beaucoup plus petits (12,8 µm à 500 kHz) et les bulles implosent après un ou quelques cycles acoustiques (durée de vie moyenne 1,25 µs à 200 kHz, 0,5 µs à 500 kHz, et 0,3 µs à 800 kHz). Les pressions et les températures atteintes au sein de ces bulles de cavitation dite

transitoire, sont toutefois plus faibles en raison de la moindre violence de l'implosion. Cependant à haute fréquence, les bulles de cavitation seraient plus nombreuses induisant plus de radicaux et améliorant ainsi les effets sonochimiques.

Un des moyens pour mesurer cette efficacité oxydante sonochimique est suivre la concentration en peroxyde d'hydrogène dans l'eau ultrapure. Le peroxyde d'hydrogène est formé par recombinaison des radicaux à l'interface des bulles de cavitation :



Le suivi analytique du peroxyde d'hydrogène aux deux fréquences (20 et 800 kHz) et pour une puissance acoustique de 10 et 30 W (Figure IV.3) montre clairement l'augmentation de la production de H_2O_2 avec la fréquence.

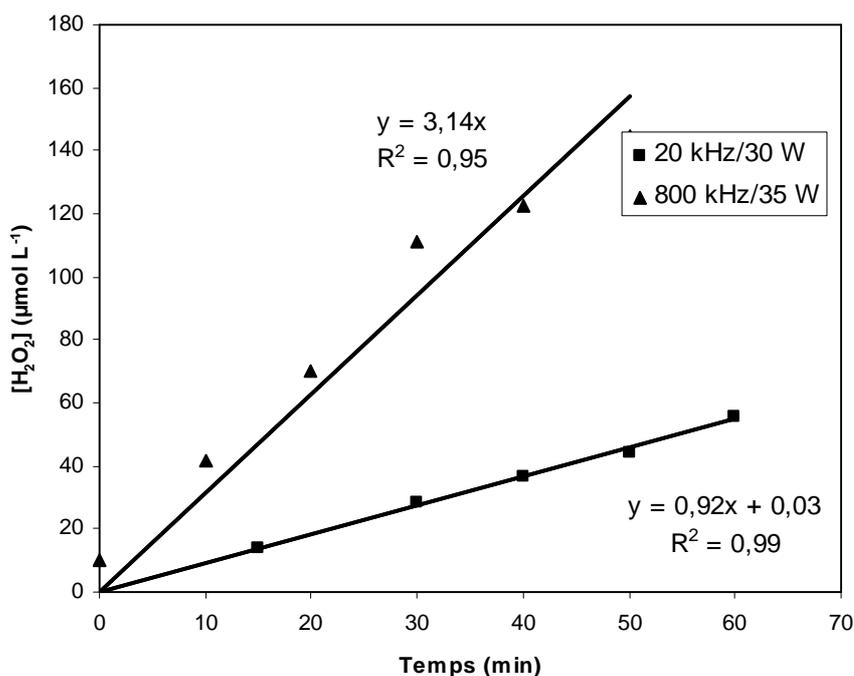


Figure IV.3 : Evolution de H_2O_2 en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau

Pour chaque fréquence ultrasonore, la concentration en H_2O_2 croît linéairement avec le temps. La pente de la droite représente la constante cinétique de formation du peroxyde d'hydrogène et suit une cinétique d'ordre zéro.

De plus la comparaison des constantes de formation du peroxyde d'hydrogène mesurée en présence et en absence du MLN indique qu'une partie importante des radicaux est piégé par le composé organique conduisant à sa dégradation (Tableau IV.2).

Tableau IV.2 : Constantes cinétiques d'ordre zéro de formation de H₂O₂ par sonolyse

	$k_{H_2O_2}$ ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$) à 20 kHz	$k_{H_2O_2}$ ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$) à 800 kHz
Eau ultra pure	$0,92 \pm 0,18$	$3,14 \pm 0,63$
Solution de MLN à 4 mgL^{-1}	$0,50 \pm 0,10$	$2,72 \pm 0,54$

Il est à noter que la cinétique de dégradation du MLN selon la fréquence s'accompagne d'une augmentation dans des proportions similaires de peroxyde d'hydrogène. En effet, les résultats reportés sur les tableaux IV.1 et IV.2 montrent que la constante cinétique de dégradation du MLN et la constante de production de peroxyde d'hydrogène à 20 et 800 kHz sont respectivement augmentées d'un facteur 4 et 3. Ainsi, il semblerait que le MLN soit essentiellement dégradé par voie radicalaire. Ces résultats sont également en accord avec les propriétés physico-chimiques de cette molécule. En effet, le MLN est un composé plutôt hydrophobe, ($\text{Log } K_{ocw} = 2,2$) mais sa faible volatilité ($1,3 \text{ mPa}$ à 20°C) ne lui permet pas de passer dans la bulle de cavitation. Il aura tendance à se concentrer plutôt à l'interface de la bulle de cavitation là où il pourra subir soit une oxydation radicalaire soit une dégradation pyrolytique si la température est suffisante.

Un des moyens simple pour différencier les deux mécanismes est de comparer les cinétiques de dégradation du MLN. Deux séries de manipulation ont été réalisées sur des solutions de MLN à 4 mg L^{-1} en présence de tert-butanol ou d'ions bicarbonate comme pièges à radicaux et sous une irradiation ultrasonore à 800 kHz ($P_{ac} = 35 \text{ W}$).

Les résultats reportés sur les figures IV.4 et IV.5 montrent clairement l'effet inhibiteur de ces deux piègeurs sur la dégradation sonolytique du MLN. Cet effet inhibiteur augmente avec la concentration en pièges à radicaux et une inhibition totale est observée pour une concentration de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ en tert-butanol.

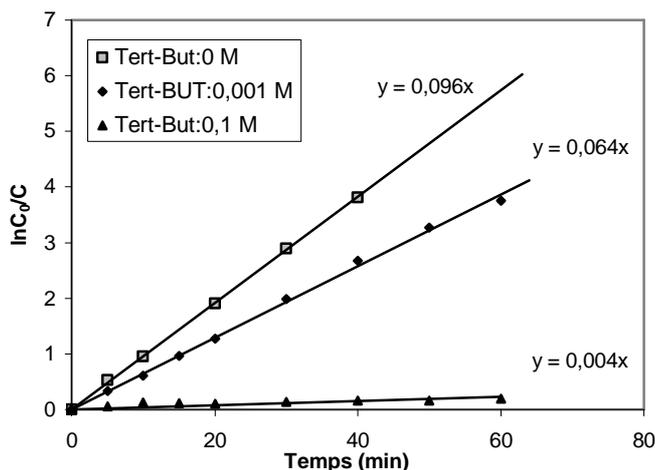


Figure IV.4 : Influence de l'ajout du tert-butanol sur la dégradation sonolytique du MLN ($[MLN]= 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P_{ac}= 35 \text{ W}$, $f= 800 \text{ kHz}$).

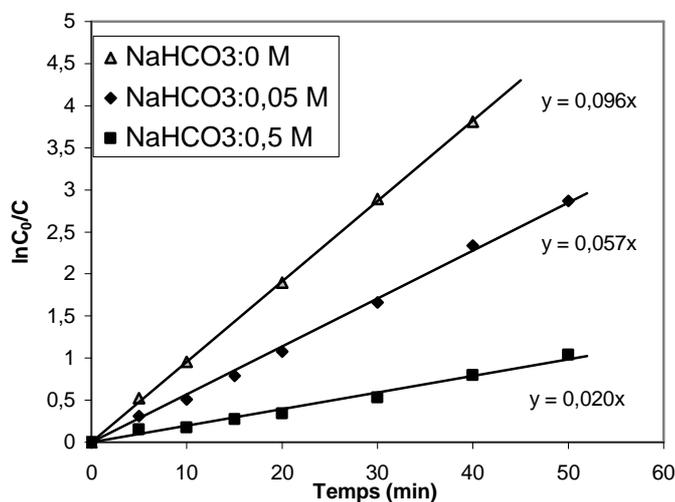


Figure IV.5 : Influence de l'ajout d'ions hydrogencarbonate sur la dégradation sonolytique du MLN ($[MLN]= 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $P_{ac}= 35 \text{ W}$, $f= 800 \text{ kHz}$).

Le tert-butanol et les ions hydrogencarbonate réagissent avec les radicaux hydroxyles avec des constantes de vitesses élevées :



L'inhibition de la réaction se fait par compétition avec la réaction d'oxydation radicalaire du polluant. Dans le cas du tert-butanol, étant donné les propriétés physico-chimiques de cette molécule (miscible dans l'eau, volatilité = 4,13 kPa), cette réaction se fait dans la bulle de cavitation par pyrolyse et attaque radicalaire. En revanche, dans le cas des ions bicarbonate qui sont des espèces polarisées, l'inhibition se fait essentiellement dans la solution. Ainsi,

l'ensemble des résultats obtenus nous permet de conclure que la dégradation sonochimique du MLN passe par un mécanisme radicalaire et le deuxième mécanisme qui fait intervenir la pyrolyse à l'intérieur de la bulle de cavitation est à exclure. De plus, de part les propriétés physico-chimiques de cette molécule, la dégradation du MLN se fait non seulement en solution mais également à l'interface de la bulle de cavitation où elle est oxydée par les radicaux formés dans ces bulles de cavitation résultant de la pyrolyse de l'eau.

IV.1.2. Sonolyse du LN et du MLN

Comme pour la photocatalyse, il nous a semblé intéressant d'étudier la sonolyse des deux herbicides en mélange. Les expériences ont été réalisées sur une solution contenant des concentrations équimolaires en herbicide ($1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) et à partir d'une irradiation ultrasonore à une fréquence de 800 kHz ($P_{ac} = 35 \text{ W}$).

Les résultats obtenus (tableau IV.3) montrent que, comme dans le cas de la photocatalyse, ces deux herbicides présentent des cinétiques de dégradation semblables avec un rapport de constante de vitesses de 0,94.

Tableau IV.3 : Constantes cinétiques apparentes de dégradation de LN et MLN par sonolyse

		Sonolyse	Photocatalyse
Pesticides seuls	$k_{MLN} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$0,095 \pm 0,019$	$0,081 \pm 0,012$
	$k_{LN} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$0,086 \pm 0,017$	$0,082 \pm 0,012$
	$R = \frac{k_{MLN}}{k_{LN}}$	1,11	0,99
Pesticides en mélange	$k_{MLN} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$0,067 \pm 0,013$	$0,037 \pm 0,006$
	$k_{LN} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$0,071 \pm 0,014$	$0,032 \pm 0,005$
	$R = \frac{k_{MLN}}{k_{LN}}$	0,94	1,16

Bien que les produits de dégradation n'aient pas été identifiés, la comparaison des rapports des constantes cinétiques de dégradation de ces deux herbicides en mélange confirme que le mécanisme d'oxydation de ces deux molécules passe bien par un mécanisme d'oxydation radicalaire.

IV.2. SONOCATALYSE DU MONOLINURON

IV.2.1. Etude du couplage photocatalyse/ultrasons du MLN

La sonocatalyse est un procédé d'oxydation correspondant au couplage des ultrasons avec un catalyseur. Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié la dégradation du MLN en utilisant le TiO₂ comme catalyseur afin d'améliorer l'efficacité du traitement par les ultrasons.

Des solutions de MLN à 4 mg L⁻¹ en présence de TiO₂ à 0,2 g L⁻¹ ont été soumises à une irradiation ultrasonore à deux fréquences (20 kHz et 800 kHz) et pour deux puissances acoustiques (10 et 30 W). Comme pour les ultrasons seuls, les vitesses de dégradation du MLN par sonocatalyse suivent une cinétique d'ordre 1 et les constantes de pseudo premier ordre obtenu pour chaque puissance et fréquence étudiée ont été reportées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4: Constantes cinétiques apparentes de dégradation du MLN par sonolyse et sonocatalyse

Fréquence (kHz)	20		800	
P acoustique (W)	10	30	10	35
k _{US} (min ⁻¹)	0,006 ± 0,001	0,024 ± 0,005	0,022 ± 0,004	0,095 ± 0,019
k _{US/TiO₂} (min ⁻¹)	0,015 ± 0,003	0,027 ± 0,005	-	0,094 ± 0,019
$R = \frac{k_{US/TiO_2}}{k_{US}}$	2,50	1,12	-	0,99

La comparaison des résultats reportés dans le tableau IV.4 sur les cinétiques de dégradation du MLN pour les ultrasons ou les ultrasons en présence d'oxyde de titane, montre qu'un effet synergique est observé uniquement à 20 kHz et pour une faible puissance acoustique (10 W). Pour les autres essais (20 kHz, 30 W; 800 kHz, 35 W), le TiO₂ a très peu d'effet sur la cinétique de dégradation de cette molécule (R tend vers 1).

L'effet synergique observé sur la cinétique de dégradation du MLN à 10 W et 20 kHz est également confirmé par la production de peroxyde d'hydrogène dans le milieu qui lui est augmenté d'environ d'un facteur 10 (Tableau IV.5). Pour ces conditions opératoires particulières, le TiO₂ améliore très nettement l'efficacité oxydante sonochimique par la génération de radicaux qui est plus importante et qui permet une oxydation plus rapide du MLN.

Tableau IV.5 : Constantes de vitesse de formation de H₂O₂ par sonolyse et sonocatalyse

Fréquence (kHz)	20		800
P acoustique (W)	10	30	35
k _{US} (μmol L ⁻¹ min ⁻¹)	0,056 ± 0,011	0,500 ± 0,100	2,91 ± 0,58
k _{US/TiO₂} (μmol L ⁻¹ min ⁻¹)	0,547 ± 0,109	1,116 ± 0,223	3,02 ± 0,60
$R = \frac{k_{US/TiO_2}}{k_{US}}$	9,77	2,23	1,04

IV.2.2. Influence du catalyseur sur la dégradation sonocatalytique du MLN

Pour expliciter l'influence du TiO₂ sur la dégradation du MLN en présence des ultrasons, nous avons étudié différents oxydes. Une série d'expériences a été réalisée à partir de silice (Aerosil 200, Degussa) et d'alumine activée (Prolabo, qualité HPLC) afin de comparer leur activité avec celle de l'oxyde de titane P25.

Etant donné la faible synergie observée à 800 kHz, les irradiations ultrasonores ont été réalisées uniquement à 20 kHz sur des solutions de monolinuron à 4 mg L⁻¹ et pour une concentration en particules de 0,2 g L⁻¹.

Pour ces différents oxydes, nous avons fait varier la puissance volumique, c'est-à-dire le rapport de la puissance acoustique sur le volume de la solution irradiée afin d'évaluer la transmission de cette énergie à la solution. Les puissances volumiques ont été obtenues en faisant varier le volume de la solution irradiée de 100 ml à 450 ml dans le réacteur pour des puissances acoustiques de 10 et 30 W.

Pour chaque puissance volumique appliquée à la solution, nous avons calculé la constante de pseudo premier ordre de dégradation du MLN et la constante d'ordre zéro de production du peroxyde d'hydrogène. L'ensemble de ces résultats a été reporté sur la figure IV.6.

Les résultats obtenus montrent que la constante de pseudo ordre 1 du MLN augmente avec la puissance volumique c'est-à-dire en fonction de la quantité d'énergie fournie par unité de volume. Cette efficacité acoustique est nettement améliorée en présence de particules en solution. Parmi les particules étudiées, le TiO₂ présente une meilleure efficacité d'environ 3 à 4 fois supérieure à celle des ultrasons seuls. La silice et l'alumine ont une efficacité moindre mais très nettement distincte à celle des ultrasons seuls (efficacité de 2 à 3 fois supérieure à celle des ultrasons seuls).

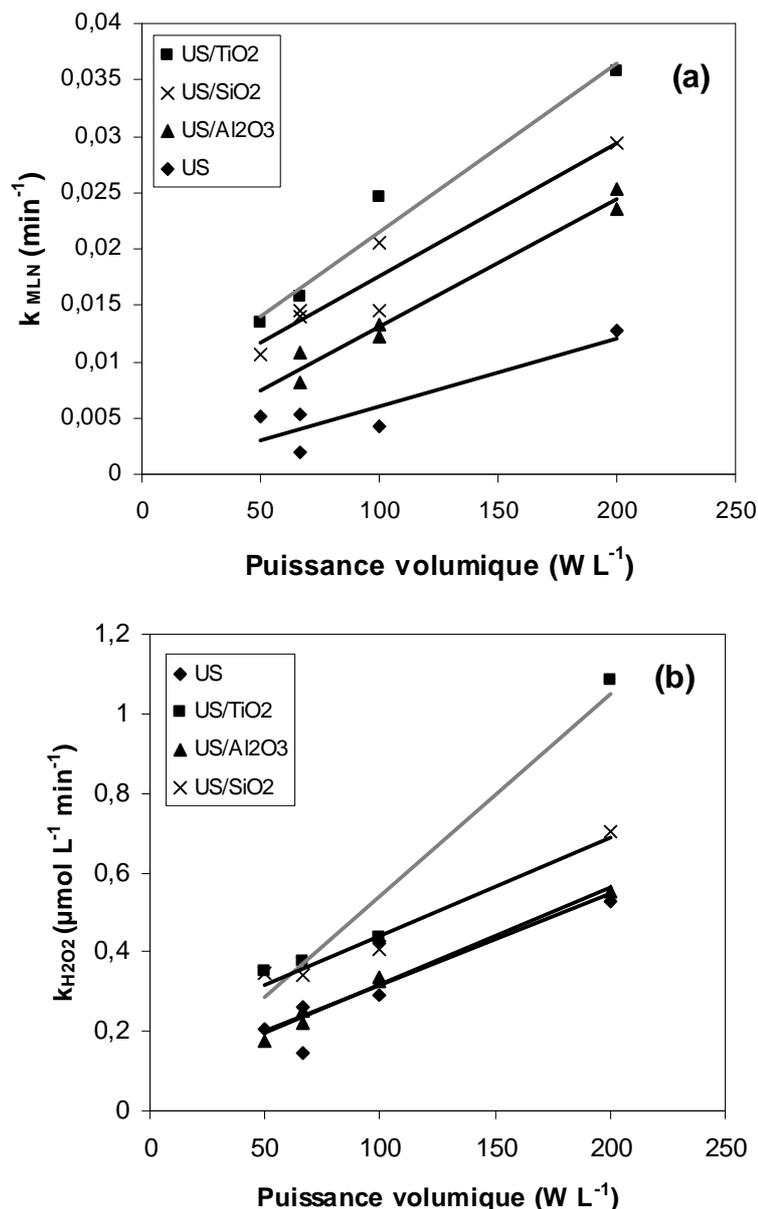


Figure IV.6 : Influence de la puissance volumique sur la dégradation sonochimique du MLN (a) et production de H₂O₂ (b)

L'alumine et la silice n'ayant pas de propriété catalytique particulière, il semblerait que l'amélioration de l'efficacité des ultrasons pour la dégradation du MLN en présence de particules soit due à une cavitation plus importante du milieu qui favorise la pyrolyse de l'eau et ainsi la production de radicaux. Cette hypothèse est confirmée par la production de peroxyde d'hydrogène qui est plus importante lorsque les particules sont présentes dans la solution.

Ainsi il semblerait que les particules agissent comme des germes de cavitation augmentant le nombre de bulles de cavitation dans le milieu et ainsi les processus de pyrolyse et de production de radicaux au sein de la bulle de cavitation. Les particules permettent ainsi

d'abaisser le seuil de cavitation et permettent, par un processus qui reste à définir, à la bulle de se former, de grossir et d'imploser améliorant le rendement énergétique et chimique du système.

Ainsi nous observons que, pour une faible puissance volumique acoustique de 50 W L^{-1} correspondant à un volume de 250 ml et une puissance de 12,5 W, l'apport de particules tel que l'oxyde de titane dans le milieu permet d'atteindre une efficacité similaire à celle obtenue pour une puissance volumique d'environ 240 W L^{-1} soit pour un volume de 250 mL et une puissance acoustique de 60 W. Cette efficacité des particules à former des bulles de cavitation est nuancée en fonction du type de matériaux. Pour les matériaux étudiés dans ce travail nous avons observé une efficacité supérieure du TiO_2 comparativement à celle de la silice ou de l'alumine. Afin de comprendre le comportement de ces particules dans la formation des bulles de cavitation nous avons étudié l'influence de la concentration des particules dans le milieu.

Les expériences ont été réalisées sur des solutions de MLN à 4 mg L^{-1} pour une puissance acoustique volumique de 100 W L^{-1} ($P_{ac} = 30 \text{ W}$; $V = 300 \text{ ml}$). Pour chaque concentration en oxyde, nous avons déterminé la constante de pseudo ordre 1 de dégradation du MLN et la constante d'ordre zéro de production du peroxyde d'hydrogène. Les résultats obtenus (Figure IV.7.) mettent en avant aussi bien pour la dégradation du MLN que pour la production de peroxyde d'hydrogène, que l'apport de particules dans le milieu augmente les vitesses de réaction pour atteindre un palier à $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de particules. Au-delà de cette concentration limite, aucun effet bénéfique de l'augmentation de la masse de particule n'est observé et ceux quelque soient le matériau étudié.

De plus, ces résultats confirment la différence d'efficacité de ces trois matériaux et que cette différence d'efficacité ne peut pas être compensée par le nombre de particules en solution. Nous observons, quelque soit la concentration en particules une meilleure efficacité du TiO_2 par rapport à la silice ou l'alumine.

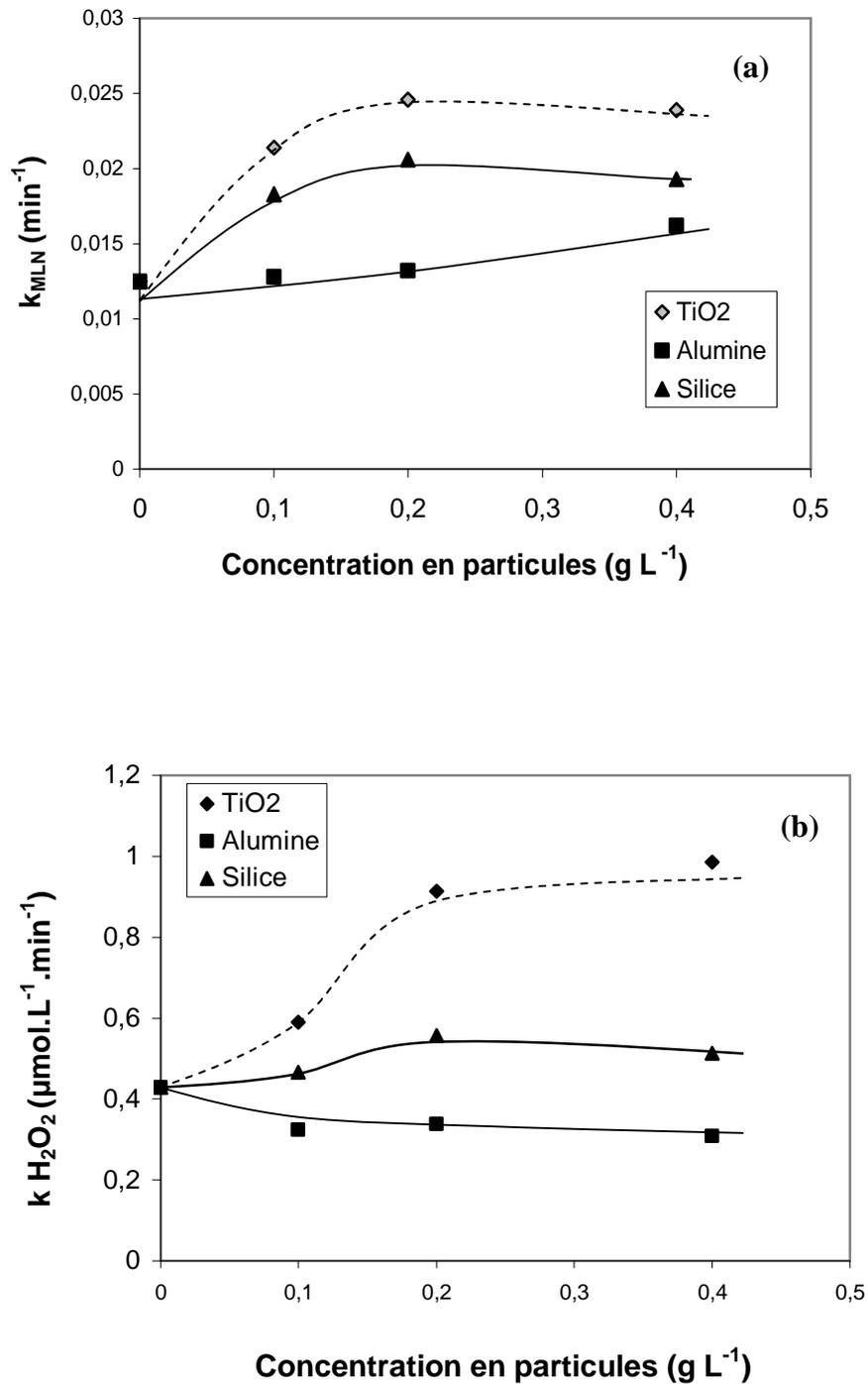


Figure IV.7 : Influence de la concentration en particules sur les constantes cinétiques de disparition du MLN (a) et formation de H₂O₂ en présence du MLN (b)

Ces trois matériaux se distinguent, hormis leur nature, par leur taille. Une granulométrie laser par voie humide a permis de déterminer la taille moyenne des particules. La figure IV.8. représente la distribution de taille de chaque oxyde. Pour la silice le grain moyen est de 25,96 μm , pour l'alumine de 33,8 μm . Le grain moyen donné pour le TiO_2 n'est pas significatif car il est en dessous du seuil de mesure de l'appareil (1 μm).

Ainsi, la différence de cinétique pour la dégradation du MLN et pour la production de peroxyde d'hydrogène pourrait s'expliquer par une différence de taille ou de morphologie des particules. Il semblerait que les particules les plus petites seraient un meilleur germe de cavitation que les plus grosses.

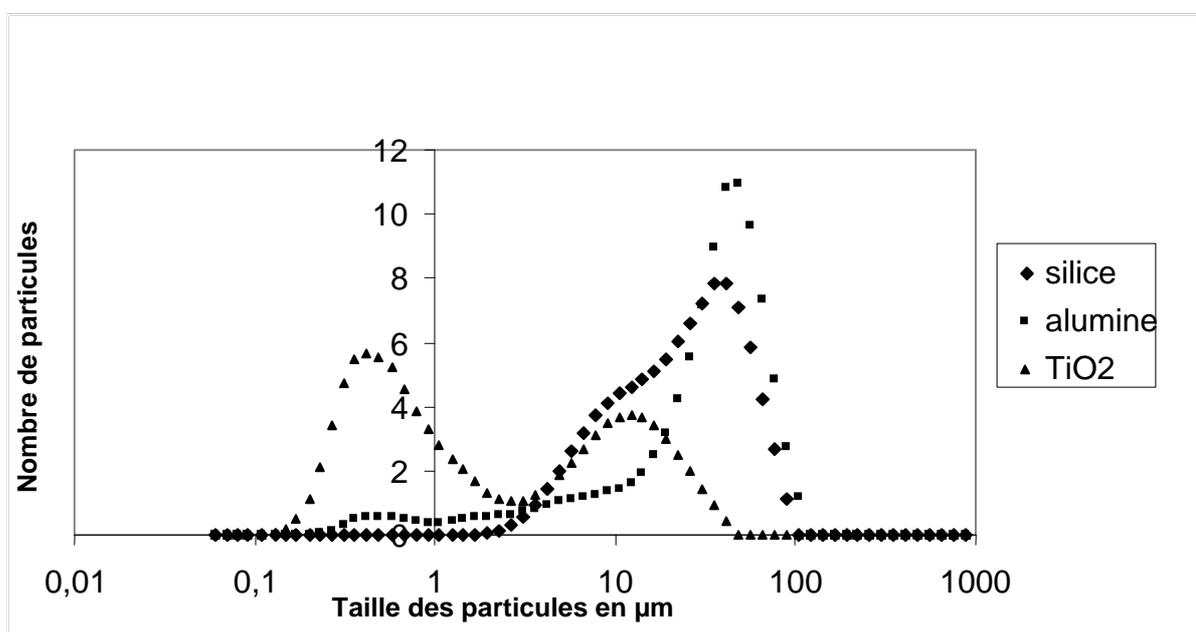


Figure IV.8 : Répartition du nombre de particules en fonction de leur taille

Pour confirmer cette hypothèse, il serait nécessaire d'étudier les cinétiques de dégradation du MLN avec des matériaux de même taille. Comme nous ne disposons pas de cette même granulométrie pour les trois oxydes, nous avons comparé les réactivités de différents oxydes de titane de même taille. Les cinétiques de réactions sous ultrasons (20 kHz, 30 W) ont été réalisées sur des solutions aqueuses de MLN à 4 mg L^{-1} et en présence de 0,2 g L^{-1} . Les oxydes de titane étudiés sont des oxydes Millénium de type PC50, PC100, PC105 et PC500 dont les caractéristiques sont reportés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Propriétés des semi-conducteurs utilisés (données du fournisseur)

Semi-conducteur	P25	PC50	PC100	PC105	PC500
Tailles des particules (nm)	30	20-30	15-25	15-25	5-10
Anatase (% en poids)	70-80	≥ 99	≥ 99	≥ 99	≥ 99
Surface spécifique (BET) (m ² g ⁻¹)	55	45±5	80≤S≤100	75≤S≤95	>250
Masse volumique (kg m ⁻³)	3800	-	600-900	600-900	-

Les résultats obtenus (Figure IV.9) montrent que, quelque soit l'oxyde de titane étudié, les cinétiques de réaction sont très proches. Ce résultat semblerait confirmer que la taille du matériau est un paramètre important dans l'amorçage de la bulle de cavitation. Cependant, il faut rester prudent dans cette interprétation et cette hypothèse devra être confirmée notamment avec des matériaux de nature différente mais de même granulométrie.

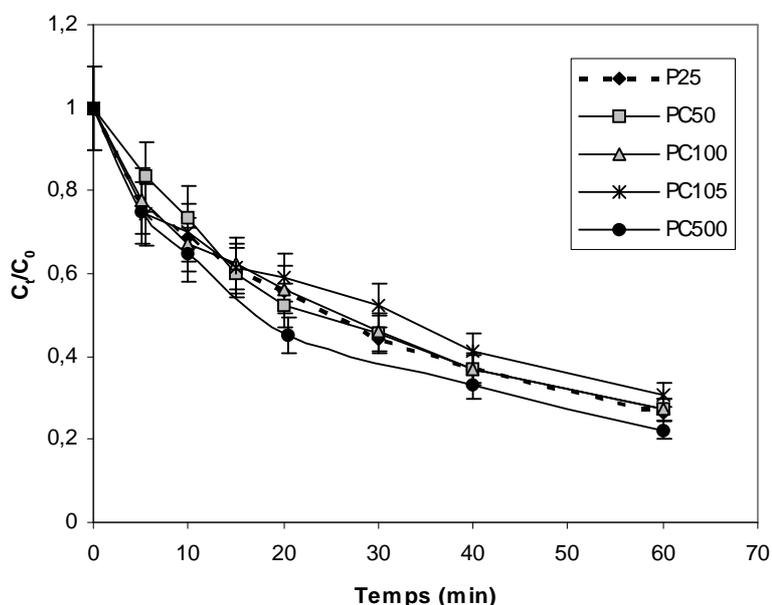


Figure IV.9 : Dégradation du MLN avec différents échantillons de TiO₂

IV.3. SONOPHOTOCATALYSE DU MONOLINURON ET DU LINURON

Le couplage des ultrasons à la photocatalyse a été étudié à deux fréquences ultrasonores : une basse fréquence à 20 kHz et une haute fréquence à 800 kHz. Pour chaque fréquence, nous avons mesuré l'influence des paramètres opératoires (puissance acoustique, puissance lumineuse) sur les cinétiques de dégradation du MLN et sur la production de peroxyde d'hydrogène. Les expériences ont été réalisées sur des solutions de concentration initiale de 4 mg L⁻¹ en pesticide et 0,2 g L⁻¹ en TiO₂.

IV.3.1. Couplage photocatalyse/US à 20 kHz

L'étude du couplage photocatalyse/US a été effectuée dans un premier temps à une puissance lumineuse de 250 W m^{-2} et pour deux puissances acoustiques de 10 et 30 W. Comme pour la photocatalyse seule et la sonolyse, les cinétiques de dégradation du monolinuron suivent une loi cinétique d'ordre 1 et les cinétiques de production du peroxyde d'hydrogène une loi cinétique d'ordre zéro.

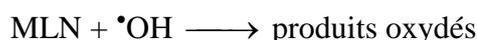
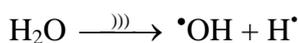
Les résultats cinétiques obtenus à ces deux puissances acoustiques, ont été reportés dans le tableau IV.7 et comparés aux cinétiques obtenues pour la photocatalyse et les ultrasons seuls.

Tableau IV.7 : Constantes cinétiques de dégradation de MLN et de formation de H_2O_2 par différents procédés ($f = 20 \text{ kHz}$, $P = 250 \text{ Wm}^{-2}$)

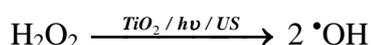
	$k_{\text{MLN}} (\text{min}^{-1})$			$k_{\text{H}_2\text{O}_2} (\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1})$		
	Photocatalyse	US	Photocatalyse/US	Photocatalyse	US	Photocatalyse/US
10 W	$0,059 \pm 0,009$	$0,006 \pm 0,001$	$0,045 \pm 0,009$	0	$0,068 \pm 0,014$	$0,165 \pm 0,033$
30 W	$0,059 \pm 0,009$	$0,024 \pm 0,005$	$0,079 \pm 0,016$	0	$0,500 \pm 0,100$	$1,000 \pm 0,200$

Les résultats obtenus montrent qu'à 10 W acoustique, les ultrasons n'apportent pas d'efficacité supplémentaire à l'élimination du polluant (constante cinétique de photocatalyse \approx constante cinétique de photocatalyse/US). Par contre à 30 W, l'effet bénéfique des ultrasons est plus marqué avec une augmentation de la cinétique d'un facteur d'environ 1,5. Cette meilleure efficacité observée à 30 W ne peut cependant pas être considéré comme un réel effet synergique des ultrasons sur la photocatalyse mais plutôt comme un léger effet additionnel de l'oxydation du MLN par les ultrasons qui s'ajoute à celui de la photocatalyse.

Cet effet des ultrasons peut s'expliquer soit par un effet mécanique des ultrasons qui favorisent l'agitation moléculaire et ainsi les transferts à la surface du catalyseur, soit par une augmentation de la production de radicaux qui participent à l'oxydation du MLN en complément de la photocatalyse. Cette production serait issue de la pyrolyse de l'eau,



mais elle peut être également issue de la décomposition du peroxyde d'hydrogène à la surface du catalyseur en présence de lumière [Jenny et Pichat, 1991].



La comparaison des constantes cinétiques de production de peroxyde d'hydrogène par photocatalyse/US et US seuls confirme bien que la production de radicaux est augmentée dans ce couplage. En effet la recombinaison des radicaux $\cdot\text{OH}$ lors du couplage photocatalyse/US est supérieure à celle obtenue avec les ultrasons seuls. Ces constantes de production de peroxyde d'hydrogène reste cependant inférieure à celle obtenue lors de la sonocatalyse (couplage TiO_2/US) impliquant qu'une partie de ce peroxyde d'hydrogène s'est décomposé à la surface du catalyseur.

Cet effet additionnel est fonction de la puissance acoustique, un effet plus important est observé pour 30 W car l'énergie transmise au milieu est plus grande.

Afin de confirmer ces résultats, nous avons fait varier pour les deux puissances acoustiques, la puissance lumineuse d'irradiation entre 250 et 765 W m^{-2} . Les résultats obtenus en terme de constante de dégradation du MLN et de production de peroxyde d'hydrogène ont été reportés sur les figures IV.10 et IV.11. Ces cinétiques ont été comparées à celle obtenues en photocatalyse ($P_{\text{ac}} = 0 \text{ W}$) où l'homogénéisation de la solution a été assurée par agitation magnétique.

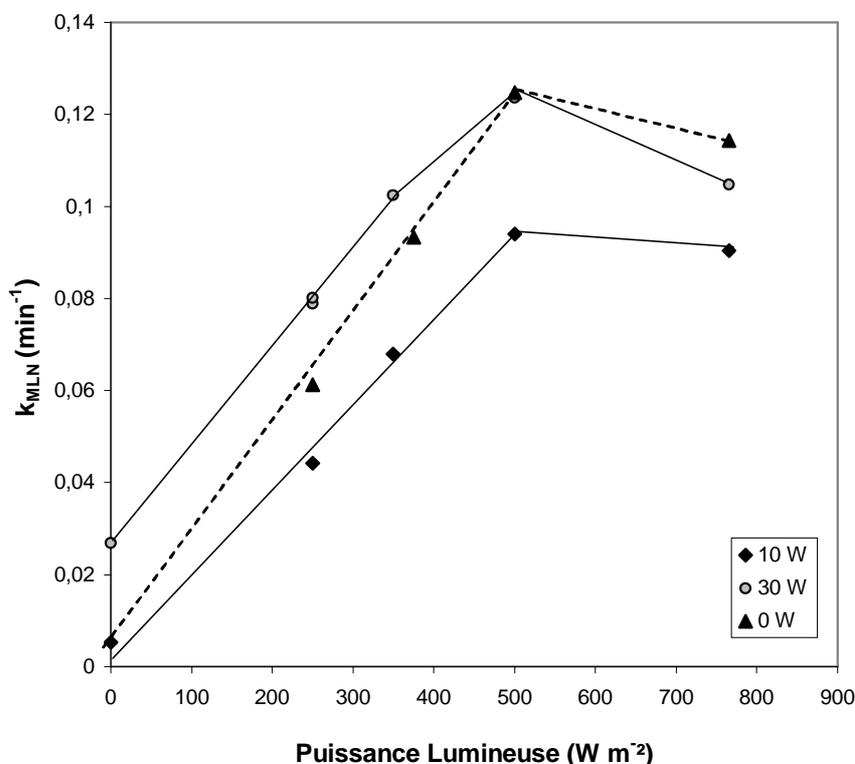


Figure IV.10 : Influence de la puissance lumineuse sur la dégradation du MLN

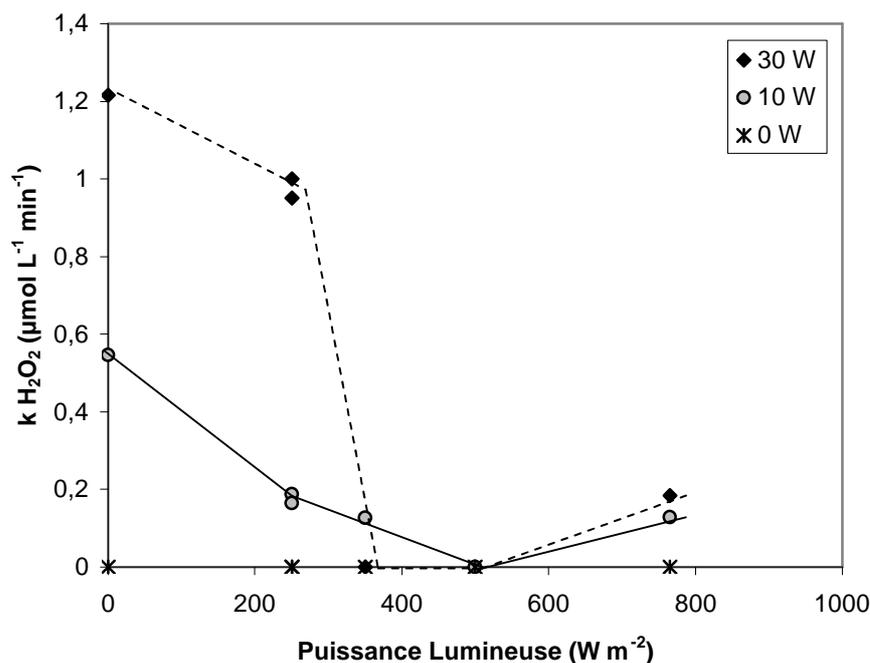


Figure IV.11 : Influence de la puissance lumineuse sur la production de H_2O_2

Les résultats obtenus montrent que les courbes d'évolution des constantes cinétiques de dégradation du MLN par couplage photocatalyse/US à différentes puissances acoustiques en fonction de la puissance lumineuse passent toutes par un maximum à environ $500 W m^{-2}$.

- Pour des puissances lumineuses inférieures à $500 W m^{-2}$, la constante cinétique de dégradation du MLN augmente linéairement avec la puissance lumineuse indiquant que le nombre de radicaux générés à la surface du catalyseur augmente avec le nombre de photons. L'effet des ultrasons sur la photocatalyse n'est pas très marqué. Nous observons que pour la puissance acoustique de 10 W, la cinétique de dégradation du MLN est plus faible qu'en photocatalyse. Dans ces conditions, l'agitation de la solution assurée par la cavitation est très certainement le paramètre qui limite ce procédé. A cette faible puissance acoustique, le renouvellement du catalyseur à la surface de la solution pour être soumis à l'irradiation photonique est trop faible et ne permet pas d'assurer la photocatalyse dans de bonnes conditions. Cet effet est moins marqué à 30 W où l'énergie acoustique fournie à la solution génère un nombre de bulle de cavitation plus importante et ainsi une plus grande agitation de la solution.

Dans ce système, nous pouvons noter que les courbes d'évolution des constantes de pseudo premier ordre de dégradation du MLN pour les deux puissances acoustiques évoluent de façon quasi parallèle. Cette translation est due à la différence de

génération de radicaux par pyrolyse pour les deux puissances acoustiques. Nous pouvons également noter que le peroxyde d'hydrogène est totalement décomposé à la surface du catalyseur dès 375 W m^{-2} . Au-delà de cette valeur, l'apport de radicaux par la décomposition du peroxyde d'hydrogène à la surface du catalyseur ne permet plus de justifier d'une oxydation additionnelle du MLN par les ultrasons, les deux courbes (photocatalyse et photocatalyse/US à 30 W) se rejoignent à 500 W m^{-2} .

- Pour des puissances lumineuses supérieures à 500 W m^{-2} la diminution de la pseudo constantes est due à la recombinaison très rapide des électrons trous et ainsi à une diminution de la quantité de radicaux formés à la surface du catalyseur.

Ces résultats montrent ainsi que le couplage photocatalyse à 20 kHz n'est pas un couplage qui permet d'augmenter significativement l'efficacité de la photocatalyse.

IV.3.2. Etude du couplage photocatalyse/US à 800 kHz

Pour l'étude du couplage Photocatalyse/US à 800 kHz, nous avons suivi une démarche scientifique analogue à celle utilisée à 20 kHz, à savoir :

- une comparaison des cinétiques de dégradation du MLN et de production de radicaux à deux puissances acoustiques
- l'influence de la puissance lumineuse sur ce procédé.

Pour cette série de cinétique, les expériences ont été réalisées sur des solutions de MLN à 4 mg L^{-1} et pour une teneur en TiO_2 de $0,2 \text{ g L}^{-1}$.

La comparaison des cinétiques de dégradation du MLN reportées dans le tableau IV.8 montre que le couplage photocatalyse/US se fait à la même vitesse que le traitement par ultrasons seul. Nous pouvons noter que pour nos conditions opératoires, la photocatalyse conduit à une cinétique de dégradation du MLN légèrement inférieure à celle obtenue par les ultrasons seuls.

Tableau IV.8 : Constantes cinétiques de dégradation de MLN et de formation de H_2O_2 par différents procédés ($f = 800 \text{ kHz}$, $P = 250 \text{ W m}^{-2}$)

	$k_{\text{MLN}} (\text{min}^{-1})$			$k_{\text{H}_2\text{O}_2} (\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1})$		
	Photocatalyse	US	Photocatalyse/US	Photocatalyse	US	Photocatalyse/US
10 W	$0,059 \pm 0,009$	$0,022 \pm 0,004$	$0,043 \pm 0,009$	0	$2,720 \pm 0,544$	$1,400 \pm 0,288$
35 W	$0,059 \pm 0,009$	$0,095 \pm 0,019$	$0,108 \pm 0,022$	0	$2,720 \pm 0,544$	$1,400 \pm 0,288$

Nous pouvons noter que bien que la production de peroxyde d'hydrogène soit plus faible par photocatalyse/US, la dégradation du MLN n'est pas pour autant augmentée. Il semblerait donc que contrairement à ce qui a pu être observé à 20 kHz, la décomposition du MLN par photocatalyse soit faible en comparaison à celle de la dégradation du MLN par voie sonochimique.

Afin de mieux comprendre le mécanisme mis en jeu dans ce couplage photocatalyse/US à 800 kHz, nous avons étudié les cinétiques de dégradation du MLN et la production de peroxyde d'hydrogène à deux puissances acoustiques (10 et 35 W) pour différents flux lumineux.

Les résultats reportés sur la figure IV.12 montrent que le flux lumineux incident agit sur la cinétique de dégradation du MLN. Contrairement à ce qui avait été observé à 20 kHz, la variation de la constante de pseudo ordre 1 de dégradation du MLN évolue de façon croissante avec le flux lumineux sans passé par un maximum. La pente de la droite obtenue à 10 W ou 35 W reste cependant faible.

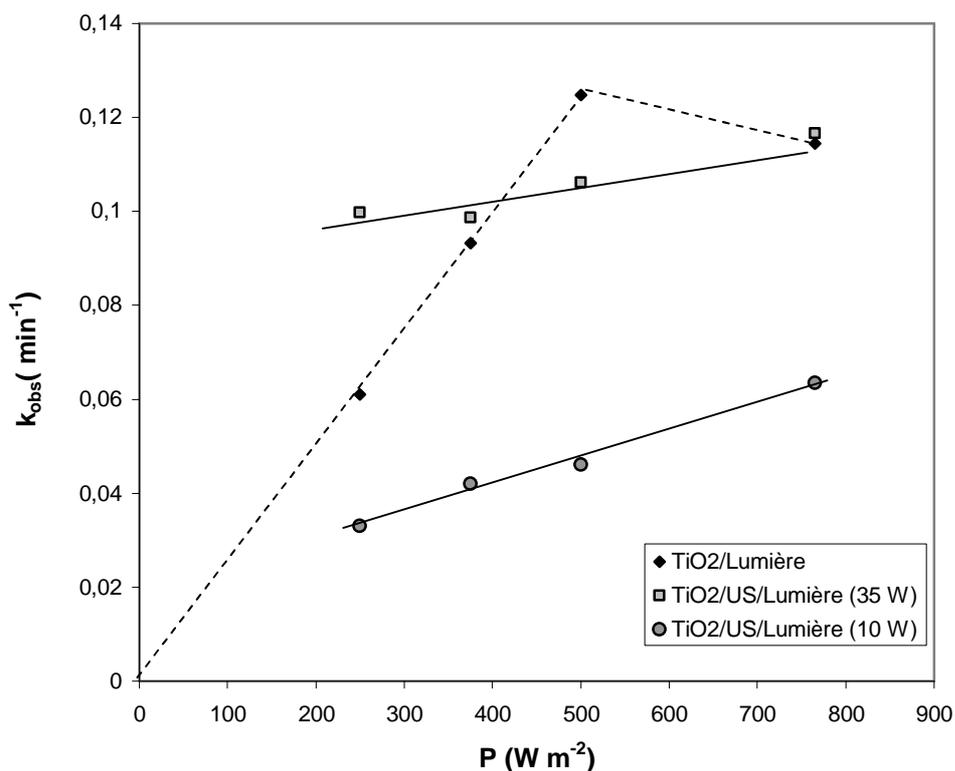


Figure IV.12 : Influence de l'intensité lumineuse sur la dégradation sonophotocatalytique du MLN ($[MLN] = 1,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[TiO_2] = 0,2 \text{ g L}^{-1}$, $f = 800 \text{ kHz}$)

Durant ces expériences, nous avons remarqué la formation d'un brouillard intense au dessus de la solution irradiée, qui pourrait être un obstacle à la pénétration du rayonnement lumineux. Afin de s'assurer que la nébulisation de la solution ne perturbe pas les cinétiques de réaction, nous avons réalisé des expériences avec balayage d'air pour éliminer le brouillard formé. Les résultats obtenus n'ont pas permis de montrer une différence significative des cinétiques de réaction. Il semblerait donc que les ultrasons à haute fréquence inhibent totalement la photocatalyse. Cependant, à haute fréquence, toute la solution irradiée est soumise à la cavitation qui peut être la cause de la diffraction d'une fraction assez importante de la lumière effectivement absorbée par le photocatalyseur.

L'absence de synergie entre la photocatalyse et les ultrasons à haute fréquence (515 kHz) a été observée lors de la dégradation de la phényltrifluorométhyl-cétone (PTMK) par Théron et al., [1999]. Ces auteurs ont avancé une hypothèse que la vitesse de formation de H_2O_2 est plus importante à haute fréquence qu'à basse fréquence où la décomposition de ce dernier se produirait uniquement sur les particules de TiO_2 qui ne sont pas soumises à la cavitation ultrasonore. En effet, la cavitation peut chasser les molécules de H_2O_2 de la surface du catalyseur, réduisant ainsi le temps de résidence. Notons que la fraction de particule de TiO_2 soumise aux ultrasons est plus faible à basse fréquence qu'à haute fréquence.

Dans notre étude, nous avons remarqué qu'une fraction d'environ 50 % de H_2O_2 , formé par les ultrasons à 800 kHz ($P_{acv} = 233 \text{ W L}^{-1}$), est restée sans décomposition lors de l'emploi simultané ultrason/photocatalyse, alors que tout le H_2O_2 formé s'est décomposé à 20 kHz pour les plus fortes puissances lumineuses.

Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette partie ont permis d'évaluer l'efficacité du traitement par irradiation ultrasonore et les potentialités du couplage photocatalyse/ultrasons pour l'élimination de linuron et monolinuron en milieu aqueux.

La dégradation sonolytique de ces herbicides a été étudiée avec deux fréquences ultrasonores : une à basse fréquence (20 kHz) et l'autre à haute fréquence (800 kHz). Les résultats obtenus montrent que leur élimination est plus efficace par les ultrasons de haute fréquence. L'efficacité du procédé sonolytique est directement liée à la fréquence et à la puissance de sonication. Ces deux paramètres déterminent le nombre de bulles de cavitations qui sont

l'origine de formation de radicaux $\bullet\text{OH}$ responsables de l'oxydation des composés organiques hydrophobes.

L'ajout de particules dans le milieu réactionnel améliore l'efficacité du traitement sonolytique à basse fréquence, alors qu'à haute fréquence aucun effet n'est observé. Un effet synergique est observé sur la cinétique de dégradation du MLN à 20 kHz et 10 W acoustique, qui est confirmé par l'augmentation du peroxyde d'hydrogène dans le milieu. La présence de différentes particules dans la solution tels que : TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , améliore l'efficacité des ultrasons. Cette amélioration est d'autant plus marquée en présence de TiO_2 . Il semble que les particules agissent comme germe de cavitation, en augmentant le nombre de bulles de cavitation. Les résultats obtenus montrent également que la dégradation sonocatalytique augmente avec la puissance acoustique volumique et l'apport de particules dans le milieu. Néanmoins, un excès de particules n'est pas nécessaire pour l'amélioration du procédé.

Le couplage photocatalyse/ultrasons a été étudié aux deux fréquences : 20 et 800 kHz, les résultats obtenus montre que :

- à 20 kHz, les ultrasons n'apportent pas d'efficacité supplémentaire à l'élimination du polluant à 10 W acoustique, alors qu'à 30 W une amélioration est observée. Cette amélioration ne présente pas un effet synergique, mais plutôt un effet additionnel des ultrasons et de la photocatalyse,
- à 800 kHz, les ultrasons inhibent fortement la photocatalyse et aucune amélioration n'est observée lors de ce couplage. Cette inhibition est probablement due à la dispersion de la lumière incidente par la cavitation et que celle-ci peut chasser le H_2O_2 formé de la surface du catalyseur, limitant ainsi sa décomposition.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'utilisation massive des pesticides dans le but d'augmenter la productivité agricole a conduit à une pollution considérable des eaux souterraines et superficielles à travers le monde. Les herbicides de la famille phénylurées constituent une classe importante d'herbicides utilisés dans ce domaine. Dans ce travail, nous nous sommes donc intéressés à la dégradation du linuron (LN) et du monolinuron (MLN), choisis comme molécules modèles d'herbicides, en solution aqueuse.

Cette étude, a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances des procédés d'oxydation avancés par photocatalyse, sonolyse et sonophotocatalyse pour la dégradation des composés organiques.

Sur le plan expérimentale, nos expérimentations, conduites en réacteur batch, ont été le plus généralement réalisées dans des conditions assez voisines de celles couramment pratiquées en traitement des eaux. Ceci permettra la transposition au moins partielle de ces résultats aux milieux naturels et une meilleure compréhension des phénomènes observés lors de l'application de ces procédés.

L'étude cinétique a montré que ces composés disparaissent de la solution aqueuse selon une cinétique apparente d'ordre 1, quelque soit le procédé utilisé. Cela facilite la comparaison entre les techniques employées séparément ou simultanément. Ces deux herbicides présentent une réactivité comparable vis-à-vis des procédés employés.

❖ Transformation photocatalytique de MLN et LN

En présence de TiO_2 et sous irradiation solaire simulée, les analyses chimiques effectuées à différents temps de réaction ont permis de montrer que la dégradation photocatalytique conduit à une dégradation totale des deux herbicides et du chlore organique et à une minéralisation partielle du carbone organique (50 % et 27 % du carbone organique initial pour MLN et LN respectivement durant 2 heures d'irradiation). Ceci a été confirmé par les analyses HPLC qui ont par ailleurs montré que la dégradation a conduit à une production d'intermédiaires réactionnels, qui n'ont pas pu être identifiés au cours de ce travail (il s'agit

vraisemblablement des composés issus des réactions de déméthylation, de substitution, d'élimination ...).

L'objectif de cette première partie de notre étude était d'approfondir l'étude cinétique de la transformation photocatalytique des substrats choisis ; toutefois, pour mener à bien cette recherche, nous avons dû prendre en compte non seulement le facteur temps, mais également certains paramètres opératoires dont l'impact est de première importance. Il s'agit ici de la concentration en herbicide, teneur en TiO_2 , flux photonique, pH et nature du catalyseur.

Concernant l'effet de la concentration en herbicide, les expérimentations réalisées dans le domaine choisi (0,8 à 8 mg L^{-1}), en solutions aqueuses, ont permis de dégager deux observations principales :

- la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale de MLN.
- le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition de cet herbicide.

En outre, nous avons pu montrer que le pH de la solution présente un impact important sur la constante de vitesse ; un maximum est observé au voisinage du pH_{PZC} du TiO_2 ($\text{pH} \approx 6,3$). En milieu acide ($\text{pH} < 6,3$), la constante de vitesse dépend non seulement du pH du milieu réactionnel mais aussi de la nature de l'acide utilisé. Une augmentation de la constante de vitesse est observée avec le pH en présence d'acide chlorhydrique et une diminution lors de l'ajustement de la solution avec l'acide perchlorique. Cette différence de cinétique est directement liée au contre ions. En effet, les ions chlorure montrent un effet inhibiteur en s'adsorbant sur le photocatalyseur, alors que la présence des ions perchlorate (ClO_4^-) accélèrent la vitesse de dégradation du polluant en captant les électrons photo générés. Cependant, pour $\text{pH} > 6,3$ la constante de vitesse diminue quelque soit la base utilisée. Cette diminution est expliquée par la répulsion des charges négatives entre les espèces TiO^- du catalyseur et les charges partielles localisées sur la molécule étudiée.

Quant à l'influence de la masse du catalyseur, elle est nettement mise en évidence dans le domaine de concentrations élevées de TiO_2 . En effet, la constante de vitesse augmente avec la teneur du catalyseur jusqu'à une limite qui correspond probablement à la saturation de l'absorbance photonique du catalyseur et de l'agrégation de ces particules, comme il a été reporté dans la littérature.

En ce qui concerne l'incidence du flux photonique irradiant, il résulte de ces travaux et plus particulièrement de l'étude de corrélation, que la constante de vitesse est bien proportionnelle au flux incident jusqu'à un optimum de 580 W m^{-2} , au-delà duquel une diminution considérable est observée. Cette diminution peut être expliquée par la prédominance de la recombinaison très rapide des paires e^-/h^+ sur l'oxydation du substrat.

Une étude comparative de la dégradation du monolinuron en présence de quelques semiconducteurs de TiO_2 et de ZnO (commercialisés ou synthétisés) a mis en évidence que l'échantillon de ZnO nano particules synthétisé est plus efficace que l'échantillon de TiO_2 Degussa P25, considéré comme référence. Le TiO_2 sol-gel présente une réactivité modérée alors que le ZnO micro particules et ZnO nano dopé avec In_2O_3 ont montré une activité très faible. Cette diminution de l'activité photocatalytique est liée soit à la diminution de la surface spécifique, soit à la détérioration de la structure cristalline du ZnO dopé, favorisant la recombinaison des e^-/h^+ .

Si les résultats obtenus au cours de cette première étude ont permis d'illustrer, de mieux comprendre et de comparer l'influence des différents paramètres expérimentaux sur l'efficacité du procédé photocatalytique, la méthode des plans d'expérience, dernière étape de cette première partie de notre étude, a permis de modéliser la constante cinétique de disparition de MLN en fonction de certains paramètres opératoires (concentration du substrat, teneur en catalyseur, flux photonique incident) selon un modèle polynomial du second degré. Cette approche récente et novatrice a permis d'une part de quantifier l'influence de chaque paramètre sur la constante de vitesse qui était dans l'ordre décroissant $[\text{MLN}] > P_o > [\text{TiO}_2]$ et d'autre part de révéler l'interaction possible entre ces paramètres. Ce modèle a permis de prévoir la constante de vitesse dans le domaine d'étude sans avoir recours à l'expérimentation.

❖ Transformation de MLN par sonolyse et sonocatalyse

En sonochimie, l'élimination du polluant est plus efficace à haute fréquence (800 kHz) qu'à basse fréquence (20 kHz). De plus, la dégradation sonochimique augmente avec la puissance de l'irradiation ultrasonore. L'ajout de particules de TiO_2 améliore l'efficacité ultrasonore à basse fréquence, alors qu'à haute fréquence aucun effet n'est observé. Cependant, la présence de particules de certains oxydes (SiO_2 et Al_2O_3) a conduit aussi à une amélioration du procédé

à 20 kHz. Cette amélioration est plus marquée en présence de TiO_2 et elle dépend également de la taille des particules ainsi que de la puissance volumique.

❖ Transformation de MLN et de LN par sonophotocatalyse

Dans nos conditions opératoires, le couplage photocatalyse/ultrasons (sonophotocatalyse) à 20 kHz a montré une augmentation de la dégradation du polluant. Cette amélioration ne peut pas être considérée comme un réel effet synergique des ultrasons sur la photocatalyse mais plutôt comme un léger effet additionnel de l'oxydation du MLN par les deux procédés. L'effet bénéfique des ultrasons à basse fréquence est attribuée soit à la formation de radicaux $\cdot\text{OH}$ supplémentaires issus de la décomposition du peroxyde d'hydrogène à la surface des particules du photocatalyseur qui ne sont pas soumises à la cavitation ultrasonore, soit à un effet mécanique en réduisant la taille des particules et l'augmentation du transport de masse. Néanmoins, à haute fréquence (800 kHz) les ultrasons inhibent complètement la photocatalyse. Cette inhibition est probablement due à la dispersion de la lumière incidente par la cavitation et que celle-ci peut chasser le H_2O_2 formé de la surface du catalyseur, limitant ainsi sa décomposition.

En outre, la présence de pièges à radicaux (ions bicarbonate ou tert-butanol) inhibe fortement le processus photocatalytique et sonolytique, indiquant ainsi que l'oxydation par voie radicalaire est prédominante et la dégradation sonolytique des deux herbicides a lieu au sein de la solution aqueuse et/ou à l'interface bulle-solution.

Enfin sur le plan pratique, les résultats obtenus au cours de cette étude indiquent que le procédé photocatalytique et sonophotocatalytique peuvent constituer une technique intéressante pour la dépollution des eaux contaminées par les matières xénobiotiques.

Des études complémentaires, concernant l'identification des intermédiaires, seraient néanmoins nécessaires afin d'expliquer sur le plan fondamental le mécanisme de dégradation de l'herbicide étudié et de préciser sur le plan pratique, la nature et la toxicité des sous produits organiques formés lors des différentes réactions (photocatalytiques, sonolytiques et sonophotocatalytiques).

Pour les procédés étudiés, il est également intéressant d'approfondir les études cinétiques et analytiques par :

- l'étude d'un plan d'expérience plus approfondi en intégrant d'autres paramètres tels que la fréquence et la puissance ultrasonore, pour modéliser ou optimiser les cinétiques de dégradation d'un polluant donné.
- l'étude de l'influence de l'ajout des particules à différente taille du même catalyseur et avec des matériaux de nature différente mais de même granulométrie sur le procédé sonochimique.
- le suivi de la minéralisation des composés étudiés par les deux procédés séparés et par le système combiné.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BIBLIOGRAPHIE

- Abdullah M., Low G. K-C., Matthews R. W. (1990).** Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *J. Phys. Chem.*, 94, 6820-6825.
- Al-Sayyed G., D'Oliveira J.-C., Pichat P. (1991).** Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 58, 99-114.
- Amat A. M., Arques A., Bossmann S. H., Braun A. M., Göb S., Miranda M. A., Oliveros E. (2004).** Oxidative degradation of 2,4-xylydine by photosensitization with 2,4,6-triphenylpyrylium: homogeneous and heterogeneous catalysis. *Chemosphere*, 57, 1123-1130.
- Amine-Khodja A., Sehili T., Pilichowski J-F and Boule P. (2001).** Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. *J. Photochem. Photobiol., A : Chemistry*, 141, 231-239.
- Amine-Khodja A., Laverdine B., Richard C., Sehili T. (2002).** Photocatalytic degradation of metoxuron in aqueous suspensions of TiO₂. Analytical and kinetic studies. *International Journal of Photoenergy*, 4, 147-151.
- Amine-Khodja A. (2003).** Caractérisation des espèces réactives mises en jeu dans la photocatalyse de deux phénylurées (métoxuron, métochromuron) et dans la transformation de l'orthophényl phénol photoinduite par les acides humiques en solution aqueuse. Thèse, Université Mentouri-Constantine, n° d'ordre 162/T.S/2003.
- Amine-Khodja A., Boulkamh A., Richard C. (2005).** Phototransformation of metochromuron in the presence of TiO₂. *Appl. Catal. B: Environ.* 59, 147-151.
- Andreozzi R, Caprio V, Insola A., Marotta R. (1999).** Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, 53, 51-59.
- Augugliaro V., Palmisano L., Schiavello M., Sclafani A., Marchese L., Martra G. and Miano F. (1991).** Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion. *Appl. Catal.*, 69, 323-340.
- Augugliaro V., Marci G., Palmisano L., Pramauro E., Bianco-Prevot A. (1993).** Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of monuron over anatase titanium dioxide. *Res. Chem. Intermed.*, 19 (99), 839-853.
- Augugliaro V., Palmisano L., Sclafani A., Minero C., Pelizzetti E. (1988).** Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions. *Toxicol. Environ. Chem.*, 16, 89-109.
- Bahnmann D., Cunningham J., Fox M. A., Pelizzetti E., Pichat P., Serpone N. (1994).** Aquatic and surface Photochemistry, Eds. Helz, G.R., Zepp, R.G., Crosby, D.G., Lewis Pub., 21, 261.
- Bandara J., Kiwi J., Humphry-Baker R., Pulgarin C. (1996).** Oxidative degradation and fluorescence of a non-biodegradable brightener via titania suspensions: implications for the natural cycle. *J. Adv. Oxid. Technol.* 1(2), 126-137.
- Baolong Z., Baishun C., Keyu S., Shangjin H., Xiaodong L., Zongjie D., Kelian Y. (2003).** Preparation and characterization of nanocrystal grain TiO₂ porous microspheres. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, 253-258.

- Benoit-Marquié F., Puech-Costes E., Braun A. M., Oliveros E., Maurette M. T., J. (1997)** Photocatalytic degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in water: efficiency optimization and mechanistic investigations. *Photochem. Photobiol., A : Chem.*, 108, 65-71.
- Berlan J., Trabelsi F., Delmas H., Wilhem A. M., Pettrignani J. F. (1994).** Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound. *Ultrasonics Sonochem.*, 1, 2, 97-102.
- Bertelli M. et Selli E. (2004).** Kinetic analysis on the combined use of photocatalysis, H₂O₂ photolysis, and sonolysis in the degradation of methyl *tert*-butyl ether. *Applied Catalysis*, 52, 205-212.
- Bianco Prevot A., Vincenti M., Bianciotto A., Pramauro E. (1999).** Photocatalytic and photolytic transformation of chloramben in aqueous solutions. *App. Catalysis B: Environ.*, 22, 149-158.
- Boucher R. M. G. (1970).** Sonochemistry at low and high ultrasonic frequencies. *Brit. Chem. Eng.*, 15, 3, 363-367.
- Boulares N., Guergouri K., Zouaghi R., Tabet N., Lusson A., Sibieude F, Monty C. (2004).** Photoluminescence and photodissociation properties of pure and In₂O₃ doped ZnO nanophases. *Phys. Stat. Sol (a)* 201, 10, 2319-2328.
- Braun A. M., Maurette M-T, Oliveros E. (1994).** Technologie Photochimique. *Presses polytechnique romandes*, Lausanne. 60-68.
- Buxton G.V, Greenstock C.L, Helman W.P and Ross A.B. (1988).** Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH^o/O[•]) in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data* 17, 513-886.
- Brina R., De Battisti A. (1987).** *J. Chem. Educ.* 64, 175-176.
- Chang H. T., Wu N.-M, Zhu F. (2000).** A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. *Water Research*, 34 (2), 407-416.
- Chen D., Ray A. K. (1998).** Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. *Water Research*. 32 (11), 3223-3234
- Chen Y-C., Vorontsov P.G., Smirniotis P.G. (2003).** Enhanced photocatalytic degradation of dimethyl methylphosphonate in the presence of low-frequency ultrasound. *Photochem. photobiol. Sci.*, 2, 694-698.
- Cheung H. M., Kurup S. (1994).** Sonochemical Destruction of CFC 11 and CFC 113 in Dilute Aqueous Solution. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1619-1622.
- Chu W. et Wong C.C. (2004).** The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Water research*, 38, 1037-1043.
- Coddington J.W., Hurst J.K., Lyman S.V. (1999).** Hydroxyl radical formation during peroxyacid decomposition, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 2438-2443.
- Cohen.Z.Z, Eiden.C and Lober .M.N. (1986).** Evaluation of pesticide in groundwater. Washington DC : *American Chemical Society*.
- Cost M., Mills G., Glisson. P., Lakin J. (1993).** Sonochemical degradation of p-nitrophenol in the presence of chemical components of natural waters. *Chemosphere*, 27, 1737-1743.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook) (1985).** Boca Raton Florida: Edit by Weast R.C, Aste M.J and Beyer W.H. CRC Press.

- Cunningham J. (1999).** Aerobic and anaerobic TiO₂-photocatalysed purifications of waters containing organic pollutants. *Catalysis Today*, 53, 145-158.
- David B., Lhote M., Faure V., Boule P. (1998).** Ultrasonic and photochemical degradation of chlorpropham and 3-chloroaniline in aqueous solution. *Water Research.*, 32, 2451-2461.
- Davydov L., Reddy E. P., France P., Smirniotis P. G. (2001).** Sonophotocatalytic destruction of organic contaminants in aqueous systems on TiO₂ powders. *App. Catalysis, B: Environment* 32, 95-105.
- De Sousa-Barboza J. C., Pétrier C., Luche J.-L. (1988).** Some fundamental aspects of sonochemical Barbier reaction. *J. Org. Chem.*, 53, 1212.
- Djebbar K. and sehili T. (1998).** Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over titanium dioxide and zinc oxide in aqueous solution. *Pestic. Sci.*, 54, 269-276.
- Djebbar K. E. (2002)** Transformation directe et indirecte de deux herbicides, le 2,4-D et le diuron en solution aqueuse. Thèse, Université Mentouri-Constantine.
- Dionysiou D., Suidan M. T., Bekou E., Baudin I., Laine J.-M. (2000).** Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. *Applied Catalysis B: Environ.*, 26, 153-171.
- Di Paola S., Garcia-Lopez E., Marci G., Martin C., Palmisano L., Rives V., Venezia A.M. (2004).** Surface characterisation of metal ions loaded TiO₂ photocatalysts: structure–activity relationship. *Applied Catalysis B: Environ.*, 48 (3), 223-233.
- D’Oliveira J.C., Al-sayyed G. and Pichat P. (1990).** Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 24, 990-996.
- D’Oliveira J.C., Maillard C., Guillard C., AL-Sayyed G., Pichat P. (1991).** Innovation, Industrial progress and Environment. M.C.I. (Paris), 421-432.
- D’Oliveira J.-C., Minero C., Pelizzetti E., Pichat P. (1993).** Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO₂ aqueous suspensions: kinetic effects of the positions of the Cl atoms and identification of the intermediates. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72, 261-267.
- ECETOC (European chemical Industry Ecology and Toxicology Centre) (1984).** The phototransformation of chemicals in water of a ring: Results of a ring–test. Technical report N°12, Brussels, 13 june.
- Edelahi M. C. (2004).** Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Thèse Université de Marne-La-Vallée.
- El Hachimi M. (2005).** Association de l’ozone, des ultraviolets et des ultrasons pour le traitement d’effluents à forte charge organique. Thèse de doctorat, Université de Savoie.
- Faure V., Boule P. (1997).** Phototransformation of linuron and chlorbromuron in aqueous solution. *Pesticide Science*, 51(4), 413-418.
- Fernandez-Ibanez P., Nieves F.J. de las, Malato S (2000).** Titanium Dioxide/Electrolyte Solution Interface: Electron Transfer Phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227(2), 510-516.
- Fitzgerald M. E., Griffing V., Sullivan J. (1956).** Chemical effects of ultrasonics-“Hot Spot” chemistry; *J. Chem. Physics*, 25, 926.

- Goel M., Hongqiang H., Mujumdar A. S., Ray M. B. (2004).** Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds—a comparative study. *Water. Research.*, 38, 4247-4261.
- Goupy J. (2000).** Plans d'expériences pour surface de réponse, Edition DUNOD.
- Guillard C., Disdier J., Monnet C., Dussaud J., Malato S., Blanco J., Herrmann J-M. (2003).** Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst : chlorophenol, pesticide and dye removal applications. *Applied Catalysis B: Environment*, 46, 319-332.
- Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J-M. (2003).** Influence of chemical structure of dyes, of pH and inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂: comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *J. Photochem. Photobiol., A : Chemistry*, 158, 27-36.
- Haag R.W and David Yao C.C. (1992).** Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ Sci Technol*, 26, 1005-1013.
- Hamdaoui O. (2004).** Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption – désorption de composés organiques sur CAG en l'absence et en présence d'Ultrasons. Thèse de doctorat de l'université de Savoie.
- Haque M. M and Muneer M. (2003).** Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide. *J. Environ. Management*, 69, 169-176.
- Hart E. J., Henglein A. (1987).** Sonochemistry of aqueous solutions: hydrogen-oxygen combustion in cavitation bubbles. *J. Phys.Chem.*, 91, 3654-3656.
- Hart E. J., Fischer C. H., Henglein A. (1986).** Isotopic exchange in the sonolysis of aqueous solutions containing ^{14,14}N₂ and ^{15,15}N₂. *J. Phys. Chem.*, 90, 5989.
- Hathway D. (1989).** Molecular mechanisms of herbicide selectivity. New York: Oxford University Press,
- Henglein A. (1987).** Sonochemistry: Historical developments and modern aspects. *Ultrasonics*, 25, 6-16.
- Heredia, J.D., Torregrosa, J., Dominguez, J.R. and Peres, J.A. (2001).** Oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO₂/UV radiation: comparison and modelling of reaction kinetic. *J. Hazardous Materials* 83, 255-264.
- Herrmann J. M., Mozzanega M. N., Pichat P. (1983).** Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light. *J. Photochem*, 22(2), 333-343.
- Herrmann J. M., Disdier J., Pichat P., Malato S., Blanco J. (1998).** TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran. *Applied Catalysis B: Environ.* 17, 15-23.
- Herrmann J.-M. (1999).** Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53 (1), 115-129.
- Huart B., Pailler F., Trique B., Richardel I. (1993).** Protocole d'étude de la diffusion d'un herbicide dans l'écosystème. *Ann.Fals.Esp.Chim*, 86, 171-187.
- IFEN (Institut Français de l'Environnement) (2003).** Les pesticides dans les eaux. Cinquième bilan annuel. Donnée 2001. N° 37.

- Ince N.H, Tezcanli G, Belen R.K., Apikyan I.G. (2001).** Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. *Applied catalysis B: environ.* 29, 167-176.
- Inel, Y. and Okte, A.N. (1996).** Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of TiO₂: an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 96, 175-180.
- Irmak S., Kusvuran E., Erbatur O. (2004).** Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in the presence of titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environ.* 54, 85-91
- Jenny B. and Pichat P. (1991).** Determination of the actual photocatalytic rate of H₂O₂ decomposition over suspended TiO₂. Fitting to the Langmuir-Hinshelwood form. *Langmuir*, 7, 947-954.
- Jiang Y., Petrier C., Waite T.D. (2006).** Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 415-442.
- Johnston A. J., Hocking P. (1993).** Ultrasonically accelerated photocatalytic waste treatment *Amer. Chem. Soc., Symp. Ser.*, 518, 106-118.
- Kang J. W., Hoffmann M. R (1998).** The Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Destruction of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) by Ultrasonic Irradiation in the Presence of Ozone. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3194-3199.
- Kang M., Lee S.Y., Chung C.H., Cho S.M., Hang G.Y., Kim B.W., Yoon K.J. (2001).** Characterization of a TiO₂ photocatalyst synthesized by the solvothermal method and its catalytic performance for CHCl₃ decomposition. *J. Photochem. Photobiol., A : Chemistry*, 144, 185-191.
- Kawaguchi H. (1984).** *Environ. Technol. Letters*, 5, 471.
- Kighelman J. (2003).** Synthèse d'oxydes, application à la photocatalyse. DEA, Laboratoire de chimie Moléculaire et environnement, Université de Savoie.
- Kominami H., Kumato H., Kera Y., Ohtani B. (2001).** Immobilization of highly active titanium (IV) oxide particles: A novel strategy of preparation of transparent photocatalytic coatings. *Applied Catalysis B: Environ.*, 30, 329-335.
- Kotronarou A., Mills G., Hoffmann M. R.(1991).** Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 5, 3630-3638.
- Kubo M., Matsuoka K., Takahachi A., Shibasaki-kitakawa N., Yonemoto T. (2005).** Kinetics of ultrasonic degradation of phenol in the presence of TiO₂ particles . *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 263-269.
- Lafrance P, Banton O., Gagne P. (1997).** Exportation saisonnière d'herbicides vers les cours d'eau mesurée sur six champs agricoles sous quelques pratiques culturales du maïs (Basses-Terres du St-Laurent), *Rev. Sci. Eau*, 10, 439-459.
- Lepoint T., Mullie F. (1994).** What exactly is cavitation chemistry? *Ultrasonics Sonochemistry*, 1(1), 13-32.
- Lhomme L., Brosillon S., Wolbert D., Dussaud J. (2005).** Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media *Applied Catalysis B: Environ.* 61, 227-235.

- Liu H.-L. et Chiou Y.-R. (2005).** Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, 112, 173-179.
- Lorimer J. P., Maçon T. J. (1987).** Sonochemistry, part 1: the physical aspects. *Chem. Soc. Rev.*, 16, 239.
- Low G. K. C., Mc Evoy. S. R., Matthews R. W. (1991).** Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 460.
- Luche J.-L. (1992).** Developments of the new 'experimental theory' of sonochemistry initiated in Grenoble. *Ultrasonics*, 30 (3), 156-162.
- Mansilla H. D., Bravo C., Ferreyra R., Litter M. I., Jardim W.F., Lizama C., Freer J., Fernandez J. (2005).** Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂. *J. Photochem. Photobiol., A : Chem.*, 181, (2005), 188-194.
- Mason T. J. (1991).** Practical Sonochemistry, Ellis Horwood Ltd., London.
- Mason T. J. (1999).** Sonochemistry, New York : Oxford Science Publications,. ISBN: 0 19 850371 7
- Makino K., Mossoba M., Riesz P., (1982).** Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for hydroxyl and hydrogen free radicals (.cnddot.OH and .cnddot.H) by spin trapping. *J. Am. Chem. Soc.* 104, 12, 3537-3539.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Alarcon D., Maldonado M. J., Caceres J., Gernak W. (2003).** Applied Studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy*. 75, 329-336.
- Margulis M. A., Didenko Y. T., Gorbarenko S. A. (1985).** Determination of the rate of recombination of nitrogen atoms in an ultrasonic field by using ¹⁵N. *Russ. J. Phys. Chem.*, 59, 8, 2026.
- Margulis M. A. (1990).** The nature of sonochemical reactions and sonoluminescence. *Advances in Sonochemistry*, 1, 39.
- Margulis M. A., (1993).** Sonochemistry and Cavitation. Gordon and Breach Publishers, London.
- Mark G., Schuchmann H.P. and Von Sonntag C. (2000).** Formation of peroxyxynitrite by sonication of aerated water, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 3781-3782.
- Mas D., Delprat H., Pichat P. (1997).** Photoelectrochemistry, Eds. K. Rajeshwar et al., *The Electrochem. Soc. Inc.*, 97-20, 289.
- Matthews R. W. (1988).** Comment. Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitations with an immobilized catalyst. *Journal of physical Chemistry*, 92, 6852-6853.
- Meunier L., Boule P. (2000).** Direct and induced phototransformation of mecoprop [2-(4-chloro-2-methylphenoxy)-propionic acid] in aqueous solution. *Pest. Manag. Sci.*, 56, 1077-1085.
- Mills A., Bavies R. H., Worsley D. (1993).** Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc.Rev.*, 22, 417-425.
- Morwetz M., Pirola C., Selli E. (2003).** Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry* 10, 247-254.

- Muneer M., Qamar M., Saquib M., Bahnemann D. W. (2005).** Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, protham, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Chemosphere*, 61(4), 457-468.
- Naffrechoux E., Chanoux S., Petrier C., Suptil J. (2000).** Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter. *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, 255-259.
- Naffrechoux E., Combet E., Fanget B., Petrier C. (2003).** Reduction of chloroform potential of humic acid by sonolysis and ultraviolet irradiation. *Water Research*, 37, 1948-1952.
- Nélieu S., Kerhoase L., Sarakha M., Einhorn J. (2004).** Nitrite and nitrate induced photodegradation of monolinuron in aqueous solution. *Environ. Chem. Lett.*, 2, 83-87.
- Nolting B. E., Nippiras E.A. (1950).** Cavitation produced by ultrasonics. *Proc. Phys. Soc.* 63 B, 674-685.
- Nosaka Y., Yamagushi K., Miyama H. (1988).** *Chem. Lett.*, 4, 605.
- Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H., Itaya A. (1985).** Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO₂ powder. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2023-2028.
- Ollis D. F., Pelizzetti E., Serpone N., Environ. (1991).** Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Sci. Technol.*, 25, 1523-1529.
- Ollis D.F., E. Pelizzetti and N. Serpone (1989).** Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification. In photocatalysis: fundamentals and Applications, ed. N. Serpone and E. Pelizzetti. Wiley Interscience, New York, 603-637.
- Pareek, V. K., Adesina. A. A. (2004).** Light Intensity Distribution in a Photocatalytic Reactor using Finite Volume. *AIChE J.*, 50, 1273-1288.
- Parra S., Olivero J., Pulgarin C. (2002).** Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension. *Appl. Catal. B: Environ.* 36, 75-85.
- Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Pramauro E., Zerbinati O., Tosato M. L. (1990).** Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1559.
- Peller J., Wiest O., Kamat P. V. (2003).** Synergy of Combining Sonolysis and Photocatalysis in the Degradation and Mineralization of Chlorinated Aromatic Compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1926-1932.
- Pétrieur C., David B., Laguain S. (1996).** Ultrasonic degradation at 20 kHz and 500 kHz of atrazine and pentachlorophenol in aqueous solution: Preliminary results. *Chemosphere*, 32, 9, 1709-1718.
- Pétrieur C, Micolle M., Merlin G., Luche J.-L., Reverdy G. (1992).** Characteristics of pentachlorophenolate degradation in aqueous solution by means of ultrasound. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1639-1642.
- Pétrieur C., Lamy M-F, Francony A, Renaudin V., Gondrexon N., David B., Benahcene A. (1994).** Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz. *J. Phys. Chem.*, 98, 10514-10520.
- Pétrieur C., Jeunet A., Luche J-L, Reverdy G. (1992).** Unexpected frequency effects on the rate of oxidative processes induced by ultrasound. *J. AM. Chem. Soc.* 114, 3148-3150.

- Pichat P. et Fox M. A. (1988).** Photoinduced electron transfer, part D, Fox M. A., Chanon M., Eds.; Elsevier, Amsterdam, ch. 6, 241.
- Pichat P. (1994).** L'actualité chimique, Supp. N° 7, Photochimie.
- Plévert L. (1997).** Sciences et avenir, fev., 50.
- Pra Mauro E. and Vincenti M. (1993).** Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO₂ dispersions. *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1790-1795
- Racault C., Langlais F., Naslain R. (1994).** Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase Ti₃SiC₂. *Journal of materials Science*, 29, 3384-3392.
- Ragaini V., Selli E., Bianchi C. L., Pirola C. (2001).** Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: kinetic and energetic comparison with other techniques. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, 251-258.
- Rajeshwar K. (1995).** Photoelectrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (12), 1067-1082.
- Rasaiah J., Hubbard J., Rubin R., Lee S. H. (1990).** Kinetics of bimolecular recombination processes with trapping. *J. Phys. Chem.*; 94, 652-662.
- Reisse J., Yang D.-H., Maeck M., Vandercammen J., Vander Donckt E. (1992).** Sonochemistry: a systematic study of the maleate-fumarate isomerization in the presence of alkyl bromides. *Ultrasonics*, 30, 6, 397-401.
- Richard C., Bengana S. (1996).** PH effect in the photocatalytic transformation of a phenyl-urea herbicide. *Chemosphere*, 33 (4), 635-641.
- Richard W. T., Loomis A. L. (1927).** The chemical effects of high frequency sound waves. I. A preliminary survey. *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 3086.
- Riesz P., Kondo T. (1992).** Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications. *Free Radical Biology & Medicine*, 13, 247-270.
- Robert D., Piscopo A., Heintz O., Weber J. V. (1999).** Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light. *Catal. Today*, 54, 291-296.
- Sabin F., Türk T., Vogler A. (1992).** Photo-oxidation of organic compound in the presence of titanium dioxide: determination of the efficiency. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 63, 99-106.
- Sclafani A., Palmisano L., Schiavello M. (1990).** Influence of the Preparation Methods of TiO₂, on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion. *J. Phys. Chem.*, 94, 829-832.
- Selli E. (2002).** Synergistic effects of sonolysis combined with photocatalysis in the degradation of an azo dye. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 6123.
- Selli E., Bianchi C. L., Pirola C., Bertelli M. (2005).** Degradation of methyl *tert*-butyl ether in water: effects of the combined use of sonolysis and photocatalysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12 (4), 395-400
- Serpone N., Terzian R., Hidaka H., Pelizzetti E. (1986).** *J. Phys. Chem.*, 90, 5986.
- Serpone N., Terzian R., Colarusso P., Minero C., Pelizzetti E., Hidaka N. (1992).** Sonochemical oxidation of phenol and three of its intermediate products in aqueous media: catechol, hydroquinone and benzoquinone. Kinetic and mechanistic aspects. *Res. On Chem. Intermed.*, 18, 183-202.

- Serpone N., Terzian R., Hidaka H., Pelizzetti E. (1994).** Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-,3- and 4-chlorophenol in air-equilibrated aqueous media. Similarities with irradiated semiconductor particulates. *J. Phys. Chem.*, 98, 2634-2640
- Shirgaonkar I.Z.; Pandit A.B. (1998).** Sonophotocatalytic Destruction of Aqueous Solution of 2,4,6-trichlorophenol. *Ultrasonics Sonochemistry*, 5, 53-61.
- Sivakumar S., Krishna Pillay P., Mukundan P., Warriar K.G.K. (2002).** Sol-gel synthesis of nanosized anatase from titanium sulfate, *Materials letters* 57 (2), 330-335.
- Stefchev P., Blaskov V., Machova M., Vitanov P., Kozhukharov V. (2001).** Synthesis and characterization of high dispersed TiO₂ *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 531-536.
- Suba Rao V. K., Laverdine B., Boule P. (2003).** Influence of metallic species on TiO₂ for the photocatalytic degradation of dyes and dye intermediates. *J. Photochem. Photobiol., A: chem*: 154, 2-3, 189-193.
- Suslik K. S., Hammerton D. A., Cline R. E. (1986).** Sonochemical hot spot. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 5641-5242.
- Suslik K. S. (1989).** The Chemical Effect of Ultrasound. *Science American*, 80-83.
- Suslik K. S., Gawienowski J. J., Schubert P. F., Wang H. H. (1983).** Alkane Sonochemistry. *J. Phys. Chem.*, 87, 2299-2301.
- Tanaka K., Capule M. F. V., Hisanaga T. (1991).** Effect of Crystallinity of TiO₂ on Its Photocatalytic Action. *Chem. Phys. Letters*, 187 (1-2), 73-76.
- Terzian R., Serpone N. (1995).** Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components: mineralization of xylenols by illuminated TiO₂ in oxygenated aqueous media. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 89 (2), 163-175.
- Théron P., Pichat P., Guillard C., Pétrier C., Chopin T. (1999).** Degradation of phenyltrifluoromethylketone in water by separate or simultaneous use of photocatalysis and 30 or 515 kHz. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 4663-4668.
- Tomlin C. (2000).** The pesticide Manual, 12th ed., Crop. Protection Publications, Surrey, UK, 626, 709.
- Tsumura T., Kojitani N., Umemura H., Toyoda M., Inagaki M.(2002).** Composites between photoactive anatase-type TiO₂ and adsorptive carbon. *Applied Surface Science*, 7862-, 1-8.
- Turchi C. S., Ollis D. F. (1990).** Photocatalytic degradation of organic water contaminants : mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J. catal.* 122, 178-192.
- Vincze, L. and Kemp, T. J. (1995).** Light flux and light flux density dependence of the photomineralisation rate of 2,4-dichlorophenol and chloroacetic acid in the presence of TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 87, 257-260
- Vinodgopal K., kamat P. V. (1998).** Environmental applications of ionising radiation, Wiley, New York, P. 587.
- Vinodgopal K., Peller J., Makogon O., kamat P. V. (1998).** Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, remazol black B. *Water Research.*, 32 (12), 3646.
- Vulliet, E., Chovelon, J. M., Guillard, C. and Herrmann, J. M. (2003).** Factors influencing the photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides by TiO₂ aqueous suspension. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 159, 71-79

Watmough D. J., Shiran M.B., Quan K. M., Sarvazyan A. P; Khizhnayk E. P., pashovkin T. N. (1992). Evidence that ultrasonically-induced microbubbles carry a negative electrical charge. *Ultrasonics*, 30 (5), 325-331.

Wong C.C. et Chu W. (2003). The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources. *Chemosphere* 50 (7), 981-987.

Zertal A., Molnar-Gabor D., Malouki M.A., Sehili T., Boule P. (2004). Photocatalytic transformation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) on several kinds of TiO₂. *Appl. Catalysis B: Environ.* 49 (2), 83-89.

Zertal A., Sehili T., Boule P. (2001). photochemical behaviour of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid. Influence of pH and irradiation wave length. *J. Photochem. Photobiol., A : Chem.*, 146, 37-48.

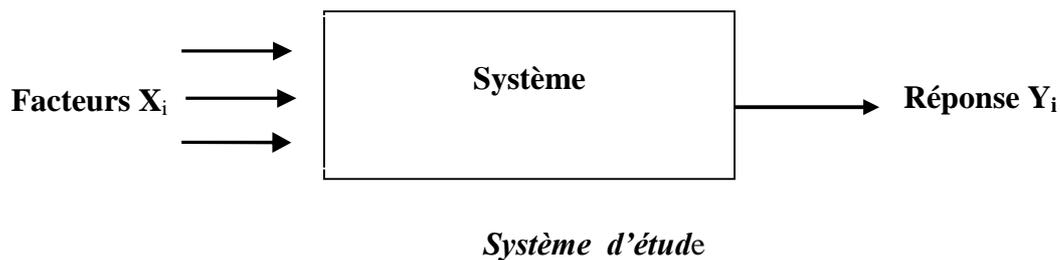
ANNEXES

Annexe A

LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

Pour comprendre comment réagit un système en fonction des différents paramètres (facteurs) qui sont susceptibles de le modifier, il faut étudier toutes les combinaisons des paramètres sélectionnés et réaliser les expériences pour chaque point dans le domaine d'étude.

Le principe de la méthode des plans d'expérience consiste à ne pas étudier tous les points du maillage, mais seulement certains points choisis pour leur particularité.



Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre d'essais à des hauteurs raisonnables.

L'objet des plans d'expériences est de quantifier l'influence des paramètres sur la réponse à partir des résultats d'expérimentations. La méthode des plans d'expériences offre de nombreux avantages par rapport aux méthodes traditionnelles d'expérimentation parmi lesquels :

- possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- diminution du nombre des essais ;
- détection des éventuelles interactions entre facteurs ;
- optimisation des résultats ;
- modélisation très aisée des résultats ;
- déterminations des résultats avec une bonne précision.

1. Définitions

La méthode des plans d'expériences est basée sur des règles mathématiques strictes et elle exige une démarche rigoureuse de la part de l'expérimentateur. Cette démarche de l'organisation des essais et de la modélisation des résultats expérimentaux nécessite une terminologie adaptée à cette méthode dont nous rappelons les principaux termes utilisés.

I.1. Facteur

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En générale, un facteur varie entre deux niveaux, le niveau bas (borne inférieure, noté par -1) et le niveau haut (borne supérieure, noté par +1). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation. Les facteurs étudiés peuvent être des variables continues (température, pression, mesure d'une longueur,...), ou discrètes (marque de l'outil, des personnes, méthodes de mesure,...).

I.2. Réponse

La réponse du système est la grandeur que l'on mesure pour connaître l'effet des facteurs sur ce système.

I.3. Coordonnées centrées réduites

L'attribution de la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur +1 au niveau haut, donne deux modifications importantes :

- on change l'unité de mesure. Par exemple, si le niveau bas d'un facteur est 40°C et le niveau haut 60°C, il y'a 20°C entre ces deux valeurs, soit 20 fois l'unité courante de température. Entre -1 et +1 il y a deux unités nouvelles. La nouvelle unité vaut 10°C et nommée pas.
- l'origine des mesures se situe au milieu de l'intervalle [-1, +1]. Dans l'exemple choisi, la température 50°C représente le niveau 0.

Le passage des variables d'origine, A, aux variables centrées réduites, X, est donné par la formule suivante :

$$X = \frac{A - A_0}{Pas}$$

I.4. Matrice d'expériences

La représentation géométrique d'un plan d'expérience est commode pour imaginer la position des points expérimentaux dans le domaine d'étude. Mais, elle ne peut plus être employée dès que le nombre de facteur est supérieur à trois. Pour les espaces multidimensionnels nous adapterons une représentation en forme de tableau ou matrice d'expériences. La matrice d'expériences définit les essais à réaliser. Elle comprend une première colonne qui définit les essais et les autres colonnes indiquent les coordonnées des points expérimentaux.

Annexe B

PHENOMENES ACOUSTIQUES EN MILIEU LIQUIDE

Définitions des grandeurs fondamentales

Afin de comprendre les effets ultrasonores, nous rappelons quelques propriétés concernant la propagation des ondes dans un liquide [Lorimer et Mason, 1987].

Quand une onde de compression longitudinale se propage dans un liquide, elle impose aux molécules qui le constituent une oscillation périodique autour d'une position d'équilibre dont l'équation peut s'écrire :

$$a = A \sin(\omega t)$$

a = déplacement de la particule (m)

A = amplitude d'oscillation maximale d'élongation du mouvement de la particule (m)

ω = pulsation du mouvement (rad s^{-1})

La pulsation est reliée à la fréquence f (Hz) et à la période T (s) du son par la relation :

$$\omega = 2\pi f = 2\pi/T$$

L'intensité acoustique I (W cm^{-2}) est un paramètre important, car elle est directement reliée au coût électrique du procédé. C'est la quantité d'énergie acoustique propagée à chaque seconde par unité de surface. Elle est reliée à l'amplitude d'oscillation et à la fréquence par :

$$I = \frac{1}{2} \rho c A^2 \omega^2$$

ρ : masse volumique du milieu de propagation (kg m^{-3})

c : célérité du son dans le milieu (m s^{-1})

On définit le paramètre Z en fonction de ρ et c par la relation :

$$Z = \rho c$$

Z : impédance acoustique, caractéristique de la résistance du milieu traversé par l'onde ultrasonore.

La distance qui sépare deux zones successives se trouvant dans un même état de compression ou de dépression, définit la longueur d'onde λ . Elle est directement reliée à la célérité du son dans le milieu et la fréquence par l'expression :

$$\lambda = c/f$$

Des effets mécaniques associés à l'interaction de l'onde vibratoire avec la matière se traduit par la mise en mouvement du liquide avec déformation de sa surface et formation d'un geyser. En revanche, les effets chimiques peuvent être expliqués par un phénomène essentiel : la cavitation.

Résumé

Cette étude a eu pour but d'évaluer l'efficacité du traitement photocatalytique et les potentialités du couplage photocatalyse/ultrasons en présence de TiO_2 sous irradiation solaire simulée pour l'élimination de polluants organiques en milieu aqueux.

L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique, sonolytique et sonophotocatalytique de deux herbicides : linuron et monolinuron a montré que leur élimination est très efficace par ces procédés d'oxydation avancés, qui sont basés essentiellement sur la génération in situ des radicaux $\bullet\text{OH}$ très réactifs. Ces deux herbicides, qui se différencient par le nombre de chlore sur le cycle benzénique, présentent une réactivité comparable vis-à-vis des procédés utilisés.

Le processus photocatalytique est considérablement affecté par les paramètres opératoires ($[\text{TiO}_2]$, $[\text{MLN}]$, flux photonique, pH et nature du catalyseur). La méthode des plans d'expériences a permis de modéliser la pseudo constante cinétique d'ordre 1 du monolinuron en fonction de certains paramètres selon un modèle polynomiale du second degré permettant ainsi de quantifier l'influence de chaque paramètre sur la constante cinétique du substrat et de révéler les interactions possible entre ces paramètres.

Les ultrasons à 800 kHz sont plus efficaces que les ultrasons à 20 kHz pour l'élimination des composés organiques. L'activité sonochimique dépend également de la puissance ultrasonore, ces deux paramètres déterminent le nombre de bulles de cavitation qui favorise la pyrolyse de l'eau et ainsi la production de radicaux $\bullet\text{OH}$. Cependant la présence des particules en solution durant l'irradiation ultrasonore améliore l'efficacité de ce procédé à 20 kHz, en agissant comme germe de cavitation. Par ailleurs, pour l'emploi simultané des deux procédés, on n'a constaté une amélioration qu'à 20 kHz. Ceci est attribuée essentiellement à la formation de radicaux $\bullet\text{OH}$ supplémentaires issus de la décomposition du peroxyde d'hydrogène à la surface des particules du photocatalyseur non soumises à la cavitation ultrasonore. Le couplage des ultrasons à 800 kHz inhibe fortement la photocatalyse, car à haute fréquence toute la solution irradiée est soumise à la cavitation qui peut être la cause de la dispersion de la lumière incidente et/ou de la limitation de décomposition du peroxyde d'hydrogène à la surface du photocatalyseur.

Enfin, la présence de pièges à radicaux (ions bicarbonate ou tert-butanol) inhibe fortement le processus photocatalytique et sonolytique, indiquant ainsi la prédominance de l'oxydation par voie radicalaire.

Mots clés : Herbicides, Photocatalyse, Sonophotocatalyse, Ultrasons, TiO_2 , Plan d'expériences, Modélisation, Milieu aqueux.

Abstract

The aim of this study has been focused on the evaluation of the effectiveness of photocatalyst treatment and the potentialities of the combination photocatalysis/ultrasound in presence of TiO_2 , under simulated solar irradiation, for the elimination of the organic pollutants in aqueous medium.

The kinetic study of the photocatalytic, sonolytic and sonophotocatalytic degradation of two herbicides: linuron and monolinuron has showed that their elimination has been very effective by these two advanced oxidation processes. This effectiveness is due eventually on the radicals $\bullet\text{OH}$, very reactive species, generated in situ. Thus, these two herbicides which are different by the number of chlorine on the aromatic ring, present a similar reactivity towards the used processes.

The photocatalytic process is considerably affected by experimental parameters such as: $[\text{TiO}_2]$, $[\text{MLN}]$, photonic flux, pH and nature of the catalyst. The method of experimental design has allowed to modelling the pseudo-first order kinetic constant of monolinuron in term of (as a function of) certain parameters according to a second order polynomial model permitting to quantify the influence of each parameter on the kinetic constant of the substrate and to reveal consequently the possible interactions between those parameters.

The ultrasound at 800 kHz is more efficient than those at 20 kHz for the elimination of the organic compounds. The sonochemical activity depends on the frequency and also on the ultrasound power. This will allow the determination of the number of cavitation bubbles and thus the pyrolysis and production of radical $\bullet\text{OH}$. However, the presence of the particles in solution during the ultrasonic irradiation improves the efficiency of the process at 20 kHz, by acting as a cavitation germ. For their simultaneous use, we have observed an enhancement of degradation at 20 kHz only. This is attributed essentially to the formation of additional radicals $\bullet\text{OH}$ issued from the decomposition of H_2O_2 at the particle surface of the photocatalyst which are not submitted to ultrasonic cavitation. High frequency at 800 kHz inhibits greatly the photocatalysis because at high frequency, all irradiated solution is submitted to the cavitation which could be the cause of the dispersion of the incident light and/or the limitation of the decomposition of the hydrogen peroxide at the photocatalyst surface.

Finally, the presence of the scavengers (ions bicarbonate or tert-butanol) inhibits the photocatalysis and sonolysis, indicating thus the predominance of the oxidation by radical way.

Key words: Herbicides, Photocatalysis, Sonophotocatalysis, Ultrasound, TiO_2 , Experimental design, Modelling, Aqueous medium.