

Université de Mons

Certech



Programme WB Health

Convention n°1318078

PROJET WATERPOP

*Photodégradation de polluants organiques persistants
contenus dans les eaux naturelles ou épurées par
traitements traditionnels des eaux résiduaires urbaines*



RÉGION WALLONNE



Rapport scientifique

Juillet 2015 - Juin 2017



Auteurs de ce rapport :

Pour l'UMONS :

Ir Florent Baudart

(Service de Génie des Procédés chimiques et biochimiques)

Ing. Marie Beauvois

(Service de Génie des procédés chimiques et biochimiques)

Prof. Jean-Marie Colet

(Service de Biologie humaine et toxicologie)

Aude Devalckeneer

(Service de Biologie humaine et toxicologie)

Virginie Delsinne

(Service de Biologie humaine et toxicologie)

Ir Julien Gervasi

(Service de Génie des Procédés chimiques et biochimiques)

Prof. Anne-Lise Hantson

(Service de Génie des Procédés chimiques et biochimiques)

Ing. Robin Ronneau

(Service de Génie des Procédés chimiques et biochimiques)

Prof. Diane Thomas

(Service de Génie des Procédés chimiques et biochimiques)

Pour Certech :

Dr Benoît Kartheuser

Table des matières

Table des matières	1
Liste des figures	4
Liste des tableaux	9
Introduction générale	13
Partie I : Contribution du Certech.....	17
1. Résumé	17
2. Amélioration du revêtement photocatalytique.	18
2.1. Test d'un nouveau TiO ₂	18
2.2. Influence de la quantité de TiO ₂	19
2.3. Ajout de charbon actif dans la formulation	21
2.4. Préparation d'échantillons pour UMONS	22
3. Outils analytiques.....	23
3.1. Adsorption sur barreau magnétique (Twister)	23
3.2. Développement de la technique HPLC.....	25
4. Développement d'un photoréacteur basé sur le système Cintropur®	26
4.1. Mise au point du pilote.	26
4.2. Tests de dégradation du 2-CP avec une matrice réelle.....	30
4.3. Identification de l'origine de la coloration des plaques.	34
4.4. Influence des ions sur l'activité photocatalytique des revêtements.....	38
4.5. Test avec l'eau de ville sous irradiation UV-A et UV-C.	41
5. Conclusions.....	42
Partie II : Contribution UMONS – Génie des procédés chimiques et biochimiques.....	43
1. Introduction.....	43
2. Sélection des 3 micropolluants organiques cibles	46
2.1. Rappel	46
2.2. Présentation des 3 xénobiotiques cibles.....	47
3. Cinétique de la photocatalyse	53
3.1. Introduction	53
3.2. Modèles cinétiques	54
3.3. Détermination de k_{obs} et K_L	61
3.4. Effet de quelques paramètres opératoires.....	64

3.5.	Photocatalyse des molécules cibles	74
4.	Matériel et méthodes	79
4.1.	Formulations photocatalytiques et supports utilisés	79
4.2.	Techniques d'analyse	81
4.3.	Préparation des solutions de pesticides	86
4.4.	Traitement des échantillons en GC-MS.....	86
4.5.	Dispositifs de photolyse et de photocatalyse	88
4.6.	Dispositif d'adsorption	92
5.	Résultats expérimentaux	92
5.1.	Identification des sous-produits de photodégradation.....	92
5.2.	Adsorption des pesticides, étudiés séparément, pour les formulations photocatalytiques	101
5.3.	Caractérisation des propriétés photocatalytiques des supports dans le photoréacteur préliminaire (boîte de Pétri avec supports photocatalytiques)	107
5.4.	Etude de la photocatalyse des 3 molécules cibles avec TiO ₂ en suspension	125
5.5.	Etude de la photodégradation des pesticides dans l'installation de laboratoire : photoréacteur à recirculation avec supports demi-cylindriques	130
6.	Développement d'un outil de simulation/dimensionnement	145
6.1.	Implémentation dans le logiciel MATLAB/SIMULINK®	145
6.2.	Vérification de l'hydrodynamique du dispositif.....	146
6.3.	Simulation des essais et identification des paramètres cinétiques.....	147
6.4.	Dimensionnement de l'installation	148
7.	Conclusions.....	149
8.	Bibliographie	150
	Annexes A : Voie de dégradation photocatalytique de l'isoproturon	158
	Annexe B : Préparation et application des formulations sur les supports	159
	Annexe C : Protocole de mise en solution des pesticides dans l'eau	160
	C.1. Introduction	160
	C.2. Protocole expérimental.....	160
	Annexe D : Prétraitement et posttraitement UVC des supports photocatalytiques en système monocomposé	162
	D.1. Posttraitement à l'eau ultrapure et aux rayonnements UVC	162
	D.2. Prétraitement de 10 h sous UVC à l'air libre	164
	D.3. Prétraitement de 10 h sous UVC dans l'eau ultrapure	166

Partie III : Contribution UMONS – Toxicologie.....	168
1. Introduction.....	168
2. Principe théorique des essais toxicologiques.....	168
3. Protocole expérimental	169
3.1. Analyses <i>in silico</i>	169
3.2. Analyses <i>in vitro</i>	170
4. Résultats	170
4.1. Caractérisation <i>in silico</i> des xénobiotiques.....	170
4.2. Caractérisation <i>in vitro</i> des produits de dégradation suite au traitement.....	171
4.3. Cas de l'atrazine	171
4.4. 1.1 Atrazine 66.5 ppb.....	172
4.5. 1.2 Atrazine 332.5 ppb.....	173
4.6. 1.3 Atrazine 665 ppb.....	174
4.7. Cas de la bentazone	174
4.8. Cas de l'Isoproturon	176
4.9. Cas du Mix des 3 molécules cibles	178
5. Conclusions.....	180
Conclusions générales.....	182

Liste des figures

Figure 1 : Cintropur UV-2100.....	18
Figure 2 : Comparaison de l'activité de deux oxydes de titane (P90-P25) pour la dégradation du 2-chlorophénol.	19
Figure 3 : Dispositif expérimental pour l'étude de la dégradation du 2-CP.....	20
Figure 4 : Evolution de la concentration en 2-CP avec le temps sous UV-A pour trois recouvrements.	20
Figure 5 : Evolution du CP en fonction du temps pour une concentration de départ de 5 µg/ml, avec un recouvrement contenant du charbon actif.....	22
Figure 6 : Chromatogramme après désorption thermique d'un twister PDMS-EG.....	24
Figure 7 : Chromatogramme en mode scan après désorption thermique d'un twister PDMS	24
Figure 8 : Chromatogramme HPLC d'un mélange de sous-produits de dégradation du 2-CP..	25
Figure 9 : Séparation des 3 sous-produits potentiels et du 2-CP avec la nouvelle méthode HPLC.	26
Figure 10 : Dispositif expérimental avec le système Cintropur	26
Figure 11 : Evolution du 2-CP en fonction du temps, sans éclairage UV et sans système de refroidissement.	27
Figure 12 : Evolution du 2-CP et de la température avec le système Cintropur® avec et sans UV-C.....	28
Figure 13 : (a) Support en quartz et (b) Support en aluminium.....	29
Figure 14 : Evolution du 2-CP en fonction du temps pour différentes configurations.....	29
Figure 15 : Evolution du 2-CP en fonction du temps sous différentes configurations.	31
Figure 16 : Evolution du 2-CP en fonction du temps pour différentes configurations.....	32
Figure 17 : Plaque après quelques tests avec l'eau de ville comme matrice pour le 2-CP et sous UV-A	32
Figure 18 : Evolution de la dégradation du 2-CP dans l'eau de ville pour 4 jours consécutifs avec la même plaque.	33
Figure 19: Energie lumineuse (UV-C) reçue par l'échantillon en fonction de la distance aux lampes.....	34
Figure 20 : Aspect du réacteur après plusieurs heures d'irradiation UV-C, seule la partie centrale reste transparente aux UV-A et UV-C.....	34
Figure 21 : (a) Plaque avant exposition et (b) plaque après exposition	35
Figure 22 : Composition de l'eau de distribution	36
Figure 23 : (a) Plaque avant exposition et (b) plaque après exposition au Ca(OH) ₂	37
Figure 24: Analyse élémentaire (EDX) par microscopie électronique d'une zone jaune	37
Figure 25 : Solution aqueuse de FeSO ₄ et FeCl ₃	38
Figure 26 : (a) Plaque après exposition au Fe ₂ SO ₄ et (b) Plaque après exposition au FeCl ₃	38
Figure 27 : Revêtement non exposé.....	39
Figure 28 : revêtement exposé au Na ⁺	39
Figure 29 : Revêtement exposé au Ca ⁺⁺	39
Figure 30 : Revêtement exposé au Fe ⁺⁺ /SO ₄ ⁻⁻	39
Figure 31 : Revêtement exposé au Fe ⁺⁺⁺ /Cl ⁻	39

Figure 32 : Comparaisons des différents revêtements sous irradiation UV-C.....	40
Figure 33 : Comparaisons des différents revêtements sous irradiation UV-A.....	40
Figure 34 : Comparaison de l'activité du revêtement photocatalytique sous irradiation UV-A et UV-C avec l'eau de distribution comme matrice.....	41
Figure 35 : Ensemble des législations européennes relatives à la protection des différents types d'eau.....	43
Figure 36 : Représentation graphique de différentes catégories/sous-catégories de pollutions aqueuses.....	44
Figure 37 : Voie de dégradation de l'atrazine par photolyse [Gawlik 1999].....	49
Figure 38 : Sous-produits de photolyse identifiés par [Eyheraguibel et al. 2009].....	51
Figure 39 : Schéma de dégradation microbienne de l'isoproturon dans les sols agricoles.....	53
Figure 40 : Variation de Kadsapp en fonction de l'intensité lumineuse ($I_r = 1 \equiv 6,4 \cdot 10^{15}$ photons.cm ⁻² .s ⁻¹) pour un dépôt de TiO ₂ (0,102 mg.cm ⁻² , 120 cm ²) [Mills et al. 2006].....	57
Figure 41 : Variation k_{LH} en fonction de l'intensité lumineuse ($I_r = 1 \equiv 6,4 \cdot 10^{15}$ photons.cm ⁻² .s ⁻¹) pour un dépôt de TiO ₂ (0,102 mg.cm ⁻² , 120 cm ²) [Mills et al. 2006].....	57
Figure 42 : Variation de Kadsapp en fonction de l'intensité lumineuse ($I_r = 1 \equiv 6,4 \cdot 10^{15}$ photons.cm ⁻² .s ⁻¹) pour une suspension de TiO ₂ (0,5 g.dm ⁻³ ; 100 dm ³) [Mills et al. 2006].....	58
Figure 43 : Variation k_{LH} en fonction de l'intensité lumineuse ($I_r = 1 \equiv 6,4 \cdot 10^{15}$ photons.cm ⁻² .s ⁻¹) pour une suspension de TiO ₂ (0,5 g.dm ⁻³ ; 100 dm ³) [Mills et al. 2006].....	58
Figure 44 : Evolution de la constante cinétique de photodégradation du 1, 3, 5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane en fonction de l'épaisseur de film photocatalytique. courbe a : Illumination directe du photocatalyseur, courbe b : Illumination à travers le substrat en quartz [Tada & Tanaka 1997].....	66
Figure 45 : Schéma représentatif des phénomènes limitant l'activité des photocatalytiques des couches de TiO ₂ : (a) augmentation de l'absorption de la lumière, (b) La distance de diffusion des porteurs de charge [Eufinger et al. 2009].....	67
Figure 46: Evolution de la vitesse de photocatalyse en fonction de la concentration initiale..	67
Figure 47 : Réaction de protonation de l'atrazine [Vermeulen et al. 1982].....	69
Figure 48 : Domaine de pH favorable à une adsorption suivant 4 cas : (a) dissociation positive/neutre et $pK_a < P_{ZC}$, (b) dissociation positive/neutre et $pK_a > P_{ZC}$, (c) dissociation neutre/négative et $pK_a < P_{ZC}$, (d) dissociation neutre/négative et $pK_a > P_{ZC}$	69
Figure 49 : Relation entre l'énergie d'activation et la variation d'enthalpie de la désorption .	71
Figure 50: Effet de la température sur la cinétique de photocatalyse.....	71
Figure 51 : Voie de dégradation de l'atrazine par photolyse à 254 nm (I), photocatalyse avec charbon actif (II) et sans (III) [Jain et al. 2009] :.....	77
Figure 52 : Voie de dégradation possible pour la dégradation photocatalytique de la bentazone en présence de TiO ₂ [Mir et al. 2013].....	78
Figure 53 : Hydrolyse du TEOS et formation de liaisons chimiques entre le substrat et les particules de TiO ₂ [Kim et al. 2005].....	79
Figure 54 : Evolution de la constante cinétique du pseudo-premier ordre en fonction de la concentration en TiO ₂ dans le film [Takeda et al. 1998].....	80
Figure 55 : Droites de calibration de l'HPLC pour chaque pesticide.....	83
Figure 56 : Suivi de l'exactitude du COTmètre en ligne.....	85

Figure 57 : Droite : Etapes de la concentration sur phase solide (SPE). Gauche : Image du système Visiprep™ SPE Vacuum Manifold à 12 ports (Supelco).....	87
Figure 58 : Système de photocatalyse.....	89
Figure 59 : Spectre lumineux perçu par le photocatalyseur	89
Figure 60 : Dispositif expérimental de photo(cata)lyse intermédiaire (batch)	90
Figure 61 : Système expérimental pilote pour la réalisation des essais de photolyse/photocatalyse des pesticides	91
Figure 62 : (a) Système d'adsorption, (b) Positionnement du photocatalyseur au sein du flacon	92
Figure 63 : Chromatogrammes obtenus en GC-MS mode Full scan de solutions d'atrazine non traitées, à 30 min et à 1 h de traitement après avoir été concentrées par SPE	95
Figure 64 : Chromatogrammes obtenus en GC-MS Full scan de solutions d'atrazine non traitées, à 30 min et à 1 h de traitement après avoir été concentrées par SPE puis dérivées	97
Figure 65 : Chromatogrammes obtenus en GC-MS mode Full scan suite aux SPE des solutions d'isoproturon non traitée, après 30 min de traitement et après 30 min de traitement puis dérivée	100
Figure 66 : Evolution de la concentration des pesticides au cours des essais d'adsorption sur support.....	103
Figure 67 : Evolution de la concentration des pesticides au cours des essais d'adsorption avec du TiO ₂ /TiO ₂ + CA en suspensions	104
Figure 68 : Evolution de la concentration des pesticides (en mélange) au cours des essais d'adsorption avec du TiO ₂ /TiO ₂ + CA en suspensions	106
Figure 69 : Comparaison des temps de demi-vie de photocatalyse UVA de l'atrazine	108
Figure 70 : Comparaison des temps de demi-vie de chaque pesticide lors des essais de photocatalyse UVC avec les différents supports photocatalytiques	110
Figure 71 : Comparaison des temps de demi-vie de photocatalyse du mélange de pesticides	112
Figure 72 : Comparaison des temps de demi-vie de photocatalyse de la bentazone avec le support photocatalytique hybride TIPT.....	113
Figure 73 : Comparaison des temps de demi-vie des pesticides en alternant l'ordre de photocatalyse	115
Figure 74 : Comparaison du temps de demi-vie de la photocatalyse de chaque pesticide en fonction de la matrice	117
Figure 75 : Comparaison de l'influence des ions inhibiteurs sur les temps de demi-vie	119
Figure 76 : Comparaison de l'influence des ions NaHCO ₃ sur la photocatalyse de chaque pesticide.....	120
Figure 77 : Evolution de la constante cinétique k (pseudo-premier ordre) en fonction de la puissance lumineuse	122
Figure 78 : Evolution de la vitesse initiale de photocatalyse de l'atrazine en fonction de la concentration initiale	123
Figure 79 : Comparaison des temps de demi-vie de photocatalyse de l'isoproturon en fonction de la masse en photocatalyseur supporté (REF)	124
Figure 80 : Comparaison des temps de demi-vie de photo(cata)lyse UVC de chaque pesticide (séparément) avec du photocatalyseur en suspension.....	126

Figure 81 : Comparaison des temps de demi-vie de photocatalyse UVC des pesticides en mélange dans le photoréacteur	127
Figure 82 : Effet de la concentration initiale en pesticide (séparément) sur le temps de demi-vie	129
Figure 83 : Comparaison de la photolyse et de la photocatalyse (REF) UVC des pesticides ...	131
Figure 84 : Comparaison de la photocatalyse des pesticides séparément et en mélange sur photocatalyseur REF.....	133
Figure 85 : Effet des paramètres opératoires sur le temps de demi-vie de l'isoproturon	135
Figure 86 : Effet des paramètres opératoires sur la vitesse de minéralisation de l'isoproturon	135
Figure 87 : Evolution de la teneur en carbone organique (TOC) lors d'un essai de photocatalyse de l'isoproturon avec une lampe de 40W.....	137
Figure 88 : Evolution de la teneur en carbone organique (TOC) lors d'un essai de photocatalyse de l'isoproturon avec un débit de recirculation de 5,3 L.min ⁻¹	137
Figure 89 : Evolution de la teneur en carbone organique (TOC) lors d'un essai de photocatalyse de l'isoproturon avec une matrice d'eau minérale	138
Figure 90 : Evolution de la teneur en carbone organique (TOC) lors d'un essai de photocatalyse de l'isoproturon avec un diamètre de support de 9 cm.....	139
Figure 91 : Evolution de la teneur en carbone organique (TOC) lors d'un essai de photocatalyse de l'isoproturon avec : (a) pour une concentration en O ₂ dissous < 1 ppm et (b) pour une concentration en O ₂ dissous > 20 ppm	140
Figure 92 : Effet des paramètres opératoires sur le temps de demi-vie des pesticides étudiés en mélange	141
Figure 93 : Effet des paramètres opératoires sur la vitesse de minéralisation des pesticides étudiés en mélange.....	142
Figure 94 : Essai de photocatalyse d'un mélange de pesticide avec une lampe UVC de 40W: (a) Evolution en fonction du temps du TOC et (b) Evolution de la concentration en anions en fonction du temps.....	143
Figure 95 : Essai de photocatalyse d'un mélange de pesticide avec un diamètre de support de 9 cm: (a) Evolution en fonction du temps du TOC et (b) Evolution de la concentration en anions en fonction du temps.....	145
Figure 96 : Transposition du dispositif expérimental dans le programme SIMULINK®	146
Figure 97 : Résultats de simulation de deux essais de traçage.....	146
Figure 98 : Simulation des essais de photocatalyse	147
Figure 99 : Performances de photodégradation de l'isoproturon en fonction du temps de séjour et du procédé choisi (RPM : réacteur parfaitement homogène / RTP : réacteur tubulaire piston/ RTPR : réacteur tubulaire piston recirculé).....	148
Figure 100 : Schéma de dégradation de l'isoproturon par photocatalyse sur du TiO ₂ [Amorisco et al. 2005]	158
Figure 101 : Aspect des formulations déposées sur des lames de microscope.....	159
Figure 102 : Pèse-substance (à maintenir au dessiccateur, à nettoyer avec un pinceau prévu exclusivement à cet effet).....	160
Figure 103 : Comparaison des temps de demi-vie de l'ATZ, la BTZ et l'ISP pour des essais répétés de photocatalyse avec un même support CA2 (différent pour chaque pesticide).....	163

Figure 104 : Comparaison des temps de demi-vie de la BTZ (vert) et l'ISP (orange) pour des essais répétés de photocatalyse avec les mêmes supports REF et CA2 (différents pour chaque pesticide)..... 165

Figure 105 : Comparaison des temps de demi-vie de la BTZ pour des essais répétés de photocatalyse avec les mêmes supports REF et CA2 avec un prétraitement de 10 h sous eau ultrapure de la plaque..... 167

Figure 106 : Processus normal de maturation d'ovocytes de souris sans leur follicule 168

Figure 107 : Processus modifié de maturation d'ovocytes de souris sans leur follicule en présence de resvératrol (200 µM)..... 169

Figure 108 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition à l'atrazine (66,5 ppb) à T0, T1, T2 et T3. Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 109 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition à l'atrazine (332,5 ppb) à T0, T1, T2 et T3. Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 110 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition à l'atrazine (665 ppb) à T0, T1, T2 et T3. Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition.. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 111 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition au bentazone (500 ppb) et au bentazone-photolyse. Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition.**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 112 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de la concentration de bentazone 500 ppb ou de bentazone-photolyse à compléter. Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 113 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition à l'isoproturon à T0h et T2h. Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 114 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition au mix photocatalyse à T0h et T2h. Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition..... **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 115 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition au mix photolyse à T0h et T2h. Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition..... **Erreur ! Signet non défini.**

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des deux TiO_2	18
Tableau 2 : Echantillons préparés pour UMONS	22
Tableau 3 : Résultats des essais de tenue hydraulique	28
Tableau 4 : Ions testés.....	35
Tableau 5 : Liste finale de xénobiotiques.....	46
Tableau 6 : Informations générales sur l'atrazine [Royal Society of Chemistry 1991; Worthing 1991; Meister 1989; UE 2005b; INERIS 2007]	47
Tableau 7 : Informations générales sur la bentazone [WHO 2004; EC 2000; US-EPA 1994; Babut & Bonnet 2001]	50
Tableau 8 : Informations générales sur l'isoproturon [WHO 2003; UE 2005a]	52
Tableau 9 : Schéma réactionnel proposé par [Turchi & Ollis 1990].....	59
Tableau 10 : Expression de K_L et k_{obs} [Turchi & Ollis 1990] où α est une constante de proportionnalité ; a_c , la surface d'une particule photocatalytique normale à l'illumination (m^2) ; I , l'intensité lumineuse ($\text{Einstein} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ; a_s , la surface d'une particule (m^2) ; v_p , le volume d'une particule (m^3).....	59
Tableau 11 : Divers label commerciaux de TiO_2 et leurs propriétés [H K Singh et al. 2007; Enríquez & Pichat 2006].....	65
Tableau 12 : Réactions de compétition pour quelques éléments interférents [Kesraoui-Abdessalem 2010]	72
Tableau 13 : Dénombrement des espèces oxydantes produites lors de la décomposition des oxydants.....	73
Tableau 14 : Constantes cinétiques obtenues pour les molécules cibles	75
Tableau 15 : Composition des formulations photocatalytiques utilisées	80
Tableau 16 : Composition de la formulation hybride.....	80
Tableau 17 : Informations pratiques sur les réactifs	81
Tableau 18 : Supports utilisés	81
Tableau 19 : Caractéristiques générales du protocole d'analyse	82
Tableau 20 : Informations sur les standards utilisés	82
Tableau 21 : Programmation de la température du four en GC-MS pour l'analyse de l'atrazine et ses sous-produits de dégradation	83
Tableau 22 : Programmation de la température du four en GC-MS pour l'analyse de la bentazone et ses sous-produits de dégradation	84
Tableau 23 : Programmation de la température du four en GC-MS pour l'analyse de l'isoproturon et ses sous-produits de dégradation	84
Tableau 24: Gammes de concentrations exploitées	85
Tableau 25 : Limites de quantification obtenues par la procédure des profils d'exactitude....	85
Tableau 26 : Qualité des pesticides utilisés	86
Tableau 27 : Protocole SPE	87
Tableau 28 : Temps de rétention et absorbance maximales des standards d'atrazine et de ces sous-produits obtenus par HPLC/PDA.....	93

Tableau 29 : Temps de rétention et rapports m/z obtenus par GC-MS des standards d'atrazine et de ces sous-produits acquis.....	93
Tableau 30 : Résumé des différents sous-produits de dégradation de l'atrazine détecté par HPLC/PDA aux différents temps de prélèvements	95
Tableau 31 : Temps de rétention et rapports m/z obtenus en GC-MS lors de l'analyse de l'atrazine après 30 min et 1 h de photodégradation	97
Tableau 32 : Temps de rétention et absorbance maximales des standards de bentazone et de ces sous-produits obtenus par HPLC/PDA	98
Tableau 33 : Temps de rétention et rapports m/z obtenus par GC-MS des standards de bentazone et de ces sous-produits acquis.....	98
Tableau 34 : Temps de rétention et rapports m/z obtenus en GC-MS lors de l'analyse de l'isoproturon après 30 min de photodégradation	100
Tableau 35 : Conditions opératoires des essais adsorption des pesticides	102
Tableau 36 Taux d'adsorption après 24 jours.....	103
Tableau 37 : Conditions opératoire des essais adsorption des pesticides (séparément) avec du TiO ₂ /TiO ₂ +CA en suspensions	104
Tableau 38: Taux d'adsorption finaux des pesticides (séparément) sur le photocatalyseur en suspension	104
Tableau 39 : Conditions opératoire des essais adsorption des pesticides (en mélange) avec du TiO ₂ /TiO ₂ +CA en suspensions	105
Tableau 40 : Taux d'adsorption finaux des pesticides (en mélange) sur le photocatalyseur en suspension	106
Tableau 41 : Conditions opératoires de photocatalyse UVA de l'atrazine.....	107
Tableau 42 : Temps de demi-vie calculés pour la photocatalyse UVA de l'atrazine avec les différents supports photocatalytique.....	108
Tableau 43 : Conditions opératoires des essais de photocatalyse des pesticides dans la boîte de Pétri.....	109
Tableau 44: Paramètres cinétiques (k, k _{obs}) et constante d'équilibre (K _L)	110
Tableau 45 : Conditions expérimentales de photocatalyse des pesticides en mélange dans la boîte de Pétri	111
Tableau 46 : Ensemble des données cinétiques de photocatalyse du mélange équimolaire de pesticides avec les formulations REF et CA.....	112
Tableau 47 : Conditions expérimentales de photocatalyse de la bentazone dans la boîte de pétri pour un dépôt hybride	113
Tableau 48 : Données cinétique de photocatalyse de la bentazone avec la formulation photocatalytique TIPT	113
Tableau 49 : Conditions expérimentales de photocatalyse répétée des pesticides en alternance avec 3 supports photocatalytiques CA2.....	114
Tableau 50 : Données cinétiques des essais de photocatalyse des pesticides (séparément) en alternance	115
Tableau 51: Conditions expérimentales de photocatalyse des pesticides dans de l'eau minérale en exploitant un support photocatalytique CA2	116
Tableau 52 : Composition de l'eau minérale	117

Tableau 53: Données cinétiques de photocatalyse de chaque pesticide en fonction de la matrice d'eau	117
Tableau 54: Conditions expérimentales de photocatalyse de l'ATZ avec un même support photocatalytique CA2 pour les nitrates	118
Tableau 55: Données cinétiques de photocatalyse de l'atrazine en présence de NO_3^-	119
Tableau 56: Conditions expérimentales de photocatalyse de chaque pesticide en présence d' HCO_3^- avec la formulation CA2	119
Tableau 57: Données cinétiques de photocatalyse de chaque en présence et en absence d' HCO_3^- avec la formulation CA2	120
Tableau 58 : Conditions expérimentales des essais de photocatalyse UVC de l'atrazine à différentes distance/puissance de lampe	121
Tableau 59 : Paramètres cinétiques de photocatalyse de l'atrazine en fonction de l'énergie lumineuse reçue	122
Tableau 60 : Conditions expérimentales des essais de photocatalyse UVC de l'atrazine à différentes concentrations initiales.....	122
Tableau 61 : Constance de la constante cinétique du pseudo-premier ordre	123
Tableau 62 : Conditions expérimentales des essais de photocatalyse UVC de l'isoproturon pour différentes masses de photocatalyseur supporté	124
Tableau 63 : Paramètres cinétiques de photocatalyse de l'isoproturon en fonction de la masse déposée en photocatalyseur	124
Tableau 64 : Conditions opératoire de photo(cata)lyse en suspension des pesticides.....	125
Tableau 65 : Données cinétiques de photo(cata)lyse des pesticides (séparément) avec du photocatalyseur en suspension	126
Tableau 66 : Conditions opératoires des essais de photo(cata)lyse en mélange avec ou sans du TiO_2/CA	127
Tableau 67 : Données cinétiques de photo(cata)lyse des pesticides (en mélange) avec du photocatalyseur en suspension	128
Tableau 68 : Conditions opératoires des essais de photo(cata)lyse (séparément) avec du TiO_2	129
Tableau 69 : Données cinétiques de photo(cata)lyse de chaque pesticide à la concentration de 1,5 ppm avec du photocatalyseur en suspension	129
Tableau 70 : Conditions opératoires des essais de photo(cata)lyse (séparément) avec la formulation REF.....	130
Tableau 71 : Conditions opératoires des essais de photo(cata)lyse des pesticides en mélange avec la formulation REF.....	132
Tableau 72 : Conditions opératoires des essais de photocatalyse de l'isoproturon avec la formulation REF	134
Tableau 73 : Taux de recouvrement obtenus pour les nitrates.....	135
Tableau 74 : Résultats statistiques des effets opératoires étudiés sur la photocatalyse de l'isoproturon	136
Tableau 75 : Conditions opératoires des essais de photocatalyse des pesticides en mélange avec la formulation REF	140
Tableau 76 : Résultats statistiques des effets opératoires étudiés sur la photocatalyse des pesticides étudiés en mélange	142

Tableau 77 : Résultats statistiques des effets opératoires étudiés sur la photocatalyse de l'isoproturon	142
Tableau 78 : Paramètres cinétique régressés de la photocatalyse de l'isoproturon.....	147
Tableau 79 : Conditions expérimentales de photocatalyse répétée de l'atrazine avec un même support photocatalytique CA2.....	162
Tableau 80 : Données cinétiques moyennes des divers essais de photocatalyse de l'ATZ, la BTZ et l'ISP répétés avec un même support CA2 (différents pour chaque pesticide).....	163
Tableau 81 : Conditions expérimentales de photocatalyse répétée de la bentazone avec les mêmes supports photocatalytiques REF et CA2.....	164
Tableau 82 : Données cinétiques des divers essais de photocatalyse de la BTZ et l'ISP répétés avec les mêmes supports REF et CA2 (différents pour chaque pesticide) avec un prétraitement de 10 h à l'air libre de la plaque.....	165
Tableau 83 : Conditions expérimentales de photocatalyse répétée de la bentazone avec les mêmes supports photocatalytiques REF et CA2.....	166
Tableau 84: Données cinétiques des divers essais de photocatalyse de la bentazone répétés avec les mêmes supports REF et CA2 avec un prétraitement de 10 h sous eau ultrapure de la plaque	167

Introduction générale

Ce projet vise le développement d'un procédé de photocatalyse supportée pour l'abattement de micropolluants organiques persistants montrant un effet perturbateur endocrinien ; il se concrétise par la mise au point d'un photoréacteur et d'un outil de dimensionnement de photoréacteur de taille industrielle. La photocatalyse étudiée ici est basée sur les propriétés reconnues et bien documentées du TiO_2 qui, sous ses formes anatase/rutile, est déposé sur des supports (verre, métal ou polymère).

L'objectif principal du projet consiste en la mise au point d'un réacteur de laboratoire flexible comprenant les supports photocatalytiques développés dans le cadre du projet de recherche, dont les surfaces auront été fonctionnalisées afin de leur conférer des propriétés photocatalytiques. Les supports envisagés pouvant avoir des géométries variées (plaques, tubes, billes ou grains), une étude en précisera un design adapté.

La recherche consistera en la mise au point et l'optimisation des procédés de préparation des supports fonctionnalisés et efficaces, l'étude de leurs propriétés d'adsorption et d'action catalytique, le développement d'un réacteur de laboratoire sur base de systèmes de stérilisation UV existants et disponibles en Région wallonne, l'étude des conditions nécessaires à la dégradation de molécules types (présentant des effets perturbateurs endocriniens) et du scaling-up du procédé en vue d'une exploitation à une plus grande échelle.

L'ensemble des développements envisagés dans cette recherche sont énumérés dans la liste des tâches et représentés dans le diagramme de Gantt suivants :

- T1 : Coordination et veille technologique
- T2 : Détermination et aspects toxicologiques des 3 substances-cibles
- T3 : Dépôt de titane sur support transparent
- T4 : Etude toxicologique *in silico* des produits de dégradation
- T5 : Fonctionnalisation « adsorption/concentration » des supports
- T6 : Etude des supports « adsorbants » et « photocatalytiques »
- T7 : Etude toxicologique *in vitro* des produits de dégradation
- T8 : Développement d'outils de monitoring de l'efficacité du traitement
- T9 : Développement et mise en œuvre d'un réacteur de laboratoire
- T10 : Etude des cinétiques de photodégradation des micropolluants
- T11 : Etude de la stabilité hydrolytique des traitements
- T12 : Analyse du cycle de vie des supports catalytiques
- T13 : Développement d'un outil de dimensionnement
- T14 : Essais de laboratoire en « conditions réelles »

	Mois																																																					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42												
T1																																																						
T2																																																						
T3																																																						
T4																																																						
T5																																																						
T6																																																						
T7																																																						
T8																																																						
T9																																																						
T10																																																						
T11																																																						
T12																																																						
T13																																																						
T14																																																						

Pour rappel, les 18 premiers mois de recherches se sont principalement focalisés sur les points suivants :

- L'établissement d'une liste de 20 composés xénobiotiques à partir d'une recherche bibliographique et des suggestions de la SWDE. Cette liste, soumise au service de Biologie humaine et toxicologie de l'UMONS, a permis de sélectionner 3 pesticides comme composés-cibles, à savoir l'atrazine, la bentazone et l'isoproturon, sur base d'essais toxicologiques ;
- La veille technologique a montré que la photocatalyse était, parmi les procédés d'oxydation avancée (POA), une technique d'élimination/de minéralisation efficace de micropolluants réfractaires. En outre, le TiO₂ est un photocatalyseur efficace et assez disponible (peu onéreux). Pour éviter des coûts dus à une étape de séparation supplémentaire, le dioxyde de titane est déposé sur un support ;
- Les formulations photocatalytiques proposées par Certech et déposées sur un support se caractérisaient par la présence ou non (formulation de référence) d'un adsorbant (charbon actif ou zéolithe) pour optimiser les propriétés adsorbantes du support photocatalytique. Parmi les deux adsorbants, seul le charbon actif a démontré un pouvoir adsorbant conséquent. Ces dépôts ont été caractérisés sur divers aspects tels que l'état de surface (MEB, BET, profilométrie 2D et 3D) et la transmittance ;
- Un premier photoréacteur (boîte de Pétri) a été conçu pour permettre la caractérisation des divers supports développés ;
- Des techniques analytiques ont été mises au point (HPLC-PDA, HPLC-MS et GC-MS) pour permettre le suivi de la disparition des molécules d'intérêt et leurs sous-produits de dégradation ;
- Les études préliminaires de photocatalyse menées sur le 2-chlorophénol ont démontré que la cinétique de photodégradation suivait une cinétique du pseudo-premier ordre.
- Les revêtements dopés au charbon actif n'ont pas amélioré la cinétique de disparition du 2-chlorophénol.

Au cours de cette deuxième phase de 24 mois, les trois partenaires du projet, à savoir Certech, le service de Biologie humaine et de toxicologie et le service de Génie des procédés chimiques et biochimiques (coordinateur du projet) de l'UMONS, ont travaillé en synergie pour avancer dans le cadre de cette recherche subventionnée par la Région Wallonne sur les points principaux suivants :

1. La mise au point, la caractérisation et la sélection d'un revêtement photocatalytique performant parmi les diverses formules proposées par Certech ;

2. Le développement d'outils de monitoring permettant le suivi de la dégradation et la minéralisation des molécules organiques cibles (techniques HPLC, Twister, chromatographie ionique, COTmètre en ligne) ;
3. La mise au point de deux réacteurs pilotes (Certech et UMONS) sur lesquels ont été étudiés les performances de photodégradation des 3 micropolluants cibles, leur cinétique et l'effet de paramètres opératoires ;
4. La stabilité de l'activité photocatalytique et de la tenue mécanique des dépôts en condition d'utilisations répétées en laboratoire ;
5. Le développement d'un outil de simulation/dimensionnement exploitant les paramètres cinétiques obtenus dans le dispositif expérimental ;
6. La toxicité des pesticides et de leurs sous-produits de photodégradation.

Ce rapport est scindé en trois parties reprenant les développements spécifiques des trois partenaires :

1. Contribution du Certech :
 - a. Elaboration du revêtement et caractérisation de leur activité photocatalytique (Tâches 3, 5 et 6) ;
 - b. Caractérisation de l'épaisseur optimum de photocatalyseur et de la tenue hydraulique (Tâches 5 et 6) ;
 - c. Mise au point d'une technique d'analyse GC-MS par l'utilisation de Twister (Tâche 8) ;
 - d. Développement d'un photoréacteur exploitant l'unité de stérilisation UVC CINTROPUR® en conditions réelles (Tâches 9 et 14) ;
 - e. Investigation de la coloration des dépôts en conditions réelles et influence sur la cinétique de photodégradation (Tâches 9 et 10) ;
 - f. Effet du changement de rayonnement UVA/UVC sur les performances photocatalytiques (Tâches 9 et 10).
2. Contribution de l'UMONS – Service de Génie des Procédés chimiques et biochimiques :
 - a. Caractérisation et sélection de la formulation photocatalytique la plus efficace parmi les revêtements proposés par Certech (Tâches 5 et 6) ;
 - b. Etude préliminaire des performances d'abattement des supports photocatalytiques et des cinétiques de photodégradation des pesticides en système boîte de Pétri (Tâche 5,6 et 10) ;
 - c. Mise en œuvre d'un protocole d'activation des supports photocatalytiques avant leur utilisation (Tâche 5 et 6) ;
 - d. Développement et validation de méthodes d'analyse par HPLC-PDA, de chromatographie ionique et COTmètre pour le suivi de la dégradation et minéralisation des pesticides (Tâche 8) Réalisation d'un système de photocatalyse supportée, flexible à l'échelle laboratoire exploitant la lampe UVC commercialisée par le parrain Airwatec (Tâche 9) ;

- e. Etude des cinétiques de disparition (HPLC-PDA) et de minéralisation (COTmètre et IC) des pesticides dans le photoréacteur laboratoire (Tâche 10) ;
 - f. Etude des effets de variation de paramètres opératoires (débit, puissance de lampe, distance lampe-support, concentration en oxygène dissous, matrice d'eau réelle) (Tâches 10 et 14) ;
 - g. Appréciation du cycle de vie sur base des essais photocatalytiques répétés dans le dispositif de laboratoire (Tâche 12).
 - h. Etude de l'hydrodynamique du photoréacteur et développement d'un outil informatique de simulation/dimensionnement de l'installation (Tâche 13) ;
3. Contribution de l'UMONS - Service de Biologie humaine et toxicologie:
- a. Caractérisation de la toxicité des pesticides et de leurs sous-produits de dégradation (photolyse et photocatalyse) (Tâche 7).

Chacune des parties de ce rapport scientifique reprend les conclusions partielles de chaque partenaire.

Ce rapport présente finalement les conclusions générales du projet WATERPOP finalisé.

Partie I : Contribution du Certech

Application d'un photocatalyseur à la surface d'un support et développement d'un réacteur de laboratoire pour le traitement de l'eau.

1. Résumé

Le rapport précédent décrivait le développement de formulations basées sur des travaux antérieurs de Certech, à savoir une solution aqueuse à base de TiO_2 , d'une solution colloïdale de silice (Ludox) et d'un alcoxyde de silicium (TEOS) servant de précurseur de silice. Ce précurseur joue le rôle de liant entre la surface du support et les particules solides. Les particules de silices servent de ciment entre les particules de TiO_2 .

Des solutions, ayant une bonne activité photocatalytique, ainsi qu'une tenue mécanique augmentée ont été obtenues

Les solutions peuvent être déposées sur des substrats en verre ou métalliques.

Deux types d'adsorbants, une zéolithe et deux charbons actifs (CA1 et CA2), ont été additionnés à la solution pour pré-concentrer les polluants proches de l'oxyde de titane. L'activité photocatalytique étudiée en phase gazeuse indique que le CA apporte une fonction de préconcentration, par contre la zéolithe n'a aucun effet. En phase aqueuse, le CA n'a pas amené d'amélioration de la vitesse de dégradation du 2-chlorophénol (2-CP) à faible concentration.

Un réacteur de laboratoire a été développé pour tester les revêtements pour la dégradation photocatalytique d'une molécule de référence, le 2-CP, en phase aqueuse. Dans un premier temps, les essais ont été menés sous une irradiation UV-A.

Deux techniques ont été développées pour l'analyse du 2-CP :

l'analyse directe de l'eau par HPLC couplé à un détecteur UV

l'analyse indirecte par GC-MS après extraction du 2-CP par sorption sur un barreau magnétique (Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) ou twister).

La seconde méthode a l'avantage d'analyser des concentrations beaucoup plus faibles que par l'analyse directe par HPLC. Par contre, l'inconvénient est le temps de sorption qui peut être long pour la quantification de traces ou ultra traces.

Ce rapport présente la suite des développements des formulations, ainsi que la mise au point d'un pilote basé sur l'utilisation du système Cintropur® UV-2010 (figure 1) distribué par Airwatec, parrain du projet.



Figure 1 : Cintropur® UV-2100

2. Amélioration du revêtement photocatalytique.

Des développements sur les revêtements photocatalytiques ont été menés en vue d'augmenter leur efficacité et leur tenue mécanique.

2.1. Test d'un nouveau TiO_2

Pour ce faire l'oxyde de titane P90 de chez Evonik a été testé.

Le tableau 1 compare les caractéristiques physico-chimiques de la P25 (oxyde de titane de référence) et la P90.

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des deux TiO_2 .¹

Propriété physico-chimique	P25	P90
Phases cristallines	Anatase/rutile 80/20	Anatase
Taille particule élémentaire (nm)	21	14
Surface spécifique (m^2/g)	36-60 (50)	70-110 (90)
pH (solution aqueuse)	3,5-4,5	3,2-4,2
Densité apparente (g/l)	$\cong 130$	$\cong 120$

¹ Aeroxide, Aerodisp and Aeroperl titanium dioxide as photocatalyst, Technicol information 1243, Evonik Industries, et spécification P25, P90

Contenu en TiO ₂ (%)	>99,5	>99,5
Al ₂ O ₃ (%)	≤0,3	≤0,3
SiO ₂ (%)	≤0,2	≤0,2
Fe ₂ O ₃ (%)	≤0,01	≤0,01
HCl (%)	≤0,03	≤0,03

La P90 se différencie de la P25 par le fait qu'elle n'est composée que d'anatase et de particules plus petites devant conduire à une plus grande surface spécifique.

Ses propriétés texturales et structurales pourraient induire une augmentation de la vitesse de dégradation du 2-CP.

Un revêtement sur une plaque de verre a été réalisé en remplaçant la P25 par la P90 dans la formulation. Ce titane se disperse mieux que la P25 et conduit à des recouvrements plus homogènes.

La figure 2 compare l'évolution de la dégradation du 2-CP en fonction du temps les formulations à base de la P25 et la P90.

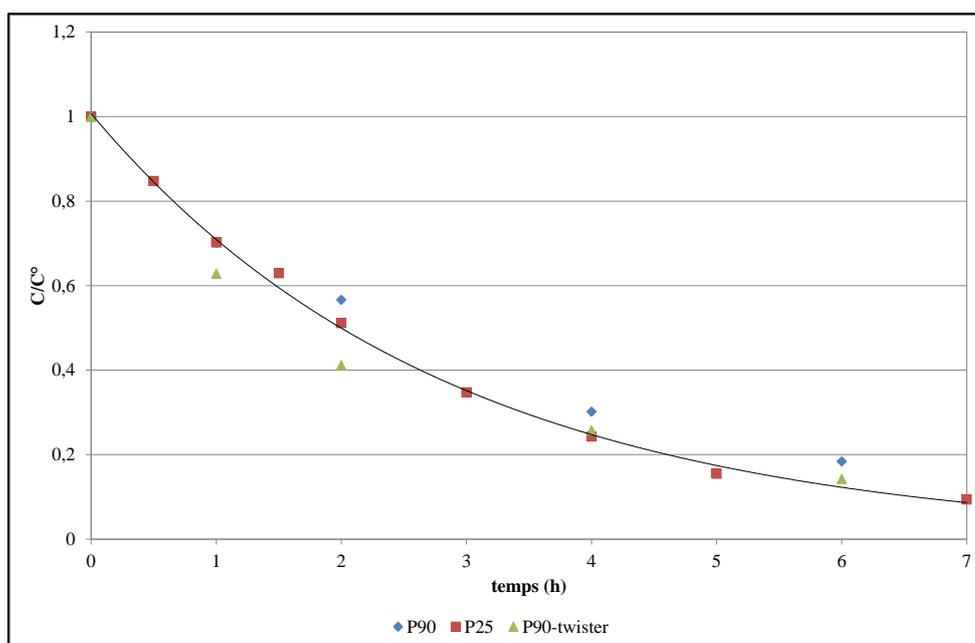


Figure 2 : Comparaison de l'activité de deux oxydes de titane (P90-P25) pour la dégradation du 2-chlorophénol.

Etant donné que la P90 n'amène pas d'amélioration de la dégradation du 2-CP par rapport au P25, il a été décidé de continuer les développements avec l'oxyde de titane de référence.

2.2. Influence de la quantité de TiO₂

Pour rappel, la quantité de TiO₂ déposée sur les supports (verre ou métallique) a été optimisée pour la réalisation d'épurateur en phase gazeuse dans le cadre de recherches antérieures menées à Certech.

Afin d'augmenter la tenue mécanique de ce dépôt, la formulation a été modifiée permettant de garder une bonne activité catalytique mais également une tenue mécanique renforcée. Par conséquent, il est logique de vérifier si cette quantité est également optimale pour le traitement de l'eau.

Des échantillons possédant une quantité croissante de revêtement, $0,27 \text{ mg/cm}^2$ (quantité de référence), $0,51 \text{ mg/cm}^2$ et 118 mg/cm^2 ont été préparés et testés avec le réacteur de laboratoire pour la dégradation du 2-CP à 50 ng/ml (50 ppb). Pour rappel, le réacteur de laboratoire est présenté à la figure 3

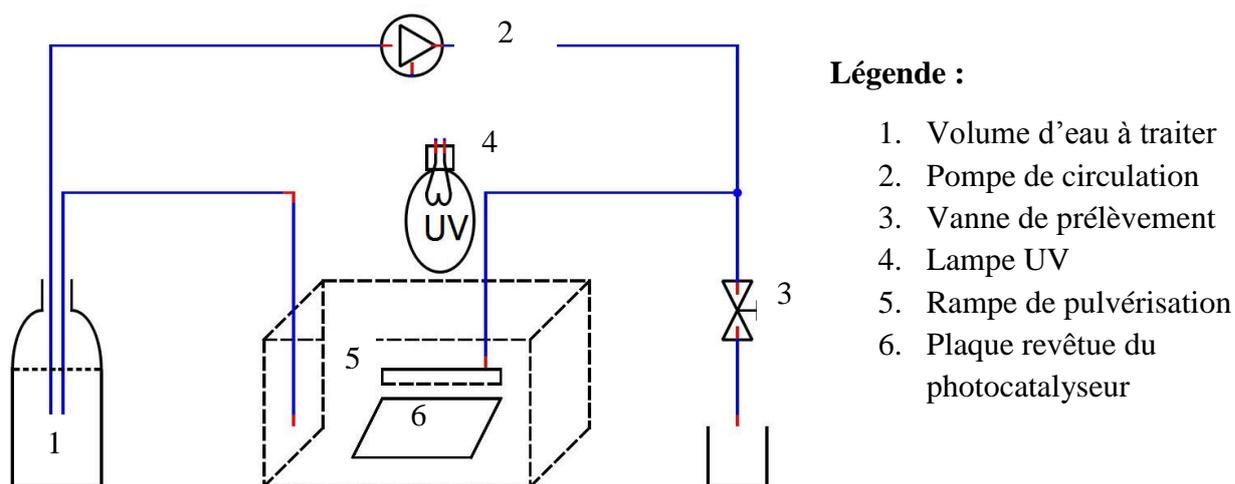


Figure 3 : Dispositif expérimental pour l'étude de la dégradation du 2-CP

La figure 4 présente l'évolution du 2-CP en fonction du temps pour les trois recouvrements sous UV-A.

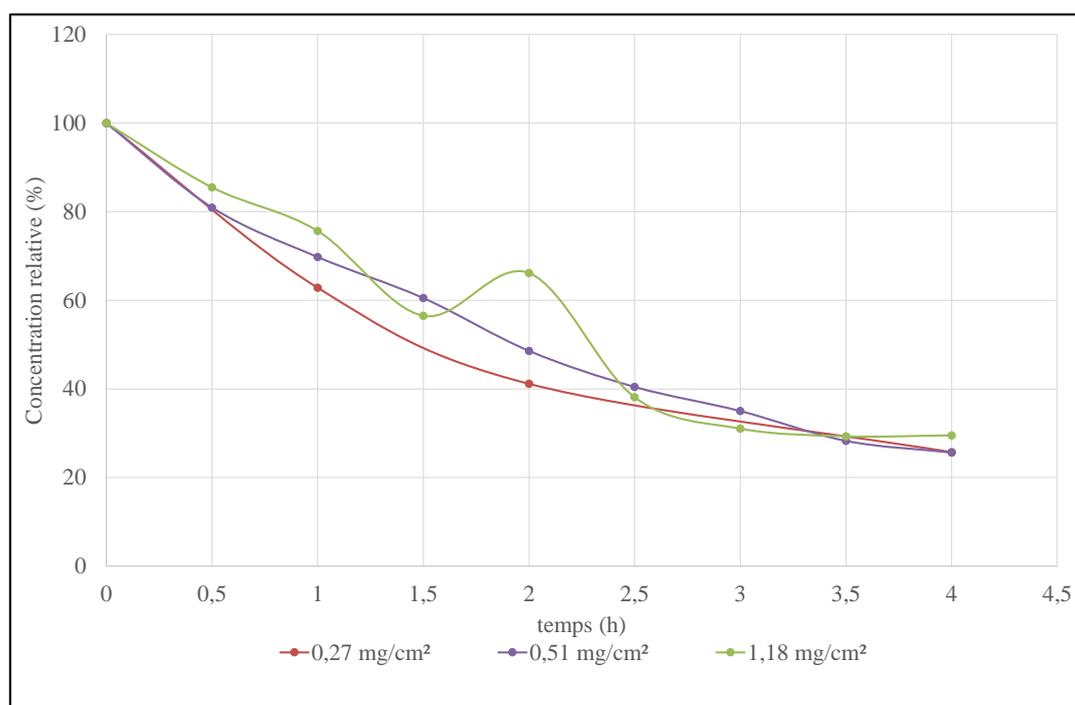


Figure 4 : Evolution de la concentration en 2-CP avec le temps sous UV-A pour trois recouvrements.

Nous constatons qu'il n'y a pas de différences significatives entre les trois recouvrements indiquant que la quantité de matière par unité de surface optimisée dans le cadre du traitement de l'air est également la quantité optimum pour le traitement du 2-CP de l'eau.

2.3. Ajout de charbon actif dans la formulation

Durant la période précédente, une modification des formulations avait été entreprise en ajoutant des adsorbants pour augmenter le pouvoir d'adsorption de la surface et ainsi augmenter la vitesse d'épuration. Les essais en phase gazeuse ont montré que le charbon actif (CA) amène bien une propriété d'adsorption des polluants, contrairement aux zéolithes qui n'ont pas d'effet.

Par contre, les essais en milieu aqueux ne montrent pas d'effets positifs de la présence de charbon sur la disparition du 2-CP.

Des formulations avec des quantités plus importantes en charbon actif (CA) ont été élaborées. Les solutions initiales avaient un rapport CA/TiO₂ de 0,1. Ce rapport a été augmenté jusque 0,23 tout en maintenant une bonne tenue mécanique du recouvrement.

Quatre autres rapports ont été testés : 0,33 - 0,5 – 0,66 et 1. Toutes ces formulations ont conduit à un revêtement ne présentant aucune adhésion au support. Par ailleurs, suivant le type de CA utilisé, une gélification rapide des solutions a pu être constatée.

Le ratio optimal pour l'incorporation du CA est donc de 0,23.

Les phénomènes d'adsorption sont plus efficaces en présence de forte concentration. L'ajout d'un CA à la formulation pourrait être intéressant en cas de présence de pic de pollution, c'est-à-dire lors de concentration plus importante que la normale.

Pour vérifier l'efficacité du CA en présence d'une forte concentration, des essais ont été menés avec une concentration en 2-CP 100 fois plus importante que les tests classiques à savoir 5 µg/ml contre 50 ng/ml.

La figure 5 compare l'évolution du 2-CP en absence de revêtement photocatalytique, avec un revêtement photocatalytique contenant du CA sans UV et sous irradiation UV-A.

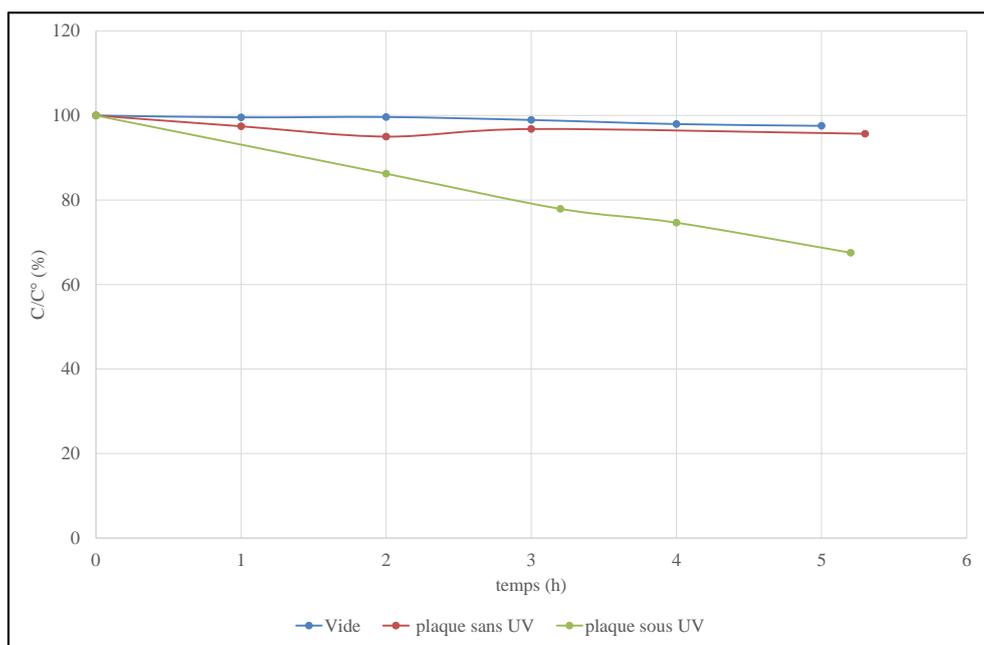


Figure 5 : Evolution du CP en fonction du temps pour une concentration de départ de 5 µg/ml, avec un recouvrement contenant du charbon actif.

Nous constatons que pour le 2-CP, le CA ne présente aucune propriété d'adsorption. Il est possible que cela soit différent pour d'autres molécules.

30 % du 2-CP est décomposé après 5 heures d'irradiation UV-A.

2.4. Préparation d'échantillons pour UMONS

Divers échantillons ont été préparés par Certech pour UMONS. Le tableau 2 résume ces préparations.

Tableau 2 : Echantillons préparés pour UMONS

Plaque (10x10 cm ²)	composition	Ti/CA	masse (g)
604LG001A	TiO ₂ /SiO ₂		0,056
604LG001B	TiO ₂ /SiO ₂		0,052
604LG001C	TiO ₂ /SiO ₂		0,084
604LG001D	TiO ₂ /SiO ₂		0,084
604LG002A	TiO ₂ /SiO ₂ -CA1 (690)	4,3	0,025
604LG002B	TiO ₂ /SiO ₂ -CA1 (690)	4,3	0,025
604LG003A	TiO ₂ /SiO ₂ -CA2 (691)	4,3	0,023
604LG003B	TiO ₂ /SiO ₂ -CA2 (691)	4,3	0,022
Demi-cylindre			
607LG003 35A	TiO ₂ /SiO ₂		0,03
604LG003 35 B	TiO ₂ /SiO ₂		0,033
610 LG002 33a	TiO ₂ /SiO ₂ -CA1 (690)	4,3	0,037

610LG002 33b	TiO ₂ /SiO ₂ -CA1 (690)	4,3	0,043
610LG003 36a	TiO ₂ /SiO ₂ -CA2 (691)	2	0,079
610LG003 36b	TiO ₂ /SiO ₂ -CA2 (690)	2	0,06

Les demi-cylindres recouverts d'une solution de TiO₂ et de solutions TiO₂/CA à 0,1 et 0,23 ont servi au développement d'un réacteur simulant le système Cintropur® développé par UMONS.

3. Outils analytiques

Pour rappels, deux outils analytiques sont à disposition pour l'analyse du 2-CP dans l'eau :

- (i) L'adsorption sur barreau magnétique (Twister) suivi d'une désorption thermique couplée à la GC-MS
- (ii) Analyse par HPLC.

3.1. Adsorption sur barreau magnétique (Twister)

La technique du Twister a été présentée dans le premier rapport scientifique. Pour rappel, un barreau magnétique recouvert d'une phase d'adsorption (polydiméthylsiloxane (PDMS) ou polydiméthylsiloxane modifié avec du polyéthylène glycol (PDMS-EG) est placé dans un « vial » contenant l'échantillon aqueux à analyser et reste en contact avec le liquide pendant un temps prédéterminé. Le 2-CP présent dans la solution s'adsorbe à la surface des twisters. Par la suite, le twister est placé d'un tube de thermodésorption et installé dans un thermodésorbeur couplé à la GC-MS.

L'avantage du twister est qu'il permet d'analyser des concentrations extrêmement basses. L'inconvénient est le temps d'équilibrage qui est relativement long.

L'idée était d'utiliser les twisters pour développer un suivi de la dégradation de polluants dans l'eau en ciblant les produits potentiels de dégradation. Malheureusement, il n'est pas possible, comme le montre les chromatogrammes présentés aux tableaux 6 et 7, de faire un screening de VOC dans l'eau.

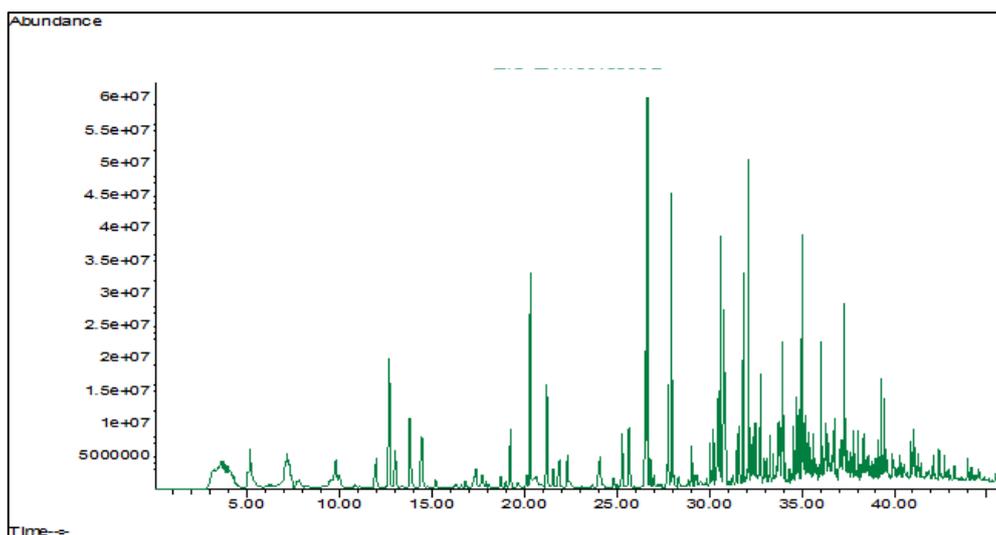


Figure 6 : Chromatogramme après désorption thermique d'un twister PDMS-EG

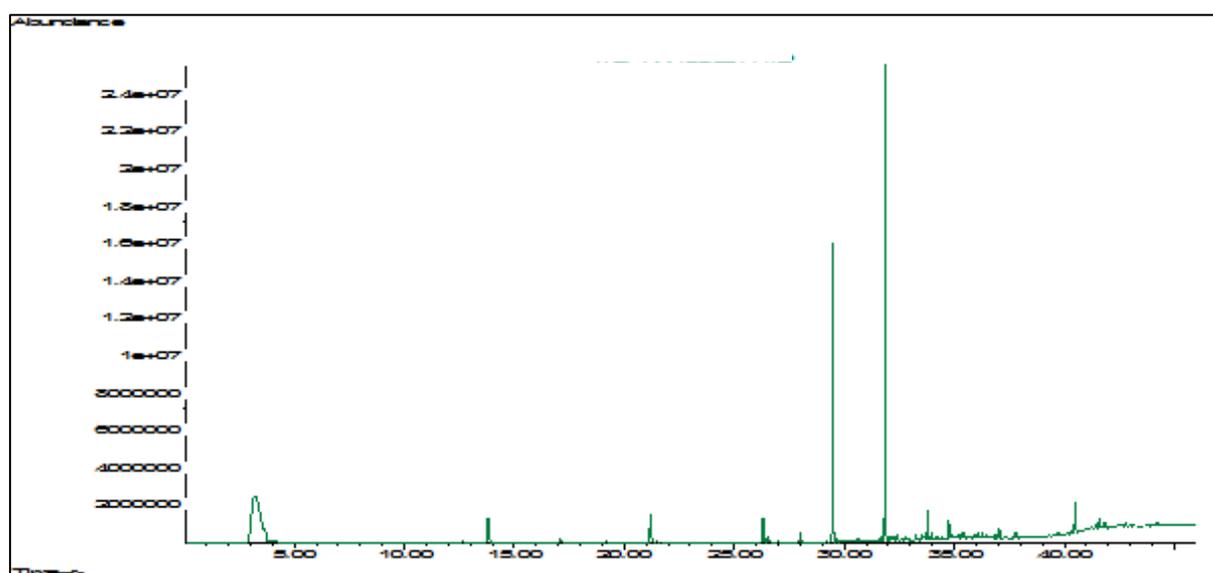


Figure 7 : Chromatogramme en mode scan après désorption thermique d'un twister PDMS

Dans les deux cas, les chromatogrammes des twisters présentent une multitude de pics dus à la dégradation thermique de la phase d'adsorption, rendant l'identification de composés inconnus impossible.

Une des possibilités est de travailler avec une acquisition en mode SIM (Single Ion Monitoring). Pour ce faire, il est indispensable de connaître tous les composés possibles de dégradation du composé cible et d'identifier leurs masses caractéristiques afin de déterminer quelles sont celles d'intérêt à suivre. Etant donné que classiquement, les produits de dégradation ne sont pas connus, il est difficile d'implémenter cette méthode pour faire un screening de composés inconnus par la méthode Twister.

Un deuxième problème rencontré est leur limite d'utilisation. Etant donné que la phase d'adsorption se dégrade à chaque thermodésorption, les twisters perdent en qualité et leur nombre d'utilisations est limité à 50 thermodésorptions. De plus, leur coût est relativement élevé.

3.2. Développement de la technique HPLC

Certech dispose d'une HPLC-MS qui permettrait de suivre des produits de dégradation du 2-CP. Après une recherche bibliographique, il s'est avéré que la réponse des produits d'intérêts est trop faible que pour être détecté par HPLC-MS

Un développement a été mené sur l'analyse de sous-produits de la dégradation du 2-CP par HPLC. Une recherche bibliographique nous indique que le principal produit de dégradation du 2-CP est le catéchol (pyrocatechol)¹². On retrouve également le phénol et l'hydroquinone. Une solution contenant ces 4 composés a été préparée dans l'eau et analysée par HPLC avec la méthode utilisée pour l'analyse du 2-CP.

Un chromatogramme est présenté à la Figure 8 : Chromatogramme HPLC d'un mélange de sous-produits de dégradation du 2-CP.

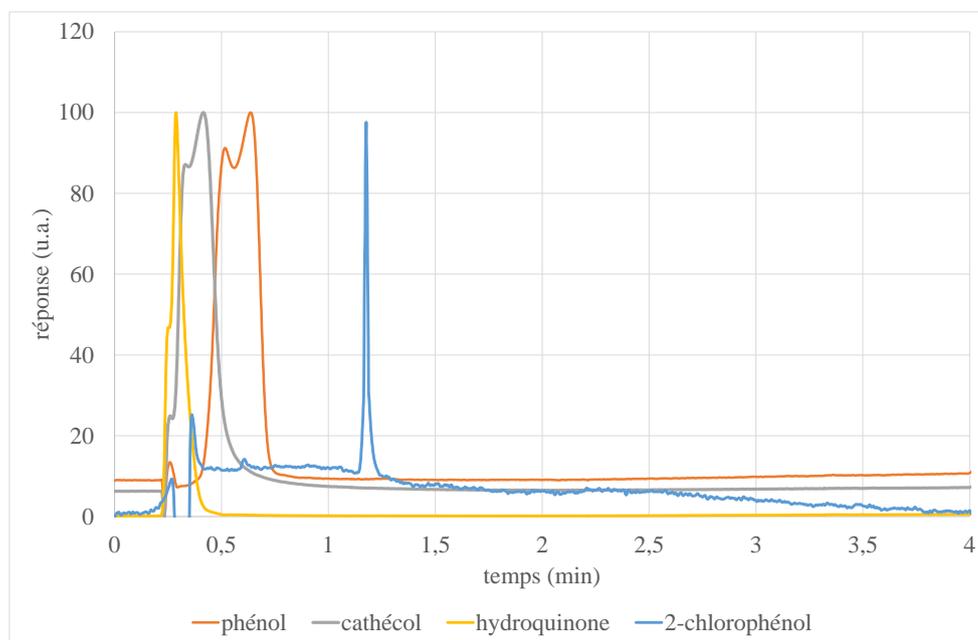


Figure 8 : Chromatogramme HPLC d'un mélange de sous-produits de dégradation du 2-CP.

Il s'est avéré que cette méthode n'était pas adaptée car les sous-produits sont tous élués avec le pic du solvant avant le 2-CP. Il a été nécessaire de modifier la méthode HPLC pour obtenir une bonne séparation des composés. La figure 9 présente la séparation des 4 composés avec la nouvelle méthode analytique. Malheureusement, cette méthode ne permet pas de détecter le 2-CP à très faible concentration. Cela est dû au fait que le pic du 2-CP est large et à très faible concentration, il se confond avec le bruit de fond.

¹ M.Bertelli and E. Selli, Journal of Hazardous Materials B1 38 (2006) 46-52

² M.A. Barakat et al, Applied Catalysis B : Environmental 57 (2004) 23-30

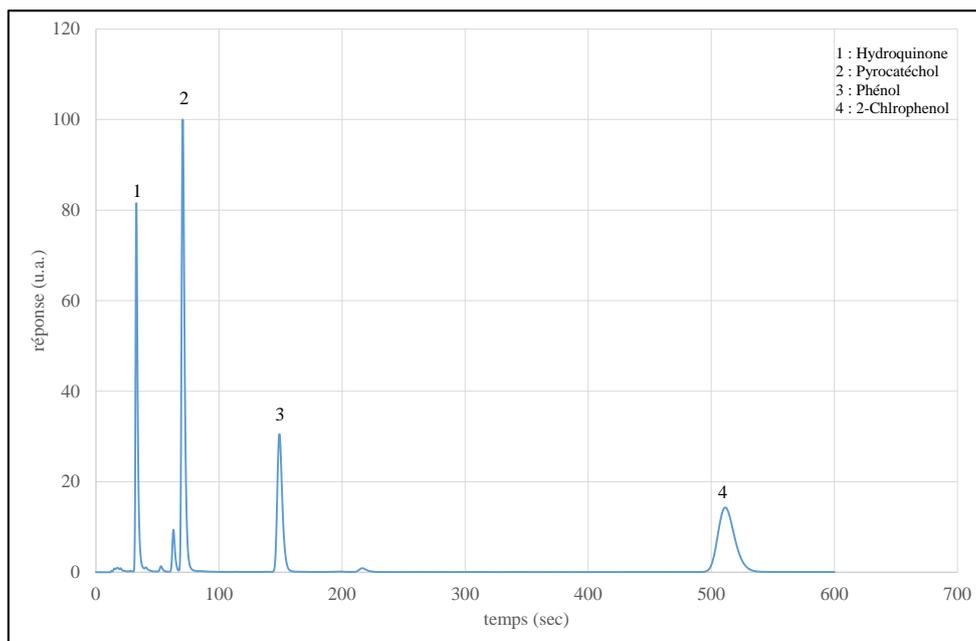


Figure 9 : Séparation des 3 sous-produits potentiels et du 2-CP avec la nouvelle méthode HPLC.

Seule la technique d'HPLC a donc été utilisée pour le suivi de dégradation du 2-CP.

On peut également signaler qu'aucun produit de dégradation n'a été détecté pour des concentrations de départ de 50 ng/ml.

4. Développement d'un photoréacteur basé sur le système Cintropur®

4.1. Mise au point du pilote.

Un réacteur pilote photocatalytique a été réalisé avec le système Cintropur® fourni par Airwatec, parrain du projet. La figure 10 présente le système.



Figure 10 : Dispositif expérimental avec le système Cintropur

Le montage comprend un réservoir d'eau (35 litres), une pompe et un cryostat pour réguler la température de l'eau, ainsi qu'une vanne pour les prélèvements d'échantillons d'eau. Cette vanne sert également à réguler le débit à 1,2 m³/h (soit un temps de passage de l'ordre de 1,5 sec) qui est un débit proche des conditions d'utilisation.

Un premier test sans UV a montré que le système de pompage et la réduction du diamètre de la canalisation au niveau de la vanne entraîne un échauffement de l'eau, jusqu'à plus de 45°C après 3 heures de test.

L'évolution du 2-CP dans ces conditions est reprise à la figure 11.

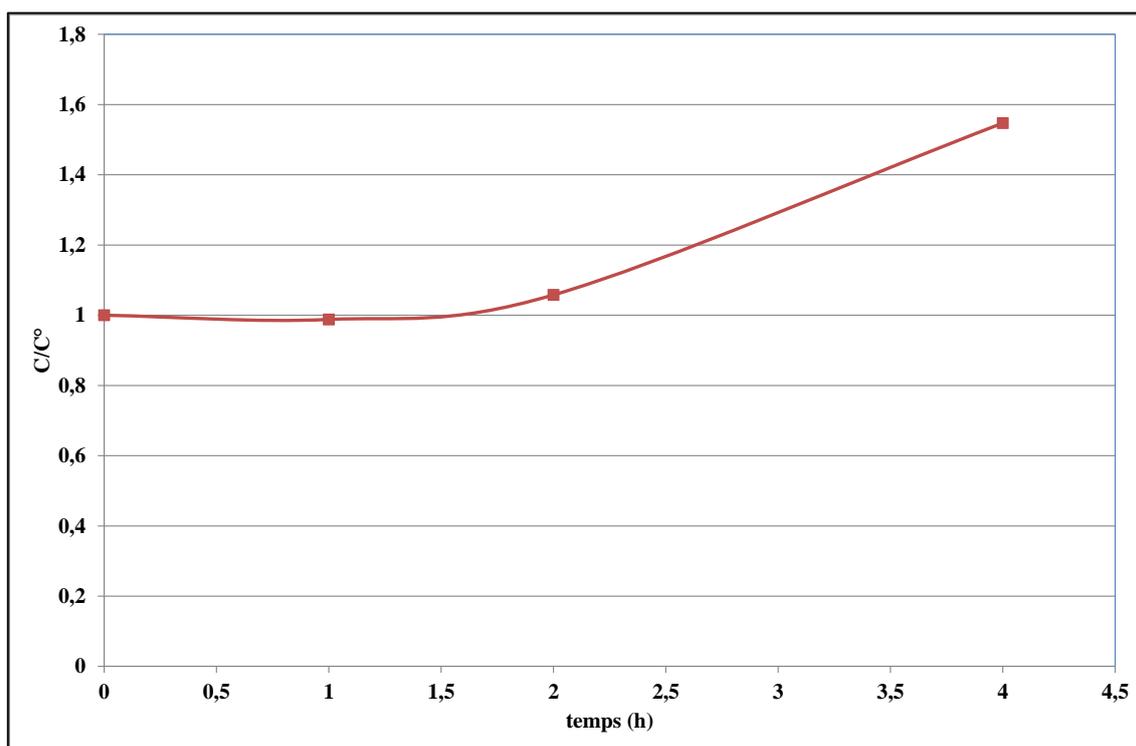


Figure 11 : Evolution du 2-CP en fonction du temps, sans éclairage UV et sans système de refroidissement.

Nous constatons que la concentration en 2-CP augmente avec le temps. Cette augmentation est liée au fait que des molécules de 2-CP adsorbés à la surface du réservoir et des conduites se désorbent avec l'augmentation de la température (passage de 20 °C en début de test à 45 °C après 3 h).

Afin de limiter la montée en température de l'eau, un cryostat et des spires en inox ont été installés dans le réservoir. Dans un premier temps, la température du cryostat a été fixée à 10°C. L'adsorption du 2-CP a été étudiée avec le réacteur vide sans éclairage, ensuite, un test a été conduit avec la lampe UV-C allumée. Les évolutions du 2-CP et de la température sont présentées à la figure 12.

Nous constatons que 20 % de 2-CP est adsorbé par le matériel du montage après 4 heures de test. Sous éclairage UV-C, 70 % du 2-CP est éliminé de la solution sous l'effet de la photolyse par l'action du rayonnement lumineux. L'utilisation du cryostat a permis de maintenir la température de l'eau à 35 °C durant les deux essais.

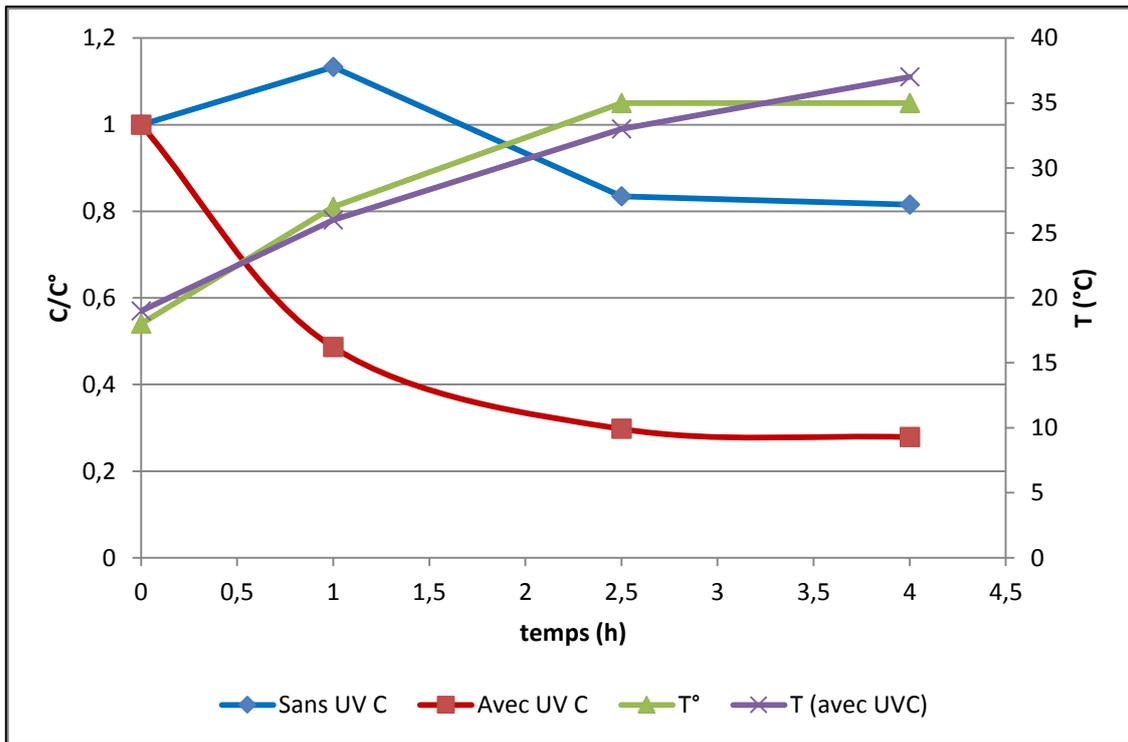


Figure 12 : Evolution du 2-CP et de la température avec le système Cintropur® avec et sans UV-C.

Des tests de tenue hydraulique ont été effectués avec le système Cintropur®, tout d'abord en utilisant des plaques de verres de 4 x 15 cm², maintenues 4 heures sous un flux d'eau de 1,2 m³/h ensuite avec un support en aluminium (17,5 x 14 cm²) pendant 8 heures. Le tableau 3 résume les résultats et observations des essais.

Tableau 3 : Résultats des essais de tenue hydraulique

	Avant (g)	Après (g)	différence (g)	Masse du revêtement (g)	% de perte du revêtement	Remarque
Verre 1	60,986	60,976	0,0100	0,0712	14	éclat dans le verre
Verre 2	61,1684	61,1328	0,0356	0,0621	57	éclat dans le verre
Verre 3	56,3417	56,3398	0,0019	0,064	3	
Verre 4	61,6159	61,6128	0,0031	0,071	4	
Verre 5	60,5864	60,5864	0	0,0799	0	
Aluminium	35,0391	35,0392	-0,0001		0	

Deux plaques de verres présentaient un éclat qui ne permet pas de calculer la perte de matière du revêtement après l'essai.

Pour les autres plaques, une perte de matière se situant entre 0 et 4 % a été observée.

Aucune perte n'a été observée avec le support métallique.

Ces essais indiquent que la tenue hydraulique sous un flux d'eau à 1,2 m³/h (débit proche du débit d'utilisation du système Cintropur®) est bonne pour les deux types de matériaux.

Deux configurations de support ont été réalisées pour être intégrés au réacteur Cintropur®. Le premier fourni par l'UMONS est composé d'un tube de quartz munis de 6 ailettes en quartz (figure 13 (a)), le second est un support en aluminium sous forme de vis sans fin (figure 13 (b))

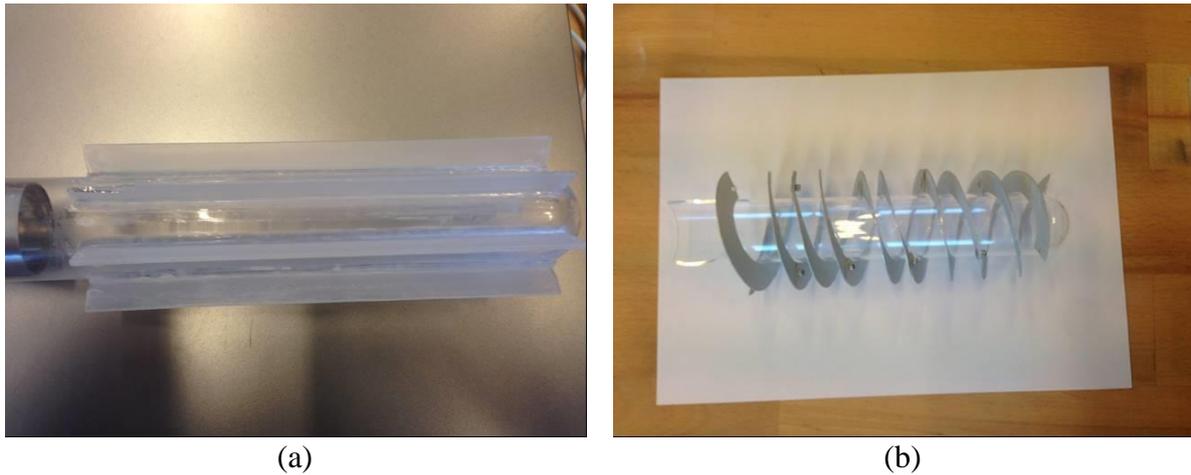


Figure 13 : (a) Support en quartz et (b) Support en aluminium

Lors de leur préparation, il s'est avéré que l'état de la surface des supports est important. En effet, il est primordial, avant de déposer le revêtement photocatalytique de bien les nettoyer. Si les surfaces ne sont pas bien dégraissées, le revêtement n'adhère pas de manière optimale. Ces deux supports ont été installés dans le système Cintropur® et testés pour la dégradation du 2-CP.

Pour le support en quartz, seule les ailettes ont été recouvertes de la formulation de TiO_2 , le système de spirales en aluminium a été testé avec et sans recouvrement. Les résultats de l'évolution du 2-CP en fonction du temps sont repris à la figure 14.

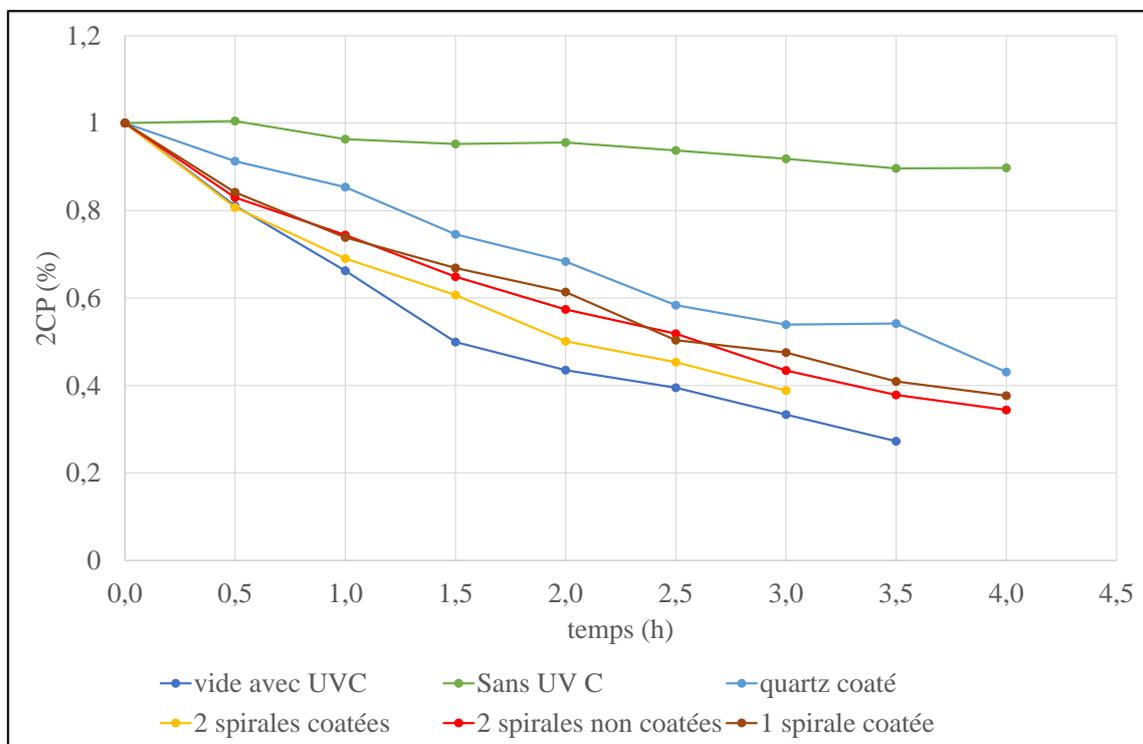


Figure 14 : Evolution du 2-CP en fonction du temps pour différentes configurations.

Nous constatons que les UV-C seuls sont plus efficaces que n'importe quelle autre configuration, avec une élimination d'environ 75% de la concentration de départ en 2-CP en 3h30. La spirale induit probablement un effet écran aux UV-C ce qui diminue leur disponibilité pour activer le TiO₂ comme l'indique l'évolution du 2-CP avec les spirales non revêtues.

La configuration en ailette (support en quartz) induit probablement un flux laminaire réduisant le contact des polluants avec la surface du catalyseur. De plus, une partie des UV est captée par la couche de recouvrement, limitant sa disponibilité dans l'ensemble du volume du réacteur, conduisant à une moins bonne dégradation du 2-CP par rapport aux UV-C seuls.

Il faut indiquer que ces vitesses de dégradation ne permettent pas de dimensionner un système très compact pour un abattement significatif du polluant en un passage. Il faut envisager un système en recirculation permettant d'augmenter le temps de contact entre les polluants et la surface active.

Dans les conditions de test, le 2-CP est dégradé par photolyse, en présence de molécule ne présentant pas de photolyse sous UV-C, la fonction photocatalytique serait mise en valeur.

4.2. Tests de dégradation du 2-CP avec une matrice réelle.

Des tests avec de l'eau de ville comme matrice pour le 2-CP ont été menés dans le réacteur de laboratoire.

Les premiers tests ont été conduits sous UV-C pour être proche de la configuration du système Cintropur®.

Pour ce faire, le réacteur a été modifié car le couvercle en plexiglass utilisé absorbe les UV-C. Une ouverture de 15x10 cm² a été réalisée dans le couvercle (21x17 cm²) afin d'y placer une plaque en quartz transparent au UV-C et UV-A. Par contre la zone irradiée en UV-C a été réduite de 60 %.

La figure 15 présente les résultats obtenus avec le réacteur sans photocatalyseur et avec un photocatalyseur, en utilisant soit de l'eau déminéralisée, soit de l'eau de ville.

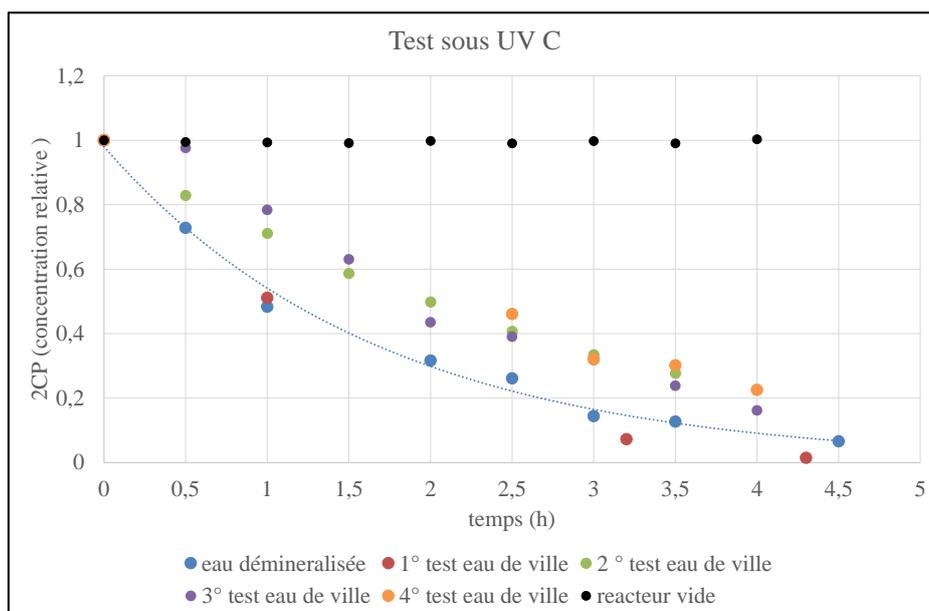


Figure 15 : Evolution du 2-CP en fonction du temps sous différentes configurations.

Contrairement à ce qui a été observé avec le réacteur Cintropur®, aucune photolyse n'est observée sous UV-C seul. Ceci peut être expliqué par la différence d'énergie lumineuse disponible entre les deux systèmes. L'énergie arrivant au support dans le réacteur de laboratoire est de 0,45 mW/cm² contre 2,6 mW/cm² au niveau du réflecteur dans le système Cintropur®. L'énergie dans le cas du réacteur de laboratoire limite très certainement la photolyse du 2-CP en condition dynamique. Une deuxième grande différence est la quantité d'eau irradiée par passage : dans le cas du Cintropur® l'irradiation se fait dans le volume d'eau, tandis que dans le cas du réacteur labo, seul un fin film d'eau est irradié.

Nous constatons que l'évolution du 2-CP lors du premier test avec l'eau de ville comme matrice est semblable à celle obtenue avec l'eau déminéralisée. Ensuite, nous observons une légère diminution de la vitesse de disparition du 2-CP avec le temps.

Le même type de test a été entrepris sous UV-A, car l'énergie reçue à la surface de support en UV-A est supérieure à celle reçue en UV-C pour une même distance lampe-support, 1,6 mW/cm² contre 0,46 mW/cm².

La figure 16 compare l'évolution du 2-CP sous UV-A et UV-C avec l'eau déminéralisée et sous UV-A avec l'eau de ville.

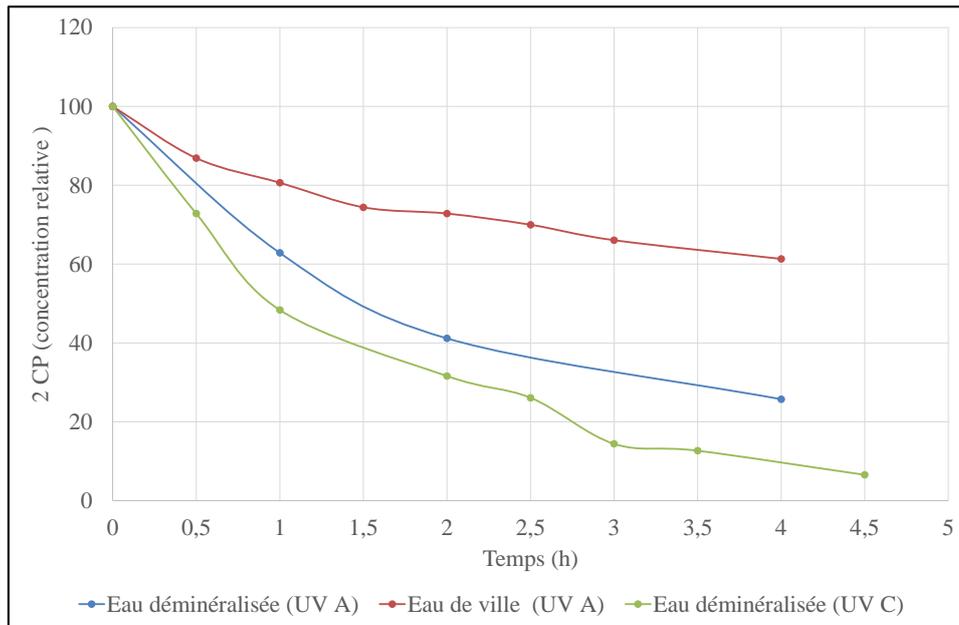


Figure 16 : Evolution du 2-CP en fonction du temps pour différentes configurations.

On observe que les résultats sont meilleurs avec les UV-C par rapport aux UV-A, malgré la plus faible énergie reçue par le support. Il faut se rappeler que les photons UV-C sont plus énergétiques que les photons UV-A, même si l'énergie mesurée est plus faible, leur activité est meilleure.

Deuxièmement, on observe aussi que l'influence de l'eau de ville comme matrice est beaucoup plus marquée avec les UV-A. Une diminution très significative de la dégradation du 2-CP en présence d'eau de ville est observée par rapport à l'eau déminéralisée.

Après les tests avec l'eau de ville (UV-A ou UV-C), des colorations jaunâtres sont apparues à la surface du revêtement (figure 17). Cette coloration n'apparaît pas avec l'utilisation d'eau déminéralisée.



Figure 17 : Plaque après quelques tests avec l'eau de ville comme matrice pour le 2-CP et sous UV-A

Un test de dégradation du 2-CP dans l'eau de ville a été conduit pendant plusieurs jours avec une même plaque sous irradiation UV-A. La plaque a jauni après le premier jour. Ce jaunissement s'est accentué avec le temps, mais l'activité du recouvrement ne semble pas avoir diminuée avec la répétition des tests.

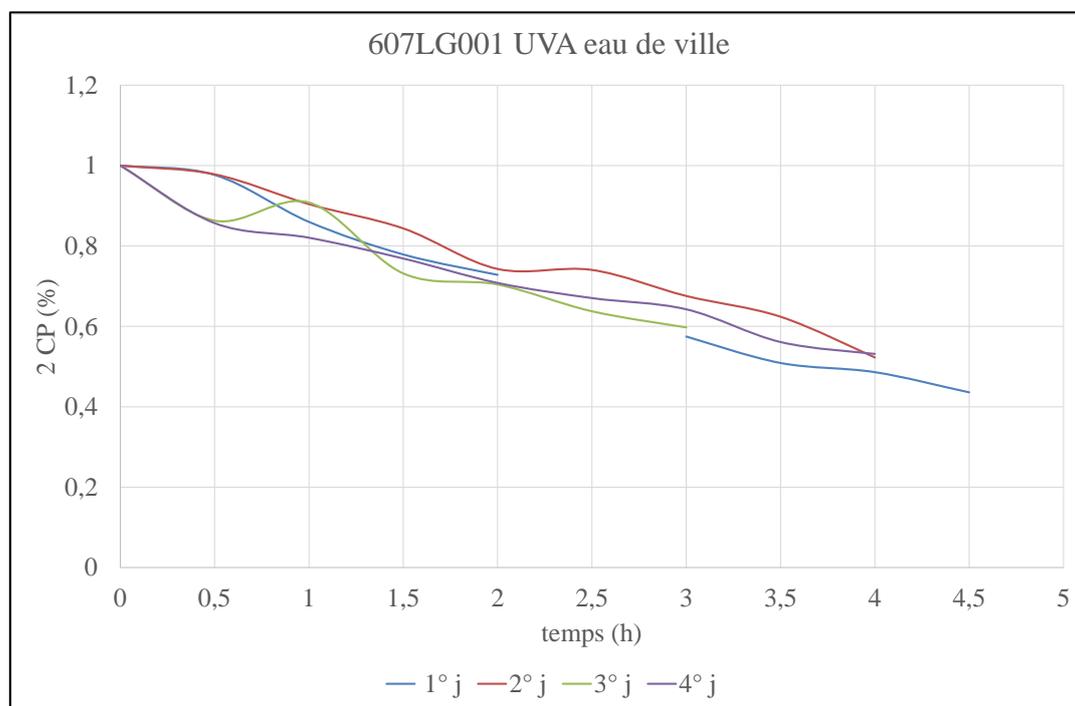


Figure 18 : Evolution de la dégradation du 2-CP dans l'eau de ville pour 4 jours consécutifs avec la même plaque.

Les plaques jaunies ont été exposées à l'air à des UV-C pendant une journée. Ce traitement n'a eu aucune influence sur la coloration. Une pollution organique, par des intermédiaires de dégradation, aurait disparu dans ces conditions sous l'action photocatalytique du revêtement.

Un test sans 2-CP dans l'eau de ville et sous irradiation UV-A conduit également à la coloration de la plaque indiquant que ce n'est pas la phase organique qui en est responsable.

Cette coloration est due à de la matière inorganique présente dans l'eau de ville.

Par la suite, afin de se mettre dans des conditions proches d'irradiation du Cintropur®, le réacteur et la plaque de verre ont été surélevés pour s'approcher des lampes UV-C. La rampe d'immersion a également été modifiée et se situe à seulement 2 cm du couvercle du réacteur.

Dans ces conditions, de l'eau peut s'accumuler à la surface du couvercle (partie plastique et plaque de quartz).

La figure 19 présente l'évolution de l'énergie lumineuse reçue au niveau de l'échantillon en fonction de la distance.

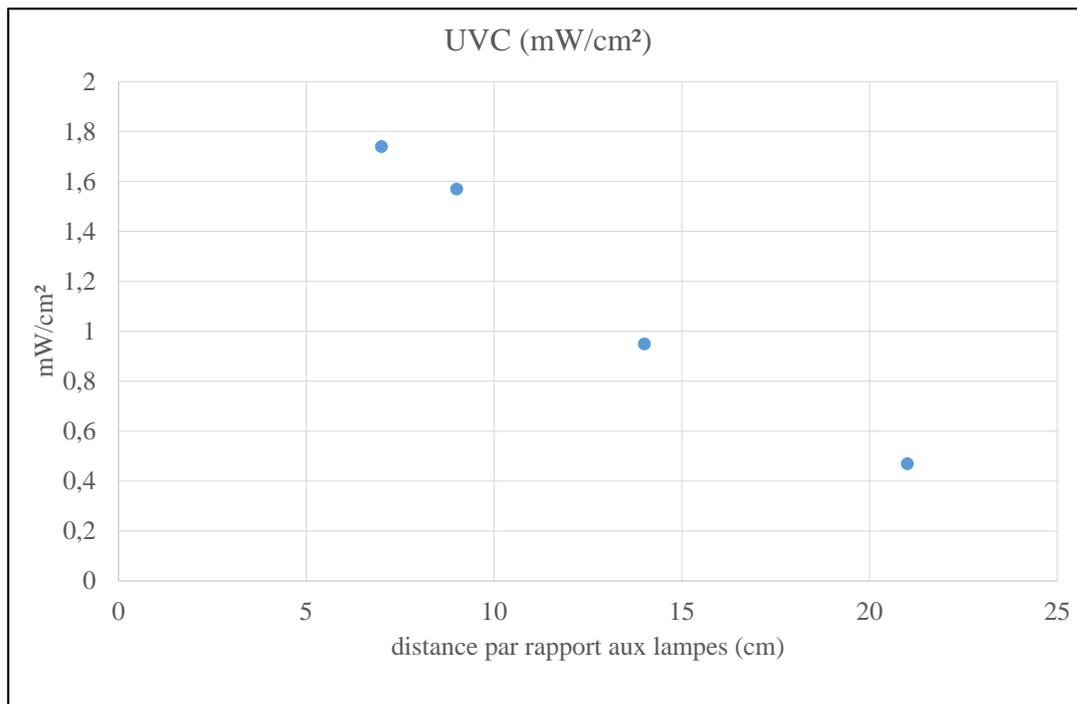


Figure 19: Energie lumineuse (UV-C) reçue par l'échantillon en fonction de la distance aux lampes.

Cette modification a entraîné une dégradation de l'enceinte du réacteur (figure 20) et seule la partie centrale en quartz reste transparente au UV-A et UV-C. Lors des tests initiaux, l'entièreté du couvercle était transparente aux UV-A. Par conséquent, les résultats obtenus avec les UV-A dans cette nouvelle configuration ne peuvent être comparés aux premiers essais.

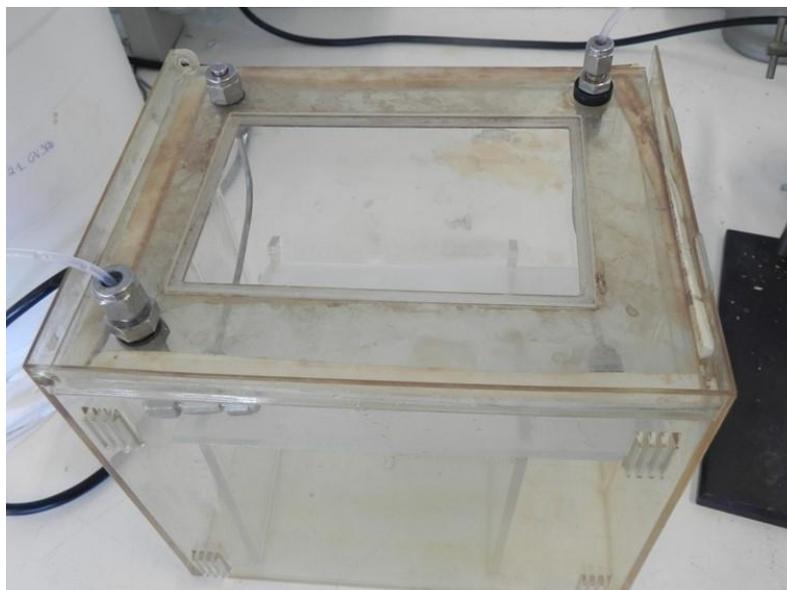


Figure 20 : Aspect du réacteur après plusieurs heures d'irradiation UV-C, seule la partie centrale reste transparente aux UV-A et UV-C.

4.3. Identification de l'origine de la coloration des plaques.

Sur la base d'analyses d'eau effectuées par la SWDE sur l'eau de distribution de la zone de Seneffe approvisionnant Certech, (cf. figure 22), les ions majoritaires présents ont été répertoriés.

Des solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée avec ajout de l'ion en question à des concentrations proches des celles reprises sur le document de la SWDE. Le pH des solutions a été maintenu à 7.

Le tableau 4 reprend les ions concernés, ainsi que leur concentration.

Tableau 4 : Ions testés

Solides	MW	Ion concerné	Cc ion mg/l
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132	SO_4^{--}	45
NaOH	40	Na^+	45
HCl	36	Cl^-	20
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74	Ca^{++}	70
$\text{Mg}(\text{Cl})_2$	95	Mg^{++}	7

Une dizaine de plaques ont été préparées avec la solution de TiO_2 standard, ceci dans le but de travailler toujours avec des revêtements similaires pour chaque test.

Les plaques ont été testées pendant une journée avec chaque solution sous une irradiation UV-A. Les plaques ont été photographiées avant et après test pour comparaison. La figure 21 présente le résultat obtenu avec une solution de sulfate d'ammonium.

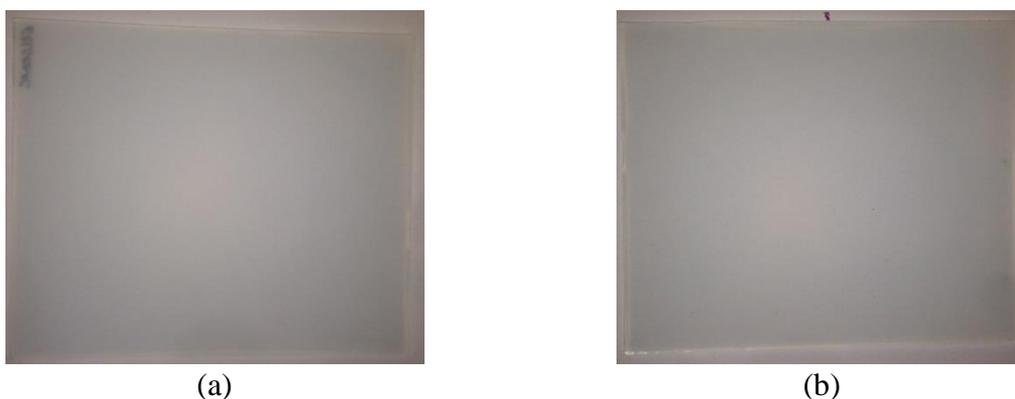


Figure 21 : (a) Plaque avant exposition et (b) plaque après exposition

Aucune différence n'a été observée entre la plaque avant et après exposition avec une solution de sulfate d'ammonium. Ce même résultat a été obtenu avec chaque solution excepté la solution d'hydroxyde de calcium pour laquelle deux zones jaunes sont apparues sur les côtés de la plaque (cf. Figure 23). Ces deux zones se situent juste en dessous de la connexion des tubes d'aspersion de l'eau. Les connexions n'étaient pas bien fixées et un écoulement goutte à goutte est apparu à ce niveau. Un deuxième test avec la solution de calcium n'a pas présenté cette coloration.



QUALITE DE L'EAU

Votre raccordement est repris sur la zone de distribution n° 2828 de SENEFFE ACHAT IDEA. Celle-ci est alimentée par l'eau achetée à Seneffe à l'IDEA (Intercommunale de Développement Economique et d'Aménagement de la région Mons Borinage Centre).

Au cours de ces 12 derniers mois, 9 prélèvements de contrôle ont été réalisés sur votre zone de distribution.

Paramètres microbiologiques

Qualité Bonne

Paramètres chimiques

Paramètres	Valeur représentative	Valeur paramétrique (1)	Paramètres	Valeur représentative	Valeur paramétrique (1)
Aluminium	<6	200 µg/l Al	Fluorures	0,27	1,5 mg/l F
Antimoine	<1	5 µg/l Sb	Plomb	<0,5	10 µg/l Pb
Arsenic	<1,3	10 µg/l As	Mercuré	<0,3	1 µg/l Hg
Benzène	<0,2	1 µg/l	Nickel	<1	20 µg/l Ni
Benzo(a)pyrène	<2,5	10 ng/l	Nitrates	<1	50 mg/l NO ₃
Bore	<15	1000 µg/l B	Nitrites	<0,01	0,5 mg/l NO ₂
Bromates	0	10 µg/l	PAH	<10	100 ng/l (3)
Cadmium	<0,3	5 µg/l Cd	Total Pesticides	2	500 ng/l (4)
Chrome	<0,8	50 µg/l Cr	pH	7,7	6,5 ≤ pH ≤ 9,5
Cuivre	10,4	2000 µg/l Cu	Sélénium	<1,2	10 µg/l Se
Cyanure	<7	50 µg/l CN	Tetra et trichloroéthylène	<0,1	10 µg/l
1,2-dichloroéthane	<0,5	3 µg/l	Trihalométhane (THM)	7,6	100 µg/l
Dureté totale (TH)	20,1	°français			

Paramètres indicateurs

Paramètres	Valeur représentative	Valeur indicatrice (2)	Paramètres	Valeur représentative	Valeur indicatrice (2)
Ammonium	<0,03	0,5 mg/l NH ₄	Manganèse	5,1	50 µg/l Mn
Calcium	68,2	270 mg/l Ca	Phosphore	1,46	mg/l PO ₄
Carbone Organique Total	0,8	mg/l C	Potassium	<1	mg/l K
Chlore libre résiduel	<0,1	0,25 mg/l Cl ₂	Sodium	46,7	200 mg/l Na
Chlorures	21,1	250 mg/l Cl	Sulfates	44,9	250 mg/l SO ₄
Conductivité	570	2500 µS/cm à 20°C	Température	14,8	25° C
Dureté alcaline (TAC)	28,4	°français	Turbidité	0,4	NTU
Fer	<10	200 µg/l Fe	Zinc	13	5000 µg/l Zn
Magnésium	7,4	50 mg/l Mg			

En ce qui concerne les paramètres analysés, les résultats répondent aux normes reprises dans le code de l'eau-Art.D185, annexe XXXI.

Pour votre information, les valeurs reprises dans ce protocole sont des valeurs médianes. Pour des raisons techniques, il est possible que la qualité de l'eau fluctue au cours du temps tout en respectant les normes en vigueur.

(1) Valeur paramétrique : limite à ne pas dépasser.

(2) Valeur indicatrice : valeur fixée uniquement à des fins de contrôle du bon fonctionnement des installations de production et de distribution, la limite n'est pas impérative.

(3) Substances de références : benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyrène.

(4) La somme des pesticides doit être inférieure à 500 ng/l et chaque élément doit être inférieur à 100 ng/l exceptés l'Aldrine, la Dieldrine, l'Heptachlore et l'Heptachlorépoxyde pour lesquels la valeur paramétrique est de 30 ng/l.

<(x) signifie inférieur à la limite de quantification des appareils de mesure, la valeur de cette limite étant égale à (x).

Laboratoire accrédité ISO 17025-N°118-TEST

Mise à jour : Juillet 2016

Figure 22 : Composition de l'eau de distribution



Figure 23 : (a) Plaque avant exposition et (b) plaque après exposition au $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Des particules ont été récupérées dans la solution et analysées par microscopie électronique couplée à l'analyse élémentaire par EDX. Du Ca, Si, Fe, Cr et Ni ont été détectés. Le Ca provient de la solution elle-même et le Si de particules se détachant du revêtement. Les autres composés proviennent certainement d'une connexion métallique ou d'une contamination de la solution de Ca.

Une partie d'une zone jaune a également été analysée par microscopie électronique couplée à l'analyse élémentaire. Les mêmes éléments ont été détectés ainsi que du Ti (voir figure 24).

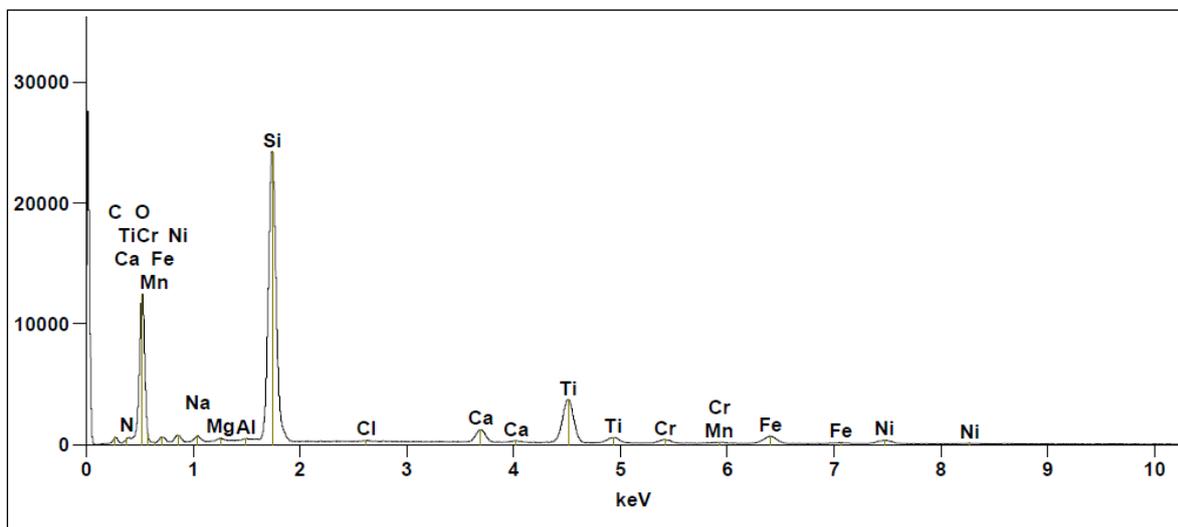


Figure 24: Analyse élémentaire (EDX) par microscopie électronique d'une zone jaune

Des essais avec des solutions d'ions Fe^{++} (FeSO_4) et Fe^{+++} (FeCl_3) ont réalisées pour vérifier l'influence du fer sur la coloration des plaques.

La solution aqueuse est incolore avec le FeSO_4 et jaunâtre pour le FeCl_3 (voir figure 25)

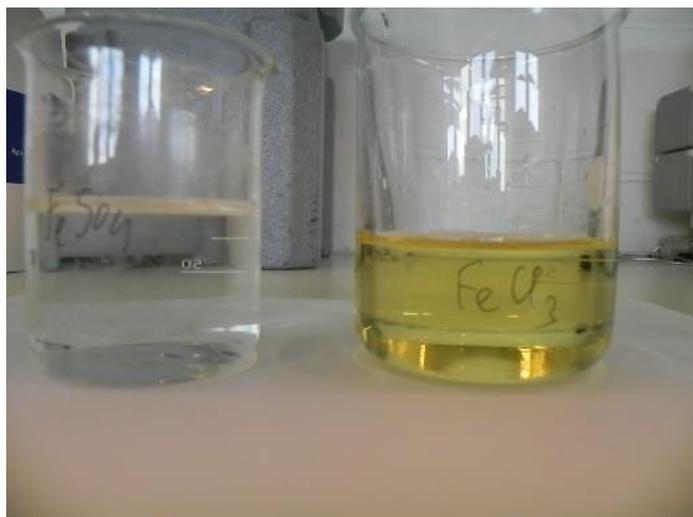


Figure 25 : Solution aqueuse de FeSO_4 et FeCl_3 .

Après exposition aux solutions pendant une nuit sous UV-A, le FeSO_4 conduit à l'apparition de coloration jaune, par contre aucune modification n'est observée avec le FeCl_3 (voir figure 26).

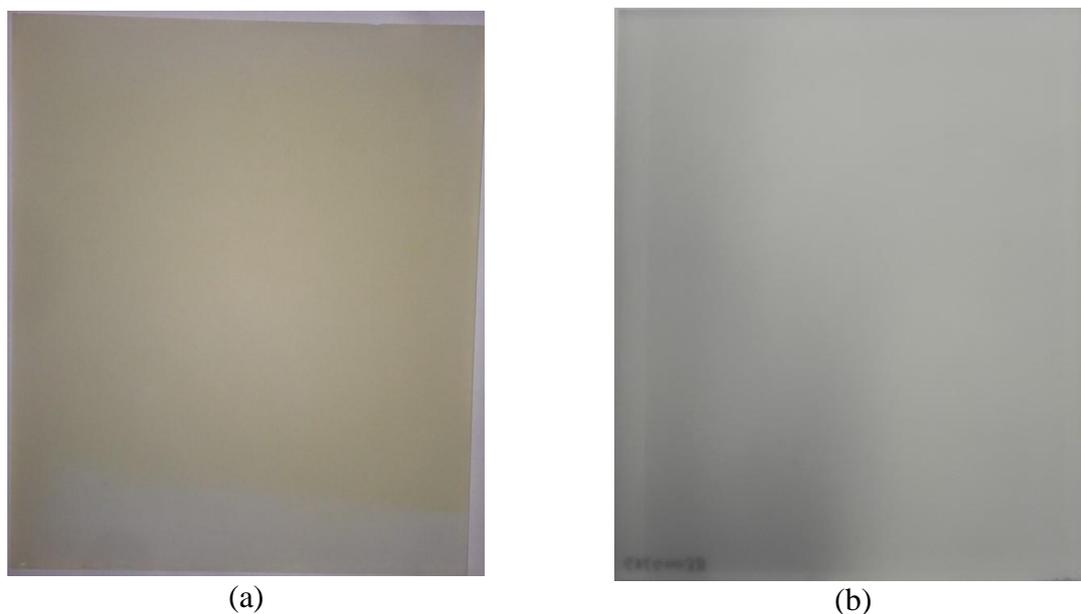


Figure 26 : (a) Plaque après exposition au Fe_2SO_4 et (b) Plaque après exposition au FeCl_3

Sous l'irradiation UV, le Fe^{++} s'oxyde en Fe^{+++} donnant la coloration jaunâtre au revêtement.

4.4. Influence des ions sur l'activité photocatalytique des revêtements.

Les différentes plaques ont été testées pour la dégradation du 2-CP sous UV-A et UV-C.

Les figures 27 à 31 comparent les évolutions du 2-CP obtenu avec chaque revêtement exposé aux divers ions sous UV-A et UV-C.

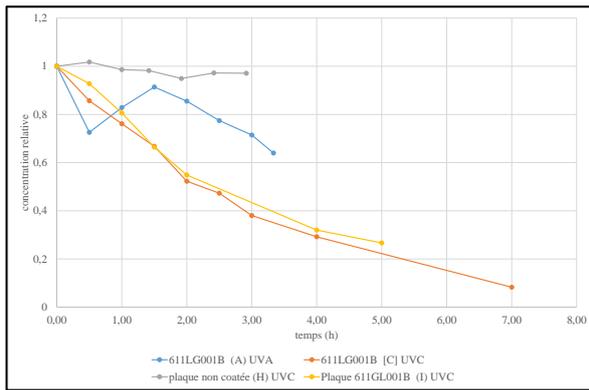


Figure 27 : Revêtement non exposé

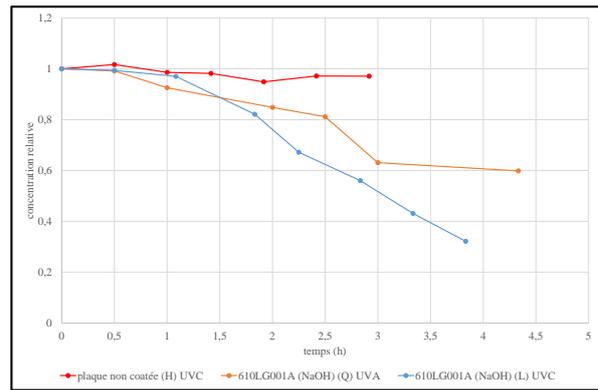


Figure 28 : revêtement exposé au Na+

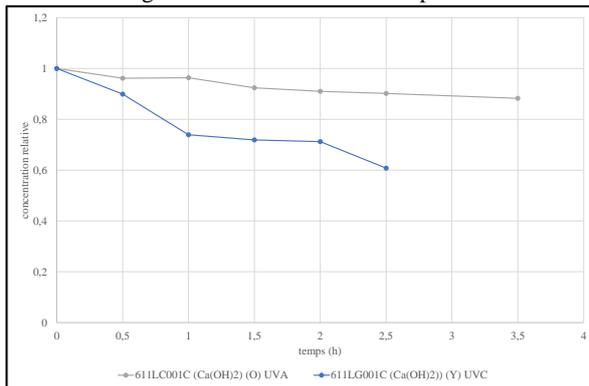


Figure 29 : Revêtement exposé au Ca++

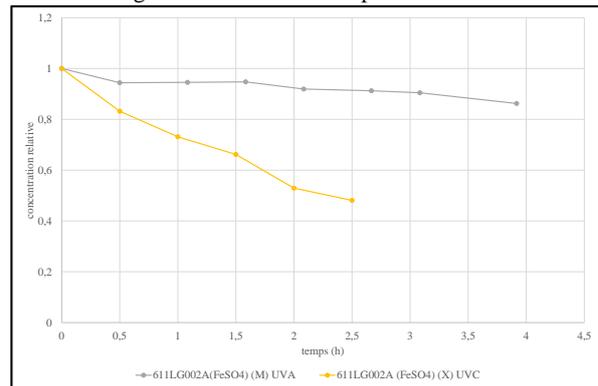


Figure 30 : Revêtement exposé au Fe++/SO4--

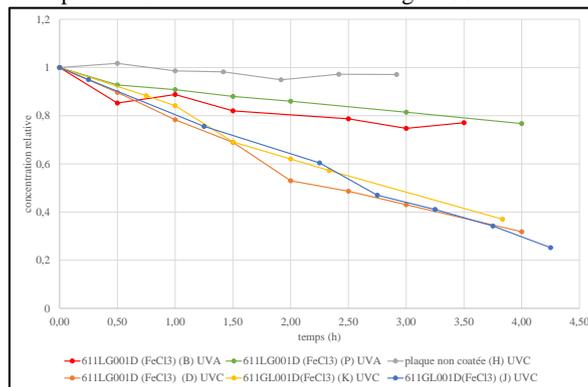


Figure 31 : Revêtement exposé au Fe+++/Cl-

Nous constatons que quel que soit l'ion de la solution à laquelle le revêtement a été exposé, la dégradation sous UV-A est plus lente que la dégradation sous UV-C.

Egalement, malgré le rehaussement du réacteur, la photolyse sous UV-C n'intervient pas.

La figure 32 compare les différents revêtements pour les tests sous UV-C, et la figure 33 les tests sous UV-A.

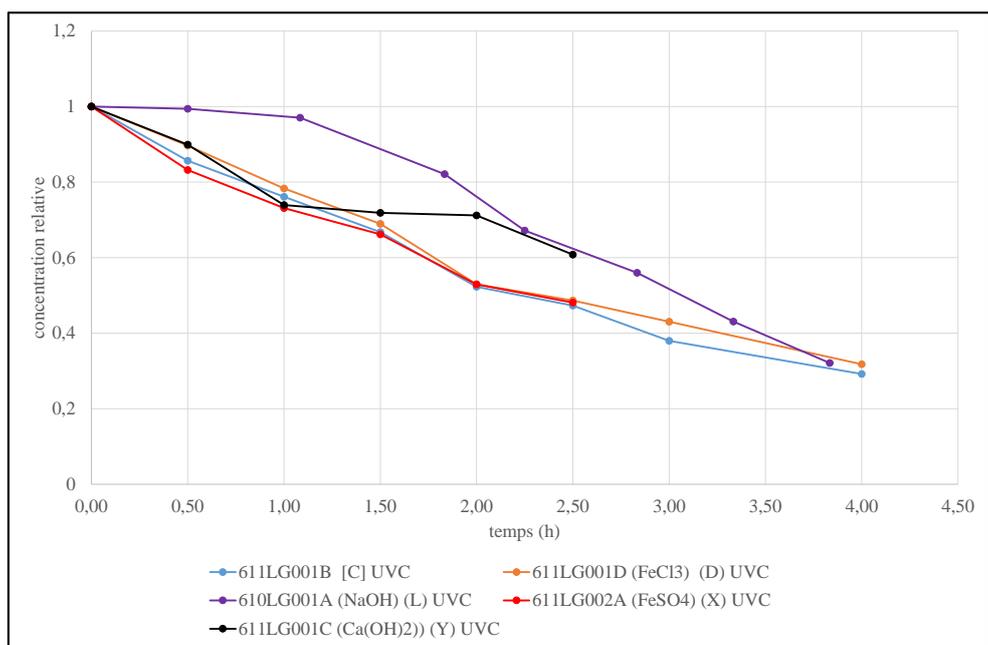


Figure 32 : Comparaisons des différents revêtements sous irradiation UV-C

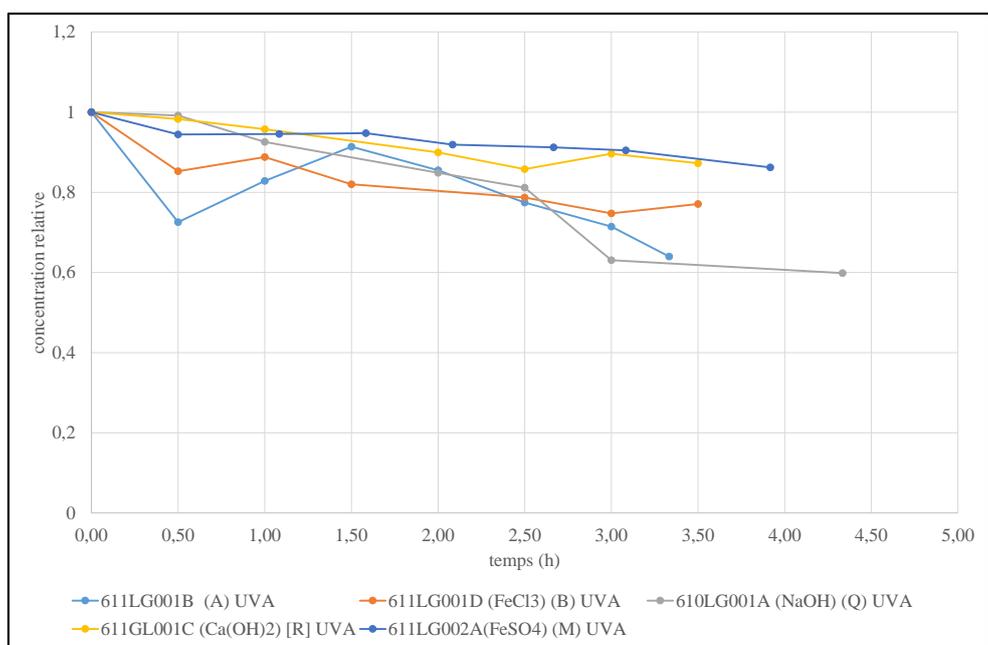


Figure 33 : Comparisons des différents revêtements sous irradiation UV-A

Un temps de latence semble être présent avec la plaque exposée aux ions Na^+ . La dégradation du 2-CP ne débute qu'après $\frac{1}{2}$ heure d'irradiation.

Il est difficile, dû à la faible activité sous UV-A, de tirer des conclusions claires sur l'effet des ions.

Des répétitions de tests (UV-A ou UV-C) avec l'échantillon exposé aux ions $\text{Fe}^{+++}/\text{Cl}^-$ indiquent qu'il n'y a pas de perte d'activité pour des essais consécutifs (figure 33).

4.5. Test avec l'eau de ville sous irradiation UV-A et UV-C.

La figure 34 compare l'évolution du 2-CP en fonction du temps sous irradiation UV-A et UV-C d'un revêtement photocatalytique avec l'eau de distribution comme matrice. Les évolutions du 2-CP avec l'eau déminéralisée comme matrice y sont également reportées.

Dans le cas des UV-A, nous observons une petite diminution de l'activité photocatalytique par rapport à l'eau déminéralisée. Ce qui n'est pas observé, du moins pour le premier test, avec l'irradiation UV-C.

On observe une diminution de l'activité aussi bien sous UV-A et UV-C, avec les essais consécutifs. Comme précisé plus haut, le réacteur a été rehaussé pour se mettre dans des conditions d'irradiation proche de celle présente dans le système Cintropur®. Dans cette nouvelle configuration, la rampe d'aspersion est proche du couvercle et une faible accumulation d'eau est observée. La température y est également plus élevée, car plus proche des lampes.

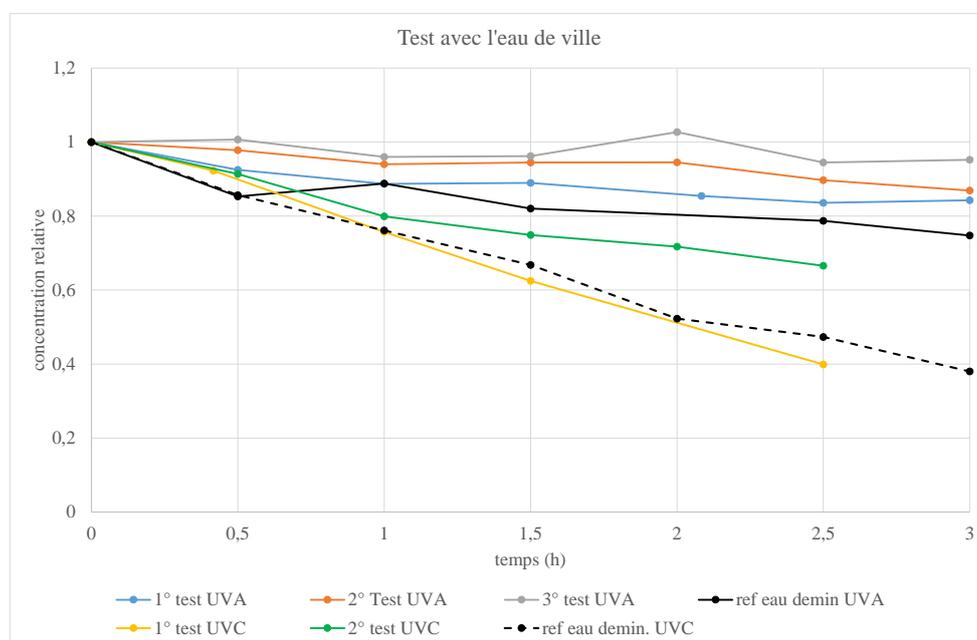


Figure 34 : Comparaison de l'activité du revêtement photocatalytique sous irradiation UV-A et UV-C avec l'eau de distribution comme matrice.

Il a été observé après les essais, qu'un dépôt blanchâtre s'était formé à la surface interne de la fenêtre de quartz. Ce dépôt peut favoriser l'adsorption des UV et plus particulièrement des UV-C, réduisant ainsi leurs efficacités.

Les premiers essais avaient été effectués avec l'ancienne configuration et ce dépôt n'avait pas été observé et l'activité s'était maintenue.

5. Conclusions

Lors de ce projet, deux formulations de TiO₂ (P25 Evonik) et TiO₂ dopé avec du charbon actif ont été élaborées, possédant une bonne activité photocatalytique et une bonne tenue hydraulique.

La tenue hydraulique a été étudiée dans le système Cintropur® fourni par le parrain Airwatec dans des conditions de débit proche de son utilisation réelle.

L'utilisation d'une deuxième source de TiO₂ à savoir le P90 d'Evonik n'a pas permis d'améliorer les performances du revêtement.

Une étude sur l'épaisseur de la couche de recouvrement indique que l'optimum qui avait été déterminé par Certech, dans le cadre de ses recherches dans le traitement de l'air, était également un optimum pour le domaine aqueux.

Divers échantillons ont été préparés par Certech pour l'UMONS.

Le développement d'un outil de screening sur base des twisters, suivi d'une thermodésorption couplée à la chromatographie gazeuse –spectrométrie de masse a été abandonné. De fait, la dégradation de la phase d'adsorption lors de la désorption ne permet pas de faire du screening de composés organiques présents dans l'eau. Cette technique est bien adaptée pour la recherche de composés ciblés mais pas pour la recherche de composés inconnus.

Un dispositif expérimental a été réalisé avec le système Cintropur®, travaillant à un débit de 1,2 m³/h, soit un temps de contact de 1,5 sec. Dans ces conditions et pour la dégradation spécifique du 2-CP, la photolyse est plus efficace que la photocatalyse supportée, probablement dû à un effet d'écran des supports. Egalement, le temps de contact de 1,5 sec (trop court) et les constantes de vitesse de dégradation du 2-CP (trop faible), ne permettent pas d'envisager un dimensionnement d'un réacteur prototype pour une épuration en un seul passage.

Finalement, des essais sur une matrice réelle (eau de distribution) ont été menés.

Une coloration jaunâtre est apparue à la surface du revêtement photocatalytique après exposition à l'eau de distribution, sous irradiation UV, avec ou sans 2-CP.

Il a été déterminé que cette coloration est due à la présence d'ions Fe⁺⁺ présents dans l'eau, ceux-ci s'adsorbent à la surface de revêtement et s'oxydent en Fe⁺⁺⁺ donnant cette coloration.

Des essais successifs indiquent que cette coloration n'est pas préjudiciable à l'activité photocatalytique du revêtement.

L'activité photocatalytique des revêtements est meilleure sous UV-C que UV-A et ce quelle que soit la matrice utilisée (eau déminéralisée ou eau de distribution).

L'analyse du cycle de vie des supports photocatalytiques n'a pas été réalisée.

Partie II : Contribution UMONS – Génie des procédés chimiques et biochimiques

1. Introduction

Ce rapport s'inscrit dans la suite du premier rapport scientifique regroupant les résultats obtenus durant la période allant de janvier 2014 à juin 2015.

Pour rappel, le projet s'intéresse à la thématique générale de la pollution qui altère la qualité de nos eaux de surface et souterraines, sources desquelles est puisée l'eau de consommation dont la qualité est un facteur essentiel venant directement impacter notre santé. Etant donné son rôle vital, l'eau de consommation est amenée à être contrôlée/traitée pour répondre à des critères repris dans la législation européenne (cf. figure 35).

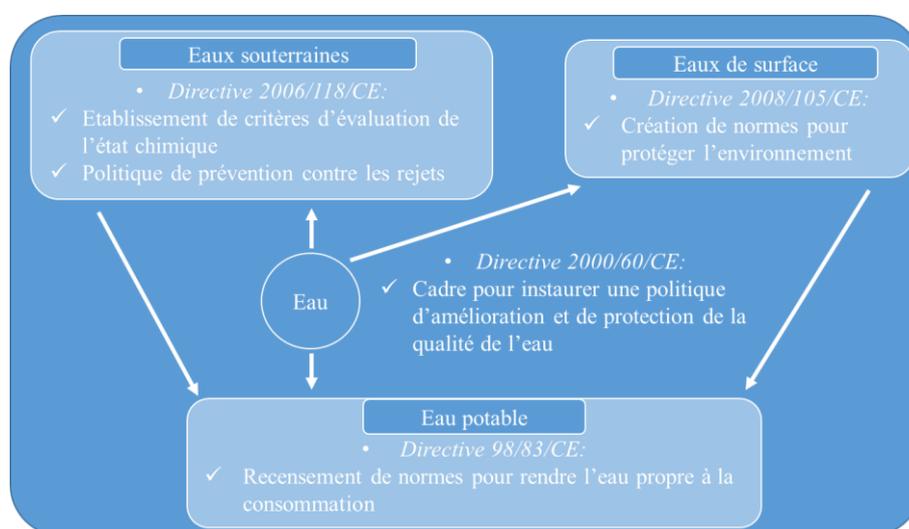


Figure 35 : Ensemble des législations européennes relatives à la protection des différents types d'eau

Parmi les diverses catégories de pollution existantes et résumées à la figure 36, nous nous intéressons aux micropolluants organiques persistants (MOPs) qui présentent des effets perturbateurs endocriniens à l'état de traces ($\mu\text{g.L}^{-1}$) et dont la seconde caractéristique principale est leur résistance aux traitements conventionnels d'élimination. On retrouve notamment dans cette catégorie des produits commerciaux tels que les produits phytosanitaires, pharmaceutiques ou les déchets industriels, etc.

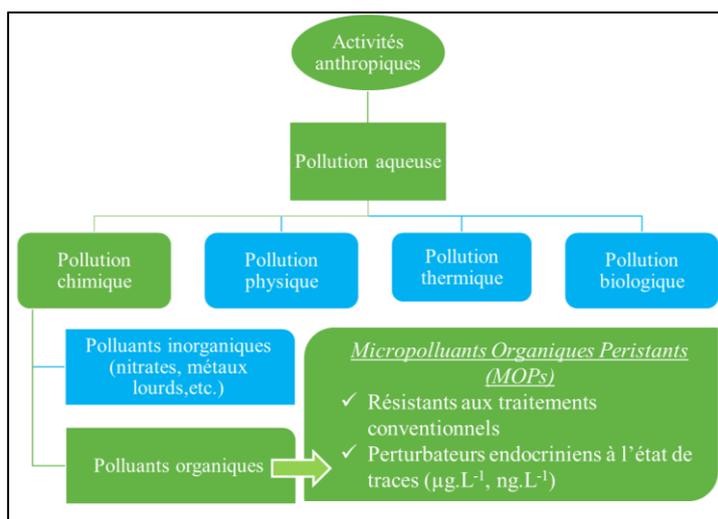


Figure 36 : Représentation graphique de différentes catégories/sous-catégories de pollutions aqueuses

Afin de trouver une solution à cette problématique, nous avons étudié différents procédés dits « d'oxydation avancée » (POA) dont l'efficacité permet de répondre aux besoins actuels. Parmi les diverses technologies recensées lors d'une étude bibliographique, la photocatalyse hétérogène se démarque par divers avantages comme l'absence de réactifs dangereux et coûteux. En effet, pour rappel, la photocatalyse fait appel à un catalyseur qui est activé par l'action d'un rayonnement lumineux suffisamment énergétique sans le besoin d'un ajout de réactifs supplémentaires. Toutefois, la taille nanométrique des particules de photocatalyseur constitue un problème qui nécessite une étape de séparation coûteuse. Pour contrer cela, le photocatalyseur est déposé sur un support par pulvérisation.

Une fois effectuée la sélection d'une formulation photocatalytique performante supportée sur un substrat (déposée par pulvérisation), ce travail vise le développement d'une installation de laboratoire et d'un outil de dimensionnement d'une unité industrielle de traitement de ces MOPs présents dans les eaux potabilisables.

Lors du précédent rapport, une liste de 20 xénobiotiques a été établie sur base d'une étude de l'occurrence et des concentrations de micropolluants organiques dans les eaux souterraines et de surface en Région Wallonne (cf. rapport précédent). Suite à des essais toxicologiques sur ces derniers, menés par le service de Biologie Humaine et Toxicologie, 3 composés cibles ont été sélectionnés, à savoir l'atrazine, la bentazone et l'isoproturon.

La partie expérimentale recouvrant le début du projet WaterPOP consistait principalement en la présentation des diverses formulations photocatalytiques innovantes supportées. Ces formulations visaient l'utilisation de dioxyde de titane comme photocatalyseur sous un mélange de deux formes cristallographiques, anatase et rutile, connu pour son importante activité photocatalytique face à un large panel de molécules organiques. Le point innovant précédemment exposé reposait sur l'incorporation dans la composition des formulations, d'un adsorbant, du charbon actif ou une zéolithe ayant pour but de préconcentrer les molécules cibles à la surface du photocatalyseur et promouvoir la vitesse de minéralisation. Ainsi 5 formulations principales ont été développées par Certech, une formulation de référence (REF), deux formulations avec charbon actif (CA1 et CA2) et deux formulations avec zéolithe (ZEO1 et ZEO2), toutes déposées à hauteur d'une masse surfacique de $0,25 \text{ mg.cm}^{-2}$.

Ces diverses formulations ont été soumises à une campagne de caractérisation de l'état de surface (MEB, BET) qui a démontré que la présence d'additifs améliorerait notamment la surface spécifique du revêtement photocatalytique. Au microscope, les dépôts apparaissent comme granuleux et particulièrement hétérogènes. La profilométrie 2D et 3D a également confirmé une hétérogénéité d'épaisseur due au mode d'application de la formulation photocatalytique (pulvérisation).

Les premiers résultats d'adsorption ont démontré que la zéolithe n'est pas un additif pertinent par rapport à l'effet d'adsorption recherché, ce qui entraîné l'exclusion de cet élément.

Sur le plan optique, les formulations avec additif présentent une opacité plus importante, ce qui limite leur épaisseur à 1 μm si le support choisi doit laisser passer une partie du rayonnement (support en quartz par exemple).

Dans le présent rapport qui fait état des recherches portant sur les 24 derniers mois de projet, une première partie est consacrée à la description des molécules cibles, l'atrazine, la bentazone et l'isoproturon et de leurs propriétés physicochimiques. Une synthèse bibliographique est ensuite dédiée à la photocatalyse hétérogène et plus spécifiquement aux modèles cinétiques publiés dans la littérature traduisant mathématiquement les phénomènes physiques qui la composent. L'influence de divers paramètres opératoires intervenant dans ce phénomène (masse de photocatalyseur, présence d'éléments interférents, effet du pH, etc.) sera également abordée de façon générique. Conjointement, des éléments de cinétique propre à chaque pesticide recherchés dans la littérature, permettront de dégager des ordres de grandeur auxquels nous serons confrontés. Des voies de dégradation illustrant des sous-produits potentiels seront aussi présentées.

Consécutivement aux explications théoriques, une partie expérimentale aura pour but de décrire l'ensemble des expériences qui ont été réalisées durant ces deux dernières années. Elle concerne principalement les essais de photocatalyse menés sur 3 dispositifs expérimentaux élaborés au sein de l'UMONS :

- On distingue tout d'abord un système préliminaire de photocatalyse chargé de comparer/caractériser l'efficacité des différentes formulations photocatalytiques qui ont été développées et la cinétique de disparition des pesticides. A côté de cela, une première observation préliminaire de l'influence de certains paramètres opératoires (puissance lumineuse, concentration initiale,...) a été abordée dans ce dispositif ;
- Un second photoréacteur a été entièrement utilisé pour mener l'étude de la photocatalyse avec des particules de TiO_2 en suspension, en présence ou non de charbon actif ;
- Un photoréacteur à l'échelle laboratoire destiné à l'étude approfondie de la photocatalyse des pesticides (suivi de la minéralisation par COTmètre et chromatographie ionique) pour acquérir des paramètres cinétiques clés qui seront utilisés pour le dimensionnement d'une installation. Divers paramètres ont aussi été variés sur ce système expérimental comme notamment le débit de recirculation, la teneur en oxygène dissous, la puissance lumineuse, etc. pour mieux appréhender l'évolution des performances de photocatalyse des pesticides.

Sur cette base, un outil de simulation de l'installation de laboratoire et de dimensionnement développé dans le cadre de cette recherche sera présenté à la suite.

Enfin la dernière partie de ce rapport reprendra les conclusions tirées de cette partie expérimentale et des outils développés.

2.Sélection des 3 micropolluants organiques cibles

2.1.Rappel

Lors du précédent rapport, une étude bibliographique avait été menée sur le recensement de polluants organiques dits pertinents et prioritaires. Au vu de la diversité des molécules existantes, une méthodologie de classification avait été appliquée à un ensemble de xénobiotiques. De cette priorisation des composés potentiels, il est ressorti une liste dont le nombre de composés a été fixé à 20. Le tableau 5 énumère ces différents composés de la liste.

Tableau 5 : Liste finale de xénobiotiques

Composés xénobiotiques	Catégories
Isoproturon	Pesticides
BAM	
Bentazone	
MCPA	
PFOA	Surfactants
Oxazépam	Produits pharmaceutiques et leurs métabolites
Carbamazépine	
Ibuprofène	
Kétoprofène	
Paracétamol	
Hydroxyibuprofène	Pesticides
Diuron	
Atrazine	Produits pharmaceutiques
Diclofénac	
2,4-D	Pesticides
4-NP1EC	Surfactants
Benzo(a)pyrène	Produits de combustion
Glyphosate	Pesticides
(s-) métolachlore	Pesticides
Tributylphosphate	Produits industriels

Malheureusement, le temps nécessaire à l'étude de chacun de ces composés serait trop important, c'est pourquoi il a été décidé que seuls 3 xénobiotiques cibles seraient étudiés.

L'effet toxique ciblé par le projet est le caractère perturbateur endocrinien. Dans cette optique, la quantification de l'effet perturbateur endocrinien s'est imposé naturellement comme le critère qui conditionne notre sélection.

Dans ce but, des essais toxicologiques ont été mis en place par le service de Biologie Humaine et Toxicologie de l'UMONS (voir partie III).

2.2. Présentation des 3 xénobiotiques cibles

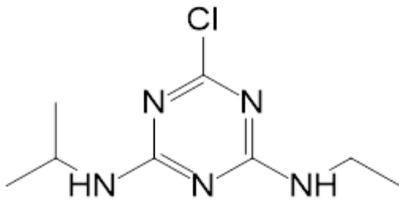
Sur base des essais toxicologiques, les 3 molécules d'intérêt ont été définies : l'atrazine, la bentazone et l'isoproturon. Il convient de décrire ces dernières sur base de leur structure chimique et leurs propriétés physiques.

2.2.1. Atrazine

Informations générales et propriétés physicochimiques

L'atrazine est un herbicide sélectif^a et systémique^b couramment rencontré, de la famille des chlorotriazines^c utilisés pour éliminer les dicotylédones et les mauvaises herbes [Worthing 1991]. Une description générale de l'atrazine et de ses propriétés physicochimiques est reprise dans le tableau 6.

Tableau 6 : Informations générales sur l'atrazine [Royal Society of Chemistry 1991; Worthing 1991; Meister 1989; UE 2005b; INERIS 2007]

Paramètres	Valeurs
N° CAS	1912-24-9
Formule brute	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Nom IUPAC	6-chloro-N-éthyl-N-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Formule semi-développée	
Poids moléculaire	215,69 g.mole ⁻¹
Température de fusion	175-177°C
Densité	1,187 g.cm ⁻³
Solubilité dans l'eau	30 mg.L ⁻¹

^a Vise un certain type de mauvaises herbes sans impacter les autres.

^b Herbicide qui diffuse dans la plante via des points d'entrée comme la racine ou la feuille jusqu'au point d'interaction.

^c Les chlorotriazines sont constituées d'un hétérocycle chloré composé de 3 atomes de carbone ainsi que de 3 atomes d'azote.

Log K _{ow} ^a	2,3-2,5
Log K _{oc} ^b	86
BFC ^c	7,7
pKa	1,6
Pression de vapeur	40.10 ⁻⁶ Pa à 20°C
Constante de Henry (H)	1,5.10 ⁻⁴ . Pa.m ³ .mole ⁻¹

Conformément à l'étude bibliographique publiée dans le précédent rapport, [WHO 2010] relate également la présence de l'atrazine et de ses métabolites dans les eaux de surface et souterraines à l'heure actuelle. La principale voie d'exposition suspectée serait orale et plus particulièrement via la consommation d'eau potable dans le domaine public. Pour les professionnels, [AERU 2007] suggère une simple inhalation du produit ou un contact direct avec la peau. Etant donné son domaine d'application, l'origine de la contamination provient soit d'une source diffuse comme un ruissellement ou la percolation d'eau en contact avec des terres agricoles, soit d'une source ponctuelle comme un déversement accidentel. [WHO 2011] propose une valeur guide maximum de 100 ppb qui se base sur l'observation chez la femelle du rat de la suppression de l'hormone lutéinisante qui joue un rôle important dans la régulation du cycle œstral.

En 2003, des suspicions d'effet carcinogène ont poussé l'Union Européenne à interdire l'utilisation de ce produit *a contrario* des Etats-Unis qui acceptent toujours son emploi [Le Bé 2016; Gitanjali 2006]. Par ailleurs, des études plus récentes réalisées par la société d'expertise « DHI Water & Environment » sur demande de la Commission Européenne, affirment que l'atrazine présente un effet perturbateur endocrinien. D'autres études comme celles de [Casas et al. 2010; Sanderson et al. 2000; Cocco 2002; Cooper et al. 2000] ont également mis en évidence un effet perturbateur endocrinien.

Malheureusement, malgré son interdiction dans l'Union Européenne, l'atrazine et ses métabolites persistent dans l'environnement aquatique et plus spécifiquement dans les eaux souterraines, signe de sa résistance. L'origine des métabolites provient de la dégradation de l'atrazine via des diverses voies naturelles de dégradation telles que la photolyse, l'hydrolyse et par la dégradation microbienne dans les sols. Parmi ces 3 chemins possibles de dégradation, l'hydrolyse et la biodégradation dans les sols nécessitent des temps relativement longs par rapport à la photolyse.

Les métabolites les plus connus sont la dééthyl-atrazine (DEA), la désisopropyl-atrazine (DIA) et la diaminochlorotriazine (DACT), résultats de la désalkylation progressive de l'atrazine, Sans oublier l'hydroxyatrazine, produit de l'hydrolyse de l'atrazine substituant l'atome de chlore par

^a Log K_{ow} (Octanol-Water) est appelé « coefficient de partage » : C'est le rapport entre la concentration à l'équilibre d'une substance chimique dans le n-octanol et la concentration en cette même substance dans l'eau.

$K_{ow} = C_{octanol} / C_{eau}$

^b Log K_{oc} est également le coefficient de partage carbone organique/eau (pour les substances organiques). Il s'agit donc du rapport entre la quantité adsorbée d'un composé par unité de masse de carbone organique solide et la concentration de ce même composé en solution aqueuse à l'équilibre (exprimé en L/kg).

^c Le facteur BFC, abréviation de Bioconcentration Factor, désigne le ratio entre la concentration du composé étudié dans le milieu et la concentration dans l'organisme. Ce facteur permet d'établir la bioaccumulation

un groupement OH. La littérature est relativement bien documentée sur les diverses voies de dégradation de l'atrazine. Comme exemple, nous proposons la voie de photodégradation par photolyse suggérée par [Gawlik 1999] dont le produit final est l'acide cyanurique (cf. figure 37) :

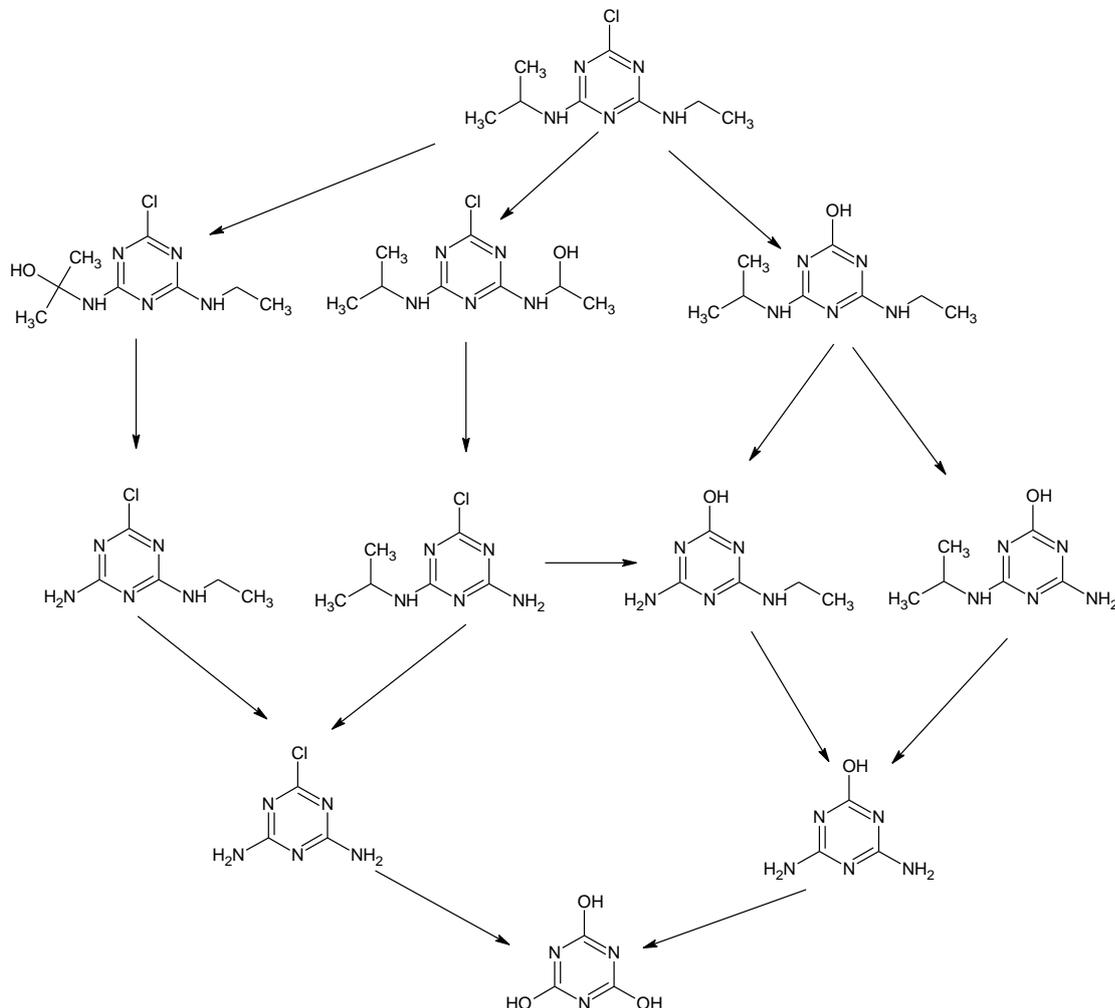


Figure 37 : Voie de dégradation de l'atrazine par photolyse sous lumière naturelle [Gawlik 1999]

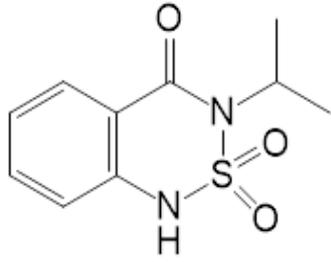
Sur le plan toxicité, les métabolites chlorés jouent sur les mêmes plans que la molécule parente et plus particulièrement sur l'effet perturbateur endocrinien. L'hydroxyatrazine, quant à elle, aurait un rôle toxique sur le bon fonctionnement des reins.

2.2.2. Bentazone

Informations générales et propriétés physicochimiques

La bentazone fait également partie de la famille des herbicides sélectifs et plus spécifiquement de la classe chimique des benzothiadiazines^a. Elle est généralement utilisée pour accroître les rendements des récoltes de céréales, de maïs, du riz, etc. Son mécanisme d'absorption se fait par le biais des feuilles [Worthing 1991]. Sa structure chimique ainsi que ses propriétés physicochimiques sont reprises au tableau 7.

Tableau 7 : Informations générales sur la bentazone [WHO 2004; EC 2000; US-EPA 1994; Babut & Bonnet 2001]

Paramètres	Valeurs
N° CAS	25057-89-0
Formule brute	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S
Nom IUPAC	3-isopropyl-2,1,3-benzothiadiazine-4-one-2,2-dioxide
Formule semi-développée	
Poids moléculaire	240,3 g.mol ⁻¹
Température de fusion	137-139°C
Densité	1,5 g.cm ⁻³ à 20°C
Solubilité dans l'eau	570 mg.L ⁻¹ à pH≈7
Log K _{ow}	-0,46 pH=7 et à 22°C
Log K _{oc}	42
BFC	19
pKa	3,28 à 24°C
Pression de vapeur	1,7.10 ⁻⁴ Pa à 20°C
Constante de Henry (H)	7,2.10 ⁻⁵ Pa.m ³ .mole ⁻¹

Les propriétés physicochimiques de la bentazone limitent sa pollution au milieu aqueux. Sa faible volatilité restreint sa présence dans l'air. Il en va de même pour son faible coefficient de partition octanol-eau l'empêchant de s'accumuler dans les aliments.

La bentazone est principalement détectée dans les eaux souterraines proches des zones de culture. La contamination des eaux de surface est due aux effluents provenant de champs agricoles, des eaux de drainage, etc.

Les expériences toxicologiques présentées au point III page 168 ont montré que la bentazone présentait un effet perturbateur endocrinien sévère pour des concentrations massiques de l'ordre de 2,4 g.L⁻¹. [Garagna et al. 2005] a également constaté un effet perturbateur sur la spermatogénèse de souris. Malgré ces conclusions, ce produit phytosanitaire n'est pas repris

^a Les composés appartenant à cette famille peuvent être généralement décrits comme étant la juxtaposition d'un benzène avec un hétérocycle composé de deux atomes d'azote, de trois atomes de carbone et d'un atome de soufre.

dans la stratégie communautaire (Com (1999)) relative aux perturbateurs endocriniens. D'autres aspects toxicologiques ont été repris par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Dans son rapport, elle préconise une concentration limite à ne pas dépasser de 300 ppb [WHO 2004].

A l'heure actuelle, la bentazone est toujours commercialisée sous différents noms commerciaux comme Basagran® (BASF), Laddok® (mélange atrazine/bentazone de chez BASF), Adagio® (PHYTEUROP) d'où sa forte occurrence dans les eaux de surface et souterraines de certains pays européens [Loos et al. 2010]. Comparativement à l'atrazine, la bentazone est moins résistante dans l'environnement. Par exemple pour l'hydrolyse, le temps de demi-vie de la molécule serait supérieur à 30 jours [Babut & Bonnet 2001]. Pour la biodégradabilité, [EC 2000] cite un temps de demi-vie de 161 jours. [AERU 2007] mentionne un temps de demi-vie modérément court de 2 jours en ce qui concerne la photolyse.

[Eyheraguibel et al. 2009] propose d'ailleurs un schéma de dégradation illustrant les métabolites identifiés (cf. figure 38). Malheureusement aucune information n'a été fournie quant à leur toxicité.

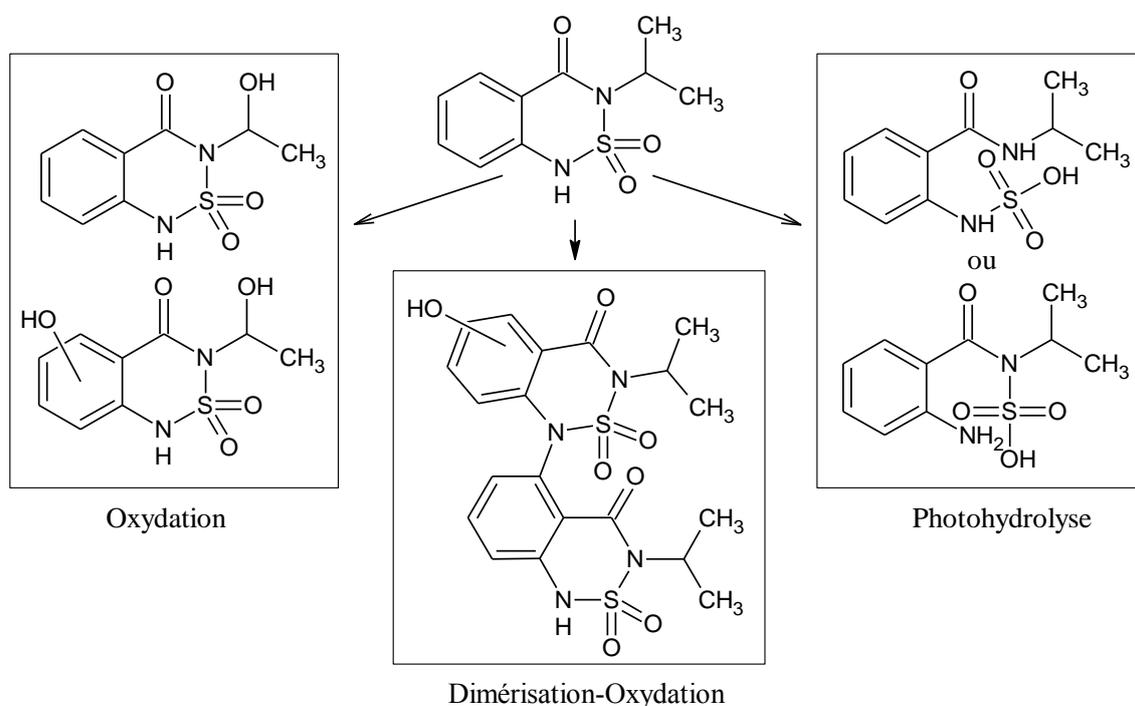


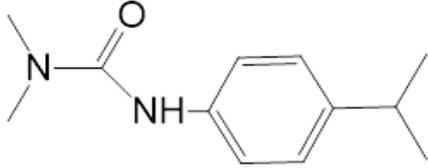
Figure 38 : Sous-produits de photolyse identifiés par [Eyheraguibel et al. 2009]

2.2.3. Isoproturon

Informations générales et propriétés physicochimiques

L'isoproturon fait partie de la famille des phénylurées. Comme les deux autres molécules, cette molécule est un principe actif utilisé comme herbicide sélectif (dicotylédones et les mauvaises herbes) et systémique. Le tableau 8 illustre quelques caractéristiques générales de la molécule:

Tableau 8 : Informations générales sur l'isoproturon [WHO 2003; UE 2005a]

Paramètre	Valeur
N° CAS	34123-59-6
Formule brute	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O
Nom IUPAC	3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée
Formule semi-développée	
Poids moléculaire	206,3 g.mol ⁻¹
Température de fusion	155-156°C
Densité	1,16 g.cm ⁻³
Solubilité dans l'eau	72 mg.L ⁻¹
Log K _{ow}	2,5
Log K _{oc}	136
BFC	3,6
Pression de vapeur	2,8.10 ⁻⁶
Constante de Henry (H)	1,46.10 ⁻⁵

A nouveau, les propriétés de l'isoproturon conduisent à suggérer une voie majoritaire d'exposition humaine via l'eau de consommation [WHO 2003].

Après recherche, il semblerait que l'isoproturon, commercialisée notamment sous le nom d'Areton[®], ne soit pas connue pour son effet perturbateur endocrinien. Elle ne figure d'ailleurs pas dans le plan de prévention de l'Union Européenne contre les perturbateurs endocriniens. Parallèlement aux essais toxicologiques *in vitro* menés par le service de l'UMONS, [Orton et al. 2009] a découvert un effet perturbateur endocrinien sur l'ovulation amphibienne. Il est important de noter que les concentrations étudiées par le service de Biologie Humaine et Toxicologie sont inférieures à celles spécifiées par l'étude de [Orton et al. 2009], 62,5 µM (12,89 ppm) contre 1 µM (206,3 ppb). Sans prendre en compte l'effet néfaste que nous étudions, l'OMS a publié une valeur de concentration à ne pas dépasser de 9 ppb.

Du point de vue de sa persistance, l'isoproturon afficherait, face à l'hydrolyse, un temps de demi-vie de 540 jours [UE 2005a]. Par contraste, des temps de demi-vie bien plus courts sont référencés pour la photolyse et la dégradation dans les sols, respectivement de 48 et 12 jours.

La principale voie de dégradation s'effectuerait donc dans les sols via des microorganismes avec pour métabolite majoritaire la desméthylisoproturon correspondant à une démétylation des deux groupements méthyles de l'isoproturon [WHO 2003]. [Sørensen et al. 2003] va même plus loin en proposant un schéma de dégradation aboutissant au 4-isopropyl-aniline (cf. figure 39). De premières études toxicologiques révèlent un accroissement de la toxicité juste après le début de la dégradation de l'isoproturon [Tixier et al. 2002; Tixier et al. 2000].

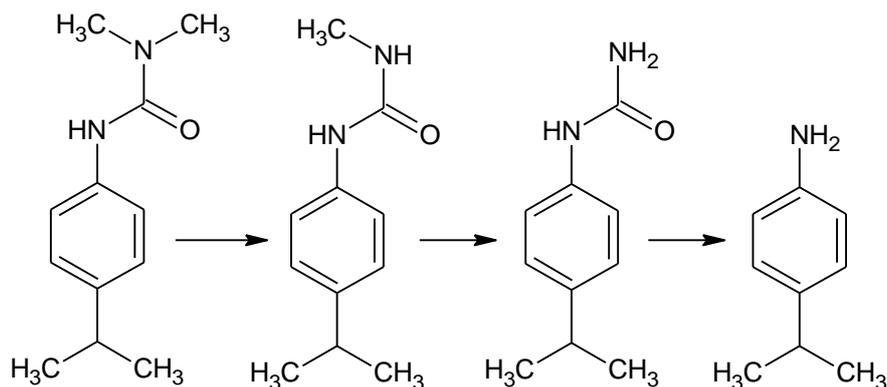


Figure 39 : Schéma de dégradation microbienne de l'isoproturon dans les sols agricoles

2.2.4. Conclusion

Cette revue propre à la description des pesticides cibles nous montre que nous faisons face à des structures chimiques différentes avec notamment la présence d'hétéroatomes comme le chlore, l'azote et le soufre qui modifient les propriétés chimiques de la molécule et donc les voies de dégradation. Cette différence chimique rend particulièrement intéressante l'analyse de leur comportement vis-à-vis des tests d'adsorption et de dégradation par photocatalyse qui vont être menés avec les différentes formulations photocatalytiques.

3. Cinétique de la photocatalyse

3.1. Introduction

Depuis la découverte de la photocatalyse hétérogène, bien des études ont été dédiées à l'établissement de modèles cinétiques capables d'interpréter, de décrire au mieux les divers mécanismes qui la composent. A l'heure actuelle, deux modèles généraux sont couramment utilisés :

- le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH), modèle pour lequel une molécule organique est supposée s'adsorber préalablement avant d'être dégradée par les radicaux hydroxyles produits par un rayonnement UV ;
- le modèle de Eley-Rideal (ER) où, cette fois, la molécule organique diffuse de la solution aqueuse jusqu'à la surface du photocatalyseur qui a été activée par un rayonnement lumineux.

Pour chacun, l'expression finale de la cinétique de photodégradation se met sous la forme :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{\text{obs}} \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (3.1)$$

On y retrouve ainsi deux paramètres k_{obs} et K_L dont l'interprétation physique dépend des mécanismes considérés dans l'établissement de la relation cinétique. A titre d'exemple, et comme nous le verrons par après, le modèle simple de LH nous apprend que k_{obs} et K_L sont respectivement une constante réactionnelle apparente et la constante d'adsorption de Langmuir

relative à l'équilibre d'adsorption/désorption de la molécule organique. Pour le modèle d'ER, les mécanismes impliqués sont plus nombreux et de ce fait, les paramètres k_{obs} et K_L de l'équation (3.1) prennent en compte un nombre plus important de phénomènes.

Malheureusement, la simplicité des modèles mécanistiques ne traduit aucunement l'implication de certains paramètres chimiques/physiques comme la concentration et le flux lumineux dans le phénomène de photocatalyse. Pour pallier ces problèmes, certaines études [Turchi & Ollis 1990; Emeline et al. 2000] ont apporté des modifications aux modèles de base de LH et ER.

Avant d'aborder les relations cinétiques complexes, nous allons établir la mécanistique réactionnelle des deux modèles de base.

3.2. Modèles cinétiques

3.2.1. Théorie de Langmuir-Hinshelwood

Cette théorie se fonde sur la supposition qu'uniquement deux mécanismes sont à prendre en considération. Le premier se rapporte à **l'adsorption d'une molécule organique A issue d'une phase fluide sur l'adsorbant** comme le montre l'équation suivante :



Par la suite, une fois les conditions réunies, **la molécule adsorbée réagit pour donner des sous-produits et produits d'oxydation** tels que des intermédiaires, du CO_2 et de l'eau :



En considérant que la vitesse d'adsorption est relativement importante vis-à-vis de la réaction de dégradation alors cinétiquement déterminante, il convient de considérer que l'équation (3.2) soit à l'équilibre :

$$r_1 = r_{-1} \quad (3.4)$$

$$k_1 \cdot C_A \cdot \theta^* = k_{-1} \cdot \theta_A \quad (3.5)$$

où :

- k_1 , la constante cinétique d'adsorption (s^{-1}) ;
- k_{-1} , la constante cinétique de désorption ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) ;
- C_A , la concentration en molécule de A au sein de la solution ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-3}$) ;
- θ_A , la fraction de sites occupés par la molécule A ;
- θ^* , la fraction de sites vides ;

or $\theta_A + \theta^* = 1$, ce qui donne :

$$K_{ads} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\theta_A}{\theta^* \cdot C_A} = \frac{\theta_A}{(1 - \theta_A) \cdot C_A} \quad (3.6)$$

$$\theta_A = \frac{K_{ads} \cdot C_A}{1 + K_{ads} \cdot C_A} \quad (3.7)$$

avec :

- K_{ads} , la constante d'équilibre d'adsorption ($m^3 \cdot mole^{-1}$).

Du côté de la réaction relative à la photodégradation, la cinétique peut s'exprimer comme suit :

$$r = k_{LH} \cdot \theta_A \quad (3.8)$$

$$r = \frac{k_{LH} \cdot K_{ads} \cdot C_A}{1 + K_{ads} \cdot C_A} \quad (3.9)$$

avec :

- r , la vitesse de dégradation de la molécule A ($mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$) ;
- k_{LH} , la constante cinétique apparente de dégradation ($mole \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$).

De plus, s'il s'avère que des sous-produits de dégradation persistent et peuvent s'adsorber (adsorption considérée à l'équilibre), ceux-ci doivent être pris en compte :

$$r = - \frac{dC_A}{dt} = \frac{k_{LH} \cdot K_L \cdot C_A}{1 + \sum_i K_i \cdot C_i + K_L \cdot C_A} \quad (3.10)$$

où :

- C_i , représentation la concentration en l'élément i ($mole \cdot m^{-3}$) ;
- K_i , la constante d'équilibre d'adsorption (de Langmuir) pour le composé i ($m^3 \cdot mole^{-1}$).
-

Dans la relation (3.9), la constante d'équilibre K_{ads} a été changée en K_L pour mettre en avant la ressemblance existante avec la relation (3.1). D'après ce modèle et comme cela a déjà été évoqué dans la partie introductive, K_L aurait pour simple signification physique la constante d'adsorption/désorption de Langmuir. Néanmoins, des études expérimentales ont révélé des écarts importants entre K_L et K_{ads} . A titre d'exemple, [Cunningham & Al-Sayyed 1990; Cunningham & Sedláková 1994] ont déterminé pour l'alcool benzylique une constante d'équilibre apparente (K_L) 12 fois supérieure à la constante conventionnelle de Langmuir (K_{ads}) et pour du 4-chlorophénol, 220 fois supérieure [Mills & Morris 1993]. Ce constat relate effectivement la problématique de l'utilisation d'une bonne théorie réactionnelle.

3.2.2. Théorie de Eley-Rideal

Du point de vue réactionnel, le principe de cette théorie repose sur le fait que la molécule organique à photodégrader diffuse de la phase fluide pour aller interagir avec la surface du photocatalyseur préalablement activé.

Au niveau équationnel, pour l'activation de la surface, nous pouvons dire que :



avec :

- S, la surface adsorbante;
- S*, la surface adsorbante activée.

Et pour la dégradation d'une molécule organique A :



Dès lors la cinétique de dégradation vaut :

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot v^* \quad (3.13)$$

Or lorsque la cinétique de photodégradation est importante, nous pouvons supposer un régime quasi-stationnaire tel que :

$$\frac{dS^*}{dt} \approx 0 = k_1 \cdot v - k_{-1} \cdot v^* - k_2 \cdot C_A \cdot v^* \quad (3.14)$$

$$v^* = \frac{k_1 \cdot v}{k_{-1} + k_2 \cdot C_A} \quad (3.15)$$

où

- v correspond à la fraction de sites non-activés;
- v* correspond à la fraction de sites activés ;
- k₁, la constante cinétique d'activation des sites du photocatalyseur (mole.m⁻³.s⁻¹) ;
- k₋₁, la constante cinétique de désactivation des sites du photocatalyseur (mole.m⁻³.s⁻¹) ;
- k₂, la constante cinétique de dégradation de la molécule organique A (s⁻¹).

Au final, l'expression (3.13) devient :

$$r = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot v}{(k_{-1} + k_2 \cdot C_A)} \cdot C_A \quad (3.16)$$

$$r = \frac{k_2}{k_{-1}} \cdot \frac{k_1 \cdot v}{\left(1 + \frac{k_2}{k_{-1}} \cdot C_A\right)} \cdot C_A \quad (3.17)$$

$$r = \frac{k_{\text{obs}} \cdot K_L \cdot C_A}{(1 + K_L \cdot C_A)} \quad (3.18)$$

avec :

$$k_{\text{obs}} = k_1 \cdot v \quad (3.19)$$

$$K_L = \frac{k_2}{k_{-1}} \quad (3.20)$$

Aucune interprétation ne sera faite pour ces deux dernières équations. Elles ont été établies pour permettre au lecteur de comprendre que k_{obs} et K_L ont des significations physiques différentes suivant le mécanisme réactionnel préétabli.

3.2.3. Amélioration des modèles cinétiques

Les deux modèles que nous venons de décrire découlent d'une série de réactions simples. Malheureusement lors d'études plus complexes dédiées à l'influence du flux lumineux, ces modèles et donc les constantes (k_{obs} , K_L) ne sont pas compatibles avec les tendances observées.

Par exemple, beaucoup d'études se sont intéressées à l'influence de l'intensité lumineuse sur le processus de photocatalyse [Al-Ekabi & Serpone 1989; Matthews 1990; Mills et al. 1993]. Durant leurs expériences, ils ont ainsi mis en évidence une variation du degré de dépendance de la cinétique vis-à-vis de l'intensité lumineuse.

$$\frac{dC_A}{dt} \propto I \text{ (cas d'une intensité lumineuse « faible »)} \quad (3.21)$$

$$\frac{dC_A}{dt} \propto I^{0,5} \text{ (intensité lumineuse « forte »)} \quad (3.22)$$

$$\frac{dC_A}{dt} \propto I^0 \text{ (intensité lumineuse très « forte »)} \quad (3.23)$$

Dans ses travaux, [Mills et al. 2006] a notamment publié une étude sur la photodégradation du 4-chlorophénol. L'objectif était d'analyser la dépendance des paramètres k_{obs} et K_L en fonction de l'intensité lumineuse. Les deux figures 40 et 41 illustrent les tendances.

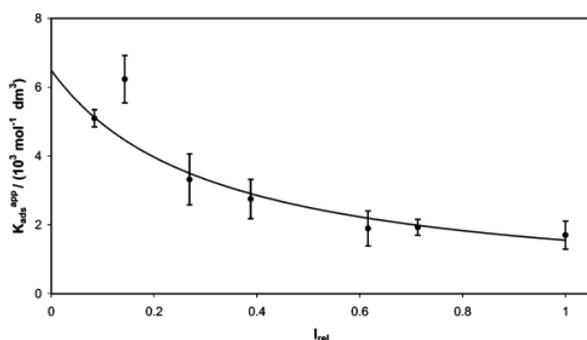


Figure 40 : Variation de K_{ads}^{app} en fonction de l'intensité lumineuse ($I_r = 1 \equiv 6,4 \cdot 10^{15} \text{ photons.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) pour un dépôt de TiO_2 ($0,102 \text{ mg.cm}^{-2}$, 120 cm^2) [Mills et al. 2006]

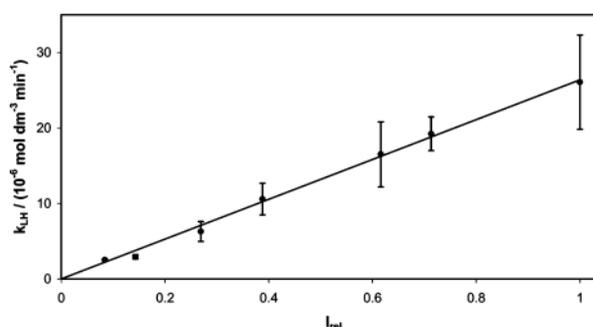


Figure 41 : Variation k_{LH} en fonction de l'intensité lumineuse ($I_r = 1 \equiv 6,4 \cdot 10^{15} \text{ photons.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) pour un dépôt de TiO_2 ($0,102 \text{ mg.cm}^{-2}$, 120 cm^2) [Mills et al. 2006]

L'analyse des résultats obtenus pour des dépôts de TiO_2 , a ainsi révélé une très nette dépendance des paramètres de la relation (3.1). On distingue d'une part une relation hyperbolique entre K_L (ici K_{ads}^{app}) et d'autre part une linéarité entre k_{obs} (ici k_{LH}) avec l'intensité lumineuse qui est exprimée en intensité relative.

Par la suite, cette expérience a été répétée en utilisant cette fois, une suspension de particules de TiO_2 (cf. figures 42 et 43)

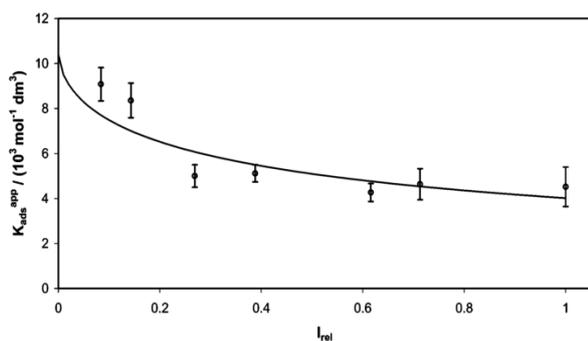


Figure 42 : Variation de K_{ads}^{app} en fonction de l'intensité lumineuse ($I_r = 1 \equiv 6,4 \cdot 10^{15} \text{ photons.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) pour une suspension de TiO_2 ($0,5 \text{ g.dm}^{-3}$; 100 dm^3) [Mills et al. 2006]

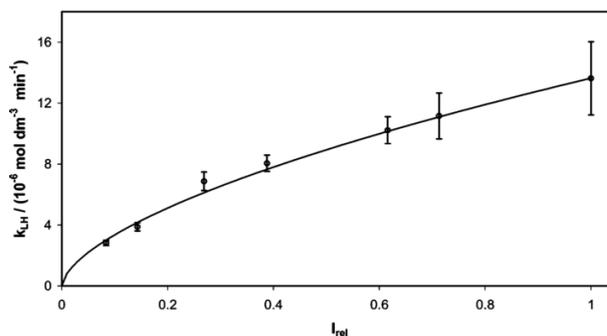


Figure 43 : Variation k_{LH} en fonction de l'intensité lumineuse ($I_r = 1 \equiv 6,4 \cdot 10^{15} \text{ photons.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) pour une suspension de TiO_2 ($0,5 \text{ g.dm}^{-3}$; 100 dm^3) [Mills et al. 2006]

On remarque que la dépendance de la constante cinétique k_{LH} n'est pas linéaire mais proportionnelle à la raciné carrée de l'intensité lumineuse.

De par ces résultats, [Mills et al. 2006] a introduit la dépendance de k_{obs} et K_L comme suit :

$$k_{obs} = \alpha \cdot I^\beta \quad (3.24)$$

$$K_L = \frac{k_1}{k_1 + \alpha \cdot I^\beta} \quad (3.25)$$

avec :

- α , une constante cinétique multiplicative ;
- β , l'ordre réactionnel relatif à l'intensité lumineuse ($0 < \beta < 1$).

Après intégration de ces expressions dans l'équation (3.1) et ajustement des paramètres par rapport aux résultats expérimentaux, des ordres réactionnels de respectivement 1,02 et 0,60 ont été obtenus.

Intuitivement, il est aisé de comprendre pourquoi les modèles présentés jusqu'à présent n'expriment pas conformément aux résultats, une influence de la lumière. En effet, les schémas réactionnels énumérés précédemment ne font aucunement intervenir une étape réactionnelle qui est photoactivée.

Il est donc essentiel d'intégrer dans la succession de réactions, la création d'une entité photoactive qui dégradera la matière organique.

Dans cette optique, les travaux de [Turchi & Ollis 1990] sont connus pour faire appel à un mécanisme réactionnel relativement bien développé sur le sujet.

Pour établir les expressions qui vont être présentées, les auteurs se sont aidés du schéma réactionnel exposé au tableau 9 construit sur base des hypothèses suivantes :

1. L'oxydation des molécules organiques se fait par le biais de radicaux hydroxyles produits par photocatalyse. Elle est considérée comme étant l'étape limitante.
2. La production de radicaux hydroxyles est réalisée à la surface du photocatalyseur par capture des trous chargés positivement (h^+) produits lors de la photoactivation. Ce phénomène est supposé réversible.
3. La concentration en $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ à la surface du photocatalyseur susceptible de se combiner avec des h^+ est bien plus élevée que la concentration en h^+ .

4. Durant la photocatalyse, la concentration en radicaux hydroxyles est supposée constante (hypothèse de l'état stationnaire de Bodenstein).
5. En régime, la concentration en h^+ est aussi considérée comme constante (état stationnaire de Bodenstein)

Tableau 9 : Schéma réactionnel proposé par [Turchi & Ollis 1990]^{a,b}

Etape	Réaction considérée	Constante cinétique/d'équilibre
Excitation	$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$	k_1
Adsorption	$Site + A_1 \rightleftharpoons A_{1,ads}$	K_2
	$OH\bullet + Ti^{IV} \rightleftharpoons Ti^{IV}\gamma OH\bullet$	K_3
Recombinaison	$e^- + h^+ \rightarrow \text{Chaleur}$	k_4
	$OH\bullet + e^- \rightarrow OH^-$	k_4'
Capture des trous à la surface	$Ti^{IV}-OH^- + h^+ \rightleftharpoons Ti^{IV}\gamma OH\bullet$	k_5/k_{-5}
	$Ti^{IV}-H_2O + h^+ \rightleftharpoons Ti^{IV}\gamma OH\bullet + H^+$	
Attaque de l'hydroxyle radicalaire	Cas 1 : $Ti^{IV}\gamma OH\bullet + A_{1,ads} \rightarrow Ti^{IV} + A_{2,ads}$	k_6
	Cas 2 : $OH\bullet + A_{1,ads} \rightarrow A_{2,ads}$	k_7
	Cas 3 : $Ti^{IV}\gamma OH\bullet + A_1 \rightarrow Ti^{IV} + A_2$	k_8
	Cas 4 : $OH\bullet + A_1 \rightarrow A_2$	k_9

Dans cette étude, 4 voies d'attaque radicalaire ont été investiguées (cf. Cas 1, 2,3 et 4 du tableau 9) :

- Cas 1 : Il suppose que le groupement hydroxyle n'est pas adsorbé à la surface du photocatalyseur mais reste cependant à proximité. A l'opposé, la molécule organique diffuse de la phase fluide pour s'adsorber à la surface du photocatalyseur.
- Cas 2 : Ce cas aborde l'hypothèse qu'un radical hydroxyle présent dans la phase fluide réagisse avec une molécule organique préalablement adsorbée.
- Cas 3 : Il est semblable au cas 1 avec la particularité que la molécule ne s'adsorbe pas à la surface du photocatalyseur avant de réagir avec $OH\bullet$.
- Cas 4 : Les deux réactifs (A et $OH\bullet$) réagissent au sein de la phase fluide.

La modélisation de tous ces cas amène à des expressions mathématiques différentes pour K_L comme le montre le tableau 10.

Tableau 10 : Expression de K_L et k_{obs} [Turchi & Ollis 1990] où α est une constante de proportionnalité ; a_c , la surface d'une particule photocatalytique normale à l'illumination (m^2) ; I , l'intensité lumineuse ($Einstein.m^{-2}.s^{-1}$) ; a_s , la surface d'une particule (m^2) ; v_p , le volume d'une particule (m^3)

Description	K_L (mM^{-1})	k_{obs} ($mole.Einstein^{-1}$)
Cas 1 : $Ti^{IV}\gamma OH\bullet$, R_{ads}	$\frac{k_6 \cdot K_2 \cdot [site] \cdot a_s}{k_{-5}}$	Faible intensité : $\alpha \cdot a_c \cdot k_1 \cdot I$

^a « A » représente la molécule organique d'intérêt.

^b « $Ti^{IV}\gamma OH\bullet$ » symbolise le radical hydroxyle adsorbé sur un site actif.

Cas 2 : OH•, R _{ads}	$\frac{k_7 \cdot K_2 \cdot [\text{site}]}{k_{-5} \cdot K_3 \cdot [\text{Ti}^{\text{IV}}]}$	Forte intensité : $\alpha \cdot a_s \cdot k_5 \cdot [\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{OH})] \cdot \left(\frac{k_1 \cdot I \cdot a_c}{k_4 \cdot v_p} \right)^{\frac{1}{2}}$
Cas 3 : Ti ^{IV} OH•, R	$\frac{k_8}{k_{-5}}$	
Cas 4 : OH•, R	$\frac{k_9}{k_{-5} \cdot K_3 \cdot [\text{Ti}^{\text{IV}}] \cdot a_s}$	

Par contre, en accord avec les résultats expérimentaux présentés précédemment, k_{obs} est exprimé suivant deux expressions pour lesquelles l'intensité lumineuse joue un rôle différent. L'ordre réactionnel attribué à cette dernière est fonction de son intensité et est en accord avec les équations (3.21) et (3.22).

L'explication de la variation de cette dépendance provient du raisonnement mathématique sous-jacent à la cinétique réactionnelle de production des radicaux hydroxyles. Bien que ceux-ci soient produits par capture de trous (h^+) créés par activation du semi-conducteur, ces derniers sont susceptibles de se recombiner avec un électron et ainsi dégager de la chaleur. A faible intensité lumineuse, la recombinaison e^-/h^+ est mineure car la dépendance de sa cinétique réactionnelle vis-à-vis de la concentration en h^+ est quadratique. La capture des porteurs de charge positive (h^+) par les groupements hydroxyles est prépondérante (production de OH•). Pour une illumination plus intense, la recombinaison e^-/h^+ devient majoritaire, ce qui explique la déviation par rapport à la linéarité.

Malgré cette théorie plus représentative de la réalité, on remarque qu'elle n'explique cependant pas l'effet de l'illumination sur la constante K_L .

D'autres auteurs tels que [Emeline et al. 2000; Meng et al. 2002] ont proposé quelques modifications réactionnelles permettant de mettre en avant la corrélation $K_L=f(I)$.

Dans le cas des recherches de [Emeline et al. 2000], le schéma réactionnel prend en compte la désactivation des radicaux hydroxyles grâce à une recombinaison entre ceux-ci et un électron produit lors de l'excitation du photocatalyseur. Cette voie est considérée comme étant la raison principale de la disparition des OH•:



En repartant de l'expression générale :

$$r_j = -\frac{dC_A}{dt} = k_{j=6,7,8,9} \cdot [\text{OH}\cdot] \cdot [C_A] \quad (3.27)$$

où

- j est égal à 6, 7, 8,9 selon le cas considéré du tableau 9 ;
- $[C_A]$ est la concentration en une molécule organique adsorbée ou non.

Nous savons que la cinétique de production de radicaux hydroxyles (cf. « étape de capture des trous à la surface » du tableau 10) vaut :

$$r_5 = k_5 \cdot [h^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (3.28)$$

Sachant que la concentration en trous positifs est proportionnelle à I, on arrive à :

$$r_5 = k_5 \cdot \varepsilon \cdot I \cdot [\text{OH}^-] \quad (3.29)$$

où ε est un facteur de proportionnalité.

En faisant appel à l'hypothèse de quasi-stationnarité, il est possible de déduire la concentration en radicaux hydroxyles :

$$\frac{d[\text{OH}\cdot]}{dt} \approx 0 = k_5 \cdot \varepsilon \cdot I \cdot [\text{OH}^-] - [\text{OH}\cdot] \cdot (k_j \cdot [\text{C}_A] + \varepsilon \cdot I) \quad (3.30)$$

$$[\text{OH}\cdot] = \frac{k_5 \cdot \varepsilon \cdot I \cdot [\text{OH}^-]}{(k_j \cdot [\text{C}_A] + \varepsilon \cdot I)} \quad (3.31)$$

Ainsi, la relation (3.27) devient :

$$r_j = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_j \cdot k_5 \cdot \varepsilon \cdot I \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{C}_A]}{(k_j \cdot [\text{C}_A] + \varepsilon \cdot I)} \quad (3.32)$$

ou encore :

$$r_j = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{K_L \cdot k_{\text{obs}} \cdot [\text{C}_A]}{(K_L \cdot [\text{C}_A] + 1)} \quad (3.33)$$

avec :

$$K_L = \frac{k_j}{\varepsilon \cdot I} \quad (3.34)$$

$$k_{\text{obs}} = k_5 \cdot \varepsilon \cdot I \cdot [\text{OH}^-] \quad (3.35)$$

Comme il a été annoncé, l'implication d'une étape supplémentaire a permis de mettre en évidence le lien existant entre K_L et I .

Il est à noter que les relations (3.33), (3.34) et (3.35) peuvent être quelque peu modifiées suivant le cas considéré (1, 2, 3).

Nous pouvons ainsi voir qu'il est possible d'interpréter de bien des façons les différents mécanismes réactionnels qui interviennent dans la photocatalyse. Malheureusement, l'utilisation de différents chemins réactionnels peut aboutir à la même formulation équationnelle. Même si les résultats expérimentaux semblent valider, des preuves/pistes supplémentaires doivent appuyer les hypothèses émises.

3.3. Détermination de k_{obs} et K_L

Jusqu'à présent, nous avons discuté des divers schémas réactionnels dont la traduction mathématique aboutissait toujours à la même expression générale (3.53) :

$$r = \frac{-dC}{dt} = k_{\text{obs}} \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (3.36)$$

Suivant le schéma considéré, k_{obs} et K_L sont définis différemment. La détermination de ces paramètres est donc cruciale pour permettre la caractérisation des performances photocatalytiques d'un traitement d'une molécule organique bien particulière. Pour ce faire,

une étape préliminaire d'expérimentation consistant en des essais de photocatalyse est nécessaire.

La vitesse réactionnelle est une variation de la concentration en une molécule organique par unité de temps et correspond donc, par définition, à la dérivée par rapport au temps de l'expression $C=f(t)$ avec C_0 , la concentration au temps 0. Expérimentalement, il est aisé d'accéder à cette évolution temporelle de la concentration. La solution réside donc en l'intégration de l'expression cinétique par rapport au temps qui doit être, *in fine*, transposée aux résultats:

$$\int \frac{-dC}{dt} \cdot dt = \int k_{obs} \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \cdot dt \quad (3.37)$$

$$\int dC = \int -k_{obs} \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \cdot dt \quad (3.38)$$

$$\int_{C_0}^C \frac{1}{C} \cdot dC + \int_{C_0}^C K_L \cdot dC = - \int_0^t k_{obs} \cdot K_L \cdot dt \quad (3.39)$$

Nous supposons toutefois que les constantes sont indépendantes de la concentration et du temps, ce qui permet de les extraire de l'intégration et d'obtenir la relation finale suivante :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) + K_L \cdot (C - C_0) = -k_{obs} \cdot K_L \cdot t \quad (3.40)$$

Telle quelle, cette expression n'est pas exploitable en vue de déterminer k_{obs} et K_L car la concentration est un paramètre implicite qui empêche de l'isoler dans la relation ci-dessus. Il est toutefois possible de linéariser l'équation :

$$\frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{(C - C_0)} = -k_{obs} \cdot K_L \cdot \frac{t}{(C - C_0)} - K_L \quad (3.41)$$

$$y = -k_{obs} \cdot K_L \cdot x - K_L \quad (3.42)$$

avec :

$$y = \frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{(C - C_0)} \quad (3.43)$$

$$x = \frac{t}{(C - C_0)} \quad (3.44)$$

Ayant à disposition les données expérimentales $C=f(t)$ (d'où x et y sont calculables), une droite dont la pente vaut « $-k_{obs} \cdot K_L$ » et l'ordonnée à l'origine « $-K_L$ » permet d'accéder aux divers paramètres.

Cette relation générale peut, dans certains cas, se simplifier et s'apparenter à une cinétique du premier ordre. Dans les cas bien précis où K_L est faible ainsi que la concentration, nous savons que :

$$K_L \cdot C \ll 1 \quad (3.45)$$

Dans l'équation (3.53), cela a pour conséquence :

$$r = \frac{-dC}{dt} = k_{obs} \cdot K_L \cdot C \quad (3.46)$$

Après intégration, nous arrivons à :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{obs} \cdot K_L \cdot t \quad (3.47)$$

$$y = -k_{obs} \cdot K_L \cdot x \quad (3.48)$$

où :

$$y = \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (3.49)$$

$$x = t \quad (3.50)$$

A nouveau, en exploitant une régression linéaire, il est possible de connaître « $-k_{obs} \cdot K_L$ » qui peut être plus simplement formulé par une constante k afin de mettre en évidence la correspondance de l'expression (3.47) avec une cinétique réactionnelle d'ordre unitaire :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t \quad (3.51)$$

$$C = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad (3.52)$$

Les modèles étant différents entre la photolyse et la photocatalyse, nous faisons appel au temps de demi-vie ($T_{1/2}$), d'autant plus faible que la cinétique est élevée. Par définition, le temps de demi-vie est défini comme étant le temps nécessaire pour que la moitié de la concentration initiale :

Tableau 11: Expression du temps de demi-vie en fonction de la loi cinétique considérée

	Pseudo-premier ordre	Langmuir-Hinshelwood
Loi cinétique	$r = k \cdot C$	$r = \frac{k_{obs} \cdot K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$
Linéarisation	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{obs} \cdot K_L \cdot t - K_L \cdot (C - C_0)$
Temps de demi-vie ($T_{1/2}$, min)	$T_{1/2} = -\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}{k}$	$T_{1/2} = -\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} \cdot K_L \cdot C_0}{k_{obs} \cdot K_L}$

k, la constante cinétique du modèle de pseudo-premier ordre (min⁻¹) ; *K_L*, la constante d'équilibre d'adsorption du modèle de Langmuir-Hinshelwood (L.μg⁻¹) ; *k_{obs}*, la constante cinétique du modèle de Langmuir-Hinshelwood (μg.L⁻¹.min⁻¹)

3.4. Effet de quelques paramètres opératoires

En vue de pouvoir mettre en place un procédé photocatalytique optimal, il est essentiel de connaître les divers facteurs qui peuvent affecter son efficacité. Outre cet aspect, les propriétés physicochimiques de l'eau peuvent varier de façon importante, ce qui peut rendre le traitement inefficace en venant inhiber l'une des étapes réactionnelles de la photocatalyse ou créer une étape concurrente qui consomme une partie des oxydants radicalaires [Ahmed et al. 2011; Herrmann 1999; Rengifo-Herrera et al. 2013].

Parmi les différents facteurs opératoires existants, nous aborderons l'influence de paramètres « simples » tels que la composition cristallographique du TiO_2 (photocatalyseur courant), la quantité utilisée, la concentration initiale en composé organique, le pH, la température, la présence d'éléments interférents et de composés oxydants. L'influence du flux lumineux ne sera pas plus abordée ici car elle a été expliquée simultanément lors de la description des modèles cinétiques.

3.4.1. Influence de la structure cristallographique du photocatalyseur

Cette partie a déjà été abordée dans le précédent rapport scientifique, c'est pourquoi nous ne nous attarderons pas sur les explications justifiant le choix du TiO_2 comme photocatalyseur.

Ce semi-conducteur présente la particularité d'être polymorphique, c'est-à-dire d'avoir différentes structures cristallographiques, à savoir l'anatase, le rutile et la brookite.

L'anatase et le rutile sont les deux formes les plus habituellement rencontrées de par leur facilité à être produites (traitements moins contraignants).

De ce fait, ces différentes formes sont commercialisées par une multitude de firmes et présentent des caractéristiques physicochimiques différentes et donc une activité photocatalytique tout aussi variée. Le tableau 12 énumère un ensemble de produits commerciaux couramment rencontrés.

Globalement, l'activité photocatalytique dépend de la surface et de la structure du semi-conducteur et plus spécifiquement de :

- la composition en phase cristalline ;
- la surface spécifique;
- la distribution de la taille des particules ;
- la porosité ;
- la bande interdite ;
- la densité surfacique de groupements hydroxyles.

A titre d'exemple, la surface spécifique joue un rôle primordial dans l'activité photocatalytique. En effet, si l'on considère une particule photocatalytique, il est aisé de comprendre que l'activité photocatalytique sera d'autant meilleure que le nombre de sites actifs est important. Or, lorsque la taille des grains diminue, la surface spécifique augmente ainsi que le nombre de sites actifs.

Tableau 12 : Divers labels commerciaux de TiO₂ et leurs propriétés [H K Singh et al. 2007; Enríquez & Pichat 2006]

Produit	Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)	Taille des particules (nm)	Composition
P25 (Aeroxide)	50	21	75% Anatase/ 25% rutile
PC500	287	5-10	100% Anatase
UV100	250	5	100% Anatase
TTP	9,82	-	-
PC10	54	65-75	100% Anatase
PC50	54	20-30	100% Anatase
Rhodia	150	-	100% Anatase

Au regard de cette caractéristique qui vient d'être décrite et du tableau ci-dessus, il serait judicieux de penser que les formes de TiO₂ affichant la plus grande surface spécifique (PC500 et UV100) soient les plus efficaces.

Cependant, de multiples essais de photodégradation par le TiO₂ sur des herbicides et des pesticides menés par [Singh et al. 2003; Rahman & Muneer 2005; Qamar & Muneer 2005] l'infirmement. Effectivement, l'ensemble de ces études portait sur les poudres photocatalytiques P25, PC500, UV100 et TTP dont les résultats montraient que l'efficacité photocatalytique suivait l'ordre décroissant suivant : P25 > UV100 > PC500 > TTP.

Cette activité photocatalytique plus élevée de la part de l'Aeroxide® P25 (anciennement Degussa® P25) est attribuée à la composition cristalline qui est un mélange anatase/rutile. Ce mélange joue un rôle synergique à deux niveaux. Le premier est la diminution de la bande interdite qui correspond à l'énergie nécessaire à l'activation d'un site. Le second, et semble-t-il le plus important, est l'inhibition de la recombinaison des électrons avec les trous chargés positivement. L'électron produit par action de la lumière au sein de la phase rutile (bande de conduction) est capturé par la phase anatase empêchant la recombinaison e⁻/h⁺ [Hurum et al. 2003].

Les différentes études tendent donc à proposer l'Aeroxide® P25 comme photocatalyseur ayant la meilleure activité. Il est aussi intéressant de remarquer que l'ensemble des essais concerne des poudres de particules de TiO₂ et donc des suspensions aqueuses. *A priori*, aucune raison apparente n'empêcherait de transposer ces conclusions à un photocatalyseur supporté.

3.4.2. Influence de la concentration/l'épaisseur en photocatalyseur

Intuitivement, dans le cas d'une suspension de photocatalyseur, il semble évident de supposer que l'augmentation de la concentration en photocatalyseur accroît la cinétique de photodégradation. Une quantité plus importante par unité de volume résulte en une augmentation de la surface totale active.

Dans son étude, [Herrmann 1999] mentionne également un accroissement linéaire de la cinétique avec la masse de photocatalyseur. Au-delà d'une certaine masse, il explique qu'aussi bien sur un support qu'en suspension, la cinétique en devient indépendante. Des seuils de 1,3

mg.cm² et 2,5 g.L⁻¹ y sont d'ailleurs référencés pour du TiO₂ supporté et en suspension, respectivement.

A l'inverse, ce qui est moins évident est la diminution de la cinétique lorsque l'augmentation de cette concentration dépasse un optimum. Au-delà de cet optimum, des effets de diffusion de la lumière et d'écran provoquent la diminution de la cinétique [Adesina 2004]. Ces effets sont le résultat d'une proximité trop importante entre les particules entraînant une diminution de la surface susceptible d'être activée (effet écran) et une augmentation de la lumière réfléchi qui n'atteint pas le centre du réacteur. Beaucoup d'auteurs relatent ces constatations [Hemant K. Singh et al. 2007; Chen & Liu 2007; Wu et al. 2009; Mascolo et al. 2007].

A nouveau, ces observations expérimentales concernent des particules en suspension dans de l'eau. Dans le cas d'une couche de photocatalyseur déposée sur un support, la notion de charge/concentration est remplacée par l'épaisseur du dépôt. Etant donné que cette configuration est différente, il est légitime de se poser la question de savoir si les constats précédemment cités peuvent être à nouveau transposés aux supports photocatalytiques.

[Malengreaux et al. 2012; Tada & Tanaka 1997; Eufinger et al. 2009] ont effectué une étude sur des dépôts de TiO₂ de type sol-gel. Tous ont également observé la présence d'une épaisseur optimum pour laquelle la cinétique de photodégradation était maximum. La figure 44 tirée de [Tada & Tanaka 1997] illustre ces propos. Elle reprend les diverses constantes cinétiques k_p (min⁻¹) de photocatalyse du 1, 3, 5,7-tétraméthyl-cyclotétrasiloxane (TMCTS).

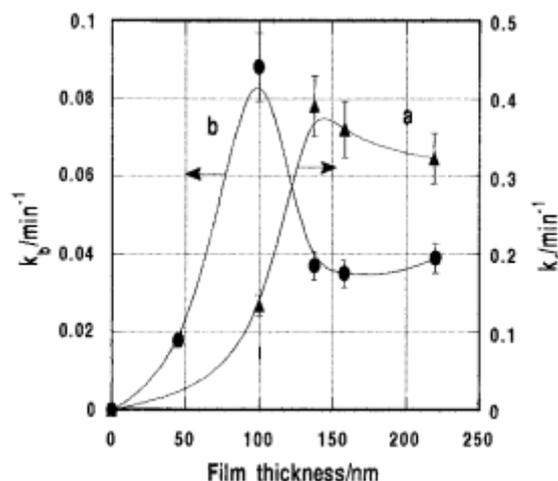


Figure 44 : Evolution de la constante cinétique de photodégradation du 1, 3, 5,7-tétraméthyl-cyclotétrasiloxane en fonction de l'épaisseur de film photocatalytique. courbe a : Illumination directe du photocatalyseur, courbe b : Illumination à travers le substrat en quartz [Tada & Tanaka 1997]

Pour expliquer cela, [Eufinger et al. 2009] suggère que pour des épaisseurs croissantes en photocatalyseur au-delà d'une certaine valeur, l'absorption de la lumière augmente jusqu'à être totale. Privées d'illumination, les zones proches du substrat ne sont pas photoactivées. A de telles profondeurs, les porteurs de charge (h^+e^-) ont une distance de diffusion telle que la probabilité de ces éléments à se recombiner est plus importante, ce qui diminue l'activité photocatalytique. Ces deux phénomènes sont schématisés à la figure 45.

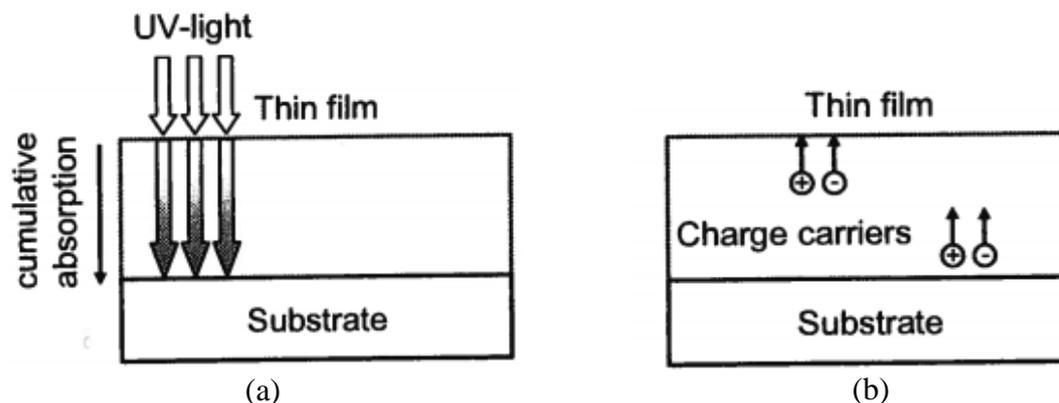


Figure 45 : Schéma représentatif des phénomènes limitant l'activité photocatalytique des couches de TiO_2 : (a) augmentation de l'absorption de la lumière, (b) La distance de diffusion des porteurs de charge [Eufinger et al. 2009]

Dans le cas des dépôts sol-gel étudiés par [Malengreaux et al. 2012], l'atténuation du rayonnement ne peut être la raison pour laquelle la cinétique photocatalytique diminue. En effet, pour des épaisseurs au-delà de ladite valeur optimum, la transmittance du rayonnement était toujours élevée. Une cause probable serait plutôt l'impossibilité du polluant organique à pénétrer au sein du photocatalyseur au-delà d'une certaine épaisseur.

3.4.3. Influence de la concentration initiale en composé organique

La concentration en polluant organique à l'entrée du traitement est un paramètre qui n'est pas stable au cours du temps. L'influence de celui sur l'efficacité d'un procédé de photocatalyse doit donc être étudiée.

Théoriquement, quel que soit le modèle mécanistique envisagé, une même expression mathématique est obtenue (équation de Langmuir-Hinshelwood, équation (3.53)). La tendance de l'évolution de la vitesse en fonction de la concentration initiale est illustrée à la figure 46 :

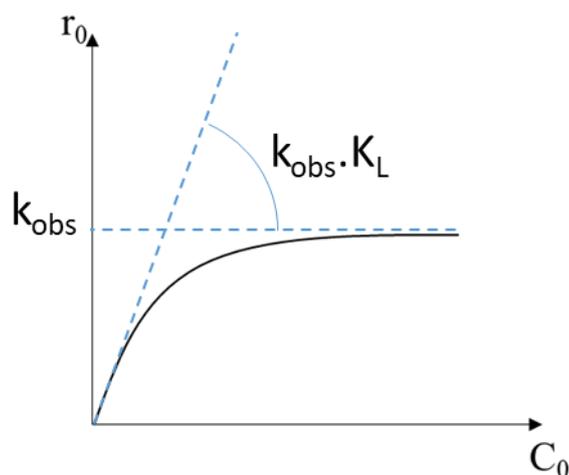


Figure 46: Evolution de la vitesse de photocatalyse en fonction de la concentration initiale

A de très faibles concentrations, la vitesse de photodégradation varie linéairement avec la concentration initiale. Pour des concentrations plus importantes, l'étape limitante devient la production de radicaux hydroxyles car elle est fonction de l'intensité lumineuse.

[Rabindranathan et al. 2003] a observé cela lors de la photocatalyse du phosphamidon pour des concentrations allant de 1.10^{-4} M (30 ppm) à $4,5.10^{-4}$ M (135 ppm).

Au-delà d'une concentration de 6.10^{-4} M (202 ppm), la vitesse réactionnelle de photodégradation se voit diminuée. [Pourata et al. 2009] et [Barakat et al. 2005] ont respectivement mené des expériences sur la bentazone (10 à 30 ppm) et le 2-chlorophénol (12,5 à 75 ppm) présentant la même décroissance de la vitesse de photodégradation.

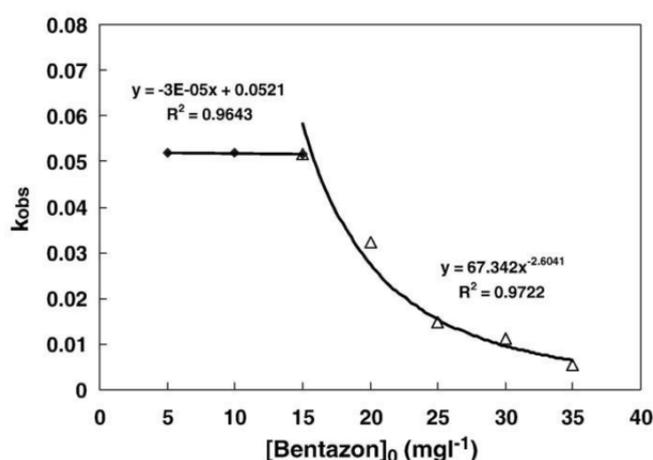


Figure 47 : Evolution de la constante cinétique apparente du pseudo-premier ordre en fonction de la concentration initiale [Pourata et al. 2009]

D'après [Bahnemann et al. 2007], la diminution de la cinétique réactionnelle serait due à un déséquilibre entre la concentration en molécule organique adsorbée et les espèces radicalaires oxydantes ($OH\bullet$ et $O_2\bullet$). A de fortes concentrations en molécule organique cible, la surface photocatalytique se sature. Cependant, la concentration en $OH\bullet$ qui est fonction de l'intensité lumineuse, reste constante. Localement, la vitesse de dégradation ne varie pas mais globalement, elle décroît.

Mis à part cela, il ne faut pas non plus oublier les éventuels sous-produits de dégradation qui peuvent jouer un rôle inhibiteur en désactivant les sites actifs du photocatalyseur.

3.4.4. Influence du pH

Comme nous l'avons vu précédemment, la photocatalyse est le résultat d'un ensemble de phénomènes (activation, diffusion, réaction,...) qui sont, entre autres choses, dépendant de la nature des interactions existantes entre les différentes espèces réactionnelles. Dans le cas d'interactions électrostatiques, le pH peut radicalement les modifier en venant jouer d'une part sur la charge surfacique du photocatalyseur et, d'autre part, sur l'ionisation et les propriétés physicochimiques des molécules. Cette modification électrostatique altère profondément l'affinité chimique existante entre les espèces radicalaires, la surface du photocatalyseur et la molécule organique. Pour l'expliquer, nous allons aborder séparément l'effet sur un polluant organique et sur un photocatalyseur.

Suivant les fonctions chimiques qui la composent, une molécule organique peut présenter différents états de charge : positive, neutre, négative. Par exemple pour un pH inférieur à son pKa, l'atrazine se protone pour aboutir à une forme ionique de charge positive. A des valeurs de pH supérieures, l'atrazine est neutre. La réaction de protonation de la molécule est illustrée à la figure 48. Ce changement d'état peut aboutir à un polluant organique ionisé plus stable comme le suggère [Saïen & Khezrianjoo 2008] pour la carbamazépine.

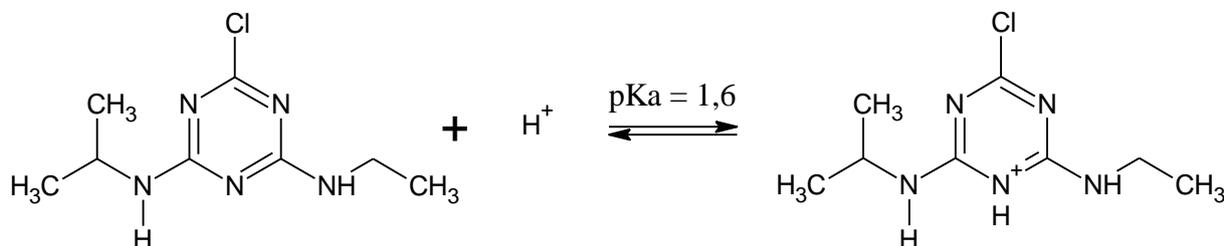
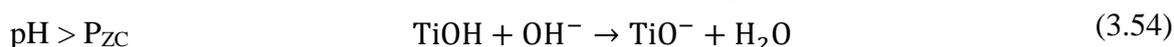
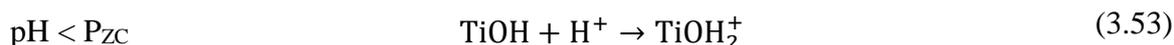


Figure 48 : Réaction de protonation de l'atrazine [Vermeulen et al. 1982]

En fonction du milieu, acide ou alcalin, le photocatalyseur est également sujet à l'ionisation. Dans le cas du TiO₂, le point de charge nulle (P_{ZC}) a été étudié par [Zhu et al. 2005] et évalué à 6,25. En-deçà de cette valeur de pH, la surface est chargée positivement selon l'équation (3.53). A pH plus élevé, la surface du photocatalyseur se charge négativement (cf. équation (3.54)).



Dès lors, selon le pH et l'adéquation des charges en présence, le polluant organique ionisé peut s'adsorber ou non sur le photocatalyseur lui aussi chargé. Dans le cas où les charges sont opposées ou inexistantes, l'adsorption du polluant organique est favorisée. Pour des charges de même signe, la surface et le polluant se repoussent. La figure 49 reprend les différents domaines favorables à une adsorption en considérant un pK_a inférieur et supérieur à P_{ZC} pour un polluant organique dont la déprotonation peut aboutir à une forme neutre ou négative.

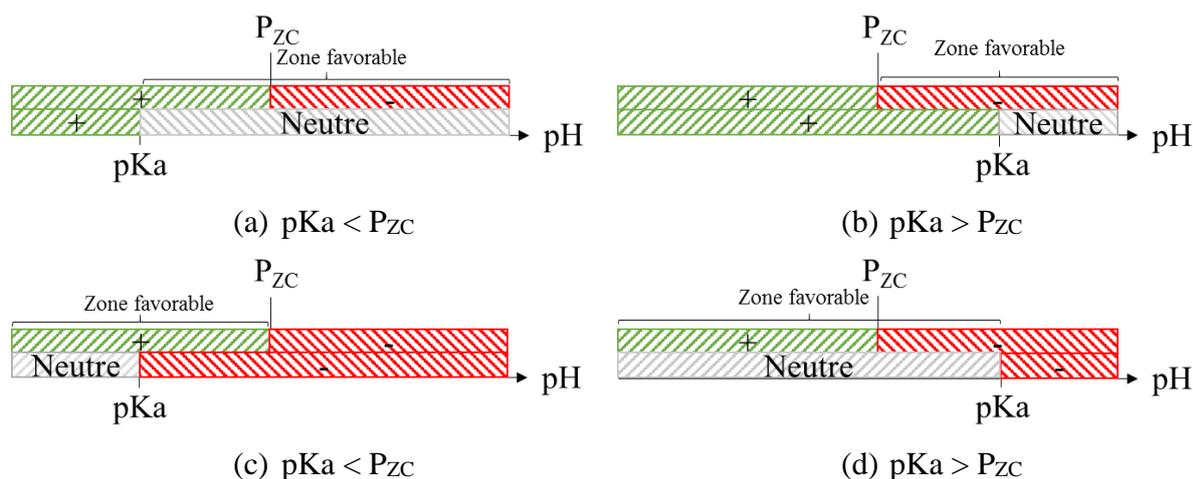


Figure 49 : Domaine de pH favorable à une adsorption suivant 4 cas : (a) dissociation positive/neutre et pK_a < P_{ZC}, (b) dissociation positive/neutre et pK_a > P_{ZC}, (c) dissociation neutre/négative et pK_a < P_{ZC}, (d) dissociation neutre/négative et pK_a > P_{ZC}

En outre, cette modification de la charge surfacique du photocatalyseur bouleverse le mode d'oxydation du polluant organique. En milieu alcalin, la présence de groupements hydroxydes favorise, en combinaison avec les porteurs de charge positive (h⁺), la production de radicaux hydroxyles et, *in fine*, la vitesse de dégradation du polluant organique. Pour des pH acides,

l'oxydation par les radicaux hydroxydes ne constitue plus la voie majoritaire d'oxydation de la molécule organique. Ce sont les porteurs de charge positive (h^+) qui sont supposés oxyder la matière organique [Shifu & Gengyu 2005; Matthews 1986].

En résumé, le pH influe sur l'adsorption du polluant organique et le mécanisme majoritaire d'oxydation de ce dernier. Les répercussions d'un changement de pH sont soit une inhibition soit un accroissement de la cinétique de photodégradation. [Wei et al. 2009; Mahalakshmi et al. 2007] ont respectivement constaté une amélioration de la vitesse de photodégradation du méthamidophos et du carbofuran lors d'une augmentation de pH. Ils ont octroyé cet effet bénéfique à une augmentation de la concentration en ions OH^- . A l'opposé, la vitesse de dégradation de l'imazaquine décroît lorsque le pH augmente [Garcia & Takashima 2003]. Cette fois, la répulsion électrostatique des ions OH^- avec la surface du photocatalyseur serait la cause de l'inhibition cinétique [Qamar et al. 2006].

3.4.5. Influence de la température

La photocatalyse est un phénomène activé par de l'énergie lumineuse. Pour cette raison, elle ne nécessite pas d'énergie thermique pour se réaliser. Théoriquement, par analogie avec le modèle d'Arrhenius, l'énergie d'activation thermique devrait être quasiment nulle. En pratique, pour une gamme de température allant de 20°C à 80°C, l'énergie d'activation apparente est de quelques $kJ.mole^{-1}$. Comme exemple, nous pouvons citer [Evgenidou et al. 2005] qui s'est penché sur l'effet de la température (gamme semblable) lors de la photocatalyse du dichlorvos avec du TiO_2 et ZnO comme photocatalyseurs. L'énergie d'activation apparente calculée pour ces deux photocatalyseurs était de 36 et 13,3 $kJ.mole^{-1}$ respectivement. Dans cet intervalle de température, il a été constaté qu'une augmentation de température améliorait la cinétique et il a relié cet effet à une probabilité de collision des particules plus importante.

Cependant, cette énergie apparente *a priori* faible, augmente de façon importante lorsque la température diminue à des valeurs comprises entre 0 et -40°C. A ce stade, la désorption des polluants devient l'étape cinétiquement limitante et l'énergie d'activation tend vers la chaleur d'adsorption du composé (cf. figure 50). Ceci a été montré par [Courbon 1985] dont la recherche portait sur l'échange photocatalytique isotopique du cyclopentane deutéré (photocatalyseur Ni/TiO_2). La conclusion de son travail était que l'énergie d'activation apparente calculée à ces faibles températures était en excellent accord avec l'énergie dégagée par l'adsorption d'une molécule d'hydrogène à la surface du photocatalyseur.

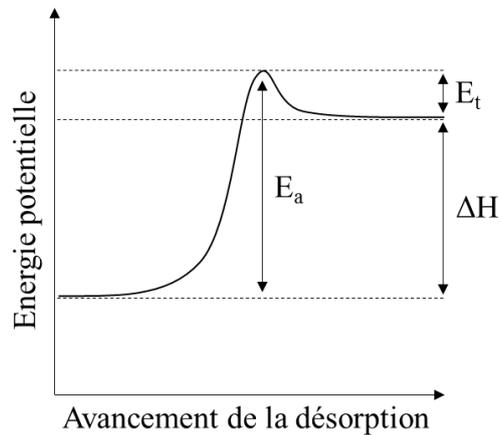


Figure 50 : Relation entre l'énergie d'activation et la variation d'enthalpie de la désorption

Au-delà de 80°C, l'agitation moléculaire est telle que c'est l'adsorption du polluant qui est limitée. L'activité photocatalytique décroît avec la vitesse de photodégradation (cf. figure 51).

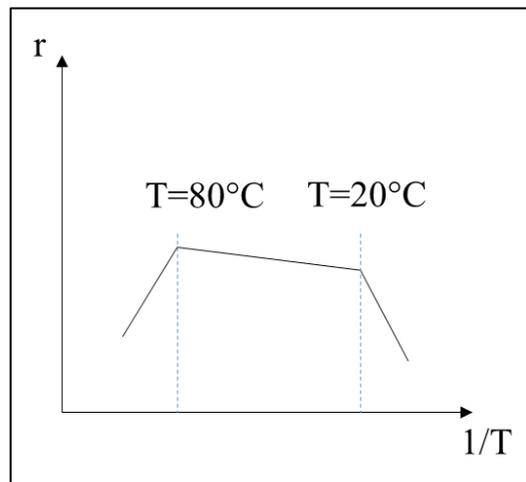


Figure 51: Effet de la température sur la cinétique de photocatalyse

3.4.6. Influence d'éléments interférents

Outre la présence de polluants organiques cibles, la composition de l'eau s'accompagne de multiples éléments à la fois organique et inorganique.

Par éléments minéraux présents dans les eaux naturelles, on entend le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le fer (Fe^{3+}), le zinc (Zn^{2+}), le cuivre (Cu^{+2+}), les bicarbonates (CO_3^{2-}), les hydrogénocarbonates (HCO_3^-), les phosphates (PO_4^{2-}), les nitrates (NO_3^-), les chlorures (Cl^-) et les sulfates (SO_4^{2-}), etc. Tous ces éléments peuvent être adsorbés à la surface du photocatalyseur et donc interférer avec la cinétique photocatalytique ou consommer les radicaux oxydants.

Comme premier exemple, prenons l'ion chlorure. L'effet de ce dernier a été étudié par [Abdullah et al. 1990] sous forme de NaCl sur la photodégradation de l'aniline, de l'éthanol et de l'acide salicylique. Les concentrations concernées allaient de 0,58 g.L⁻¹ à 5,8 g.L⁻¹. Pour chacun des composés, la vitesse de photodégradation a diminué. L'hypothèse proposée pour

expliquer cela est une capture des radicaux oxydants par l'ion chlorure pour former un radical chlore dont le potentiel d'oxydation est moins important:



Dans la même optique, [Kesraoui-Abdessalem 2010] propose quelques réactions de compétition et leur constante cinétique (cf. tableau 13).

Tableau 13 : Réactions de compétition pour quelques éléments interférents [Kesraoui-Abdessalem 2010]

Réactions	k (mole ⁻¹ .L.s ⁻¹)
$\text{OH}\cdot + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3\cdot$	$8,5.10^6$
$\text{OH}\cdot + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3\cdot$	$3,9.10^8$
$\text{OH}\cdot + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2\text{PO}_4\cdot$	2.10^4
$\text{OH}\cdot + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{PO}_4^{2-\cdot}$	1.10^7
$\text{OH}\cdot + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4\cdot$	$1,4.10^7$

Cette décroissance a également été observée pour le perchlorate (NaClO₄) et les nitrates (NaNO₃). La raison évoquée dans ces cas était cependant quelque peu différente et résidait dans la simple adsorption de ces éléments bloquant ainsi les sites actifs du photocatalyseur. Même déduction physicochimique en ce qui concerne les sulfates (Na₂SO₄) et les phosphates (Na₃PO₄).

[Rabindranathan et al. 2003] a mené aussi des recherches sur les ions Cl⁻, PO₄³⁻ et NO₃⁻ dans le cadre de la photocatalyse du phosphamidon. Les mêmes tendances négatives ont été retrouvées suivant un classement par ordre décroissant d'effet tel que PO₄³⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻. Pour [Mahmoodi et al. 2007] qui s'est intéressé aux sulfates, un même ordre inhibiteur SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ a été observé par [Mahmoodi et al. 2007] lors de la photocatalyse de diazinone et de l'imicaclopride. [Selvam et al. 2007], quant à lui, a analysé l'effet d'autres anions, CO₃²⁻ et HCO₃⁻, sur la photocatalyse du 4-fluorophénol. Les résultats obtenus ont permis de conclure à un effet néfaste sur la cinétique.

Des formes cationiques de métaux de transition ont été étudiées par ce même auteur. Il s'agissait du Fe³⁺, Fe²⁺ et Cu²⁺. Leur présence semble avoir augmenté la cinétique de photocatalyse. L'effet promoteur paraît provenir de deux phénomènes. Le premier serait attribué à la simple capture du photoélectron produit lors de la photoactivation (réaction de réduction), ce qui réduirait la probabilité de recombinaison d'une paire e⁻/h⁺. Le deuxième correspondrait à la possibilité pour les métaux de transition de réaliser une réaction de type Fenton ou Photo-Fenton :



Grâce à cela, un radical hydroxyle supplémentaire contribuerait à la photocatalyse.

D'un point de vue composés organiques, [Chen et al. 2010] s'est intéressé à l'influence de la famille des acides humiques sur la photocatalyse du diméthoate. Les résultats ont montré un effet inhibiteur sur la cinétique. La cause serait, outre la consommation des radicaux par les acides humiques, une diminution de la transmittance lumineuse réduisant la production de radicaux hydroxyles.

De façon générale, la présence d'autres composés organiques concourt lors de la photocatalyse au même titre que le polluant organique cible. Une quantité plus importante en radicaux

hydroxyles est donc nécessaire pour aboutir à un même taux de minéralisation [Parent et al. 1996] d'où la diminution de la vitesse de photodégradation de la molécule cible.

3.4.7. Influence des oxydants/accepteurs d'électrons

Nous avons vu précédemment que dans le mécanisme de la photocatalyse, l'oxydation de composés organiques peut être réalisée soit par des radicaux oxydants produits par les porteurs de charges positives photoinduits soit directement par ces derniers. Malheureusement, ces porteurs de charges (h^+) peuvent se recombinaison avec un électron en libérant de la chaleur. Cette réaction « parasite » diminue le rendement de la réaction.

Bien qu'ils ne soient pas naturellement présents dans l'eau pour une grande majorité d'entre eux, il existe des composés dit accepteurs d'électrons/oxydant capables de capturer les électrons et ainsi augmenter la concentration en h^+ et en radicaux hydroxyles. Enfin, les oxydants sont eux-mêmes susceptibles de produire des radicaux hydroxyles.

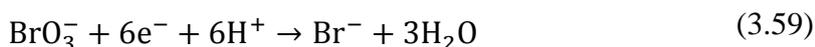
Diverses études ont été dédiées à l'ajout d' H_2O_2 , de $KBrO_3$ et de $K_2S_2O_8$ pour améliorer la photodégradation de pesticides et d'herbicides [Bahnmann et al. 2007; Singh et al. 2003; Wei et al. 2009].

Les équations (3.57) et (3.58) expriment la réaction de capture d'un électron par une molécule d'eau oxygénée :

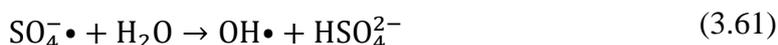


Comme on peut le remarquer, le peroxyde d'hydrogène agit sur un second plan en produisant des radicaux hydroxyles.

L'ion bromate se distingue par le nombre d'électrons qu'il consomme pour se réduire (cf. équation (3.59)) :



Enfin, le persulfate se décompose pour donner deux anions radicalaires qui, à leur tour, vont aboutir à la synthèse de deux radicaux hydroxyles :



Après réflexion, il est possible de déduire lequel de ces oxydants aurait un effet positif supérieur. Si on considère un classement établi sur base du nombre de radicaux hydroxyles produits, alors le classement par ordre croissant d'effet promoteur serait : $S_2O_8^{2-} > H_2O_2 > BrO_3^-$. Même résultat en inspectant les plus hauts potentiels redox impliquant ces oxydants (cf. tableau 14). Ne prenant pas en compte le nombre d'électrons piégés, une erreur est commise. Effectivement, un simple raisonnement peut être établi sur base du tableau suivant :

Tableau 14 : Dénombrement des espèces oxydantes produites lors de la décomposition des oxydants

Oxydants	Espèces oxydantes produites	Couples redox /ENH (V)
----------	-----------------------------	------------------------

H ₂ O ₂	h ⁺ , OH•	H ₂ O ₂ /H ₂ O :1,76 V
K ₂ S ₂ O ₈	OH•, OH•	S ₂ O ₈ ²⁻ /HSO ₄ ⁻ : 2,08 V
KBrO ₃	h ⁺ , h ⁺	BrO ₃ ⁻ /HBrO: 1,48 V

Les électrons devant normalement se recombinaient avec un trou positif h⁺, nous avons comptabilisé la capture d'un électron comme étant équivalente à la création d'un trou. Par rapport au peroxyde d'hydrogène, le persulfate donne automatiquement deux radicaux hydroxyles ce qui laisse présumer que son effet bénéfique est supérieur étant donné que le h⁺ produit par H₂O₂ peut directement oxyder la matière organique sans produire un radical hydroxyle. Enfin, l'ion bromate ne capture que des électrons, ce qui représente 6 porteurs de charge positive. Au minimum deux de ces charges positives doivent aboutir à la production d'un radical hydroxyle pour impacter de façon équivalente la photocatalyse, ce qui semble très probable. Après cette nouvelle réflexion, le classement devient : BrO₃⁻ > S₂O₈²⁻ > H₂O₂. Cela a bien été observé par différents auteurs tels que [Hemant K. Singh et al. 2007; Rahman & Muneer 2005].

Dans notre étude, l'oxygène est le seul élément accepteur d'électrons naturellement présent dans les eaux naturelles. Son effet est cependant moindre que celui des oxydants que nous venons de voir.

3.5. Photocatalyse des molécules cibles

3.5.1. Ordre de grandeur des constantes cinétiques attendues pour les composés cibles

Nous avons vu dans la partie relative à la sélection de 3 composés organiques cibles que l'attention de ce projet se tournerait plus particulièrement sur les cas spécifiques de l'atrazine, la bentazone et l'isoproturon. Avant d'aborder la partie expérimentale dédiée à la détermination de données cinétiques utilisées à la fois pour comparer les différentes formulations photocatalytiques mais aussi pour pouvoir réaliser un dimensionnement de l'installation, il est également intéressant de pouvoir les confronter aux autres données cinétiques publiées dans la littérature en vue de connaître un ordre de grandeur. Le terme « ordre de grandeur » prend tout son sens car l'efficacité d'un traitement dépend de bien des paramètres comme la nature du photocatalyseur, sa concentration, le pH de la solution, l'intensité de l'illumination de la lampe, la longueur d'onde employée, la température, etc.

Sans une base de données complète sur les paramètres opératoires et géométriques caractéristiques des procédés étudiés, il est difficile d'établir un paramètre de référence permettant de comparer les différents traitements photocatalytiques entre eux.

Différentes valeurs obtenues pour les composés xénobiotiques cibles sont reprises au tableau 15 avec le maximum d'informations qui ont pu être recueillies.

Tableau 15 : Constantes cinétiques obtenues pour les molécules cibles

	C _{initiale}	Source lumineuse & Longueur d'onde	Photocatalyseur	Constantes cinétiques		Référence
				k (min ⁻¹)	k _m (min ⁻¹ .mg ⁻¹)	
Atrazine	5 ppm	Lampe Philips PL-S 9W/10 de 9 W λ=370 nm	TiO ₂ déposé sur une couche d'oxyde d'étain dopé à l'indium. (1,1 mg.cm ⁻²)	2,29.10 ⁻²	-	[McMurray et al. 2006]
	2,2 ppm	VL-330 Irradiation perçue : 32 W.m ⁻² λ=365 nm	TiO ₂ déposé sur des fibres en cellulose	9.10 ⁻²	-	[Goetz et al. 2009]
Bentazone	2,4 ppm	Lampe Solarium Philips HB175 de 60W Irradiation perçue : 90 W.m ⁻² λ=369 nm	Degussa P25 en suspension : 1 g.L ⁻¹	2,57.10 ⁻¹	2,57.10 ⁻⁴	[Seck et al. 2012]
	5 ppm	Lampe UVC à mercure Philips de 30 W λ=254 nm	Suspension de TiO ₂ sous forme anatase : 0,2 g.L ⁻¹	5,2.10 ⁻³	2,6.10 ⁻⁴	[Pourata et al. 2009]
Isoproturon	20,6 ppm	3 lampes à vapeur de mercure de 125 W λ=365 nm	Degussa P25 en suspension : 1 g.L ⁻¹	5,93.10 ⁻²	5,93.10 ⁻⁵	[Azizi et al. 2013]
	2,98 ppm	Lampe MAZA de 36 W λ=366 nm	TiO ₂ supporté sur une feuille de fibres de verre : 2 mg.cm ⁻² (2,4 g.L ⁻¹)	1,06.10 ⁻³	4,42.10 ⁻⁷	[Thomas et al. 2014]
	103,1 ppm	Lampe à vapeur de mercure de 125 W UVA	Degussa P25 en suspension : 1 g.L ⁻¹	1,18.10 ⁻¹	1,18.10 ⁻⁴	[Haque & Muneer 2003]

Quelques commentaires doivent être formulés quant à la construction du tableau ci-dessus. On peut effectivement noter qu'une nouvelle constante cinétique a été employée pour permettre une meilleure comparaison. A travers les diverses recherches bibliographiques, les photocatalyseurs étudiés se présentaient soit sous la forme de poudre soit déposés sur un support. Bien que cette différence de mise en œuvre engendre des différences importantes, il a été suggéré de rendre indépendante la constante cinétique k en la divisant par la concentration en photocatalyseur (masse de photocatalyseur par unité de volume de solution, supporté ou en suspension) dans le photoréacteur. Bien évidemment, cette constante a été calculée lorsque les informations fournies par les divers auteurs le permettaient, ce qui n'a pas été le cas pour l'atrazine.

Malgré le fait qu'une base de référence approximative n'a pu être établie pour l'atrazine, les deux constantes cinétiques k sont du même ordre de grandeur pour les deux expériences citées.

Dans le cas de la bentazone, les constantes cinétiques k_{Cat} sont étonnamment proches l'une de l'autre bien que la nature du rayonnement lumineux et son intensité soient différentes.

L'isoproturon est la molécule pour laquelle la cinétique diffère de façon significative avec 3 ordres de grandeur de différence entre les deux valeurs plus extrêmes.

Ces valeurs pourront ainsi être comparées aux données cinétiques qui seront présentées dans la partie expérimentale.

3.5.2. Sous-produits et schémas réactionnels

L'efficacité d'un traitement photocatalytique se mesure bien souvent sur sa capacité à dégrader une molécule d'intérêt. Dans le cas où la molécule présente une structure chimique simple, la dégradation de la molécule se traduit directement par une minéralisation de la molécule.

Malheureusement, les molécules de structure chimique plus complexe comme celles des pesticides cibles ne se minéralisent pas directement mais se transforment progressivement. Cette fragmentation due à des oxydations et des ruptures de liaison aboutit à des sous-produits qui peuvent subsister tout au long du traitement pour deux raisons : soit le procédé est mal dimensionné et les sous-produits n'ont pas le temps d'être minéralisés complètement, soit ils sont stables et persistent à travers le procédé.

La méconnaissance de ces produits peut entraîner de lourdes conséquences sur le rôle fondamental du traitement. En effet, si les sous-produits présents à la sortie du traitement présentent une toxicité au moins équivalente à la molécule parente, alors l'objectif ne sera pas rempli.

Il est ainsi important de s'intéresser aux sous-produits de dégradation et aux mécanismes réactionnels qu'ils impliquent.

Différents schémas réactionnels ont ainsi été investigués pour identifier les sous-produits auxquels nous serions amenés à être confrontés.

Pour l'atrazine, par exemple, ces métabolites chloro-désalkylés et hydroxylés (métabolites introduits au point 2.2.1) ont été retrouvés par un grand nombre d'auteurs lors d'essais de photocatalyse sur du TiO_2 [Pelizzetti et al. 1990; Lackhoff & Niessner 2002; Jain et al. 2009; Bianchi et al. 2006].

Cependant, chaque recherche recense des sous-produits qui sont propres aux conditions expérimentales (type de photocatalyseur, en suspension/supporté, etc.). [Jain et al. 2009] propose différentes voies de dégradation suivant la présence ou non de photocatalyseur, couplé ou non avec du charbon actif (cf. figure 52)

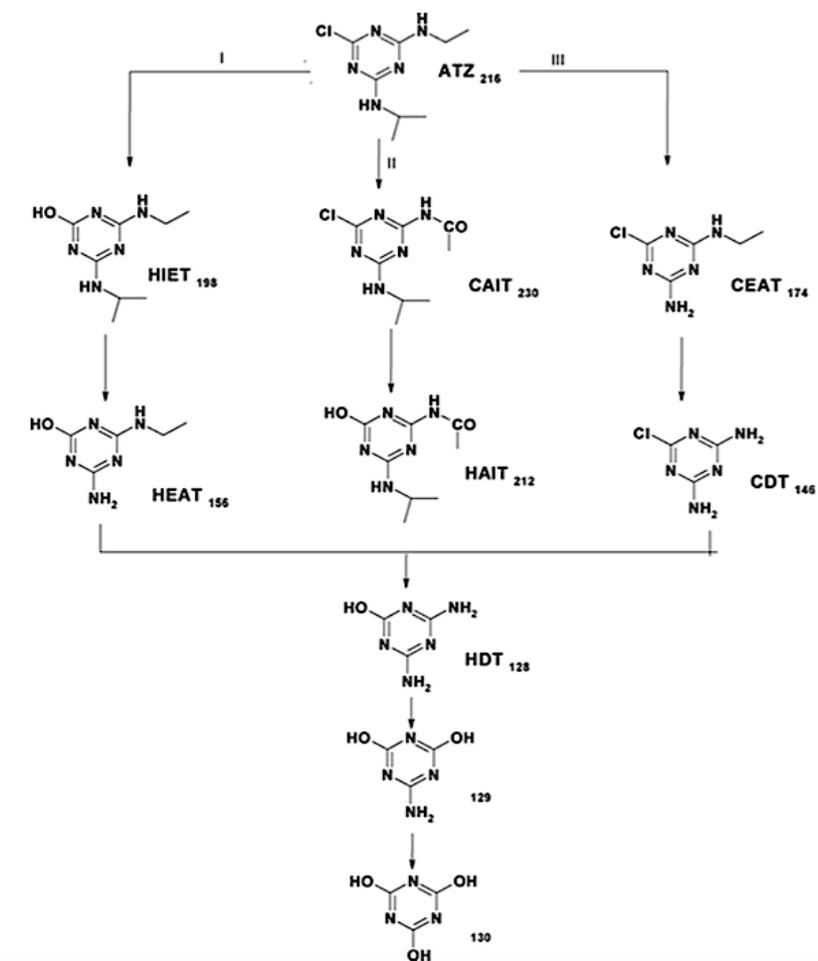


Figure 52 : Voies de dégradation de l'atrazine par photolyse à 254 nm (I), photocatalyse avec charbon actif (II) et sans (III) [Jain et al. 2009] :

Dans ce cas illustré, la présence de charbon actif influe sur la nature des sous-produits. Toutefois, malgré la diversité des intermédiaires, la littérature s'accorde à dire que le produit final stable de l'atrazine est l'acide cyanurique (cf. produit final de la figure 52)

En ce qui concerne la bentazone, cette dernière a été peu étudiée. [Mir et al. 2013] propose un schéma de dégradation (cf. figure 53) de la bentazone par photocatalyse.

La recherche menée par [Gkika et al. 2001] sur la même molécule ne montre qu'une seule molécule commune à la figure 53.

Enfin, dans le cas de l'isoproturon et de manière semblable à l'atrazine, les métabolites retrouvés dans la nature (cf. figure 39 page 51) sont également des intermédiaires de photocatalyse [Verma et al. 2014; Haque & Muneer 2003].

Cependant, certaines recherches comme celle de [Amorisco et al. 2005] proposent des schémas beaucoup plus développés (cf. annexe A).

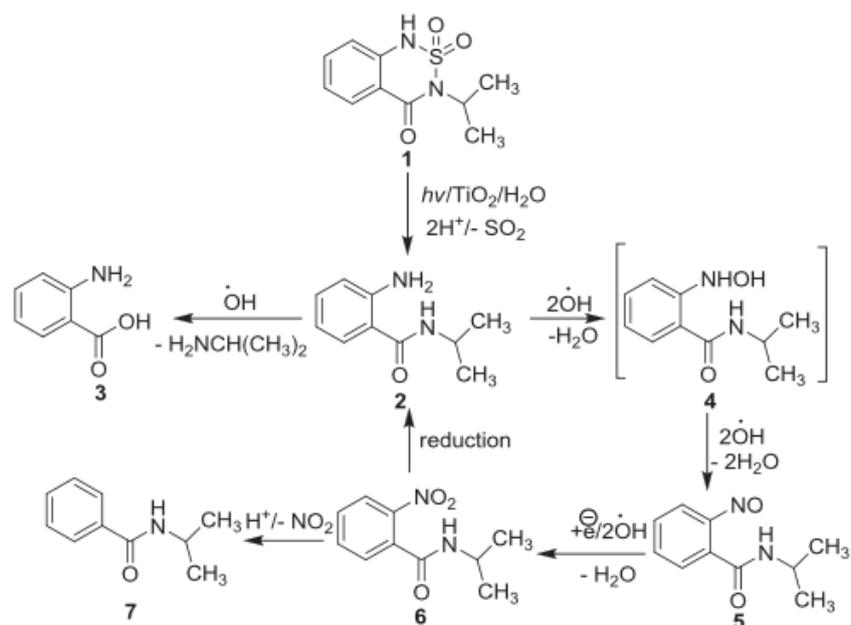


Figure 53 : Voies possibles pour la dégradation photocatalytique de la bentazone en présence de TiO₂ [Mir et al. 2013]

4. Matériel et méthodes

4.1. Formulations photocatalytiques et supports utilisés

Avant d'aborder la description des essais expérimentaux, nous allons rappeler les diverses formulations qui ont été étudiées durant ces 24 mois et qui se basent sur les recherches de [Kim et al. 2005] pour la réalisation d'un support photocatalytique efficace. Elles consistent en une suspension aqueuse de particules de TiO_2 provenant d'une poudre commercialisée par la société Evonik® sous le nom d'Aéroxide P25 (taille des particules : 21 nm et surface spécifique (BET) : $\sim 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Dans sa composition, on retrouve également du Ludox® AS 40 qui est lui aussi une suspension aqueuse de particules de silice (taille des particules : 20-24 nm et surface spécifique (BET) : $\sim 135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) composant à hauteur de 40% en masse le produit commercial. Enfin, du TEOS, orthosilicate de tétraéthyle, est un précurseur sol-gel dont le rôle est de lier l'ensemble des particules entre elles (réaction de condensation) mais aussi avec le substrat. Cela ne pourrait se faire sans une hydrolyse préalable du TEOS catalysée en milieu acide (HCl). Une illustration de ces réactions est reprise à la figure 54 :

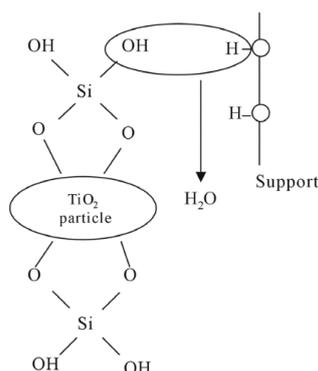


Figure 54 : Hydrolyse du TEOS et formation de liaisons chimiques entre le substrat et les particules de TiO_2
[Kim et al. 2005]

Après application via pulvérisation du dépôt sur le support, cette réaction de condensation est déplacée par un traitement thermique, 4h dans une étuve à 150°C , permettant l'élimination de l'eau. L'annexe B récapitule les différentes étapes de préparation et d'application des formulations sur les dépôts. Il est à noter que la pulvérisation est menée par l'intermédiaire d'un opérateur. Le facteur humain est une contrainte qui rend difficile la répétabilité des masses déposées, ce qui peut être évité par le biais de l'automatisation à l'échelle industrielle.

La description qui vient d'être faite constitue à elle seule la formulation photocatalytique de référence développée par Certech. Outre celle-ci, en vue d'améliorer le pouvoir adsorbant et la cinétique de transfert des supports et, au final, la vitesse de photodégradation, deux charbons actifs commerciaux distincts, utilisés pour le traitement des eaux, ont été ajoutés à la formulation de base à hauteur de 1% en masse.

L'utilisation de charbon actif pour promouvoir la photocatalyse a été étudiée par [Takeda et al. 1998] dont la recherche portait sur la photocatalyse de la propylamide via un mélange TiO_2 /charbon actif supporté. Il a mis en évidence une composition optimum TiO_2 /Charbon actif

pour laquelle la constante cinétique de dégradation (du pseudo-premier ordre) était maximum (cf. figure 55).

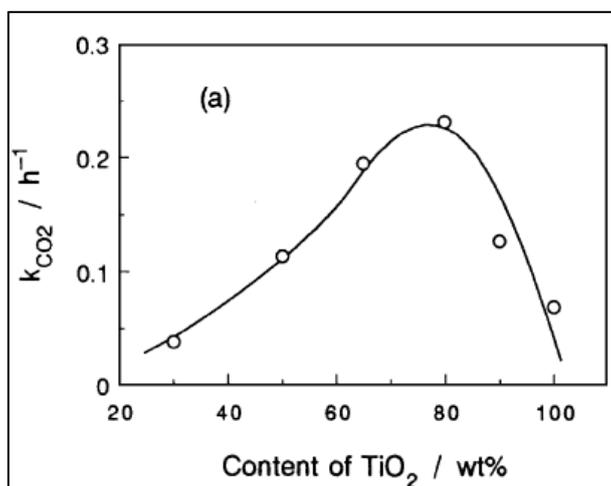


Figure 55 : Evolution de la constante cinétique du pseudo-premier ordre en fonction de la concentration en TiO₂ dans le film [Takeda et al. 1998]

De plus [Velasco et al. 2010] attribue au charbon actif le rôle d'un intermédiaire accélérant le transfert du polluant de la solution à la surface des particules photocatalytiques.

Outre ces formulations, une formulation hybride développée avec l'ULg a été également investiguée. Elle consiste en l'utilisation d'une solution sol-gel à base de Ti (isopropoxyde de titane) déposée sur un support en verre par dip-coating.

Les tableaux 16, 17 et 18 reprennent respectivement la composition des formulations photocatalytiques investiguées et des informations relatives aux réactifs.

Tableau 16 : Composition des formulations photocatalytiques utilisées (formules Certech)

Nom de référence	REF	CA1	CA2	CA2+
TEOS (g)	<5%	<5%	<5%	<5%
TiO ₂ (g)	<5%	<5%	<5%	<5%
HCl (g)	<5%	<5%	<5%	<5%
H ₂ O (g)	>50%	>50%	>50%	>50%
Ludox AS 40 (ml)	>10%	>10%	>10%	>10%
Charbon ref0690 (g)	-	≈1%	-	-
Charbon ref 0691 (g)	-	-	≈1%	< 3%

Tableau 17 : Composition de la formulation hybride (formule développée avec l'ULg)

Nom de référence	TIPT

Tétraisopropoxyde de titane (g)	<10%
2-méthoxyéthanol	>90%
H ₂ O (g)	<2%

Tableau 18 : Informations pratiques sur les réactifs

Produits	Numéro CAS	Formule Brute	Fournisseur	Pureté
Tétraéthyle orthosilicate (TEOS)	78-10-4	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Merck Millipore	≥ 99%
Acide Chlorhydrique 37%	7647-01-0	HCl	VWR Collection	35,9%
Ludox [®] AS-40 (suspension aqueuse)	7631-86-9	SiO ₂	Sigma-Aldrich	40,3%
Aéroxide [®] P25	13463-67-7	TiO ₂	Evonik	≥ 99,5%
Isopropoxyde de titane (TIPT)	546-68-9	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Sigma-Aldrich	≥97,5%
2-méthoxyéthanol	109-86-4	C ₃ H ₈ O ₂	Merck	≥99,5%

Dans le précédent rapport, d'autres formulations mettant en œuvre des zéolithes comme adsorbants avaient également été le sujet d'essais et caractérisations. Les essais préliminaires d'adsorption ont permis de conclure que ces éléments n'amélioreraient nullement le côté adsorbant du support photocatalytique.

En ce qui concerne les substrats employés, de simples supports en verre ont été utilisés. Leur géométrie ainsi que le nombre de faces revêtues sont repris au tableau 19.

Tableau 19 : Supports utilisés

Photocatalyse	Adsorption
<ul style="list-style-type: none"> • Plaque en verre de 10 x 10 cm² (0,25 mg.cm⁻²) (cf. figure 59) • Demi-cylindres en verre de 7 cm de diamètre et 15 cm de hauteur (0,25 mg.cm⁻²) (voir figure 62) • Demi-cylindres en verre de 9 cm de diamètre et 17,5 cm de hauteur (0,18 mg.cm⁻²) (voir figure 62) 	<ul style="list-style-type: none"> • Lamme de microscope en verre de 7,5 x 2,5 cm² • Imprégnation sur les deux faces avec une masse surfacique cible de 0,25 mg.cm⁻²

4.2. Techniques d'analyse

a. La chromatographie liquide HPLC-PDA

La photolyse, la photocatalyse et l'adsorption d'une molécule se traduisent par la variation de sa concentration en solution. En outre, la photocatalyse peut engendrer des intermédiaires stables dont il convient de détecter voire de quantifier.

Le suivi des concentrations a été effectué par chromatographie liquide haute pression couplée à un spectromètre UV-visible (High Performance Liquid Chromatography) 2690/2695 PDA (PhotoDiode Array) 996 de chez Waters®. La colonne chromatographique utilisée pour séparer les différentes molécules est une colonne à phase inverse X-Bridge C18 5 µm 4,6 mm x 250 mm. De l'eau ultrapure ainsi que de l'acétonitrile de grade HPLC servaient de phase mobile. Quelques caractéristiques générales de la méthode d'analyse sont reprises au tableau 20:

Tableau 20 : Caractéristiques générales du protocole d'analyse

Type de colonne	X-Bridge C18 5 µm 4,6 mm x 250 mm		
Volume d'injection	100 µL		
Eluant	Eau ultrapure Acétonitrile HiPerSolv CHROMANORM® (grade HPLC)		
Mode d'élution	Gradient :		
	Temps (minutes)	% _{vol} Eau	% _{vol} Acétonitrile
	0	95	5
	2,5	80	20
	5	78	22
	9	70	30
	16,5	40	60
	17	40	60
	18,5	60	40
	19,5	80	20
	20,5	95	5
23	95	5	
Température de la colonne	30°C		
Gamme de calibration	25-500 ppb		
Longueurs d'onde maximales	Atrazine	221,3 nm	
	Isoproturon	241,3 nm	
	Bentazone	224,6 nm	
Temps de rétention	Atrazine	17,075 min	
	Isoproturon	17,353 min	
	Bentazone	4,467 min	
Limites de détection (LOD)	Atrazine	0,5 ppb	
	Isoproturon	2,5 ppb	
	Bentazone	1,5 ppb	
Limites de quantification (LOQ)	Atrazine	2 ppb	
	Isoproturon	9 ppb	
	Bentazone	5 ppb	

Les solutions de calibration ont été préparées à partir de standards dont la qualité et la marque sont décrites au tableau 21:

Tableau 21 : Informations sur les standards utilisés

Pesticide	Marque	Concentration	Pureté	Qualité
Atrazine	RESTEK	1000 µg.ml ⁻¹ dans de l'acétone	98%	Standard HPLC
Bentazone	RESTEK	1000 µg.ml ⁻¹ dans du méthanol	99%	
Isoproturon	NEOCHEMA	100 µg.ml ⁻¹ dans de l'acétonitrile	99,8%	

Une première solution mère de 500 ppb propre à chaque pesticide est produite. Cette solution est ensuite diluée manuellement pour obtenir des solutions filles de 100, 50 et 25 ppb utilisées pour la calibration de l'appareil (cf. figure 56).

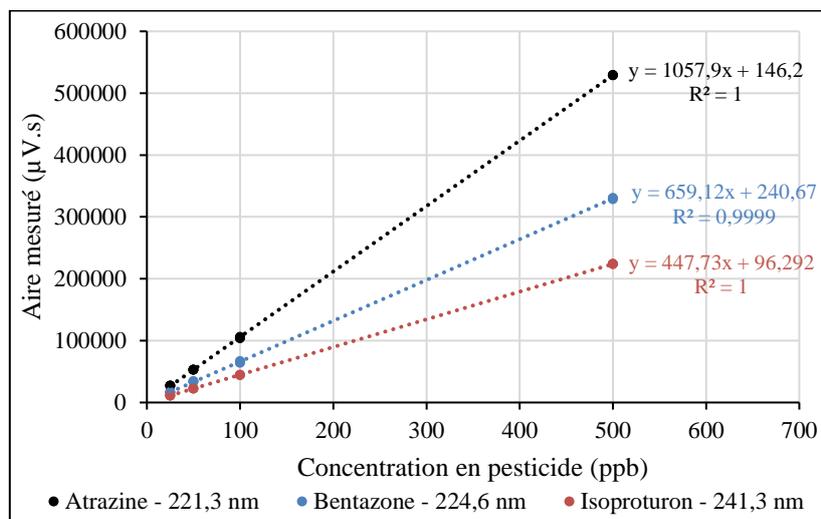


Figure 56 : Droites de calibration de l'HPLC pour chaque pesticide

Chaque échantillon est analysé 3 fois pour obtenir une moyenne statistique. Les échantillons sont conservés dans des vials en verre ambré dans un frigo à 4°C pour s'assurer de leur stabilité.

b. La Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

La spectrométrie de masse permet d'obtenir des informations sur le poids moléculaire et la structure d'espèces présentes dans un échantillon pour ainsi réaliser une identification de ceux-ci. L'intérêt premier de l'utilisation d'un tel outil est sa capacité à identifier les sous-produits de dégradation des pesticides.

Une colonne Agilent J&W DB-35MS UI (35%phenyl-65%méthylpolysiloxane) de 30 m de longueur avec un diamètre interne (i.d) de 0,25 mm et une épaisseur de film de 0,25 µm (VWR, Belgique) a été employée avec un chromatographe Thermo Fisher Trace GC 2000 couplé à un spectromètre de masse simple quadripôle Trace MS Plus de Thermo Fisher. Le chromatographe est équipé d'un passeur d'échantillon Thermo Fisher AS2000. Le gaz vecteur est de l'hélium avec un débit constant de 1,2 ml/min. Le volume injecté est 1 µL en mode splitless. Les températures de l'injecteur et de l'interface sont de 230°C et 250°C respectivement. Les gammes de masse balayées en full scan par le SM pour les composés dérivés sont de 40 à 500, de 40 à 250 pour les solutions non dérivés d'atrazine, d'isoproturon et de leurs sous-produits et de 40 à 300 pour l'analyse de la bentazone et ses sous-produits de dégradation. Le logiciel d'exploitation est Xcalibur.

Les programmes de température du four utilisés en GC pour la séparation des sous-produits sont présentés dans les tableaux 22, 23 et 24

Tableau 22 : Programmation de la température du four en GC-MS pour l'analyse de l'atrazine et ses sous-produits de dégradation

	Rampe (°C/min)	Température (°C)	Temps de maintien (min)	Temps final (min)
Initial	-	105	1,00	

Rampe 1	10,0	130	0,00	
Rampe 2	4,0	230	0,00	
Rampe 3	20,0	290	7,00	38,50

Tableau 23 : Programmation de la température du four en GC-MS pour l'analyse de la bentazone et ses sous-produits de dégradation

	Rampe (°C/min)	Température (°C)	Temps de maintien (min)	Temps final (min)
Initial	-	100	1,00	
Rampe 1	30,0	150	0,00	
Rampe 2	3,0	205	0,00	
Rampe 3	10,0	260	7,00	30

Tableau 24 : Programmation de la température du four en GC-MS pour l'analyse de l'isoproturon et ses sous-produits de dégradation

	Rampe (°C/min)	Température (°C)	Temps de maintien (min)	Temps final (min)
Initial	-	40	1,00	
Rampe 1	15,0	280	5,00	30

c. La Chromatographie ionique

Le but de l'utilisation de la chromatographie ionique est de suivre la minéralisation des hétéroatomes présents dans la structure des pesticides cibles. Dans notre cas, ces molécules aboutissent à la libération dans la matrice d'eau d'ions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

L'instrument analytique est un chromatographe ionique Metrohm, modèle Compact IC FLEX 930 disposant d'une colonne de préconcentration pour la quantification de traces. La colonne de séparation est une colonne Metrosep A supp 7 – 150/4,0.

Pour fonctionner, l'outil analytique utilise les solutions suivantes :

- Na_2CO_3 1,2 mM et 40 mM (pour analyse MERCK, 99,5%) ;
- H_2SO_4 0,54% (pour analyse VWR, 97%) ;
- Eau ultrapure (résistivité=18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$)

Les solutions de calibration ont été préparées à partir de standards dont la qualité et la marque sont décrites au tableau suivant :

Produits	Fournisseur	Etat	Pureté (%)
Na Cl (Fluka)	Sigma-Aldrich (REF : 38979-25G-F)	Solide	99,99%
Na_2SO_4 (Fluka)	Sigma-Aldrich (REF : 204447-10G)		99,99%
NaNO_3 (Fluka)	Sigma-Aldrich (REF : 71752-25G)		99,99%

Pour préparer la calibration et la procédure de validation, il est important de tout d'abord définir la gamme de concentration d'intérêt pour chacun des anions.

Pour ce faire, nous avons considéré la concentration en anions résultant de la minéralisation complète d'un mélange des pesticides, concentrés chacun à hauteur de 600 ppb.

Cela représente respectivement 100, 300 et 1550 ppb en Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- .

Sur base de ce critère, nous avons sélectionné un standard (liquide) de validation présentant les proportions en anions d'intérêt les plus proches. Comme point de référence établi par rapport

aux concentrations qu'il est possible d'obtenir à partir du standard de validation, nous avons décidé de travailler dans les gammes de concentrations suivantes :

Tableau 25: Gammes de concentrations exploitées

Anions	Gamme de concentrations (ppb)
Cl ⁻	1,2 à 120 ppb
SO ₄ ²⁻	6 à 600 ppb
NO ₃ ⁻	17,7 à 1770 ppb

Sur base d'une procédure de validation de la méthode d'analyse, des limites de quantification ont pu être déterminées et sont reprises dans le tableau 21.

Tableau 26 : Limites de quantification obtenues par la procédure des profils d'exactitude

Anions	LOQ (ppb)
Cl ⁻	41
SO ₄ ²⁻	184
NO ₃ ⁻	238,5

Les échantillons sont prélevés dans des tubes à essai de 11 ml en PP et stockés dans un frigo à 4°C. Les échantillons ont été analysés au moins deux fois.

d. Le COTmètre

Le COTmètre est un analyseur en ligne permettant de quantifier la teneur en carbone organique. Grâce à l'accès à ce paramètre, il est aisé de quantifier la minéralisation résultante d'un essai de photocatalyse des pesticides. Pour ce faire, nous avons utilisé un COTmètre portable M9 de la marque Siever®. A la réception, le dispositif est déjà calibré pour une gamme de concentration allant de 4 ppb en C_{org} à 1 ppm dans une matrice d'eau ultrapure.

Comme la calibration est certifiée stable par le fournisseur, un contrôle de sa validité est effectué deux fois par mois pour identifier une éventuelle déviation/dérive (cf. figure 57) grâce à des solutions standard de 500 ppb de C_{org} en sucrose de la marque PMT.

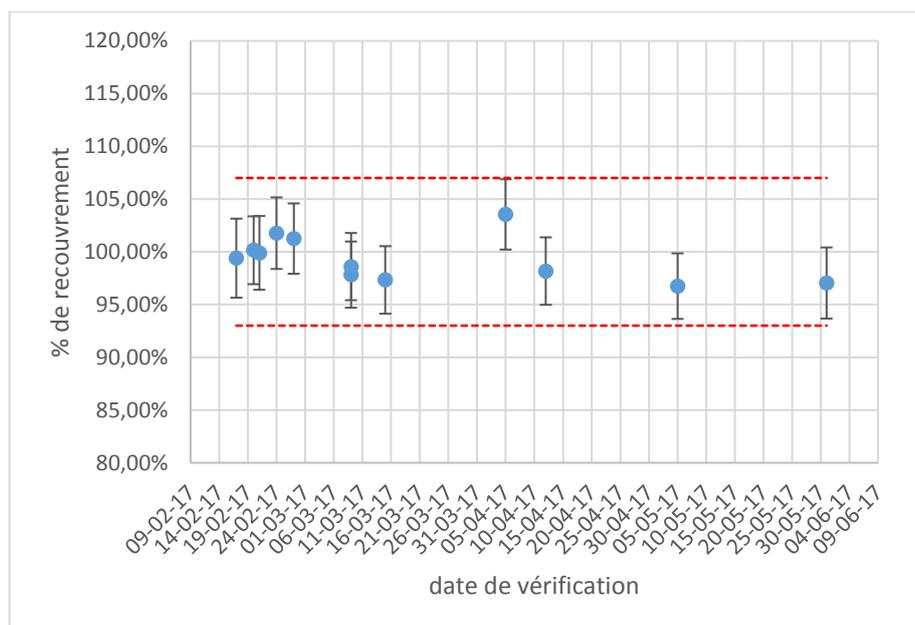


Figure 57 : Suivi de l'exactitude du COTmètre en ligne

4.3. Préparation des solutions de pesticides

Les pesticides sont commercialement disponibles à l'état solide (cf. tableau 27). Leur propriété de solubilité (cf. tableaux 6 7 8 du point 2.2.1) est telle qu'ils sont difficiles à dissoudre sans faire appel à un agent solubilisant comme du méthanol, de l'acétone ou en encore de l'acétonitrile. Cependant, ces agents interfèrent avec les phénomènes étudiés (photocatalyse/adsorption).

Tableau 27 : Qualité des pesticides utilisés

Pesticide	Marque	Etat physique	Pureté
Atrazine	TCI	Solide	98,7%
Bentazone	TRC		98%
Isoproturon	TCI		98,6%

Contraint d'éviter une solubilisation intermédiaire, un protocole de solubilisation dans de l'eau ultrapure, complètement décrit à l'annexe C, a été mis en place.

Brièvement, pour une solution mère de 10 ppm, environ 10 mg de pesticide sont transférés quantitativement dans 600 ml d'eau ultrapure préalablement agitée à 800 rpm et chauffée à 35°C. Après dépôt d'un verre de montre pour éviter les pertes, l'agitation et la chauffe sont maintenues durant une période de 24h afin de s'assurer de la solubilisation du pesticide (cf. annexe C). L'ensemble des opérations précitées est réalisée sous une hotte à flux laminaire équipée d'une lampe UV et d'un filtre à charbon actif pour limiter les pollutions organiques des solutions de pesticides.

Une fois à température ambiante, la solution est transvasée quantitativement dans un matras jaugé de 1L et complété avec de l'eau ultrapure.

Enfin, suivant la concentration recherchée, la solution mère est diluée.

4.4. Traitement des échantillons en GC-MS

4.4.1. Extraction sur phase solide (SPE)

L'extraction sur phase solide (SPE) est basée sur la différence d'affinité d'un analyte entre la phase liquide et la phase solide (adsorbant). L'adsorbant et le solvant d'élution sont choisis en fonction du composé à concentrer. Une SPE nécessite généralement quatre étapes : le conditionnement, le chargement, le lavage et l'élution. Etant donné que la SPE était menée dans le but de concentrer et non pour purifier les composés d'intérêt, l'étape de lavage au cours de laquelle nous risquons de perdre une partie des analytes n'a pas été réalisée.

Les échantillons aqueux issus des photocatalyses ont été concentrés par SPE avant d'être analysés par GC-MS. Le travail a été réalisé sur les cartouches Superclean LC-18 de 3ml (500 mg) de Supelco en utilisant un système Visiprep™ SPE Vacuum Manifold à 12 ports de Supelco également équipé de réservoirs permettant le chargement de grands volumes (cf. figure 58). Le protocole utilisé est décrit dans le tableau 28. L'ajout de méthanol dans la solution de chargement et l'acidité (pH) ont un impact considérable sur la rétention et l'élution des

composés ionisables sur une SPE en phase inverse. C'est pourquoi, le pH de l'eau ultrapure a été ajusté à 2 avec de l'acide chlorhydrique (HCl 4 M) et 1% de méthanol a été ajouté à la solution de chargement avant de réaliser les SPE.

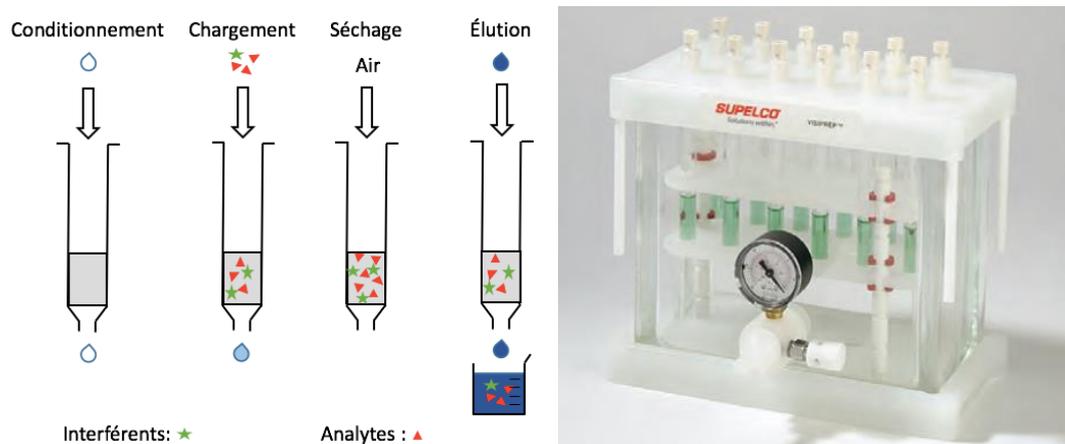


Figure 58 : Droite : Etapes de la concentration sur phase solide (SPE). Gauche : Image du système Visiprep™ SPE Vacuum Manifold à 12 ports (Supelco)

Tableau 28 : Protocole SPE

Conditionnement	Chargement	Elution A	Elution B ¹
5 ml acétone 10 ml méthanol 10 ml eau pH=2	100 mL échantillon aqueux + 1 % méthanol	4 ml méthanol	3 ml méthanol

¹ : La phase d'éluion B est analysée par GC-MS pour l'échantillon de pesticide non traitée uniquement.

Pour chaque pesticide, trois SPE d'une solution de 100 ml de pesticides non traitée par photocatalyse et, la concentration de deux volumes de 100 ml de solutions de pesticide traitées. A l'issue des SPE, ces trois échantillons étaient ramenés à sec sous flux d'azote à 40 °C. Les masses résiduelles de l'échantillon de pesticide non traité et d'un des échantillons traités par photocatalyse étaient chacune dissoutes dans 300 µL d'acétonitrile. Enfin, le second échantillon traité était dissous dans 100 µL d'un mélange ACN/MTBSTFA^a(1%t-BDMCS^b) 1:1 (v/v) afin d'être dérivé.

Outre la validation du protocole SPE (choix de l'adsorbant et du solvant d'éluion), la SPE d'une solution de pesticide non traitée par photocatalyse était réalisée afin d'identifier les pics des composés, autres que le composé d'intérêt, présents dans la matrice. Les SPE d'un échantillon dérivé et d'un échantillon n'ayant pas subi d'étape de dérivation étaient réalisées pour faciliter l'identification des sous-produits de dégradation.

^a MTBSTFA : N-tert-Butyldiméthylsilyl-N-méthyltrifluoroacétamide de chez Sigma-Aldrich

^b BDMCS : tert-Butyldiméthylchlorosilane

4.4.2. Dérivation

Les sous-produits de dégradation sont souvent plus polaires que les composés parents et certains ne sont pas assez volatils pour être directement analysés par CPG. La dérivation permet de rendre suffisamment volatils les composés très polaires qui pourront être élués à une température raisonnable sans décomposition ou réarrangement moléculaire. Les groupements polaires concernés présentent des hydrogènes labiles tels que $-SH$, $-OH$, $-NH_2$, $=NH$ et $-COOH$ et ont tendance à former des liaisons hydrogènes intermoléculaires. Ces liaisons interfèrent avec la volatilité du composé, sa capacité à interagir avec la PS et sa stabilité thermique. La dérivation permet également de réduire l'adsorption d'un analyte dans le système du CPG et d'améliorer la réponse au détecteur, la séparation et la symétrie des pics.

Compte tenu des composés à analyser, un agent de silylation a été employé, le MTBSTFA avec 1 % de t-BDMCS. Le MTBSTFA permet la dérivation des fonctions hydroxyles, phénols, carboxyles, thiols et amines primaires et secondaires. Le t-BDMCS est un catalyseur pour les alcools et les amines encombrés. La réaction de silylation avec l'emploi du MTBSTFA est une substitution nucléophile d'ordre 2 au cours de laquelle les hydrogènes actifs sont remplacés par des groupes tert-butyldiméthylsilyles (TBDMS). Le rendement est typiquement supérieur à 96% et les éthers de TBDMS sont 104 fois plus stables à l'hydrolyse que les éthers de triméthylsilyle (TMS). L'ion M-57 avec une intensité de 100 % est caractéristique de la fragmentation des dérivés lorsque l'on utilise le MTBSTFA.

A l'issue des SPE, chaque échantillon était ramené à sec sous flux d'azote à 40°C. 50 μ L de MTBSTFA avec 1% de t-BDMCS ainsi que 50 μ L d'acétonitrile étaient ajoutés à la masse résiduelle puis, le mélange était agité manuellement. La réaction de dérivation s'effectuait à 60°C pendant une heure dans un vial conique fermé de 1 ml. A la fin de celle-ci, la solution dérivée était ramenée à température ambiante avant d'être placée dans un insert de 200 μ L.

Les standards de pesticides et de sous-produits ont également été dérivés. Une quantité suffisante pour (qsp) obtenir 50 à 100 μ g de produit est prélevée à partir des solutions mères et est évaporée à sec sous flux d'azote à 40 °C. S'ajoutait à cela, 50 μ L d'agent de dérivation et 50 μ L d'acétonitrile. Ainsi, l'agent de dérivation est en excès par rapport au composé d'intérêt. Le mélange était agité manuellement puis chauffé à 60 °C pendant une heure dans un vial conique fermé de 1 ml.

4.5. Dispositifs de photolyse et de photocatalyse

a. Dispositif de photo(cata)lyse préliminaire

Le dispositif de photocatalyse mis en œuvre et illustré à la figure 59, se compose d'un agitateur orbital IKA® KS 260 basic dont la vitesse d'agitation est réglée sur 50 rpm sur lequel est placé un tapis adhésif destiné à assurer l'adhérence à la table d'agitation du photoréacteur (une boîte de Pétri) qui contient 200 ml d'une solution de 500 ppb (environ) de pesticides à photodégrader et le support photocatalytique. La boîte de Pétri est dotée d'un couvercle en quartz, transparent au rayonnement UVC. Les lampes germicides HNS 8W G5 de la marque OSRAM®, placées à environ 20 cm au-dessus du photocatalyseur sont au nombre de 3 et produisent chacune une

puissance lumineuse de 8 W. Une analyse spectrale fournie par le constructeur indique que les lampes affichent un pic d'intensité à la longueur d'onde de 254 nm.

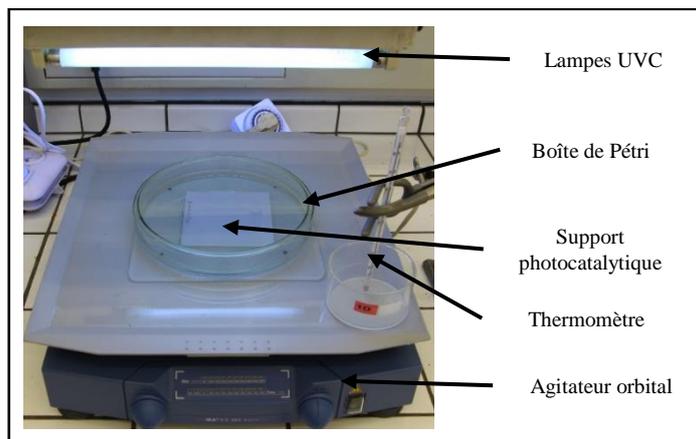


Figure 59 : Système de photocatalyse

Une étude a été effectuée sur le spectre d'émission des lampes afin de déterminer la fraction de puissance lumineuse perçue par le photocatalyseur et dont la gamme spectrale coïncidait avec le domaine d'activation du photocatalyseur, c'est-à-dire entre 230 et 390 nm. Pour s'aider dans la caractérisation du flux lumineux, un spectroradiomètre (Solatell Sola-Scope 2000) a été utilisé afin d'accéder au spectre d'émission de la lampe reçu par le photocatalyseur à travers le couvercle en quartz (cf. figure 60) :

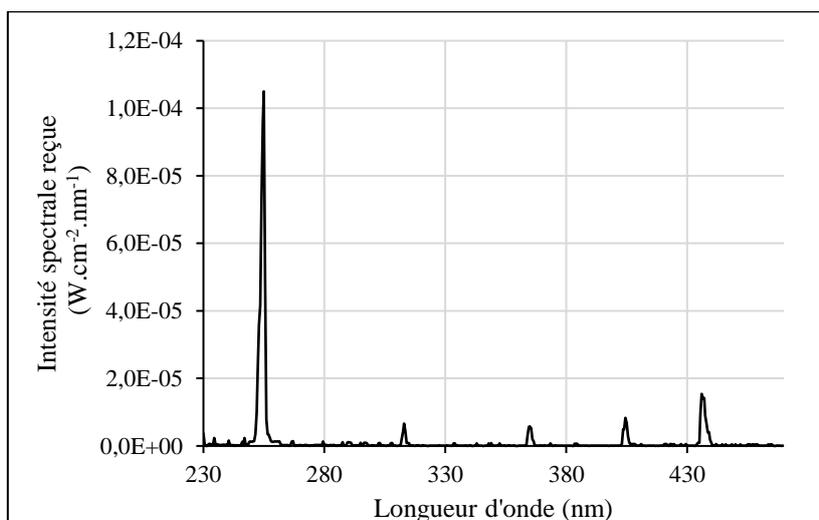


Figure 60 : Spectre lumineux de la lampe PHILIPS PLS 25W-2G perçu par le photocatalyseur

Les résultats d'analyse (intégration du spectre) indiquent que la puissance surfacique efficace perçue par le photocatalyseur a été estimée à $0,293 \text{ mW.cm}^{-2}$, ce qui pour une surface de 100 cm^2 correspond à une puissance de $29,3 \text{ mW}$. Par la même occasion, l'homogénéité du rayonnement a été vérifiée sur toute la superficie occupée par le support photocatalytique.

Les lampes UVC étant germicides, le rayonnement émis est nocif pour la santé et plus particulièrement pour la peau et les yeux. Pour ces raisons, le dispositif est entièrement confiné dans un caisson. L'espace restreint provoque une accumulation de chaleur dans l'enceinte susceptible de provoquer une certaine augmentation de température. La température a donc été mesurée au cours des essais.

b. Dispositif de photo(cata)lyse intermédiaire (réacteur batch)

Le second dispositif repose l'utilisation d'un simple réacteur disposant d'une double enveloppe permettant la thermostatisation de ce dernier à la température de 10°C. La capacité volumique du réacteur est d'environ 1 L. Le système est fermé par un couvercle en verre doté de 3 ouvertures ; une centrale pour l'incorporation de la lampe UVC CINTROPUR® et deux autres ouvertures latérales pour le prélèvement. Le système photocatalytique est repris à la figure 61. L'ensemble de la solution de pesticides est homogénéisé grâce à une puce et un agitateur magnétique à la vitesse de 600 rpm. Comme pour le dispositif préliminaire, les concentrations en pesticides étaient d'environ de 500 ppb.

L'objectif poursuivi par ce système expérimental est de pouvoir étudier la photocatalyse des pesticides avec du photocatalyseur (TiO₂) en suspension à une concentration équivalente à celle présente dans le système boîte de Pétri, ce qui correspond à une concentration de 38 mg.L⁻¹, dans un but comparatif avec le système en suspension



Figure 61 : Dispositif expérimental de photo(cata)lyse intermédiaire (batch)

c. Dispositif de photo(cata)lyse final (à recirculation)

Le dispositif illustré à la figure 62 se compose d'un photoréacteur en verre d'un litre dans lequel sont placés des demi-cylindres en verre de 6 cm de diamètre et de 15 cm de haut, recouverts par la formulation REF dans la configuration de référence. Une lampe UVC de 25 W provenant du système Cintropur® fourni par Airwatec a été montée dans ce dispositif de base pour fournir le rayonnement nécessaire à l'activation du support photocatalytique.

Un support en PTFE reposant sur le fond du réacteur est utilisé pour centrer correctement les supports en demi-cylindres par rapport à la lampe UVC.

Le dispositif se compose aussi d'un volume de stockage en verre thermostaté pouvant contenir jusqu'à 4 L de solution. Ce choix de la présence d'un volume de stockage vient de la volonté d'augmenter le volume de solution traitée afin d'améliorer l'observation de la disparition des pesticides en adéquation avec les performances des outils analytiques tels que le suivi HPLC-PDA, la chromatographie ionique et l'analyse en ligne COT.

Etant donné l'irradiation émise par la lampe UVC, la solution traitée peut s'échauffer avec un incrément de température de l'ordre de 10°C. Afin de contrer cela et s'axer sur les températures des eaux naturelles, un cryostat maintient à 10°C le dispositif avec de l'eau réfrigérée circulant dans la double enveloppe du volume de stockage et du photoréacteur.

La recirculation est réalisée entre ces deux volumes par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique « Masterflex LS » (High performance, modèle 752025) pouvant atteindre un débit de 1 L.min⁻¹. Pour des débits supérieurs, une pompe péristaltique « MasterFlex IP » plus puissante a été récemment acquise (Precision and high performance, modèle 77602-10). Avec cette dernière, en accord avec la résistance des divers éléments à la pression, il est possible de travailler jusqu'à un débit de 5,3 L.min⁻¹.

Chacun des compartiments, photoréacteur et stockage, est agité magnétiquement afin d'homogénéiser au mieux la concentration dans les différentes zones du dispositif expérimental.

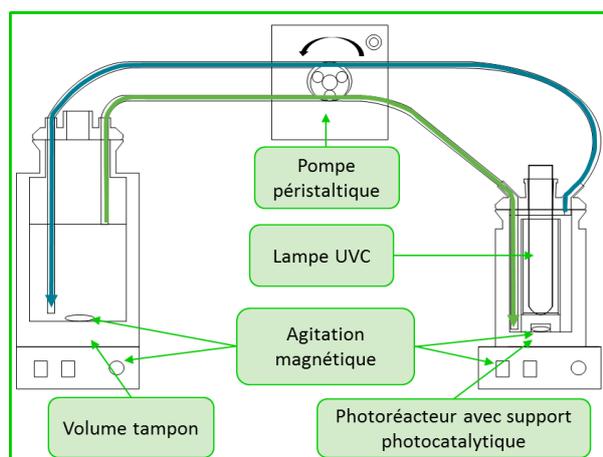
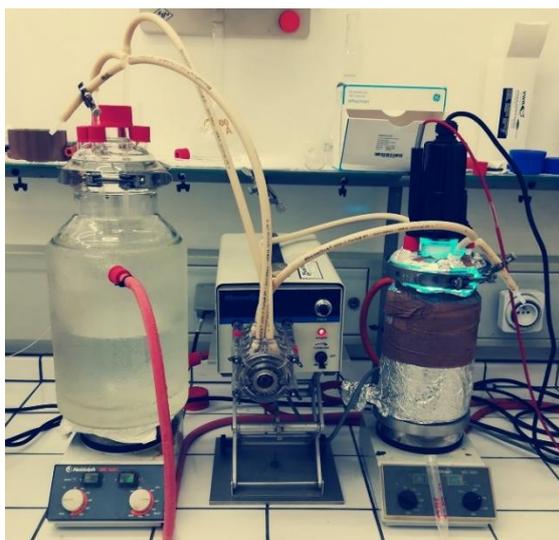


Figure 62 : Système expérimental pilote pour la réalisation des essais de photolyse/photocatalyse des pesticides

Le choix du tubing de la pompe péristaltique a nécessité une prospection plus approfondie pour éviter des adsorptions parasites ou les relargages éventuels. Après quelques tests, le choix s'est porté sur du tubing Pharmed®.

Grâce à ce design, le réacteur présente l'avantage d'être flexible sur bien des points :

- le volume conséquent en liquide permet de prélever un volume d'échantillon important, approximativement 170 ml, sans perturber la vitesse de photodégradation des pesticides ;
- les couvercles sont prévus pour permettre le suivi de paramètres supplémentaires tels que le pH, la teneur en oxygène dissous, etc. ;

- la lampe est facilement interchangeable (puissance, longueur d'onde différente,...) ;
- différents types de support peuvent être incorporés dans le photoréacteur.

4.6. Dispositif d'adsorption

Le système expérimental d'adsorption, présenté à la figure 63 (a), comporte un bain en inox « mixBATH » de la marque 2mag[®] dans lequel est immergé un agitateur magnétique multiposte (jusqu'à 15 positions d'agitation) « MIXdrive 15 » de la même marque. La température du bain est fixée à 10°C à l'aide d'un cryostat JULABO[®] F25 disposant d'une sonde externe. La recirculation de l'eau est réalisée grâce à une pompe péristaltique à double tête. Sur chaque position d'agitation magnétique est placé un flacon en verre ambré PYREX[®] de 120 ml contenant le support photocatalytique (lame de microscope couverte sur les deux faces, placée de biais), une puce magnétique revêtue de PTFE et la solution contenant l'adsorbant (cf. figure 63 (b)). L'agitation dans le flacon est fixée à 600 rpm.

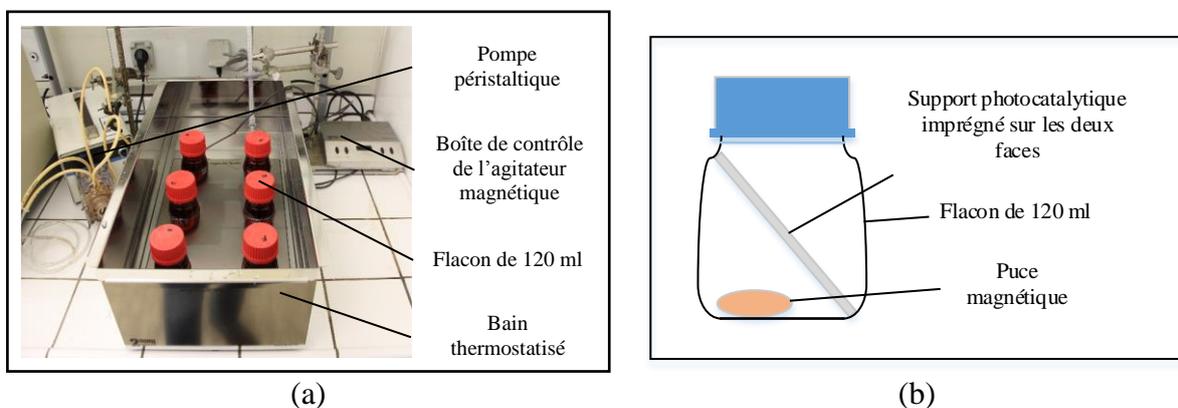


Figure 63 : (a) Système d'adsorption, (b) Positionnement du photocatalyseur au sein du flacon

Deux types d'essai possibles au moyen de ce dispositif :

1. Mesurer le temps d'équilibre d'adsorption nécessaire pour une solution donnée à une concentration initiale donnée. Ce point est déterminant dans l'obtention d'isothermes d'adsorption.
2. Réaliser l'établissement d'isothermes d'adsorption, avec le relevé de différents points à plusieurs niveaux de concentration en adsorbant.

5. Résultats expérimentaux

5.1. Identification des sous-produits de photodégradation

L'objectif de ce point est de présenter les avancées qui ont été réalisées sur l'identification des sous-produits de dégradation des pesticides cibles. Deux voies d'identification ont été poursuivies afin de collecter un maximum d'informations sur l'identité des molécules intermédiaires. Une première voie suivie était la comparaison par HPLC-PDA des pics

inconnus vis-à-vis de standards de sous-produits retrouvés dans la littérature. La deuxième voie plus complexe consistait en l'interprétation des spectres de masse par GC-MS.

5.1.1. Analyses qualitatives de l'atrazine et ses sous-produits

5.1.1.1. Analyses des solutions d'atrazine et de sous-produits standard

a. Résultats en HPLC

Les temps de rétention (Tr), et les absorbances maximales (λ_{\max}) des composés standards sont listés dans le tableau 29. Avec la méthode HPLC décrite précédemment, le Tr de l'atrazine est de 19,08 min. Comme attendu, les sous-produits standards sont élués à des Tr plus courts.

Tableau 29 : Temps de rétention et absorbances maximales des standards d'atrazine et de ses sous-produits, obtenus par HPLC/PDA

Composés	Tr (min)	λ_{\max} (nm)
Atrazine	19,08	221,3
Atrazine-déséthyle	12,24	215,1
Atrazine-désisopropyle	9,28	209,2
Atrazine-déséthyl-désisopropyle	4,99	209,2
Atrazine-2-hydroxy	31,91	209,2
Atrazine-déséthyl-2-hydroxy	11,37	209,2
Atrazine-désisopropyl-2-hydroxy	8,94	209,2
Atrazine-déséthyl-désisopropyl-2-hydroxy	4,97	204,5
Ammelide	2,56	222,1
Acide cyanurique	2,61	212,4

b. Résultats en GC-MS

Les standards d'atrazine et de ses sous-produits acquis ont été analysés par GC-MS sous leurs formes dérivées et non dérivées. L'atrazine, l'atrazine-desethyl, l'atrazine-deisopropyl et l'atrazine-déséthyl-désisopropyle sont analysables en GC-MS sans être dérivés. En revanche, l'atrazine-2-hydroxy, l'atrazine-desethyl-2-hydroxy, l'atrazine-désisopropyl-2-hydroxy, l'atrazine-desethyl-désisopropyl-2-hydroxy, l'ammelide et l'acide cyanurique ne sont pas analysables en CPG sans étape de dérivatisation préalable. Les temps de rétention et les rapports m/z de ces standards sont répertoriés dans le tableau 30.

Tableau 30 : Temps de rétention et rapports m/z obtenus par GC-MS des standards d'atrazine et de ces sous-produits acquis

Composé	Tr (min)	Masse moléculaire (g/mol)	Rapports m/z et abondances relatives en %
Atrazine	22,17	215,68	200 (100), 215 (50), 173 (35)
Atrazine-déséthyle	20,33	187,63	172 (100), 187 (25), 145 (22)
Atrazine-désisopropyle	20,52	173,60	158 (75), 145 (71), 173 (62)
Atrazine-déséthyl-désisopropyle	18,39	145,55	145 (100), 110 (62)

Atrazine-2-hydroxy ²	26,40	311	254 (100)
Atrazine-déséthyl-2-hydroxy ²	25,19	283	226 (100)
Atrazine-désisopropyl-2-hydroxy ²	25,58	269	212 (100)
Atrazine-desethyl-deisopropyl-2-hydroxy	29,02		341 (40), 147 (60), 75(100)
	31,30		313 (40), 147 (60), 75(100)
Ammelide ²	26,87	356	142, 100
Acide cyanurique ²	26,67	471	413 (10)

² : composés analysés sous leurs formes dérivées TBDMS

Pour les composés chlorés présentant une chaîne alkyle tels que l'atrazine, l'atrazine-déséthyle et l'atrazine-désisopropyle, les pertes des groupements méthyles (M-15) et éthyles (M-28) ou isopropyles (M-42) dans la source d'ion étaient systématiques. Pour les composés dérivés, tels que l'atrazine-2-hydroxy, l'atrazine-desethyl-2-hydroxy, l'atrazine-désisopropyl-2-hydroxy, l'atrazine-desethyl-deisopropyl-2-hydroxy, l'ammelide et l'acide cyanurique, l'ion M-57 était inéluctablement présent dans les spectres de masse de ces derniers.

De plus, il s'est avéré que pour les sous-produits présentant plusieurs sites ayant des hydrogènes actifs tels que l'atrazine-2-hydroxy, la dérivation se faisait de manière sélective. Les fonctions Ph-OH se déviaient plus facilement que les fonctions Ph-NH₂ ou Ph-NH- lorsqu'on utilise le MTBSTFA. Par ailleurs, le rendement de la dérivation des composés non hydroxylés tels que l'atrazine, l'atrazine-déséthyle, l'atrazine-désisopropyle et l'atrazine-déséthyl-désisopropyl-2-hydroxy était très faible dans les conditions expérimentales. La température et la durée du chauffage ont été variées lors de la dérivation de l'atrazine-2-hydroxy. Pour un chauffage à 60 °C d'une heure comme d'une heure et demi, la dérivation se faisait correctement. En augmentant d'avantage la température, des pics supplémentaires apparaissaient dans le chromatogramme. Il s'agissait sans doute de composés issus de la décomposition du dérivé à haute température.

L'atrazine-déséthyl-désisopropyl-2-hydroxy, contrairement aux autres composés standards, se transforme en deux composés distincts suite à la dérivation avec le MTBSTFA à 60°C pendant une heure. Les composés formés présentaient les temps de rétention de 29,02 min (m/z 313 et 147) et de 31,30 min (m/z 341 et 147). Ces mêmes composés s'étaient formés au cours de la dérivation de l'atrazine-2-hydroxy à 100°C pendant une heure. Si l'atrazine-2-hydroxy se décomposait à haute température en perdant ces chaînes alkyles, il est facile d'imaginer la formation de ces deux composés aux Tr de 29,02 et 31,30 min. Leurs structures n'ont cependant pas été élucidées.

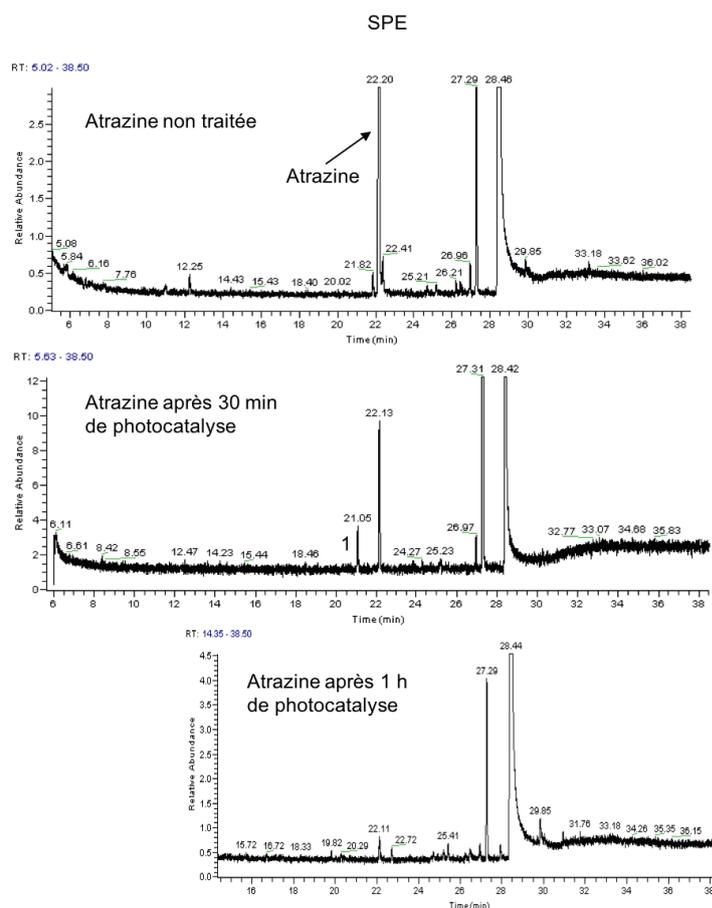


Figure 64 : Chromatogrammes obtenus en GC-MS mode Full scan de solutions d'atrazine non traitées, à 30 min et à 1 h de traitement après avoir été concentrées par SPE

Des solutions d'atrazine à 500 ppb ont été concentrées sur phase solide afin de valider le protocole SPE et de concentrer les composés. L'atrazine est effectivement détecté dans la phase d'éluant A uniquement. Ce qui signifie que la quantité d'éluant utilisée lors de la SPE était suffisante. Des pics supplémentaires d'intensité non négligeables ont été observés à m/z 75 ($T_r = 28,49$) et m/z 89 ($T_r = 27,33$ nm) qui semblent ne pas être des sous-produits de dégradation.

5.1.1.2. Analyses des solutions d'atrazine traitées

a. Résultats en HPLC

Les résultats HPLC démontraient que des sous-produits se formaient au cours de la dégradation par photocatalyse de l'atrazine. Les chromatogrammes HPLC après 30 min, 1h et 6h de traitement étaient différents. Ce qui laissait supposer que des sous-produits étaient formés puis se dégradait à leur tour, formant ainsi de nouvelles molécules. **Le Erreur ! Référence non valide pour un signet.** regroupe les temps de rétention et les absorbances maximales des sous-produits détectés par HPLC/PDA aux différents temps de prélèvements. Par comparaison avec les données obtenues pour les standards des sous-produits, le composé au temps de rétention de 4,81 min ayant une absorbance maximale à 203 nm correspondait à l'atrazine-déséthyl-

déisopropyl-2-hydroxy. Aucun autre des sous-produits acquis n'a pu être identifié par HPLC/PDA.

Tableau 31 : Résumé des différents sous-produits de dégradation de l'atrazine détectés par HPLC/PDA aux différents temps de prélèvements

Tr (min)	λ_{\max} (nm)	10 min	30 min	1 h	2 h	4 h	6 h
1,58	201,0		✓				
3,42	224,5				✓		
3,59	210,4		✓				
3,66	212,7			✓	✓	✓	✓
3,97	203,3			✓			
4,81	203,3					✓	✓
5,12	219,8		✓				
5,17	215,1			✓			
5,29	220,9				✓		
6,88	219,8		✓	✓			
7,96	232,7	✓	✓	✓	✓		

b. Résultats en GC-MS

Des concentrations sur phase solide après 30 min et 1h ont permis de mettre en évidence par GC-MS les sous-produits de dégradation formés à ces temps (cf. figures 64, 65 et au tableau 32).

Après 30 min de photocatalyse, un sous-produit a été détecté dans l'échantillon non dérivé au $T_r = 21,05$ (2) min et aux rapports m/z 234, 219 et 191. L'ion à m/z 234 est certainement l'ion moléculaire M^+ . Les ions à m/z 219 et 191 correspondent respectivement à la perte des groupements éthyle et méthyle. En s'inspirant des molécules identifiées dans les travaux de [Chan & Chu 2005], une structure pour cette molécule a pu être proposée.

Aucun sous-produit n'est détecté dans l'échantillon non dérivé après 1h de photocatalyse.

Après 30 min et 1 h de traitement, l'atrazine est détectée dans les échantillons non dérivés.

Suite aux dérivations (cf. figure 65), les échantillons d'atrazine après 30 min de traitement avaient relevé la présence de plusieurs sous-produits (cf. figure 65). Par comparaison des spectres de masse et des temps de rétentions, les pics (3) et (4) correspondent respectivement à l'atrazine-desethyl-2-hydroxy et à l'atrazine-2-hydroxy. Les pics (5) et (7) n'ont pas été élucidés. Toutefois, ils correspondent aux composés formés lors de la dérivation de l'atrazine-desethyl-deisopropyl-2-hydroxy à 60°C pendant une heure et aux composés supplémentaires formés suite à la dérivation de l'atrazine-2-hydroxy à 100°C pendant une heure. Les résultats ont démontré qu'après 1 h de traitement, les composés (3), (4), (5), (6) et (7) étaient également retrouvés dans l'échantillon. S'ajoute à cela, le composé (2) élué à 21,54 min, soit avant l'atrazine. Il s'agirait alors d'un composé qui, sous sa forme dérivée est plus polaires que les standards dérivés. D'après la voie de dégradation établie par [Chen et al. 2009], le composé à m/z 170 (en API+) pourrait correspondre à la description. En effet sa masse sous la forme dérivés TBDMS est 397 et en perdant les masses 43 ($-\text{CO}-\text{CH}_3$) et 57 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) dans la source d'ion, nous retrouvons m/z 297. Le composé 8 correspond à l'atrazine sous sa forme dérivée. Enfin, le composé (6) a été identifié comme étant le composé issu d'une bi-hydroxylation de l'atrazine.

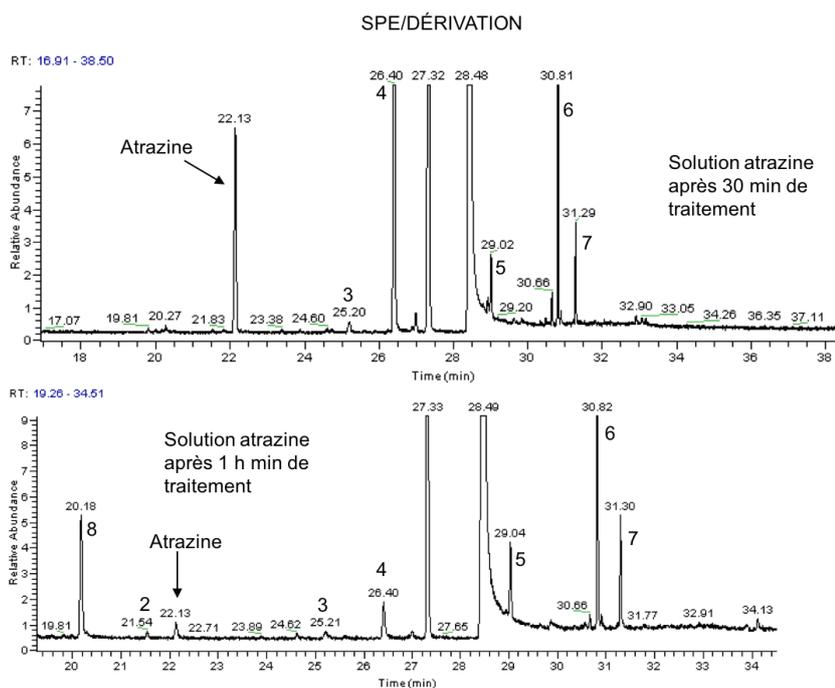


Figure 65 : Chromatogrammes obtenus en GC-MS Full scan de solutions d'atrazine non traitées, à 30 min et à 1 h de traitement après avoir été concentrées par SPE puis dérivées

Tableau 32 : Temps de rétention et rapports m/z obtenus en GC-MS lors de l'analyse de l'atrazine après 30 min et 1 h de photodégradation

N°	Tr (min)	Rapports m/z
1	21,05	234, 219 et 191
2	21,54	297, 147
3	25,20	226
4	26,40	254
5	29,04	313
6	30,82	147, 133, 385
7	31,30	341
8	20,18	382

La masse de ce composé sous sa forme dérivée est 441 et après la perte par rupture simple du groupement C(CH₃)₃, caractéristique des molécules dérivées avec le MTBSTFA, la masse serait 384. Ce qui signifie qu'il y a eu en plus un réarrangement avec migration d'un atome d'hydrogène lors de la fragmentation pour former l'ion à m/z 385.

5.1.2. Analyses qualitatives de la bentazone et ses sous-produits

5.1.2.1. Analyses des solutions de bentazone et de sous-produits standards

a. Résultats en HPLC

Le tableau 33 présente les temps de rétention et les absorbances maximales de la bentazone, la N-methylbentazone et de l'acide isopropylamide anthranilique. Le gradient utilisé pour l'analyse de la bentazone était plus riche en eau que celui utilisé pour l'atrazine et l'isoproturon pour augmenter le temps de rétention de la bentazone. Le temps de rétention de la bentazone avec la méthode décrite ci-dessus était de 19,08 min et les deux sous-produits standards acquis sont élués après la bentazone.

Tableau 33 : Temps de rétention et absorbance maximales des standards de bentazone et de ces sous-produits obtenus par HPLC/PDA

Composé	Tr (min)	λ_{\max} (nm)
Bentazone	19,08	224,6
N-methylbentazone	25,147	217,4
Acide isopropylamide anthranilique	20,237	211,6

b. Résultats en GC-MS

Les standards de bentazone et de ces sous-produits acquis ont été analysés par GC-MS. L'analyse de ces trois composés n'a pas nécessité d'étape de dérivation. Les rapports m/z et les Tr obtenus en GC-MS figure dans le tableau 34.

Tableau 34 : Temps de rétention et rapports m/z obtenus par GC-MS des standards de bentazone et de ces sous-produits acquis

Composé	Tr (min)	Masse moléculaire (g/mol)	Rapports m/z et abondances relatives en %
Bentazone	26,40	240,28	119 (100), 198 (50), 240 (5)
N-methylbentazone	23,65	254,31	105, 133, 212, 175
l'acide isopropylamide anthranilique	16,88	178,23	120 (100), 178 (38)

5.1.2.2. Analyses des solutions de bentazone traitées

La bentazone a été dégradée sous UV-C pendant 6 h et des prélèvements à $t = 0, 10 \text{ min}, 30 \text{ min}, 60 \text{ min}, 2 \text{ h}, 4 \text{ h}, \text{ et } 6 \text{ h}$ de traitement avaient été réalisés. Les analyses par HPLC n'ont pas relevé de sous-produits absorbant entre 200 et 800 nm à partir d'une solution mère à 500 ppb.

Ne connaissant pas le temps d'irradiation à partir duquel les sous-produits de la bentazone se formaient, par défaut une concentration sur phase solide de 100 ml d'une solution de bentazone a été réalisée après 1 h de traitement. Les résultats obtenus par GC-MS ont rejoint ceux obtenus par HPLC : aucun sous-produit n'a été détecté, ce qui pourrait laisser penser que les sous-produits de la bentazone formés après 1 h de traitement sont des petites molécules instables.

5.1.3. Analyses qualitatives de l'isoproturon et ses sous-produits

5.1.3.1. Analyses d'une solution d'isoproturon standards

Le temps de rétention de l'isoproturon avec la méthode HPLC décrite ci-dessus était de 19,4 min et son absorbance maximale était à 241 nm.

Le temps de rétention de l'isoproturon en GC-MS avec la méthode décrite était de 9,61 min.

Aucun sous-produit standard n'était disponible à l'achat pour cette molécule. Pour l'identification, je me suis référée aux travaux d'[Amorisco et al. 2005] qui ont permis d'identifier les sous-produits de dégradation de l'isoproturon par LC/ESI/MS/MS. Ces derniers ont révélé la formation de plusieurs isomères.

5.1.3.2. Analyses des solutions d'isoproturon traitées

a. Résultats HPLC

Les résultats HPLC d'une solution d'isoproturon à 500 ppb obtenus après différents temps de photocatalyse ont démontrés que l'isoproturon était bien dégradée par le dispositif mais, aucun sous-produit de dégradation n'a été détecté entre 200 et 800 nm.

b. Résultats GC-MS

Comme pour la bentazone, une concentration sur phase solide à tout de même été réalisée. Après 30 min de traitement, 100 ml de la solution à 500 ppb ont été concentrés sur phase solide avec le protocole décrit ci-dessus (figure 66). Plusieurs composés ont pu être détectés. Leurs temps de rétention et leurs rapports m/z sont répertoriés dans le tableau 35. Le composé (c) correspondrait au composé ayant la masse de 238 ($[M+H]^+ = 239$ en ESI+) identifié par [Amorisco et al. 2005]. En effet, si le composé a été dérivé sur un site, sa masse sous la forme dérivée serait à 352 ($238+114$) ; avec la perte du groupement $C(CH_3)_3$ (M-57) et du groupement CH_3OH (M-32), la masse de l'ion obtenu sera de 263. Par ailleurs, en se fragmentant davantage, l'ion à 263 perdrait un groupement isopropyl (M-42) pour donner l'ion à m/z 221. Cette voie de fragmentation correspond à la structure de la molécule. Le composé (i) quant à lui correspondrait au composé ayant la masse de 222 ($222+114-57$) si l'on considère une étape de réarrangement avec le déplacement d'un hydrogène lors de la fragmentation de ce dernier. Enfin, le composé (h) a été identifié au composé ayant la masse 208 ($208+114-57-32$) avec la perte du groupement CH_3OH . Les composés (a), (b), (d), (e), (f) et (g) n'ont pas été identifiés.

Par ailleurs, plusieurs isomères avaient été relevés par [Amorisco et al. 2005]. Grâce aux pertes d'un seul groupement CH_3OH , la structure du composé (c) a été identifiée à l'isomère « 239D » ; le composé (h) à l'isomère « 209B1 » et le composé (i) à l'isomère « 223B ».

Les composés à m/z 75 et 89 ont également été détectés. Ces composés peuvent provenir de la cartouche SPE ou de la matrice. Dans le dernier cas, ce serait probablement des composés provenant de la plaque de catalyseur.

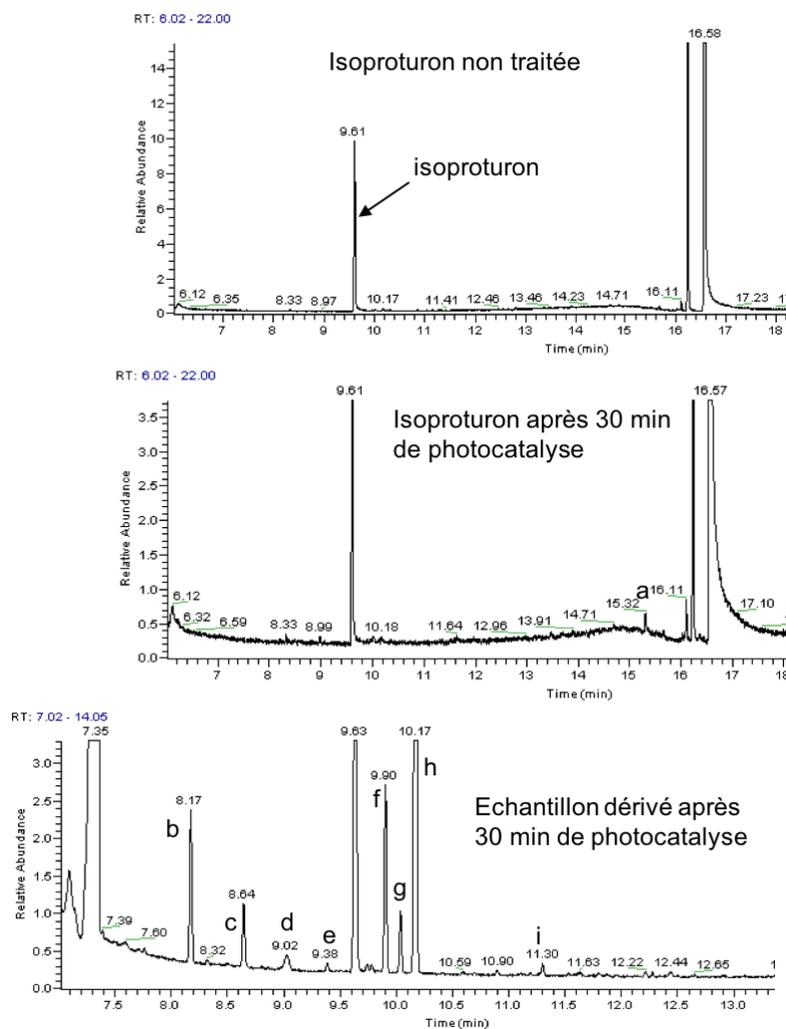


Figure 66 : Chromatogrammes obtenus en GC-MS mode Full scan suite aux SPE des solutions d'isoproturon non traitée, après 30 min de traitement et après 30 min de traitement puis dérivée

Tableau 35 : Temps de rétention et rapports m/z obtenus en GC-MS lors de l'analyse de l'isoproturon après 30 min de photodégradation

Lettre	Tr (min)	Rapports m/z
a	15,32	146, 162, 191, 206
b	8,17	188, 146
c	8,64	221, 263
d	9,02	147, 116
e	9,38	189, 147, 115
f	9,90	100, 141
g	10,02	207, 147
h	10,17	233, 146, 117
i	11,30	147, 280

5.1.4. Discussion

Des sous-produits de l'atrazine ont été identifiés après 30 min et 1 h de photodégradation par le TiO₂ sous UV-C. Il s'agit principalement des sous-produits non chlorés. Or ces derniers se forment en fin de voie de dégradation de l'atrazine. Des analyses (HPLC et GC-MS) à des

temps plus courts permettraient théoriquement d'observer les sous-produits chlorés de l'atrazine. Les composés obtenus aux temps de rétention de 29,02 min et 30,31 min n'avaient pas été élucidés car ils étaient formés suite à la dérivation de l'atrazine-déséthyl-déisopropyl-2-hydroxy à 60°C pendant 1 h et suite à la dérivation de l'atrazine-2-hydroxy à 100 °C pendant 1 h. Cependant, étant donné que la dérivation des échantillons traités s'est réalisée à 60 °C pendant une heure et que les résultats HPLC/PDA entre 200 et 800 nm ont supposé la présence de l'atrazine-desethyl-deisopropyl-2-hydroxy; les pics d'intensités similaires au temps de rétention 29,02 min et 30,31 min correspondraient à l'atrazine-déséthyl-déisopropyl-2-hydroxy. Il reste tout de même à élucider leurs structures.

La méthode HPLC utilisée pour l'atrazine aurait été plus intéressante en débutant avec 100 % d'eau afin d'augmenter les temps de rétention des sous-produits de dégradation car ces derniers sont élués à des temps trop proches du volume mort, puis, en augmentant plus rapidement le pourcentage de solvant organique afin de réduire l'écart entre les sous-produits et le composé parent.

Afin d'observer des sous-produits de dégradation de la bentazone, il aurait fallu effectuer des prélèvements à des temps plus courts (inférieurs à 10 min) car aucun sous-produit n'est détecté par HPLC après 10 min de traitement. Ces résultats nous ont permis toutefois de savoir que les sous-produits de la bentazone sont assez instables en présence du radical $\cdot\text{OH}$ et sous UV-C.

Les analyses HPLC de l'isoproturon n'avaient pas révélé la présence de sous-produits éventuels. En revanche, les analyses GC-MS après une concentration sur SPE et une dérivation ont permis d'observer des sous-produits de dégradation. Là encore, la confrontation des LOD de l'HPLC et du GC-MS en mode Full scan s'impose. Ensuite, comme pour les deux autres pesticides, des prélèvements à des temps plus courts auraient théoriquement révélé la présence de davantage de sous-produits. L'identification des sous-produits de dégradation de l'isoproturon par GC-MS s'est avérée plus complexe que pour l'atrazine à cause du manque de standards disponibles à l'achat. De plus, [Mascolo et al. 2001] ont mis en évidence la formation d'acides organiques, d'aldéhydes et de cétones en fin de voie de dégradation de l'isoproturon ce qui complexifie d'avantage l'identification par GC-MS simple quadripôle.

Les sous-produits de dégradation détectés pour l'atrazine après 30 min et 1 h de photodégradation et pour l'isoproturon après 30 min de traitement ne sont certainement pas les seuls, d'autres sous-produits sont probablement présents à ces temps mais à des concentrations inférieures aux limites de détection de l'équipement ou non volatils (GC-MS) ou non absorbant en UV-Vis.

5.2. Adsorption des pesticides, étudiés séparément, pour les formulations photocatalytiques

L'adsorption est une étape nécessaire pour mieux comprendre l'interaction existant entre le support photocatalytique et les micropolluants à l'abri de la lumière. Avant de prétendre à une amélioration de la vitesse de photodégradation, le photocatalyseur dopé doit pouvoir conduire à une adsorption significative des polluants.

Cette étude a été réalisée de deux manières différentes :

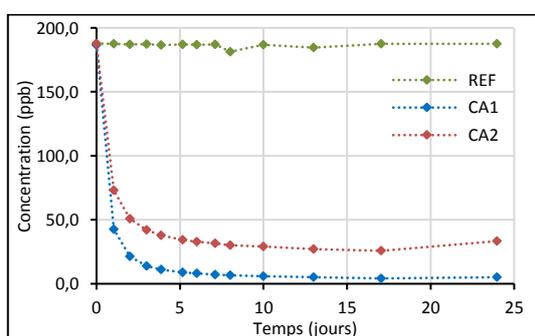
- avec du TiO₂ supporté, dans un système de flacons ambrés contenant une lame de microscope coatée de catalyseur (cf. paragraphe 4.6) ;
- avec du TiO₂ ou du TiO₂ + CA en suspension, dans les mêmes flacons ambrés mais contenant l'adsorbant/catalyseur en suspension dans la solution de pesticide

5.2.1. Adsorption des pesticides sur supports (lame de microscope double face) dans des bouteilles ambrées

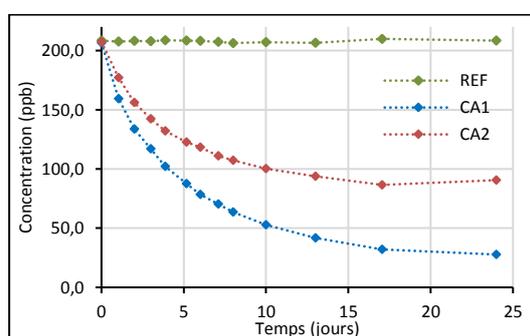
Les essais sur support ont été réalisés pour chaque pesticide séparément et avec les 3 formulations d'intérêt (REF/CA1/CA2). Cette formulation est appliquée sur une lame de microscope (des 2 côtés) et placée dans une bouteille ambrée contenant 120 ml d'une solution de pesticide. Les conditions opératoires de ces essais sont reprises dans le **Erreur ! Référence non valide pour un signet.**

Tableau 36 : Conditions opératoires des essais adsorption des pesticides

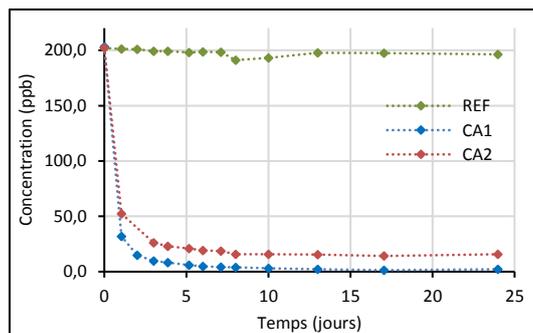
Paramètres opératoires	Valeurs			
Concentration initiale	ppb	Atrazine (ATZ)	Bentazone (BTZ)	Isoproturon (ISP)
	REF	187,8	208,5	202,1
	CA1	186,6	206,5	203,7
	CA2	187,5	207,3	202,9
Température	10°C			
Volume	120 ml			
Vitesse d'agitation	600 rpm			
Nombre d'essais	un seul essai pour chaque lame			
Prétraitement	Irradiation UVC à l'air libre			
Concentration photocatalytique TiO ₂ / TiO ₂ + CA	mg.L ⁻¹	Atrazine	Bentazone	Isoproturon
	REF	26,1	28,5	26,6
	CA1	25,6	24,7	27,6
	CA2	28,9	31,2	31,8



(a) Atrazine



(b) Bentazone



(c) Isoproturon

Figure 67 : Evolution de la concentration des pesticides au cours des essais d'adsorption sur support

Tableau 37 Taux d'adsorption après 24 jours

	REF	CA1	CA2
Atrazine	0%	97%	86%
Bentazone	0%	87%	58%
Isoproturon	3%	99%	92%

Commentaires :

Le suivi de l'évolution de la concentration en pesticide affiche (cf. figures 67) très clairement une adsorption préférentielle de l'ATZ (atrazine) et de l'ISP (isoproturon) sur les supports photocatalytiques contenant du charbon actif. En l'absence de ce dernier (REF), aucun des trois pesticides n'est adsorbé significativement.

Quantitativement, pour les supports REF, seul l'ISP a été adsorbée à hauteur de 3% après 24 jours de temps de contact. Quant à la formulation CA1, cette dernière adsorbe le plus efficacement les pesticides comparativement à la CA2 avec une adsorption quasiment de 100% pour l'ATZ et l'ISP. C'est également pour la CA2, que l'ISP s'avère être la molécule la plus adsorbée (cf. tableau 37). Cependant, sans réplication des résultats, nous ne pouvons certifier une différence significative.

Enfin, graphiquement, la présence d'un « palier » prononcé dans l'évolution temporelle de la concentration en ATZ et en ISP témoigne qu'un équilibre a été atteint, et ce après quelques jours de test. La bentazone étant plus polaire que les deux autres pesticides, l'adsorption est plus lente. C'est après 24 jours que la concentration semble se stabiliser.

5.2.2. Adsorption des pesticides par TiO_2 ou $TiO_2 + CA$ en suspension

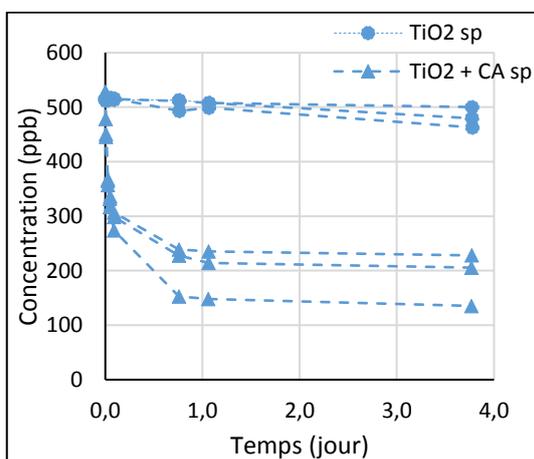
En suspension, les essais ont été menés sur chaque pesticide étudié séparément avec les conditions opératoires détaillées dans le tableau 38 mais aussi pour un mélange équimolaire des 3 pesticides (tableau 40).

Pour ce qui est des formulations, deux ont été étudiées et ne diffèrent entre elles que par la présence ou non de charbon actif (CA2) dans la suspension.

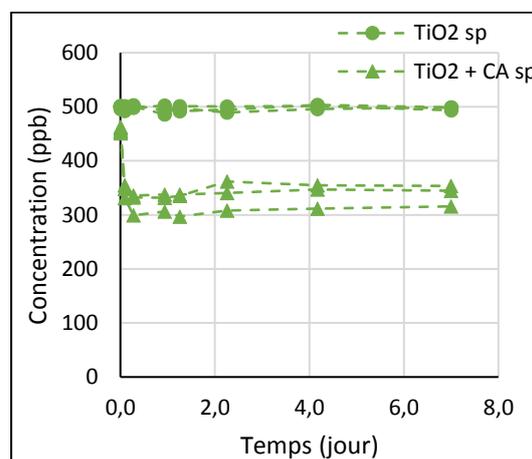
5.2.2.1. Adsorption de chaque pesticide

Tableau 38 : Conditions opératoires des essais adsorption des pesticides (séparément) avec du TiO₂ /TiO₂+CA en suspension

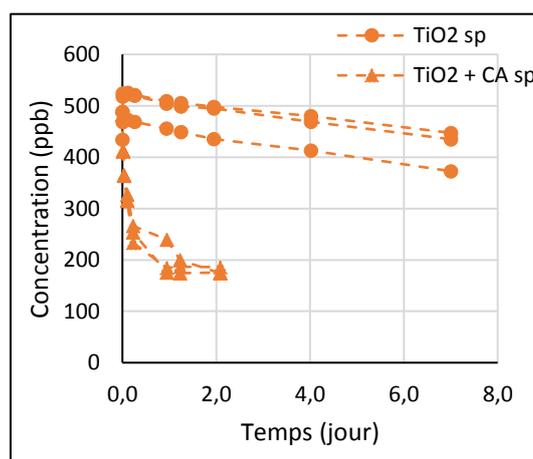
Paramètres opératoires	Valeurs		
Concentration initiale	Atrazine : 510-530 ppb Bentazone : 460-505 ppb Isoproturon : 470-530 ppb		
Température	10°C		
Volume	120 ml		
Vitesse d'agitation	600 rpm		
Nombre d'essais	3		
Concentration en TiO ₂ (mg.L ⁻¹)	Atrazine	Bentazone	Isoproturon
	36,6	38,8	38,0
Concentration en TiO ₂ + CA ₂ (mg.L ⁻¹)	37,6 + 3,8	37,2 + 3,6	38,2 + 3,8



(a) Atrazine



(b) Bentazone



(c) Isoproturon

Figure 68 : Evolution de la concentration des pesticides au cours des essais d'adsorption avec du TiO₂/TiO₂ + CA en suspension

Tableau 39: Taux d'adsorption finaux des pesticides (séparément) sur le photocatalyseur en suspension

TiO ₂ après 5 jours	TiO ₂ +CA après 2 jours
--------------------------------	------------------------------------

Atrazine	9% ± 6%	64% ± 23%
Bentazone	0,8% ± 1,5 %	26% ± 10%
Isoproturon	11% ± 7%	63,0% ± 3,3%

Commentaires :

Comme le présentent les profils d'adsorption de la figure 68, en présence uniquement de TiO₂, les pesticides ne s'adsorbent quasiment pas. L'ISP (isoproturon) affiche un taux d'adsorption final de 9% (voir tableau 39). Avec l'incorporation de charbon actif à la suspension, les taux d'adsorption ont drastiquement augmenté jusqu'à des valeurs de 63% et 64% respectivement pour l'ISP et l'ATZ. De façon semblable aux constats décrits pour les supports photocatalytiques, la bentazone est à nouveau la molécule la moins adsorbée parmi les 3 pesticides. Entre l'ISP et l'ATZ, les expériences répétées plusieurs fois ne permettent pas de dire laquelle de ces deux molécules s'adsorbe préférentiellement.

Sur l'aspect vitesse d'adsorption, nous remarquons que l'ordre de grandeur de la durée des essais est différent. Le temps nécessaire à l'obtention d'un équilibre est, cette fois, aux alentours de 1 à 2 jours (au lieu de 24 jours). Il est vrai que les concentrations en matières d'intérêt ne sont pas les mêmes, plus élevées dans le cas des essais en suspension. Toutefois, cet écart qui n'est pas du simple au double, ne peut expliquer à lui seul le temps d'équilibre relativement plus court. Dans le cas des essais en suspension, les particules ont la possibilité d'interagir avec les pesticides avec toute leur surface, ce qui n'est pas le cas lorsque le photocatalyseur est déposé sur un support avec une accessibilité moindre.

Notons également que les taux d'adsorption sur support sont, par contre, plus importants dans le cas du support. Une partie de l'explication se trouve dans les concentrations plus faibles qui ont été étudiées dans le cas des supports (200 ppb). En effet, au plus un élément sera moins concentré au plus il sera adsorbé. A cela, il ne faut pas oublier que les supports photocatalytiques présentent dans leur composition un peu plus de 66% de silice, capable elle aussi d'adsorption de la matière.

5.2.2.2. Adsorption d'un mélange de pesticides

Tableau 40 : Conditions opératoires des essais d'adsorption des pesticides (en mélange) avec du TiO₂ /TiO₂+CA en suspension

Paramètres opératoires	Valeurs		
Concentration initiale	Atrazine : 150-160 ppb Bentazone : 165-180 ppb Isoproturon : 120-140 ppb Somme proche de 500 ppb		
Température	10°C		
Volume	120 ml		
Vitesse d'agitation	600 rpm		
Nombre d'essais	3		
Concentration en TiO ₂ (mg.L ⁻¹)	Atrazine	Bentazone	Isoproturon
	39,6		
Concentration en TiO ₂ + CA (mg.L ⁻¹)	38,2 + 4		

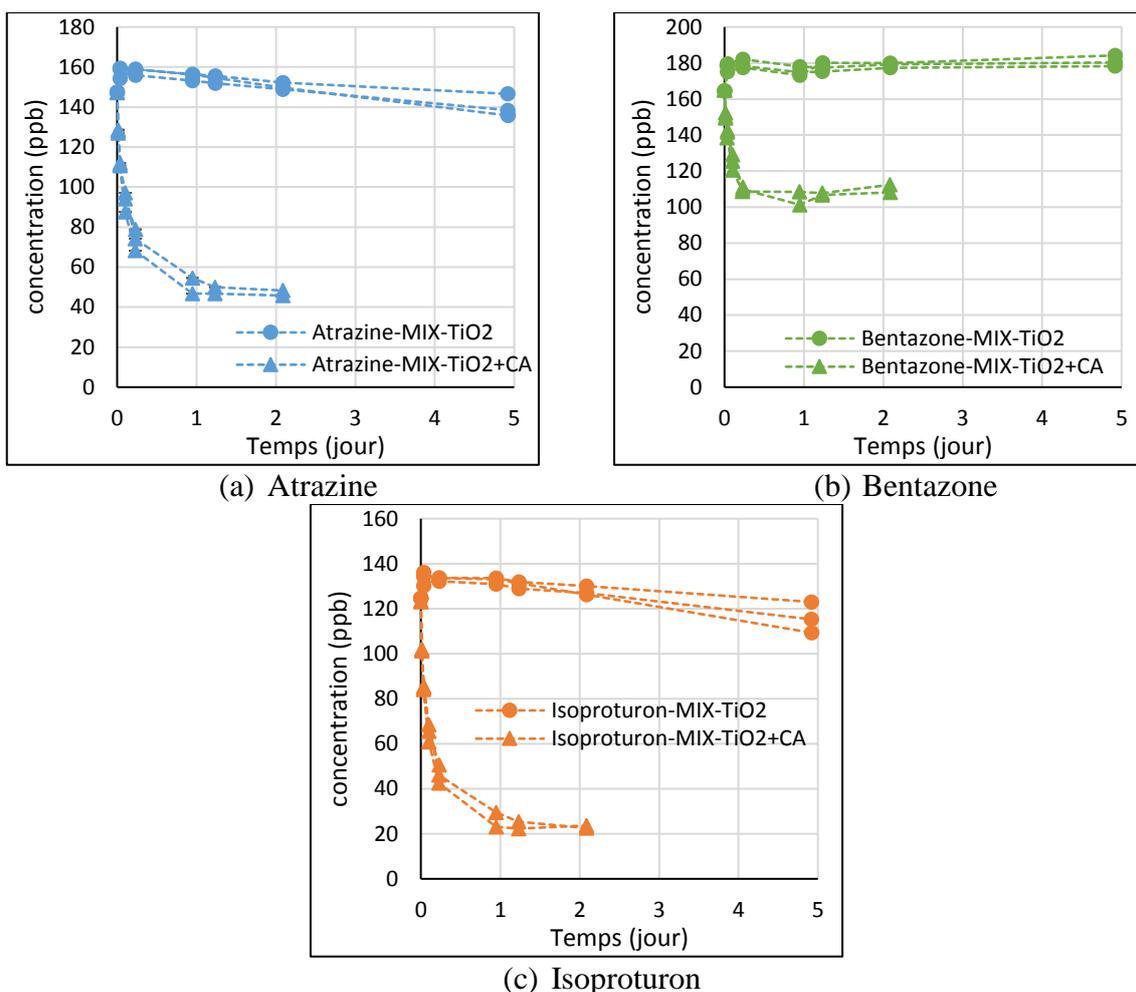


Figure 69 : Evolution de la concentration des pesticides (en mélange) au cours des essais d'adsorption avec du TiO₂/TiO₂ + CA en suspension

Tableau 41 : Taux d'adsorption finaux des pesticides (en mélange) sur le photocatalyseur en suspension

	TiO ₂	TiO ₂ +CA
Atrazine	12 % ± 9 %	68 % ± 11 %
Bentazone	0,4 % ± 1,3 %	33 % ± 16 %
Isoproturon	14 % ± 13 %	81 % ± 6 %

Commentaires :

Similairement aux profils de l'étude d'adsorption de chaque pesticide séparément, on remarque une adsorption très faible des pesticides de la part du photocatalyseur seul (TiO₂) (voir figures 69 et le tableau 41) mais légèrement supérieure, 12% et 14% respectivement pour l'ATZ et l'ISP. Avec du CA, à concentration totale en pesticide équivalente à 500 ppb, le taux d'adsorption de chaque pesticide est au moins équivalent à celui observé pour chaque pesticide (séparément). Cela sous-entend qu'il n'y a pas d'adsorption préférentielle d'un pesticide au détriment d'un autre.

Le temps nécessaire à l'obtention d'un équilibre d'adsorption dans nos conditions expérimentales reste inchangé avec une durée d'un à deux jours.

5.3. Caractérisation des propriétés photocatalytiques des supports dans le photoréacteur préliminaire (boîte de Pétri avec supports photocatalytiques)

Dans ce point, nous retrouvons l'ensemble des essais réalisés sur le photoréacteur « boîte de Pétri ». Ce dispositif préliminaire avait pour principal but de permettre la caractérisation rapide des différentes formulations développées dans ce projet. De plus, c'est également sur ce système que l'impact de la variation de certains paramètres opératoires :

- longueur d'onde (comparaison UVA / UVC) ;
- alternance des pesticides sur une même plaque ;
- impact de certains ions sur la photocatalyse ;
- effet de la puissance lumineuse ;
- concentration initiale en pesticides ;
- masse de catalyseur déposé ;

a été étudié.

5.3.1. Photo(cata)lyse UVA de l'atrazine

Des lampes UVA ont été testées dans le photoréacteur préliminaire avec les conditions opératoires décrites dans le tableau 42. Seule l'atrazine a été testée pour ce type de lampe avec les formulations REF/CA1/CA2.

Tableau 42 : Conditions opératoires de photocatalyse UVA de l'atrazine

Paramètres opératoires	Valeur
Concentration initiale	REF: 610-615 ppb CA1 : 375-400 ppb CA2 : 400-615 ppb
Température	20°C-32°C (échauffement dans environnement confiné)
Puissance de la lampe (W)	3 x 8 W
Volume	200 ml
Vitesse d'agitation	75 rpm
Nombre d'essais	3 répétitions par support
Prétraitement	Irradiation UVC à l'air libre pendant 1 heure
Durée de l'essai	Photocatalyse de 2 heures
Posttraitement	Rinçage à l'eau ultrapure suivi d'un traitement UVC d'1 heure
Support photocatalytique	Plaque en verre de 10 x 10 cm ² avec une masse de dépôt de 0,25 mg.cm ⁻² : REF : 23/24,6/29,2 mg.cm ⁻² CA1 : 23,8/26,3/33,1 mg.cm ⁻²

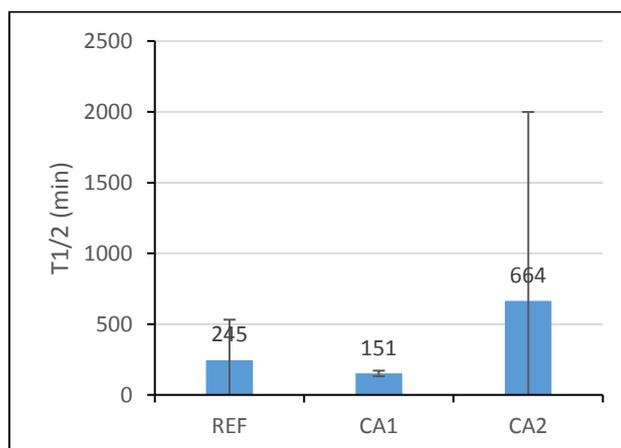


Figure 70 : Comparaison des temps de demi-vie de photocatalyse UVA de l'atrazine

Tableau 43 : Temps de demi-vie calculés pour la photocatalyse UVA de l'atrazine avec les différents supports photocatalytiques

Pesticide	Formulation	1 ^{er} ordre	LH	
		k (min ⁻¹)	k _{obs} (μg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K _L (L.μg ⁻¹)
Atrazine	REF	0,0029 ± 0,0033	4 ± 21	0,001 ± 0,007
	CA1	0,0046 ± 0,0006	20 ± 120	-0,0004 ± 0,001
	CA2	0,0019 ± 0,0043	1 ± 6	-0,001 ± 0,007

Remarque : Les cases vertes désignent le modèle cinétique de photodégradation qu'il faut considérer.

Commentaires :

Malgré une variabilité importante des temps de demi-vie reprise à la figure 70 (cf. définition au tableau 11 page 63), l'ensemble des valeurs obtenues sont supérieures à celles qui vont être exposées dans la partie relative aux UVC. Par nature, les rayons UVA sont moins énergétiques que les rayons UVC. De ce fait, il apparaît logique d'obtenir une meilleure photodégradation lorsque ces derniers sont utilisés.

Il est cependant difficile de mettre en avant une éventuelle différence causée par la présence de CA dans les formulations CA1 et CA2. La variabilité est malheureusement trop importante pour permettre de conclure.

Les valeurs des paramètres cinétiques régressés sont affichées au tableau 43.

5.3.2. Photo(cata)lyse UVC des pesticides

Des lampes UVC d'une puissance de 3x8W ont également été testées afin de se rapprocher des conditions du réacteur CINTROPUR, qui contient une lampe UVC de 25W. Pour ces essais, les formulations REF et CA2 ont été testées en présence de chaque pesticide séparément mais également en présence d'un mélange équimolaire des trois molécules. La formulation CA2+ a quant à elle été testée sur l'atrazine et l'isoproturon. On retrouve les conditions opératoires des

essais dans le tableau 44 pour l'étude des pesticides séparément et dans le tableau 46 pour les mélanges équimolaires.

5.3.2.1. Séparément avec les formulations REF, CA2 et CA2+

Les pesticides ont été étudiés séparés conformément aux conditions opératoires exposées au tableau 44.

Tableau 44 : Conditions opératoires des essais de photocatalyse des pesticides dans la boîte de Pétri

Paramètres opératoires	Valeur			
Concentration	450-600 ppb			
Température	20°C-32°C			
Puissance de la lampe (W)	3 x 8 W			
Volume	200 ml			
Vitesse d'agitation	75 rpm			
Nombre d'essais		ATZ (atrazine)	BTZ (bentazone)	ISP (isoproturon)
	REF	3 plaques pour 4 essais	5 plaques pour 9 essais	4 plaques pour 6 essais
	CA2	4 plaques pour 16 essais	6 plaques pour 14 essais	5 plaques pour 11 essais
	CA2+	1 plaque pour 5 essais	-	1 plaque pour 5 essais
Prétraitement	Irradiation UVC à l'air libre pendant 1 heure Traitement de 10 h sous UVC et dans l'eau ultrapure Rinçage à l'eau ultrapure avec traitement UVC d'une heure à l'air libre			
Durée de l'essai	Photocatalyse de 2 heures			
Posttraitement	Rinçage à l'eau ultrapure suivi d'un traitement UVC d'1 heure			
Support photocatalytique	Plaque en verre de 10 x 10 cm ² avec une masse de dépôt de 0,25 mg.cm ⁻²			

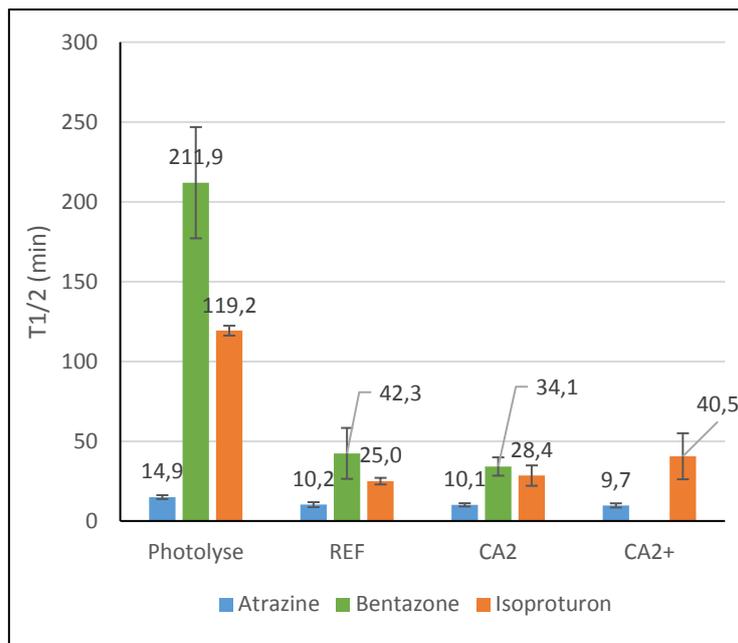


Figure 71 : Comparaison des temps de demi-vie de chaque pesticide lors des essais de photocatalyse UVC avec les différents supports photocatalytiques

Tableau 45: Paramètres cinétiques (k , k_{obs}) et constante d'équilibre (K_L)

Pesticide	Formulation	1 ^{er} ordre	LH	
		k (min^{-1})	k_{obs} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	K_L ($\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$)
Atrazine	Photolyse	0,0464 ± 0,0038	100 ± 700	-0,0003 ± 0,001
Bentazone		0,0033 ± 0,0005	-30 ± 130	-0,0007 ± 0,0016
Isoproturon		0,00581 ± 0,00015	11 ± 16	0,0011 ± 0,0021
Atrazine	REF	0,068 ± 0,01	110 ± 50	0,00078 ± 0,00046
Bentazone		0,024 ± 0,006	15,4 ± 4	0,0025 ± 0,0009
Isoproturon		0,0366 ± 0,004	20,7 ± 3,5	0,0033 ± 0,0011
Atrazine	CA2	0,07 ± 0,006	900 ± 1500	0,00057 ± 0,00025
Bentazone		0,03 ± 0,006	15,4 ± 2,5	0,0044 ± 0,0019
Isoproturon		0,033 ± 0,007	32 ± 8	0,0019 ± 0,0009
Atrazine	CA2+	0,072 ± 0,011	300 ± 600	0,00014 ± 0,00048
Bentazone		-	-	-
Isoproturon		0,023 ± 0,011	-20 ± 90	0,0021 ± 0,002

Remarque : Les cases vertes désignent le modèle cinétique de photodégradation qu'il faut considérer.

Commentaires :

Malgré l'interprétation d'un grand ensemble de résultats, des variabilités restreintes ont ici pu être obtenues.

Sur l'aspect vitesse de photodégradation photocatalytique, la BTZ démontre un temps de demi-vie supérieur aux deux autres molécules cibles, ce qui témoigne d'une résistance importante de la BTZ à la photolyse (voir figure 71). A l'inverse, c'est l'ATZ qui semble plus facilement dégradable. Cet ordre de disparition est identique dans le cas de la photocatalyse.

Nous observons assez facilement que l'implication d'un photocatalyseur accroît de façon majeure la cinétique de photodégradation des pesticides. A titre d'exemple, pour chacun des

pesticides, la comparaison des temps de demi-vie révèle une importante différence entre la photolyse et la photocatalyse en faveur de cette dernière. En effet, c'est principalement la BTZ qui est la plus sensible à la présence du photocatalyseur. Son temps de demi-vie est divisé par un facteur 5 alors que ce dernier est divisé d'un facteur 4,8 et 1,5 pour l'ISP et l'ATZ respectivement. Sur le plan modélisation de la photolyse, tous les pesticides suivent une cinétique du premier-ordre.

Lorsqu'un support photocatalytique est incorporé dans le dispositif, la loi cinétique change pour la BTZ et l'ISP qui suivent alors le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (cf. tableau 45).

L'incorporation de charbon actif (formulations CA et CA+) n'a pas démontré de réel effet positif sur la photocatalyse des pesticides. Bien que l'adsorption ait lieu, le temps nécessaire à l'obtention d'un équilibre est de plusieurs jours. Les échelles de temps sont donc incompatibles pour observer un effet du charbon actif bénéfique lors d'un test de photocatalyse.

Cela se voit également sur les constantes K_L et k_{obs} de la BTZ et de l'ISP qui n'ont pas significativement changé entre les formulations REF et CA.

L'ajout de quantités supérieures de charbon actif dans la formulation de référence pour accélérer le transfert des pesticides est malheureusement limité par les contraintes de tenue mécanique du dépôt sur le support en verre. Malgré l'augmentation de la teneur dans les limites tolérables (rapport massique TiO_2/CA de 2,3), aucun changement positif n'a pu être mis en avant sur l'amélioration de la vitesse de photocatalyse de l'ATZ et l'ISP. En ce qui concerne l'ISP, le constat est d'ailleurs inversé, $T_{1/2}$ est statistiquement plus important ($P < 0,05$).

5.3.2.2. En mélange avec les formulations REF et CA2

Les conditions opératoires des essais sont indiquées au tableau 46.

Tableau 46 : Conditions expérimentales de photocatalyse des pesticides en mélange dans la boîte de Pétri

Paramètres opératoires	Valeur
Concentration équimolaire	1,8 μ M : Atrazine : 380 ppb Bentazone : 470 ppb Isoproturon: 380 ppb
Température	20°C- 32°C
Volume	200 ml
Puissance de la lampe	3 x 8 W
Vitesse d'agitation	75 rpm
Nombre d'essais	3 répétitions pour chaque support
Prétraitement	Traitement UVC de 1 heure à l'air libre
Durée de l'essai	Photocatalyse de 2 heures
Posttraitement	Rinçage à l'eau ultrapure suivi d'un traitement UVC de 1 heure à l'air libre
Support photocatalytique	Plaques en verre de 10 x 10 cm ² Masse cible : 0,25 mg.cm ⁻² REF : 0,359 mg.cm ⁻² CA2 : 0,298 mg.cm ⁻²

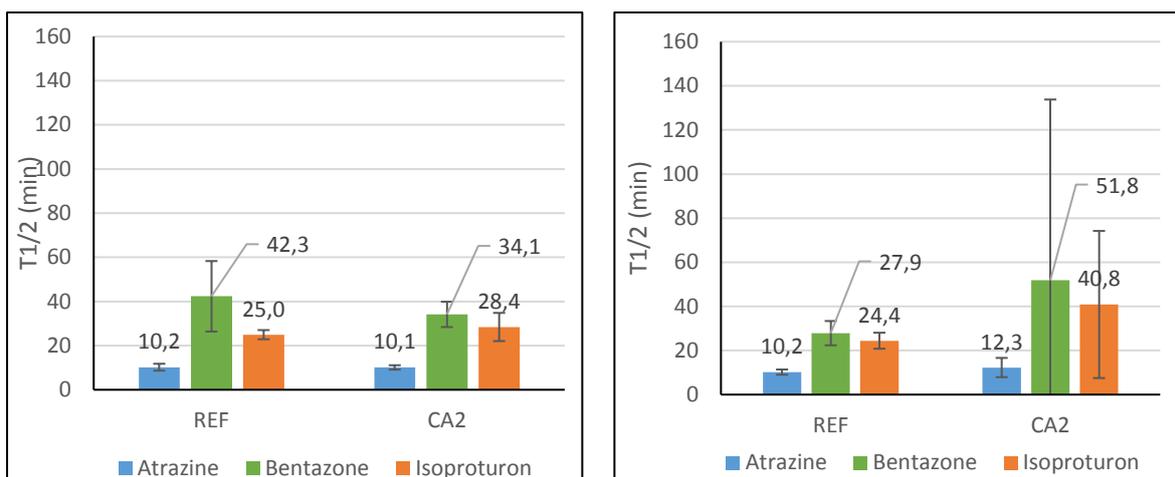


Figure 72 : Comparaison des temps de demi-vie de photocatalyse du mélange de pesticides

Tableau 47 : Ensemble des données cinétiques de photocatalyse du mélange équimolaire de pesticides avec les formulations REF et CA

Pesticide	Formulation	1 ^{er} ordre	LH	
		k (min ⁻¹)	k _{obs} (μg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K _L (L.μg ⁻¹)
Atrazine	REF	0,068 ± 0,008	500 ± 700	0,0002 ± 0,0005
Bentazone		0,033 ± 0,006	13,4 ± 3,8	0,006 ± 0,006
Isoproturon		0,038 ± 0,009	14 ± 7	0,005 ± 0,006
Atrazine	CA	0,057 ± 0,022	-400 ± 2400	-0,0001 ± 0,0012
Bentazone		0,02 ± 0,03	4 ± 25	0,003 ± 0,009
Isoproturon		0,023 ± 0,027	-10 ± 80	0,002 ± 0,006

Remarque : Les cases vertes désignent le modèle cinétique de photodégradation qu'il faut considérer.

Commentaires

Du point du modèle cinétique, les pesticides satisfont toujours aux modèles théoriques qui ont été exposés dans les essais portant sur chacun des pesticides.

Au niveau de la répétabilité des essais exposée à la figure 72, celle-ci est mauvaise dans le cas de la formulation CA2 avec l'ISP et la BTZ. L'intervalle de confiance est d'ailleurs également plus important pour ces deux pesticides avec le support REF. Ce point peut constituer une piste quant à la mécanistique réactionnelle sous-jacente. En effet, le photocatalyseur (plus particulièrement la formulation CA) doit subir un prétraitement pour obtenir des performances photocatalytiques élevées et stables (cf. annexe D). Dans le cas présent, la succession des trois essais a abouti à des temps de demi-vie décroissants, signe d'une interaction de plus en plus prononcée avec ces pesticides (BTZ et ISP).

Sur la base des résultats obtenus avec le support REF, nous pouvons affirmer que le fait que les pesticides soient présents en mélange ne modifie pas le temps de demi-vie respectif de chacun des pesticides.

Le tableau 47 reprend les données cinétiques estimées suivant le modèle choisi (pseudo-premier ordre ou Langmuir-Hinshelwood)

5.3.3. Photocatalyse UVC de la bentazone avec la formulation hybride TIPT

La formulation hybride est une formulation qui a été développée en association avec l'université de Liège. La BTZ (bentazone) a été choisie comme molécule cible car c'est elle qui s'avère être la plus sensible à la photocatalyse et donc la plus à même de mettre en avant l'effet photocatalytique des supports hybrides.

Ci-dessous sont reprises les conditions expérimentales qui ont été suivies (tableau 48):

Tableau 48 : Conditions expérimentales de photocatalyse de la bentazone dans la boîte de pétri pour un dépôt hybride

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration cible	570-590 ppb
Température	20°C-32°C
Volume	200 ml
Puissance de la lampe	3 x 8 W
Vitesse d'agitation	75 rpm
Nombre d'essais	3 répétitions sur un support
Prétraitement	10 h de traitement UVC dans de l'eau ultrapure
Durée de l'essai	2 h de photocatalyse
Posttraitement	Rinçage à l'eau ultrapure suivi d'un traitement UVC de 1 heure à l'air libre
Support photocatalytique	Plaque en verre de 10 x 10 cm ²

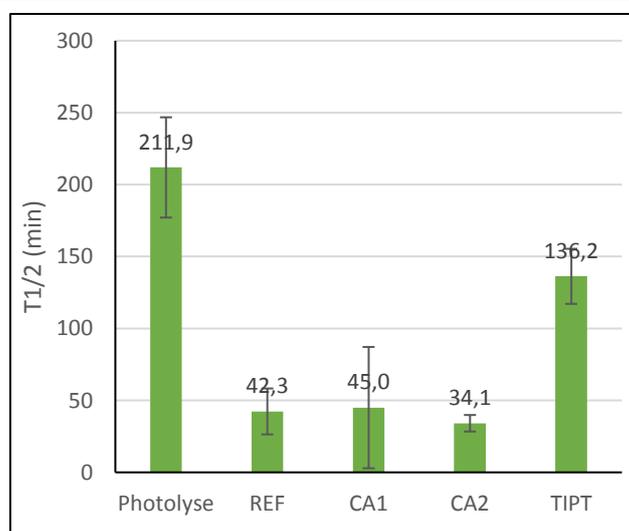


Figure 73 : Comparaison des temps de demi-vie de photocatalyse de la bentazone avec le support photocatalytique hybride TIPT

Tableau 49 : Données cinétiques de photocatalyse de la bentazone avec la formulation photocatalytique TIPT

Pesticide	Formulation	1 ^{er} ordre	LH	
		k (min ⁻¹)	k _{obs} (μg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K _L (L.μg ⁻¹)
Bentazone	TIPT	0,0049 ± 0,0009	11 ± 33	0,003 ± 0,007

Remarque : Les cases vertes désignent le modèle cinétique de photodégradation qu'il faut considérer.

Commentaires :

En termes de modélisation, une cinétique de Langmuir-Hinshelwood permet une excellente régression des données expérimentales (cf. paramètres cinétiques du tableau 49). Toutefois, l'évolution temporelle de la concentration se linéarise relativement bien. Il est ainsi possible d'utiliser également une cinétique du pseudo-premier ordre pour déterminer les temps de demi-vie.

Dans tous les cas, on note une efficacité qui permet d'atteindre un temps de demi-vie qui est inférieur à la photolyse. Cependant, ce temps de demi-vie reste 3 à 4 fois supérieur à ceux observés avec les supports du CERTECH.

5.3.4. Photocatalyse de différentes solutions de pesticides successivement

L'étude de la dégradation des pesticides suite à une exposition alternée du photocatalyseur à des solutions différentes de pesticides indépendants, a pour objectif de vérifier si le fait de réaliser une dégradation d'un pesticide donné aura un impact sur la cinétique de l'essai suivant réalisé avec un autre pesticide. Il a déjà été démontré qu'il était possible d'obtenir une bonne répétabilité en effectuant des répétitions sur une même plaque mais pour un même pesticide. Cela devait donc être vérifié en alternant les pesticides. Ces tests ont donc été réalisés sur 3 plaques différentes avec un ordre de passage des pesticides différents qui est décrit au tableau 50.

Tableau 50 : Conditions expérimentales de photocatalyse répétée des pesticides en alternance avec 3 supports photocatalytiques CA2

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration cible	Atrazine : 560-570 ppb Bentazone : 540-560 ppb Isoproturon : 485-490 ppb
Température	18°C-24°C
Volume	200 ml
Puissance de la lampe	3 x 8W
Vitesse d'agitation	75 rpm
Nombre d'essais	1 succession de 3 essais par plaque
Prétraitement	Traitement de 10 h sous UVC et dans l'eau ultrapure
Durée de l'essai	Photocatalyse de 2 heures
Posttraitement	Rinçage à l'eau ultrapure avec traitement UVC d'une heure à l'air libre
Support photocatalytique	Plaque de 10 x 10 cm ² Masse cible : 0,25 mg.cm ⁻² 1 ^{ère} plaque-CA2 : 0,277 mg.cm ⁻² 2 ^{ème} plaque-CA2 : 0,326 mg.cm ⁻² 3 ^{ème} plaque-CA2 : 0,405 mg.cm ⁻²
Ordre de passage des pesticides	1 ^{ère} plaque : ATZ-BTZ-ISP 2 ^{ème} plaque : ISP-ATZ-BTZ 3 ^{ème} plaque : BTZ-ISP-ATZ

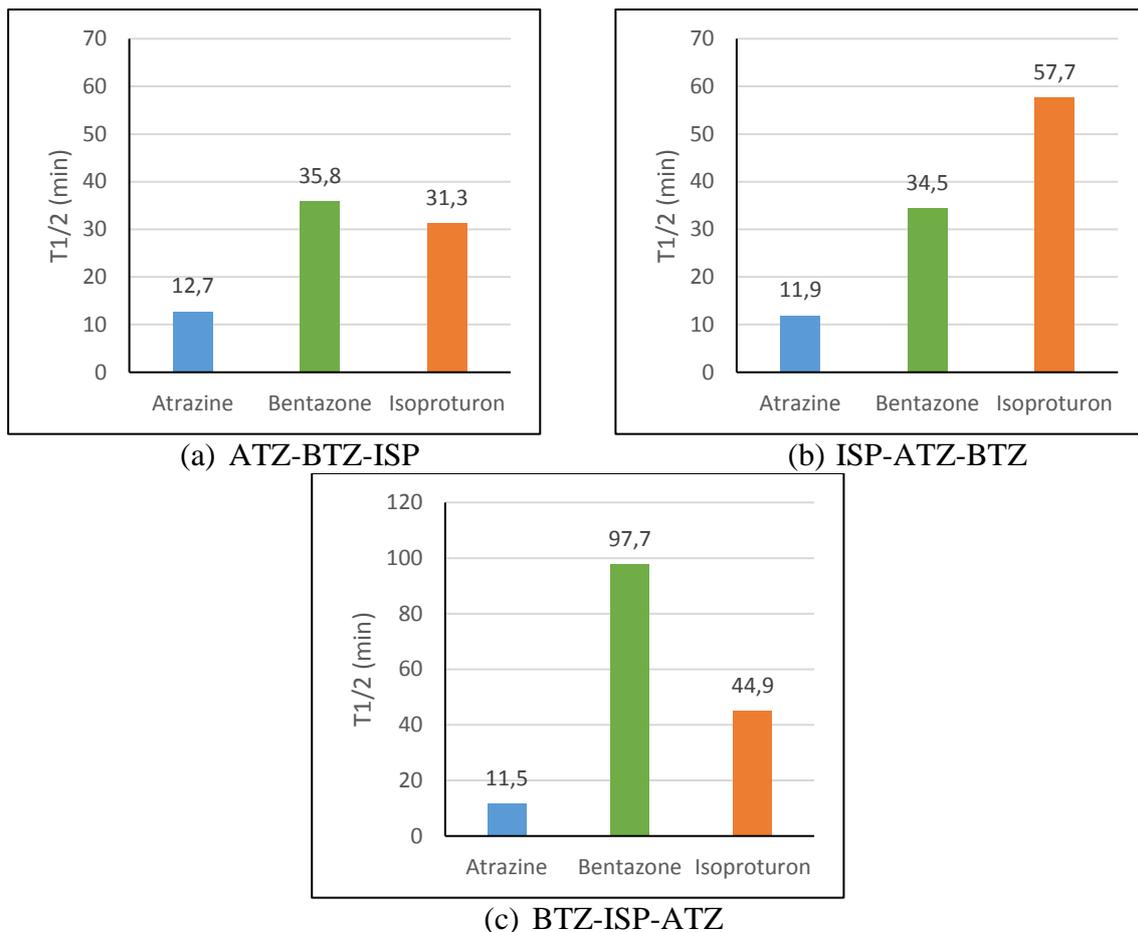


Figure 74 : Comparaison des temps de demi-vie des pesticides en alternant l'ordre de photocatalyse

Tableau 51 : Données cinétiques des essais de photocatalyse des pesticides (séparément) en alternance

Pesticide	Formulation	1 ^{er} ordre	LH	
		k (min ⁻¹)	k _{obs} (μg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K _L (L.μg ⁻¹)
Atrazine		0,058 ± 0,007	-100 ± 700	-0,0002 ± 0,001
Bentazone	CA2	0,024 ± 0,021	20 ± 33	0,002 ± 0,005
Isoproturon		0,02 ± 0,02	13 ± 11	0,0023 ± 0,001

Remarque : Les cases vertes désignent le modèle cinétique de photodégradation qu'il faut considérer.

Commentaires :

Pour l'ATZ, la variabilité de T_{1/2} est très faible, ce qui indique donc qu'elle n'est pas impactée par un ordre de passage particulier (cf. figure 74).

Pour la BTZ et l'ISP, l'interprétation est plus complexe. Dans l'ordre ATZ-BTZ-ISP, les temps de demi-vie coïncident avec ceux présentés au point 5.3.2.1. Pour les deux autres essais, c'est soit l'ISP ou la BTZ qui est le premier pesticide à être testé. C'est d'ailleurs dans ces deux cas, que ces pesticides présentent des temps de demi-vie relativement élevés (ISP : 57,7 min et BTZ : 97,7 min). D'ailleurs, suite au test de Dixon, cette valeur élevée pour la BTZ a été écartée et n'est pas comptabilisée dans le graphique illustrant les moyennes. Pour l'ISP, cela n'a pas été le cas.

De plus, dans les essais suivants, les pesticides sensibles affichent des T_{1/2} plus raisonnables :

- Dans l'essai (b), la BTZ, 3ème molécule à être photocatalysée, affiche un temps de demi-vie de 34,5 min proche du résultat de l'essai (a) ;
- Dans l'essai (c), l'ISP, 3ème molécule à être photocatalysée, affiche un temps de demi-vie élevé de 44,9 min mais, néanmoins, plus proche de la valeur obtenue dans l'essai (a)

Ces variances observées peuvent provenir d'une activité partielle du photocatalyseur malgré le prétraitement de 10 h des supports sous eau ultrapure. Toutefois, la période s'écoulant entre le prétraitement UVC de 10 h sous eau ultrapure et la photocatalyse peut s'avérer être une cause de désactivation.

5.3.5. Etude paramétrique de la photocatalyse UVC

Les essais précédents de photocatalyse UVC sur les solutions des 3 pesticides séparément et en mélange sur la formulation REF et CA2 constituent les points de comparaison par rapport à une série de paramètres susceptibles d'influencer la cinétique de dégradation. Les paramètres étudiés sont présentés ici:

- la nature de la matrice d'eau qui est ici une eau minérale dopée en ion nitrate ;
- l'effet d'ions réputés néfastes (NO_3^- et HCO_3^-) pour la photocatalyse des pesticides ;
- la puissance lumineuse irradiant le support photocatalytique ;
- la concentration initiale en polluant ;
- la masse en photocatalyseur déposée sur le support.

5.3.5.1. Etude de la présence de la matrice et d'ions en solution sur la photocatalyse UVC des pesticides séparément

5.3.5.1.1. Effet de la matrice : eau minérale additionnée d'ion nitrate

L'eau minérale peut être considérée comme une matrice semblable à une eau de ville et se rapprochant donc des conditions réelles de l'application. Mais la présence de certains ions dans cette eau peut influencer la vitesse de dégradation des pesticides. Les 3 pesticides ont été testés séparément avec les conditions opératoires décrites dans le tableau 52 . Une caractérisation de l'eau minérale (voir tableau 53) a dû être réalisée par ICP et chromatographie ionique

Tableau 52: Conditions expérimentales de photocatalyse des pesticides dans de l'eau minérale en exploitant un support photocatalytique CA2

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration cible	Atrazine : 550-560 ppb Bentazone : 600-605 ppb Isoproturon : 500-510 ppb
Température	18°C-24°C
Volume	200 ml
Puissance de la lampe	3 x 8 W

Vitesse d'agitation	75 rpm
Nombre d'essai	3 essais pour un pesticide avec une même plaque
Prétraitement	Traitement de 10 h sous UVC et dans l'eau ultrapure
Durée de l'essai	Photocatalyse de 2 heures
Posttraitement	Rinçage à l'eau ultrapure avec traitement UVC d'une heure à l'air libre
Support photocatalytique	Plaque de 10 x 10 cm ² Masse cible : 0,25 mg.cm ⁻² ATZ-CA2 : 0,282 mg.cm ⁻² BTZ-CA2 : 0,295 mg.cm ⁻² ISP-CA2 : 0,337 mg.cm ⁻²

Tableau 53 : Composition de l'eau minérale

Cations	Concentration (ppm)	Anions	Concentration (ppm)
K ⁺	< 1	Cl ⁻	10
Ca ²⁺	84	NO ₃ ⁻	51 (additivée)
Mg ²⁺	26	SO ₄ ²⁻	11
Na ⁺	23	HCO ₃ ⁻	312

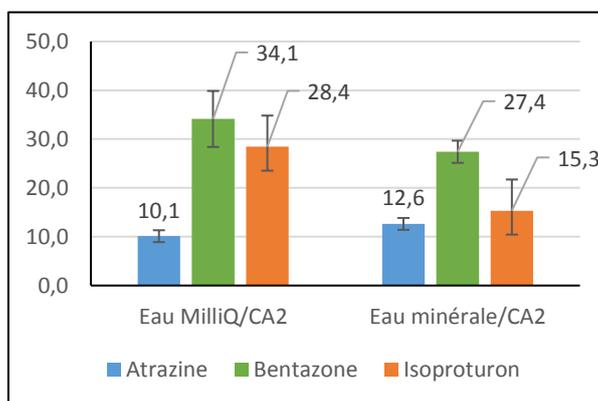


Figure 75 : Comparaison du temps de demi-vie de la photocatalyse de chaque pesticide en fonction de la matrice

Tableau 54: Données cinétiques de photocatalyse de chaque pesticide en fonction de la matrice d'eau

Pesticide	Matrice	Formulation	1 ^{er} ordre	LH	
			k (min ⁻¹)	k _{obs} (μg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K _L (L.μg ⁻¹)
Atrazine	Eau ultrapure	CA2	0,07 ± 0,006	900 ± 1500	0,00057 ± 0,00025
Bentazone			0,03 ± 0,006	15,4 ± 2,5	0,0044 ± 0,0019
Isoproturon			0,033 ± 0,007	32 ± 8	0,0019 ± 0,0009
Atrazine	Eau minérale	CA2	0,055 ± 0,005	-170 ± 200	-0,00034 ± 0,00033
Bentazone			0,0276 ± 0,0044	64 ± 30	0,00048 ± 0,00031
Isoproturon			0,062 ± 0,036	42 ± 23	0,0021 ± 0,0028

Remarque : Les cases vertes désignent le modèle cinétique de photodégradation qu'il faut considérer.

Commentaires:

Les temps de demi-vie (figure 75) confirment l'influence de la nature de la matrice sur la photocatalyse des pesticides. L'effet de la matrice n'est toutefois pas univoque. En moyenne, l'ATZ (atrazine) semble être impactée négativement de façon significative ($P < 0,05$) avec une légère augmentation du temps de demi-vie. D'après quelques tests qui doivent encore être confirmés (cf. figure 75), l'ion responsable serait l'ion HCO_3^- , capable de capter des radicaux hydroxyles qui ne participent pas à l'oxydation des pesticides. En effet, en menant des essais de photocatalyse dans des solutions dans l'eau ultrapure contenant entre 250 et 1000 ppm d' HCO_3^- , les temps de demi-vie obtenus affichent des valeurs sensiblement plus élevées, à la limite de la significativité ($P \approx 0,05$).

Du côté de la BTZ et l'ISP, le temps de demi-vie se retrouve positivement diminué. Toutefois, statistiquement, seule l'ISP est affectée significativement.

Les paramètres cinétiques régressés sont illustrés au tableau 54.

5.3.5.1.2. Effets des ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-) et nitrates (NO_3^-)

Les ions hydrogénocarbonates peuvent capter des groupements hydroxyles, tandis que les nitrates ont tendance à s'adsorber sur les sites actifs du catalyseur. Dès lors ces deux ions ont été testés pour vérifier leur impact sur les cinétiques de dégradation.

Ces deux éléments ont été testés sur la photocatalyse de l'ATZ (atrazine) avec la formulation CA2 suite aux résultats négatifs décrits ci-dessus.

La photocatalyse de l'ISP (isoproturon) et la BTZ (bentazone) a aussi été étudiée en présence d'hydrogénocarbonates.

Photocatalyse de l'ATZ (atrazine) en présence de NaNO_3 (formulation CA2)

Tableau 55: Conditions expérimentales de photocatalyse de l'ATZ avec un même support photocatalytique CA2 pour les nitrates

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration cible	520-530 ppb
Température	20°C-32°C
Volume	200 ml
Puissance de la lampe	3 x 8 W
Vitesse d'agitation	75 rpm
Nombre d'essais	NaNO_3 : 8 essais sur 2 plaques
Prétraitement	Prétraitement de 10 h sous rayonnement UVC et dans l'eau ultrapure
Durée de l'essai	Photocatalyse de 2 heures
Posttraitement	Rinçage à l'eau ultrapure avec traitement UVC d'1 heure
Support photocatalytique	Plaque de 10 x 10 cm ² Masse cible : 0,25 mg.cm ⁻² CA2 : 0,249 mg.cm ⁻²

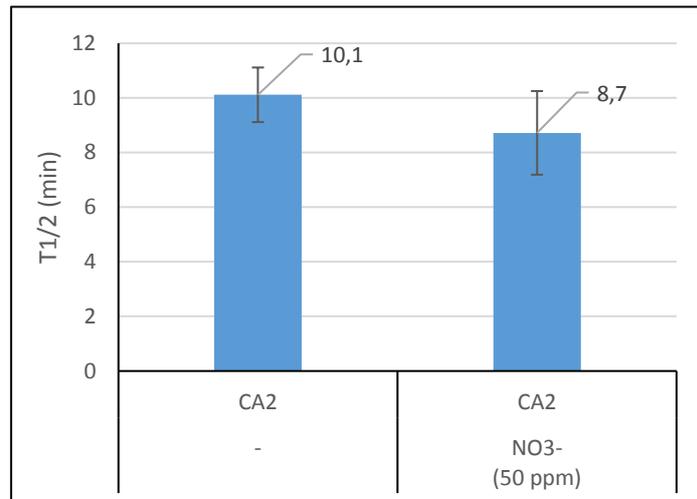


Figure 76 : Comparaison de l'influence des ions inhibiteurs sur les temps de demi-vie

Tableau 56: Données cinétiques de photocatalyse de l'atrazine en présence de NO₃⁻

Pesticide	Matrice	Formulation	1 ^{er} ordre	LH
			k (min ⁻¹)	k _{obs} (μg.L ⁻¹ .min ⁻¹) K _L (L.μg ⁻¹)
Atrazine	Eau ultrapure	CA2	0,07 ± 0,006	900 ± 1500 0,00057 ± 0,00025
	NO ₃ ⁻ (50 ppm)		0,08 ± 0,014	-20000 ± 80000 -0,0001 ± 0,0007

Remarque : Les cases vertes désignent le modèle cinétique de photodégradation qu'il faut considérer.

Commentaires :

La comparaison des temps de demi-vie ne montre (cf. figure 76) pas une influence significativement négative lorsque des ions NO₃⁻ sont présents. Ce résultat est cohérent par rapport au mécanisme de dégradation observé pour l'atrazine (voir valeurs cinétiques au tableau 56). En effet, l'atrazine ne semble pas s'adsorber et est donc insensible à la présence de nitrates qui peuvent occuper les sites actifs du photocatalyseur.

Photocatalyse de chaque pesticide (séparément) en présence de NaHCO₃ (formulation CA2)

Tableau 57: Conditions expérimentales de photocatalyse de chaque pesticide en présence d'HCO₃⁻ avec la formulation CA2

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration cible	Atrazine : 520-530 ppb Bentazone : 500-540 ppb Isoproturon : 595-600 ppb
Température	22°C-35°C
Volume	200 ml
Puissance de la lampe	3 x 8 W
Vitesse d'agitation	75 rpm
Nombre d'essais	Atrazine : 3 essais sur 3 plaques Bentazone : 5 essais sur une plaque

	Isoproturon : 3 essais sur une plaque
Prétraitement	Irradiation UVC à l'air libre pendant 1 heure
Durée de l'essai	Photocatalyse de 2 heures
Posttraitement	Rinçage à l'eau ultrapure avec traitement UVC d'1 heure
Support photocatalytique	Plaque en verre de 10 x 10 cm ² Masse cible : 0,25 mg.cm ⁻² CA2-ATZ : 0,262/0,264/0,294 mg.cm ⁻² CA2-BTZ : 0,41 mg.cm ⁻² CA2-ISP : 0,237 mg.cm ⁻²
Concentration cible en NaHCO ₃	Atrazine : 250/500/1000 ppm Bentazone : 250 ppm Isoproturon : 250 ppm

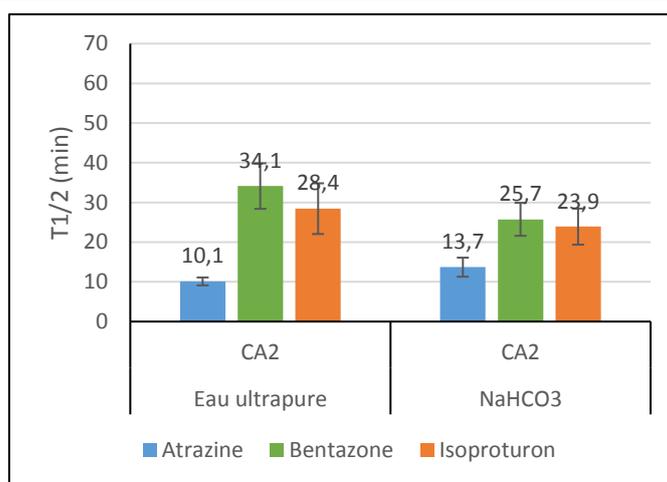


Figure 77 : Comparaison de l'influence des ions NaHCO₃ sur la photocatalyse de chaque pesticide

Tableau 58: Données cinétiques de photocatalyse de chaque en présence et en absence d'HCO₃⁻ avec la formulation CA2

Pesticide	Matrice	Formulation	1 ^{er} ordre	LH	
			k (min ⁻¹)	k _{obs} (µg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K _L (L.µg ⁻¹)
Atrazine	Eau ultrapure	CA2	0,07 ± 0,006	900 ± 1500	0,00057 ± 0,00025
Bentazone			0,03 ± 0,006	15,4 ± 2,5	0,0044 ± 0,0019
Isoproturon			0,033 ± 0,007	32 ± 8	0,0019 ± 0,0009
Atrazine	NaHCO ₃ (250-1000 ppm)	CA2	0,051 ± 0,009	10 ± 420	-0,0003 ± 0,0012
Bentazone			0,033 ± 0,007	29,2 ± 1,8	0,00143 ± 0,00024
Isoproturon			0,038 ± 0,005	26 ± 5	0,002132 ± 0,000033

Remarque : Les cases vertes désignent le modèle cinétique de photodégradation qu'il faut considérer.

Commentaires :

Globalement, la présence de HCO₃⁻ semble améliorer les performances photocatalytiques (voir figure 77) Cependant, réalisant un test statistique de comparaison (T-test), la différence observée n'est pas significative pour la BTZ et l'ISP. Dans tous les cas, il est certain que l'HCO₃⁻ n'influence pas la photocatalyse de la BTZ et l'ISP. Il est d'ailleurs cohérent de ne rien observer pour ces deux molécules. En effet, si le mode d'action des hydrogénocarbonates est de capter les radicaux hydroxyles, dans l'hypothèse vraisemblable d'une étape d'adsorption de la BTZ, les radicaux hydroxyles sont favorablement captés par le pesticide. Dans le cas de

l'ATZ, le mécanisme ne semblant pas dépendre d'une adsorption, les ions hydrogénocarbonates ont bien plus de chances de capter un radical hydroxyle et donc de diminuer le rendement de photodégradation de ces pesticides.

Les valeurs cinétiques obtenues selon le modèle suivi sont indiquées au tableau 58.

5.3.5.2. Etude de l'effet de la puissance lumineuse irradiant le support photocatalyse UVC pour la dégradation de l'atrazine

Dans le montage préliminaire étudié, les lampes UVC se trouvent être à une certaine distance du catalyseur. Différentes distances détaillées dans le **Erreur ! Référence non valide pour un signet.** ont été testées afin de vérifier si cela a un impact sur les performances de photodégradation des pesticides grâce à une quantité plus conséquente de photons atteignant le photocatalyseur.

Tableau 59 : Conditions expérimentales des essais de photocatalyse UVC de l'atrazine à différentes distance/puissance de lampe

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration cible	Atrazine : 520-530 ppb
Température	20°C-32°C
Volume	200 ml
Distance lampe – support photocatalytique	8,3 cm – 0,592 mW.cm ⁻² 14,8 cm – 0,39 mW.cm ⁻²
Energie effective perçue	21,3 cm – 0,293 mW.cm ⁻²
Puissance de la lampe	3 x 8 W
Vitesse d'agitation	75 rpm
Prétraitement	Irradiation UVC à l'air libre pendant 1 heure
Durée de l'essai	Photocatalyse de 2 heures
Posttraitement	Rinçage à l'eau ultrapure avec traitement UVC d'1 heure
Support photocatalytique	Plaque en verre de 10 x 10 cm ² Masse cible : 0,25 mg.cm ⁻² CA2 : 0,244/0,242/0,248/0,272/0,265 mg.cm ⁻²

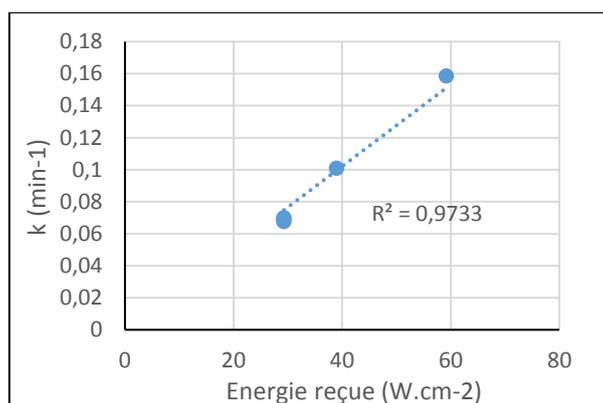


Figure 78 : Evolution de la constante cinétique k (pseudo-premier ordre) en fonction de la puissance lumineuse

Tableau 60 : Paramètres cinétiques de photocatalyse de l'atrazine en fonction de l'énergie lumineuse reçue

Distance lampes/supports (cm)	Energie reçue (mW)	k (min ⁻¹)	$T_{1/2}$ (min)
21,3	29,3	0,06997	9,9
21,3	29,3	0,06759	10,3
21,3	29,3	0,06934	10,0
14,8	39,0	0,10089	6,9
8,3	59,2	0,15871	4,4

Commentaires :

Les résultats illustrés à la figure 78 et au tableau 60 affichent une augmentation notable de la constante cinétique k inversement proportionnelle à la distance entre la lampe et le support. Etant donné ces résultats, il est possible d'augmenter l'efficacité du traitement en exploitant des lampes plus puissantes au sein du photoréacteur final.

5.3.5.3. Etude la concentration initiale des pesticides en solution sur la photocatalyse UVC de l'atrazine

L'atrazine est la seule molécule affichant une cinétique du pseudo-premier ordre dans nos conditions de travail. Pour vérifier cette théorie, de multiples essais ont été poursuivis avec différentes concentrations initiales en atrazine. Si l'hypothèse se vérifie, pour l'ensemble des essais, la constante cinétique k du modèle doit rester constante ou la vitesse initiale de disparition est proportionnelle à la concentration initiale.

Les conditions expérimentales suivies sont reprises dans le tableau 61.

La figure 79 et le tableau 62 illustrent les résultats obtenus.

Tableau 61 : Conditions expérimentales des essais de photocatalyse UVC de l'atrazine à différentes concentrations initiales

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration cible	Atrazine : 60 - 1700 ppb
Température	20°C-32°C
Volume	200 ml
Puissance de la lampe	3 x 8 W

Vitesse d'agitation	75 rpm
Prétraitement	Irradiation UVC à l'air libre pendant 1 heure
Durée de l'essai	Photocatalyse de 2 heures
Posttraitement	Rinçage à l'eau ultrapure avec traitement UVC d'1 heure
Support photocatalytique	Plaque en verre de 10 x 10 cm ² Masse cible : 0,25 mg.cm ⁻² CA2 : 0,315/0,342 mg.cm ⁻²

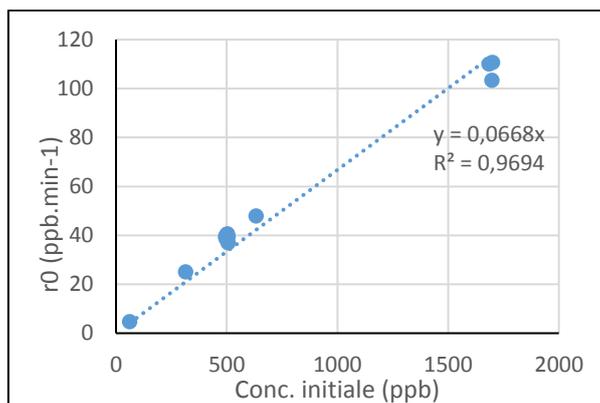


Figure 79 : Evolution de la vitesse initiale de photocatalyse de l'atrazine en fonction de la concentration initiale

Tableau 62 : Constance de la constante cinétique du pseudo-premier ordre

Conc. initiale (ppb)	k (min ⁻¹)	r0 (ppb.min ⁻¹)
62,7	0,076	4,8
315,4	0,080	25,1
495,7	0,080	39,4
498,6	0,078	38,7
500,2	0,081	40,4
501,0	0,080	40,2
503,2	0,081	40,6
506,7	0,078	39,4
507,1	0,073	36,9
632,8	0,076	48,0
1685,0	0,065	110,1
1697,3	0,061	103,5
Moyenne	0,076	

Commentaires :

La constante cinétique k reste inchangée (cf. tableau 62) pour la gamme de concentration allant de 62,7 ppb jusqu'à 1700 ppb. De ce fait la linéarisation entre la vitesse de photocatalyse et la concentration initiale est évidente (figure 79 : $r_0 = 0,0668 \cdot [C_0]$). Ces essais appuient ainsi l'utilisation d'un modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour la photocatalyse de l'atrazine dans les conditions expérimentales investiguées.

5.3.5.4. Etude de l'effet de la masse en photocatalyseur déposé sur la photocatalyse de l'isoproturon

La masse en photocatalyseur est un paramètre qu'il est nécessaire d'optimiser. A ce jour, le partenaire CERTECH suggérait le dépôt d'une masse en photocatalyseur de 0,25 mg.cm⁻². Cependant, cette indication se basait sur leur expérience de la photocatalyse en phase gazeuse. En phase liquide (eau), les propriétés physicochimiques du milieu sont différentes avec pour conséquence, une variation possible de la masse déposée optimale.

L'isoproturon constitue la molécule cible de cette étude car, avec la bentazone, elle est fortement sensible à la présence du photocatalyseur.

Le tableau 63 regroupe les conditions opératoires des essais.

Tableau 63 : Conditions expérimentales des essais de photocatalyse UVC de l'isoproturon pour différentes masses de photocatalyseur supporté

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration cible	Isoproturon
Température	20°C-28°C
Volume	200 ml
Puissance de la lampe	3 x 8 W
Vitesse d'agitation	75 rpm
Nombre d'essais	3 essais par plaques
Prétraitement	Prétraitement de 10 h sous rayonnement UVC et dans l'eau ultrapure
Durée de l'essai	Photocatalyse de 2 heures
Posttraitement	Rinçage à l'eau ultrapure avec traitement UVC d'1 heure
Support photocatalytique	Plaque en verre de 10 x 10 cm ² REF : 0,136/ 0,266/ 0,317/ 0,623 mg.cm ⁻²

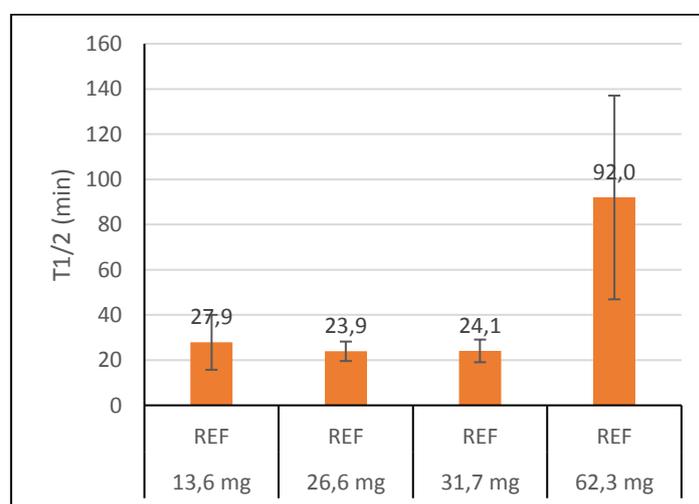


Figure 80 : Comparaison des temps de demi-vie de photocatalyse de l'isoproturon en fonction de la masse en photocatalyseur supporté (REF)

Tableau 64 : Paramètres cinétiques de photocatalyse de l'isoproturon en fonction de la masse déposée en photocatalyseur

Pesticide	Masse (mg)	Formulation	1 ^{er} ordre	LH	
			k (min ⁻¹)	k _{obs} (µg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K _L (L.µg ⁻¹)
Isoproturon	13,6	REF	0,035 ± 0,011	9 ± 7	0,007 ± 0,006
	26,6		0,039 ± 0,006	18,4 ± 2,3	0,0039 ± 0,0018

31,7	0,034 ± 0,005	30 ± 90	0,0023 ± 0,004
62,3	0,0076 ± 0,0042	20 ± 160	0,001 ± 0,012

Remarque : Les cases vertes désignent le modèle cinétique de photodégradation qu'il faut considérer.

Commentaires :

A la figure 80, aucune distinction de performances ne peut être faite entre deux supports contenant 13,6 mg et 31,7 mg de formulation REF. Cependant, lorsqu'une masse de 62,3 mg est atteinte, le temps de demi-vie est beaucoup plus élevé, ce qui montre une baisse des performances. Il est logique qu'une augmentation de photocatalyseur (augmentation de matière active) aboutisse à une amélioration de la vitesse de photodégradation de l'ISP (isoprotruron) jusqu'à atteindre un « seuil ». L'observation d'une cinétique moins bonne (tableau 64) au-delà d'une certaine masse peut s'expliquer par la recombinaison plus aisée de paires e/h^+ (conductivité plus importante de par une épaisseur plus élevée). Cette recombinaison diminue la production de radicaux hydroxyles et donc la vitesse de photodégradation de la molécule d'intérêt (cf. point 3.4.6 page 71).

5.4. Etude de la photocatalyse des 3 molécules cibles avec TiO_2 en suspension

Le photoréacteur batch intermédiaire a été conçu pour étudier la photocatalyse en suspension, c'est-à-dire en employant de l'Aéroxide P25 avec ou sans charbon actif ; TiO_2 + CA ou TiO_2 respectivement. A cela, le dispositif présente l'avantage de pouvoir fonctionner avec la lampe de stérilisation UVC de l'unité CINTROPUR®. La bibliographie relate des performances nettement plus importantes dans le cas de figure de l'utilisation d'un photocatalyseur en suspension. Cette activité supérieure découle d'une surface spécifique supérieure et donc d'une augmentation de sites actifs disponibles.

Corrélativement aux résultats d'adsorption menés en suspension dans des flacons ambrés, des essais de photocatalyse ont été menés sur chaque pesticide et en mélange pour les deux suspensions.

Chaque pesticide a aussi été étudié à des concentrations plus importantes pour vérifier la validité des cinétiques choisies.

5.4.1. Photo(cata)lyse UVC des pesticides

5.4.1.1. Pesticides étudiés séparément avec TiO_2 et TiO_2/CA en suspension

Les conditions opératoires de photocatalyse pour chaque pesticide sont reprises au tableau 65.

Tableau 65 : Conditions opératoires de photo(cata)lyse en suspension des pesticides

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration cible	Atrazine : 410-550 ppb

	Bentazone : 500-900 ppb Isoproturon : 500-660 ppb
Température	10°C
Volume	1000 ml
Puissance de la lampe	25 W
Vitesse d'agitation	500 rpm
Durée de l'essai	<30 min
Concentration en suspension de photocatalyseur et adsorbant	TiO ₂ : 38 mg.L ⁻¹ CA : 3,8 mg.L ⁻¹

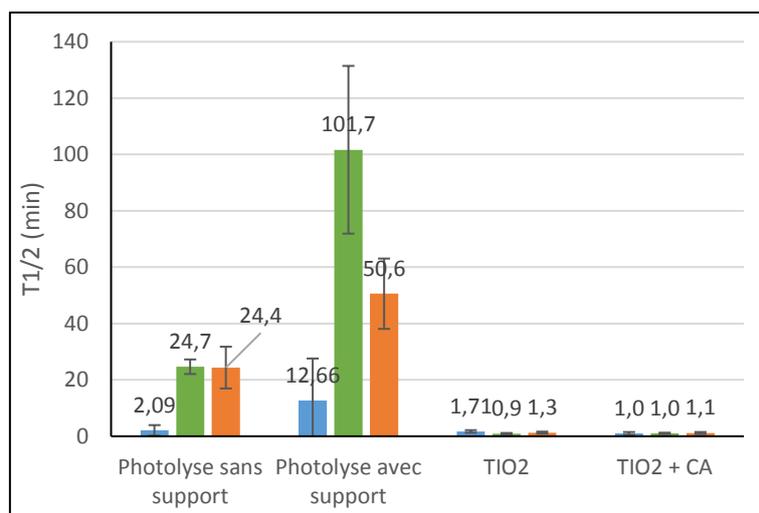


Figure 81 : Comparaison des temps de demi-vie de photo(cata)lyse UVC de chaque pesticide (séparément) avec du photocatalyseur en suspension

Tableau 66 : Données cinétiques de photo(cata)lyse des pesticides (séparément) avec du photocatalyseur en suspension

Pesticide	Formulation	1 ^{er} ordre	LH	
		k (min ⁻¹)	k _{obs} (µg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K _L (L.µg ⁻¹)
Atrazine	Photolyse sans support	0,36 ± 0,28	0 ± 3300	-0,0004 ± 0,0021
Bentazone		0,0281 ± 0,0029	70 ± 330	0 ± 0,0007
Isoproturon		0,029 ± 0,009	-15 ± 12	-0,0015 ± 0,0011
Atrazine	Photolyse avec support	0,06 ± 0,07	100 ± 290	-0,0001 ± 0,0043
Bentazone		0,0069 ± 0,002	-5 ± 18	0,003 ± 0,016
Isoproturon		0,0138 ± 0,0032	12 ± 17	0,0023 ± 0,0041
Atrazine	TiO ₂	0,65 ± 0,29	270 ± 70	0,004 ± 0,0006
Bentazone		1,01 ± 0,25	1500 ± 1800	0,001 ± 0,0013
Isoproturon		0,9 ± 0,14	400 ± 240	0,0036 ± 0,0025
Atrazine	TiO ₂ + CA	0,91 ± 0,14	6000 ± 22000	0,0017 ± 0,0037
Bentazone		0,9 ± 0,19	1300 ± 1000	0,0009 ± 0,0006
Isoproturon		0,99 ± 0,22	500 ± 390	0,0029 ± 0,0028

Remarque : Les cases vertes désignent le modèle cinétique de photodégradation qu'il faut considérer.

Commentaires :

Avec et sans support, la photolyse montre des performances différentes. Similairement aux résultats en boîte de Pétri, la présence d'un support en verre limite la propagation du rayonnement et donc la photolyse des pesticides dans un volume restreint. Il est ainsi logique

de retrouver des temps de demi-vie qui sont plus importants lorsque le support est présent. Toutefois, la BTZ semble être la plus affectée par ce fait à un point tel qu'elle met plus de temps à se dégrader que l'ISP. Cette différence de sensibilité doit être liée à l'absorbance du rayonnement UVC par les pesticides.

Parmi les différences observées entre le système boîte de Pétri (photocatalyseur supporté au point 5.3.2.1) et le photoréacteur batch (photocatalyseur en suspension, voir figure 81), la première a été la modification du modèle cinétique suivi par l'ATZ (atrazine). En effet, la transformation de l'évolution de la concentration en $\ln(C/C_0)$ n'est plus linéaire et suit donc le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Le gain d'efficacité en suspension est nettement plus prononcé pour la BTZ (bentazone) et l'ISP (isoproturon) dont les temps de demi-vie sont équivalents à celui de l'ATZ. En présence de CA, la différence n'est pas significative pour les concentrations en pesticides étudiées.

5.4.1.2. Pesticides en mélange avec TiO_2 et TiO_2/CA en suspension

Le mélange de concentrations en pesticides ainsi que les paramètres expérimentaux sont repris dans le tableau 67.

Tableau 67 : Conditions opératoires des essais de photo(cata)lyse en mélange avec ou sans du TiO_2/CA

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration équimolaire	Atrazine : 900-1000 ppb Bentazone : 1100-1200 ppb Isoproturon : 800 – 950 ppb
Température	10°C
Volume	1000 ml
Vitesse d'agitation	500 rpm
Durée de l'essai	12 min à 2 heures
Concentration en suspension de photocatalyseur et adsorbant	TiO_2 : 38 mg.L ⁻¹ CA : 3,8 mg.L ⁻¹

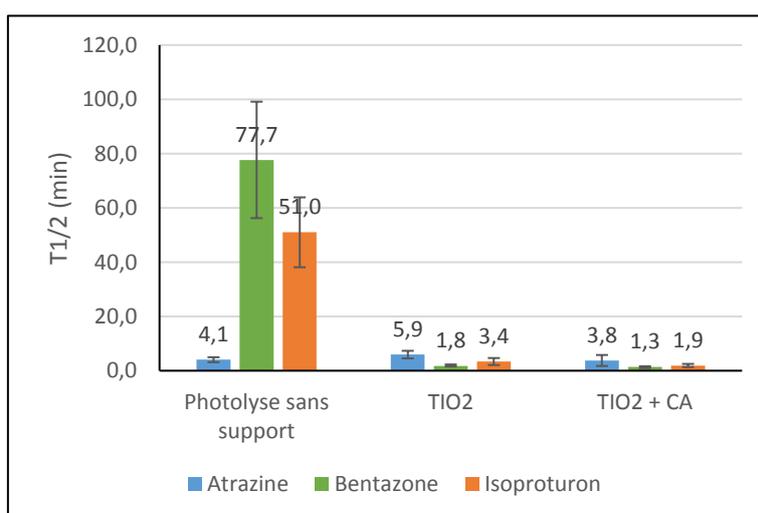


Figure 82 : Comparaison des temps de demi-vie de photocatalyse UVC des pesticides en mélange dans le photoréacteur

Les paramètres cinétiques identifiés sont repris ci-dessous (cf. tableau 68) :

Tableau 68 : Données cinétiques de photo(cata)lyse des pesticides (en mélange) avec du photocatalyseur en suspension

Pesticide	Formulation	1 ^{er} ordre	LH	
		k (min ⁻¹)	k _{obs} (μg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K _L (L.μg ⁻¹)
Atrazine	Photolyse sans support	0,172 ± 0,04	-540 ± 200	-0,00028 ± 0,00013
Bentazone		0,009 ± 0,0026	-18 ± 29	-0,00041 ± 0,0005
Isoproturon		0,0137 ± 0,0035	-8 ± 7	-0,0011 ± 0,001
Atrazine	TiO ₂	0,15 ± 0,07	130 ± 100	0,005 ± 0,012
Bentazone		0,43 ± 0,12	0 ± 7000	0,0002 ± 0,0009
Isoproturon		0,31 ± 0,15	230 ± 190	0,003 ± 0,007
Atrazine	TiO ₂ + CA	0,28 ± 0,21	210 ± 80	0,0023 ± 0,0012
Bentazone		0,64 ± 0,24	1500 ± 1000	0,0005 ± 0,0006
Isoproturon		0,5 ± 0,18	470 ± 60	0,0015 ± 0,0007

Remarque : Les cases vertes désignent le modèle cinétique de photodégradation qu'il faut considérer.

Commentaires :

En mélange, la quantité totale de pesticides est de 3 ppm, ce qui est plus concentré qu'en photocatalyse supportée et pour des solutions indépendantes de pesticides. Cet accroissement de concentration a été nécessaire pour le suivi analytique de la photodégradation des molécules cibles.

Tout d'abord, sur l'aspect purement de la photolyse, le temps de demi-vie de chacun des pesticides a augmenté (voir figure 82). Théoriquement, chacun des pesticides suit une cinétique du premier ordre. En conséquence, la vitesse de photodégradation n'est pas dépendante de la concentration initiale en pesticide. Toutefois, si les pesticides s'avèrent être présents en concentration trop importante, il est logique de penser que l'énergie lumineuse n'est plus suffisante pour photodégrader correctement les pesticides. Il y a donc concurrence entre eux.

Lorsque le TiO₂ est ajouté, seuls la BTZ (bentazone) et l'ISP (isoproturon) sont impactés positivement par la présence du photocatalyseur. Le temps de demi-vie de l'ATZ est, en effet, significativement plus grand qu'en photolyse puisqu'il passe de 4,1 min à 5,9 min. Dû à cela, l'ordre de disparition semble d'ailleurs altéré puisque la BTZ présente un temps de demi-vie plus faible suivi par celui de l'ISP.

Etant en mélange et en concentrations plus élevées (3 ppm au total de pesticides), la présence de CA joue un rôle positif sur le temps de demi-vie des pesticides.

Comparativement aux essais dans lesquels les pesticides étaient étudiés séparément, tous les temps de demi-vie confondus (photolyse, photocatalyse : TiO₂ et TiO₂ + CA) se sont retrouvés augmentés selon deux aspects :

- la concentration initiale de chaque pesticide est plus élevée par rapport aux essais ciblant un seul pesticide ;
- la présence des autres pesticides entraîne une concurrence à la photodégradation.

5.4.2. Effet de la concentration initiale de 1,5 ppm sur chaque pesticide

Le tableau 69 illustre les paramètres opératoires suivis.

Tableau 69 : Conditions opératoires des essais de photo(cata)lyse (séparément) avec du TiO₂

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration équimolaire	Atrazine : 1500-1700 ppb Bentazone : 1700-1800 ppb Isoproturon : 1350 – 1600 ppb
Température	10°C
Volume	1000 ml
Vitesse d'agitation	500 rpm
Durée de l'essai	12 min à 2 heures
Concentration en suspension de photocatalyseur	TiO ₂ : 38 mg.L ⁻¹

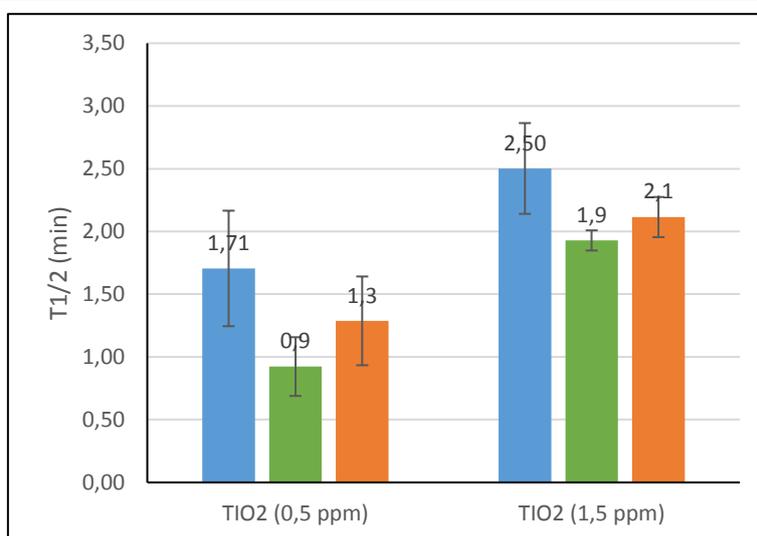


Figure 83 : Effet de la concentration initiale en pesticide (séparément) sur le temps de demi-vie

Les valeurs identifiées des paramètres cinétiques sont affichées au tableau 70.

Tableau 70 : Données cinétiques de photo(cata)lyse de chaque pesticide à la concentration de 1,5 ppm avec du photocatalyseur en suspension

Pesticide	Conc. Ini. (ppb)	Formulation	1 ^{er} ordre	LH	
			k (min ⁻¹)	k _{obs} (μg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K _L (L.μg ⁻¹)
Atrazine	≈ 500 ppb	TiO ₂	0,65 ± 0,29	270 ± 70	0,004 ± 0,0006
Bentazone			1,01 ± 0,25	1500 ± 1800	0,001 ± 0,0013
Isoproturon			0,9 ± 0,14	400 ± 240	0,0036 ± 0,0025
Atrazine	≈ 1500 ppb (1,5 ppm)		0,46 ± 0,19	540 ± 160	0,0014 ± 0,0014
Bentazone			0,42 ± 0,07	2400 ± 2700	0,00023 ± 0,00029
Isoproturon			0,51 ± 0,11	587 ± 19	0,00138 ± 0,00038

Remarque : Les cases vertes désignent le modèle cinétique de photodégradation qu'il faut considérer.

Commentaires :

Comme cela a été évoqué dans le point précédent, l'augmentation du temps demi-vie (figure 83) pour des solutions de concentration initiale supérieure en pesticides est directement liée à ce niveau de concentration. Les résultats qui viennent d'être présentés à la figure 83 démontrent une réelle augmentation du temps de demi-vie uniquement causé par l'effet de la concentration initiale, ce qui appuie l'idée d'une cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

5.5. Etude de la photodégradation des pesticides dans l'installation de laboratoire : photoréacteur à recirculation avec supports demi-cylindriques

Le photoréacteur final à recirculation se distingue des précédents réacteurs par une configuration différente (présence d'un volume de stockage lié au réacteur par une recirculation via une pompe péristaltique) et pouvant accueillir un support photocatalytique correspondant à un cylindre (deux demi-cylindres joints).

Dans ce système plus complexe, la photocatalyse de chacun des pesticides a été étudiée séparément mais également en mélange. A cela, l'influence de divers paramètres opératoires a été étudiée :

- l'influence de la puissance lumineuse par l'utilisation d'une lampe UVC de 40W ;
- l'effet du débit de recirculation ;
- l'effet d'une matrice d'eau de type « eau minérale » (conditions proches de la réalité) ;
- l'effet de l'augmentation du diamètre des demi-cylindres (6 cm à 9 cm) avec la même masse totale en photocatalyseur ;
- l'impact de la teneur en oxygène du milieu (saturé et sans oxygène).

L'ensemble de ces paramètres a été particulièrement étudié sur l'isoproturon, molécule d'intérêt, et un mélange de pesticides.

La formulation REF a été désignée précédemment comme la formulation dédiée à la réalisation de ces essais.

5.5.1. Photo(cata)lyse UVC des pesticides

5.5.1.1. Photocatalyse de chaque pesticide avec la formulation REF

Le tableau 71 reprend les conditions expérimentales de photocatalyse de chaque pesticide dans le photoréacteur à recirculation.

Tableau 71 : Conditions opératoires des essais de photo(cata)lyse (séparément) avec la formulation REF

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration	Atrazine : 518-545 ppb Bentazone : 480-510 ppb Isoproturon : 535- 560 ppb
Température	10°C

Volume	Réacteur : 1000 ml Stockage : 2000 ml
Puissance de la lampe	25 W
Vitesse d'agitation	Réacteur : 750 rpm Stockage : 400 rpm
Teneur en O ₂	8 ppm (équilibre)
Débit de recirculation	0,86 L.min ⁻¹
Prétraitement des supports	Prétraitement de 10 h sous rayonnement UVC et dans l'eau ultrapure Prétraitement de 2 h sous rayonnement UVC dans le photoréacteur avec de l'eau ultrapure
Durée de l'essai	Photolyse : 4 heures Photocatalyse : 2 heures
Posttraitement des supports	Posttraitement de 2 h sous rayonnement UVC dans le photoréacteur avec de l'eau ultrapure
Support photocatalytique	2 demi-cylindres en verre de 6 cm (Ø) x 15 cm REF : 0,30 et 0,37 mg.cm ⁻² (demi-cylindres 1 et 2) 0,29 et 0,39 mg.cm ⁻² (demi-cylindres 1 et 2)

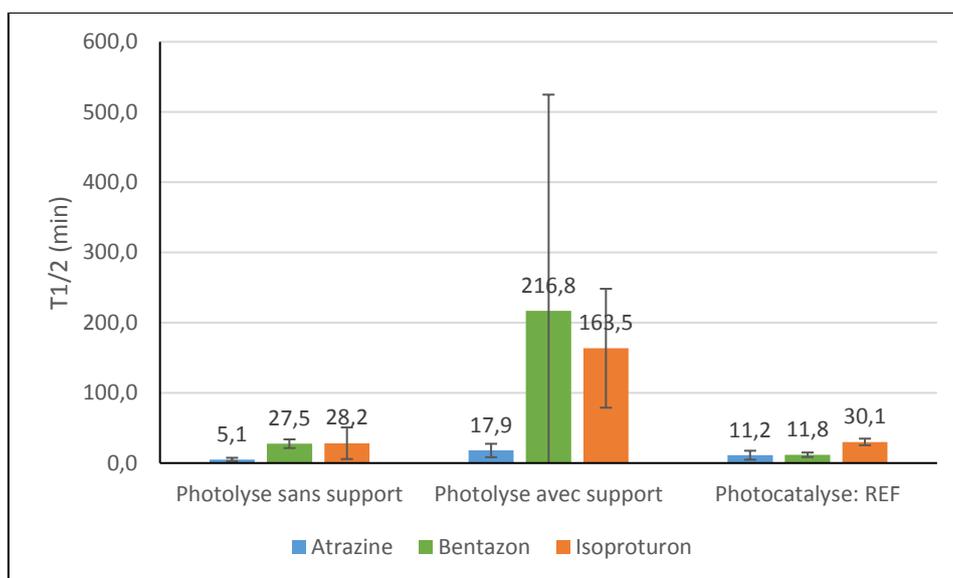


Figure 84 : Comparaison de la photolyse et de la photocatalyse (REF) UVC des pesticides

Commentaires :

Entre la photolyse avec et sans support, la présence des demi-cylindres limite très clairement la photodégradation des pesticides (voir figure 84). Ce déclin de la vitesse de photodégradation vient du volume réactionnel qui est ici limité par les demi-cylindres. Le rayonnement UVC étant absorbé par cette « barrière », aucun photon d'énergie suffisante n'est susceptible de photodégrader les pesticides au-delà de cette limite. Les temps de demi-vie s'en retrouvent multipliés par un facteur variant de de 3,5 (ATZ) à 7,9 (BTZ) fois. Comme cela a été le cas dans le photoréacteur (batch), après ajout du support, le temps de demi-vie de la BTZ augmente de façon manière plus importante que celui de l'ISP. Les résultats actuels ne sont pas statistiquement significativement différents.

Avec le photocatalyseur mis en place, le gain apporté par la photocatalyse est tel que les performances sont meilleures que celles observées pour la photolyse sans support. Seul, l'isoproturon semble se dégrader à une vitesse équivalente.

Ces tendances suggèrent qu'il est possible d'optimiser les performances pour des distances support-lampe plus importantes, ce qui sera discuté dans la suite de ce rapport.

5.5.1.2. Photocatalyse de solutions d'un mélange de pesticides

Les caractéristiques du mélange de pesticides ainsi que les paramètres expérimentaux sont repris dans le tableau 72.

Tableau 72 : Conditions opératoires des essais de photo(cata)lyse des pesticides en mélange avec la formulation REF

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration équimolaire	Atrazine : 470-540 ppb Bentazone : 470-605 ppb Isoproturon : 475-570 ppb
Température	10°C
Volume	Réacteur : 1000 ml Stockage : 2000 ml
Puissance de la lampe	25 W
Vitesse d'agitation	Réacteur : 750 rpm Stockage : 400 rpm
Teneur en O ₂	8 ppm (équilibre)
Débit de recirculation	0,86 L.min ⁻¹
Prétraitement des supports	Prétraitement de 10 h sous rayonnement UVC et dans l'eau ultrapure avant chaque essai Prétraitement de 2 h sous rayonnement UVC dans le photoréacteur avec de l'eau ultrapure
Durée de l'essai	Photocatalyse : 2 heures
Posttraitement des supports	Posttraitement de 2 h sous rayonnement UVC dans le photoréacteur avec de l'eau ultrapure après chaque essai
Support photocatalytique	2 demi-cylindres en verre de 6 cm (Ø) x 15 cm REF : 0,30-0,37 mg.cm ⁻² 0,29-0,39 mg.cm ⁻²

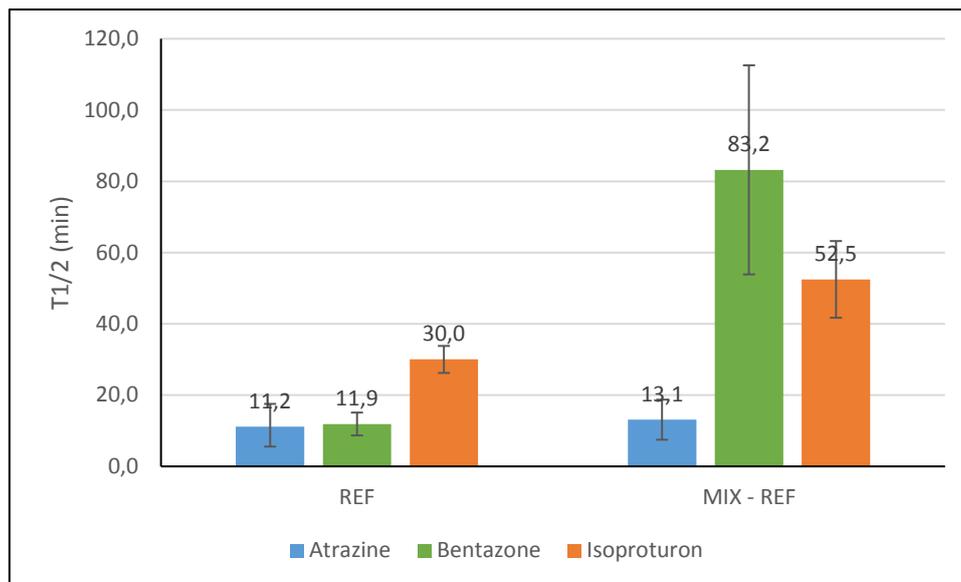


Figure 85 : Comparaison de la photocatalyse des pesticides séparément et en mélange sur photocatalyseur REF

Commentaires :

Similairement aux tests menés dans la boîte de Pétri, la présence simultanée des pesticides dans le photoréacteur WaterPOP accroît considérablement leur temps de demi-vie comme le montre la figure 85. Sur les trois pesticides, ce sont la BTZ (bentazone) et l'ISP (isoproturon) les plus impactés à cause du mécanisme réactionnel qui les concerne. Effectivement, la BTZ et l'ISP semblent être adsorbés dans le processus de photocatalyse. Avec un nombre de sites actifs limités, les deux pesticides se concurrencent pour accéder à ces sites. A l'inverse, l'ATZ (atrazine) est très peu impactée ce qui appuie l'idée que la photocatalyse n'est pas le mécanisme majoritaire de dégradation de l'ATZ. De ce fait, l'influence sur la vitesse de photodégradation est minime.

5.5.2. Etude paramétrique de la photocatalyse UVC

Les effets de différents paramètres opératoires sont exposés dans cette partie. Pour des raisons de concision et de vision d'ensemble, les résultats relatifs à ces effets sont regroupés.

Dans le cas de la photocatalyse en mélange, les paramètres suivants ont été variés :

1. la puissance de la lampe UVC. Remplacement de la lampe UVC de 25W par une lampe UVC de 40W ;
2. le débit de recirculation entre le volume de stockage et le photoréacteur. Par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique plus puissante, un débit de 5,3 L.min⁻¹ a été étudié ;
3. la nature de la matrice d'eau. L'application finale visera de l'eau de consommation pourvue de multiples composés ioniques et notamment anioniques susceptibles d'être néfastes pour la photocatalyse
4. l'effet de la teneur en oxygène dans le milieu. Cette étude a été réalisée uniquement pour l'isoproturon.

5.5.2.1. Photocatalyse de l'isoproturon

Tableau 73 : Conditions opératoires des essais de photocatalyse de l'isoproturon avec la formulation REF

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration équimolaire	Isoproturon : 420-560 ppb
Température	10°C
Volume	Réacteur : 1000 ml Stockage : 2000 ml
Puissance de la lampe	25 W/40W
Vitesse d'agitation	Réacteur : 750 rpm Stockage : 400 rpm
Teneur en O ₂	< 1 ppm (barbotage azote) 8 ppm (équilibre avec l'atmosphère, condition normale) >20 ppm (saturée à l'O ₂ pure)
Débit de recirculation	0,86/5,3 L.min ⁻¹
Prétraitement des supports	Prétraitement de 10 h sous rayonnement UVC et dans l'eau ultrapure après dépôt Prétraitement de 2 h sous rayonnement UVC dans le photoréacteur avec de l'eau ultrapure avant chaque essai
Durée de l'essai	Photocatalyse : 2 heures
Posttraitement des supports	Posttraitement de 2 h sous rayonnement UVC dans le photoréacteur avec de l'eau ultrapure après chaque essai
Support photocatalytique	2 demi-cylindres en verre de 6 cm (Ø) x 15 cm 2 demi-cylindres en verre de 9 cm (Ø) x 17,5 cm REF : 0,30 et 0,37 mg.cm ⁻² (6 cm (Ø)) (demi-cylindres 1 et 2) 0,29 et 0,39 mg.cm ⁻² (6 cm (Ø)) (demi-cylindres 1 et 2) 0,15 et 0,20 mg.cm ⁻² (9 cm (Ø)) (demi-cylindres 1 et 2)
Matrice d'eau	Eau ultrapure/Eau minéral (cf. figure 52) Teneur en O ₂
Annotations	REF : Formulation REF et conditions de référence REF-40W : Puissance lumineuse de 40W REF-HD : Haut débit de recirculation (5,3 L.min ⁻¹) REF-MINERALE : Matrice eau minérale REF-D9 : Demi-cylindres de diamètre de 9 cm REF-N2 : Sans O ₂ dissous REF-O2 : A saturation d'O ₂ dissous

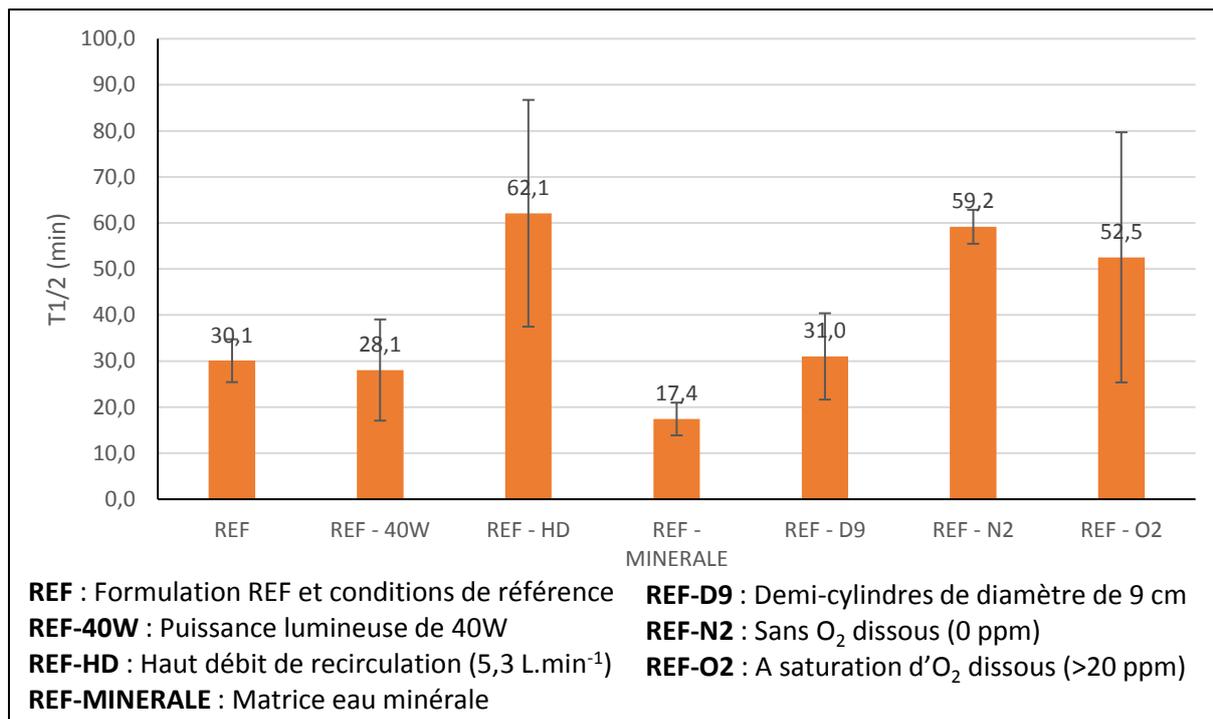


Figure 86 : Effet des paramètres opératoires sur le temps de demi-vie de l'isoprotruron

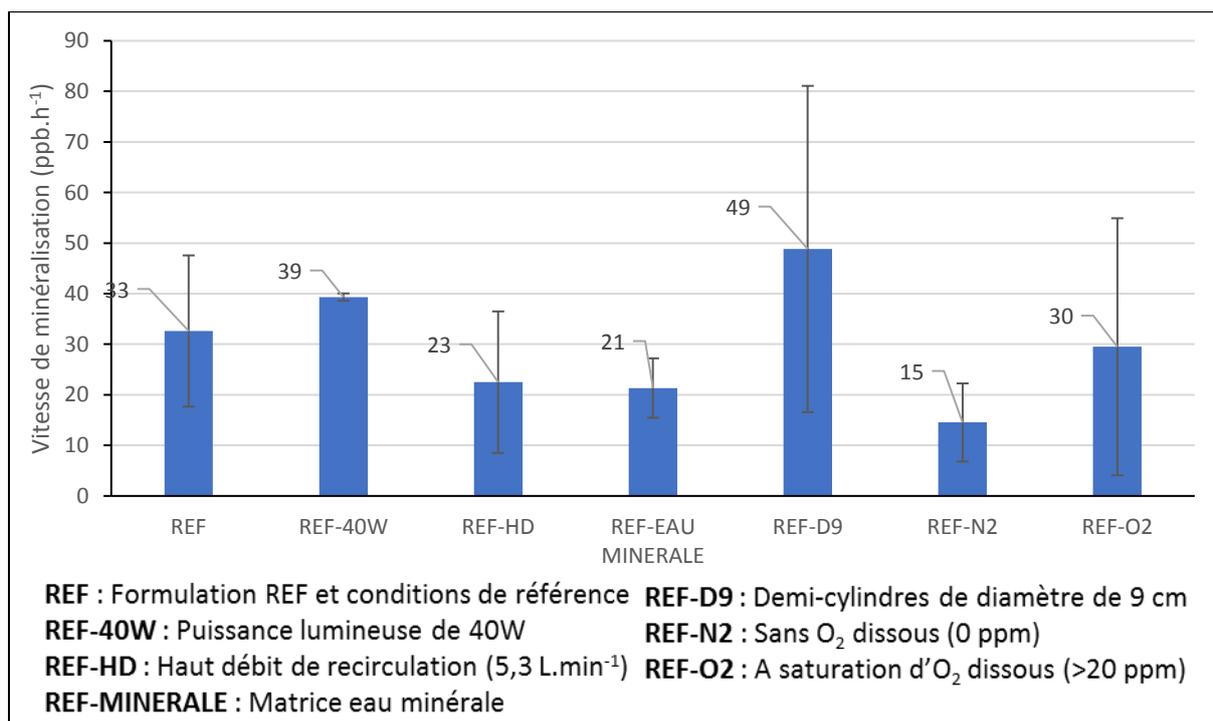


Figure 87 : Effet des paramètres opératoires sur la vitesse de minéralisation de l'isoprotruron

Tableau 74 : Taux de recouvrement obtenus pour les nitrates

Taux de recouvrement ¹ (%) après 2 h d'essai	
NO ₃ ⁻	
Photocatalyse ISP - REF	2,31 ± 3,82
Photocatalyse ISP - REF - 40W	1,55 ± 1,25
Photocatalyse ISP - REF - HD	1,79 ± 7,43
Photocatalyse ISP - REF - Eau minérale	-

Photocatalyse ISP - REF - D9	15,06 ± 19,01 (6h50 d'essai)
Photocatalyse ISP - REF - N2	0,26 ± 1,47
Photocatalyse ISP - REF - O2	0,68 ± 6,26

1 : Le taux de recouvrement correspond au rapport entre la concentration en anions observée et celle théorique attendue par rapport la concentration initiale en pesticide à traiter

Commentaires :

Tableau 75 : Résultats statistiques des effets opératoires étudiés sur la photocatalyse de l'isoproturon

Effet par rapport à Photocatalyse ISP - REF	Vitesse de disparition (T _{1/2})	Vitesse de minéralisation
Photocatalyse ISP – REF – 40W	NS	NS
Photocatalyse ISP – REF – HD	S -	NS
Photocatalyse ISP – REF – eau minérale	S +	NS
Photocatalyse ISP – REF – D9	NS	NS
Photocatalyse ISP – REF – N2	S -	S-
Photocatalyse ISP – REF – O2	S -	NS

S : différence significative (+ : positive et - : négative) et NS : différence non-significative

Par rapport aux conditions normales de photocatalyse de l'isoproturon, certaines tendances sont observées (cf. figures 86 et 87) :

a. Puissance lumineuse 40W :

L'utilisation d'une lampe de puissance supérieure semble diminuer le temps de demi-vie, mais cela n'est statistiquement pas confirmé (voir tableau 75). Etant donné un apport plus conséquent en énergie disponible, il est logique d'observer une meilleure efficacité de la photodégradation du pesticide. Au pire, si nous nous trouvons d'ores et déjà dans des conditions de saturation, l'augmentation de la puissance de la lampe ne peut avoir un effet purement négatif. On remarque également une augmentation de la vitesse de minéralisation de l'isoproturon jusqu'à une valeur moyenne de 39 ppb.h⁻¹(cf. figure 86), ce qui reflète probablement une augmentation de la vitesse de dégradation des sous-produits de l'isoproturon. L'évolution de la teneur en carbone organique est illustrée à la figure 88 et démontre que la décroissance est linéaire, ce qui indique une cinétique du pseudo-premier ordre.

Cependant étant donné la variabilité observée dans les conditions de base, cet écart n'apparaît pas significatif. Au niveau des résultats de la chromatographie ionique, aucun ion nitrate et ion ammonium n'a malheureusement pu être mis en évidence durant les deux heures d'essai (cf. tableau 74). Cela signifie que les sous-produits contiennent toujours la fonction carbamide et sont résistants.

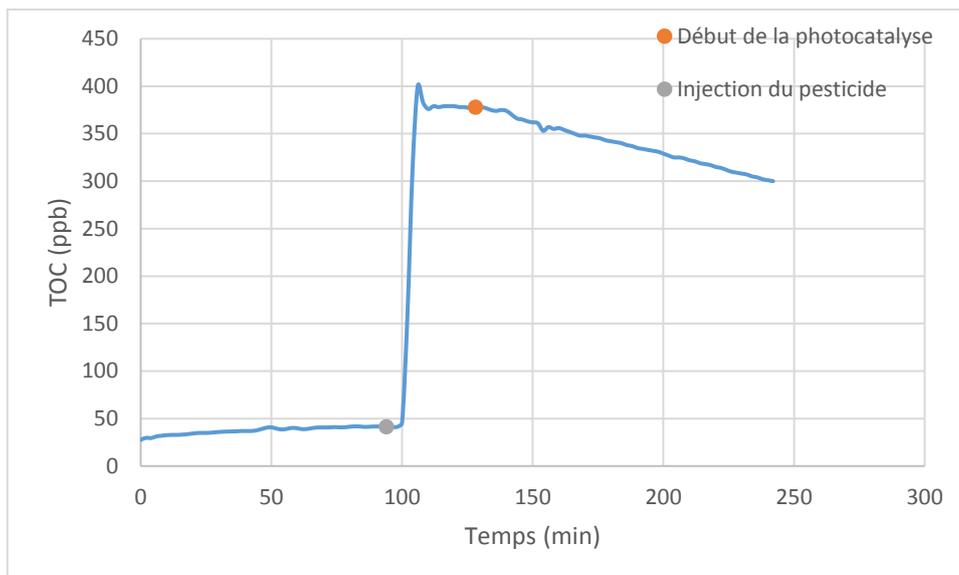


Figure 88 : Evolution de la teneur en carbone organique (TOC) lors d'un essai de photocatalyse de l'isoproturon avec une lampe de 40W

b. Débit de recirculation

A l'opposé de l'effet positif produit par l'emploi d'une lampe de puissance supérieure, l'augmentation du débit de recirculation engendre une très nette augmentation du temps de demi-vie et une diminution de la vitesse de minéralisation (non significative, voir figures 86 89) jusqu'à une valeur de $23 \text{ ppb}\cdot\text{h}^{-1}$, ce qui n'a pas encore pu être expliqué actuellement.

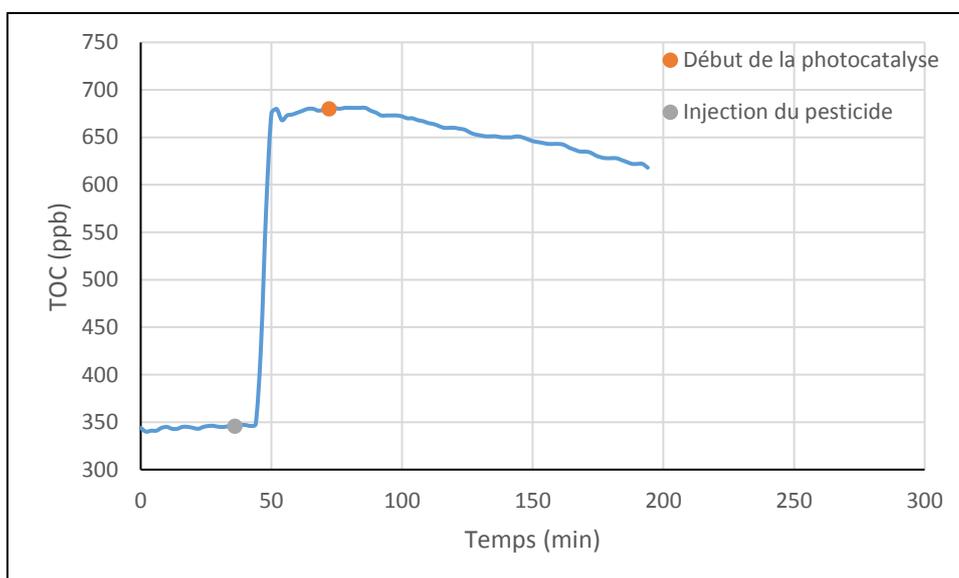


Figure 89 : Evolution de la teneur en carbone organique (TOC) lors d'un essai de photocatalyse de l'isoproturon avec un débit de recirculation de $5,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$

Aucun changement significatif n'a été observé au niveau de l'évolution en NO_3^- .

c. Eau minérale

En présence d'eau minérale, le temps de demi-vie est cette fois réduit de manière significative (cf. figure 86). Un effet synergique non-expliqué de la présence des ions semble favoriser significativement la disparition de l'isoproturon mais, au contraire, diminue la vitesse de

minéralisation (statistiquement significatif, voir figure 87). L'effet serait donc antagoniste sur les sous-produits de dégradation.

L'évolution de la teneur en carbone organique est présentée à la figure 90.

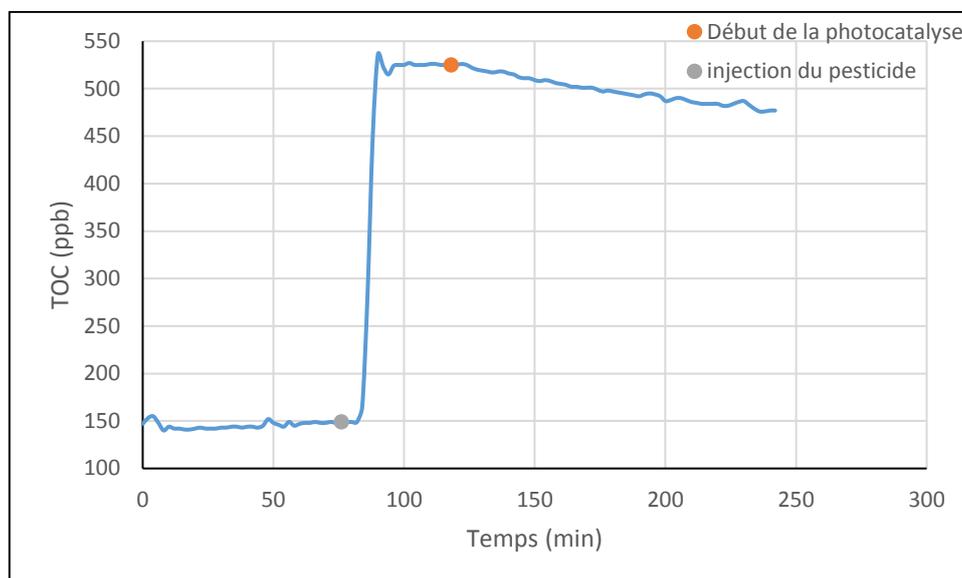


Figure 90 : Evolution de la teneur en carbone organique (TOC) lors d'un essai de photocatalyse de l'isoproturon avec une matrice d'eau minérale

d. Diamètre supérieur des supports demi-cylindriques

Pour un diamètre de support cylindrique en verre plus important, le temps de demi-vie semble très peu impacté alors que la vitesse de minéralisation (voir figures 86 et 91) semble nettement plus importante. Cette minéralisation se remarque également sur la production de NO_3^- lors des analyses IC correspondant à une durée de 6h50 de photocatalyse (cf. tableau 74). Toutefois, ce constat est formulé sous réserve de vérifications complémentaires permettant de réduire les variabilités expérimentales observées pour ces essais. L'augmentation du diamètre favorise le volume réactionnel exploitable par les rayons UVC (photolyse UVC). A cela, pour une même masse totale en photocatalyseur, la surface développée par les demi-cylindres à diamètre supérieur est plus élevée, ce qui accroît l'activité photocatalytique du dépôt. Toutefois, l'intensité lumineuse reçue par le photocatalyseur est diminuée suite à l'absorption du rayonnement UVC par un volume d'eau plus élevé.

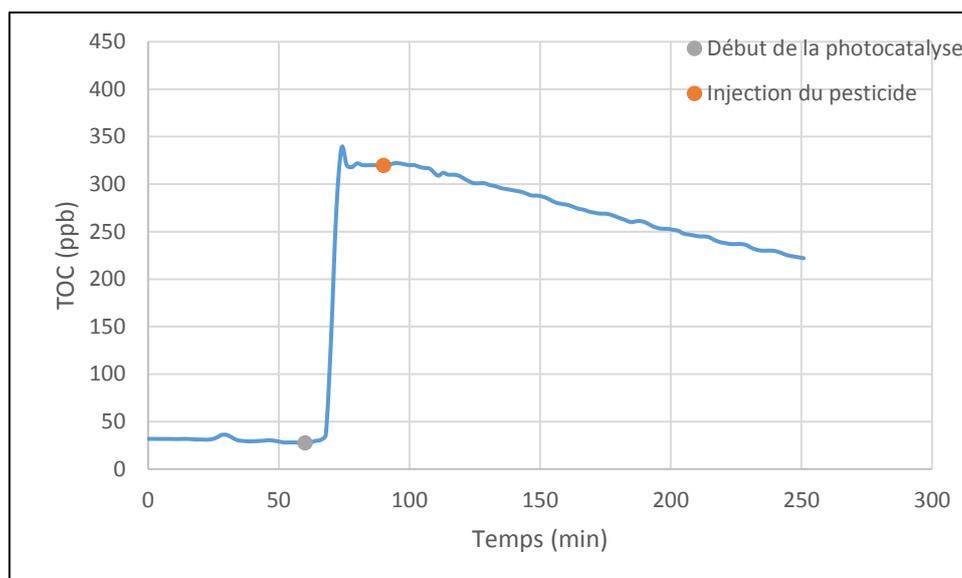


Figure 91 : Evolution de la teneur en carbone organique (TOC) lors d'un essai de photocatalyse de l'isoproturon avec un diamètre de support de 9 cm

e. Teneur en oxygène dissous : <1 ppm et >20 ppm.

Lors d'essais réalisés dans une solution exempte d'oxygène dissous (suite à un barbotage à l'azote), la vitesse de disparition et de minéralisation de l'isoproturon chute drastiquement (voir figures 86 et 87). En photocatalyse hétérogène dans l'eau aérée (en équilibre avec l'oxygène atmosphérique, 8 ppm), l'oxygène est connu pour capter un électron et ainsi devenir une entité radicalaire, l'anion superoxide. Ce dernier est susceptible, en milieu acide, d'aboutir à la formation d' H_2O_2 , intermédiaire à la production de radicaux hydroxyles. Il est ainsi logique de voir qu'en absence de cet élément, la photocatalyse des pesticides est moins performante.

A l'inverse, ce qui ne semble pas cohérent, c'est l'augmentation significative du temps de demi-vie de l'ISP lorsque le milieu est saturé en oxygène. La vitesse de minéralisation restant inchangée par rapport aux essais en condition de référence, il est difficile d'apporter des théories permettant d'expliquer cela.

Enfin, sur le plan IC, les taux de recouvrement repris au tableau 74 sur les nitrates proches de 0 confirment à nouveau que les sous-produits sont résistants et/ou que l'azote ne se minéralise pas sous cette forme.

Les évolutions en carbone organiques en fonction de la teneur en O_2 sont illustrées aux figures 92(a) et 92(b)

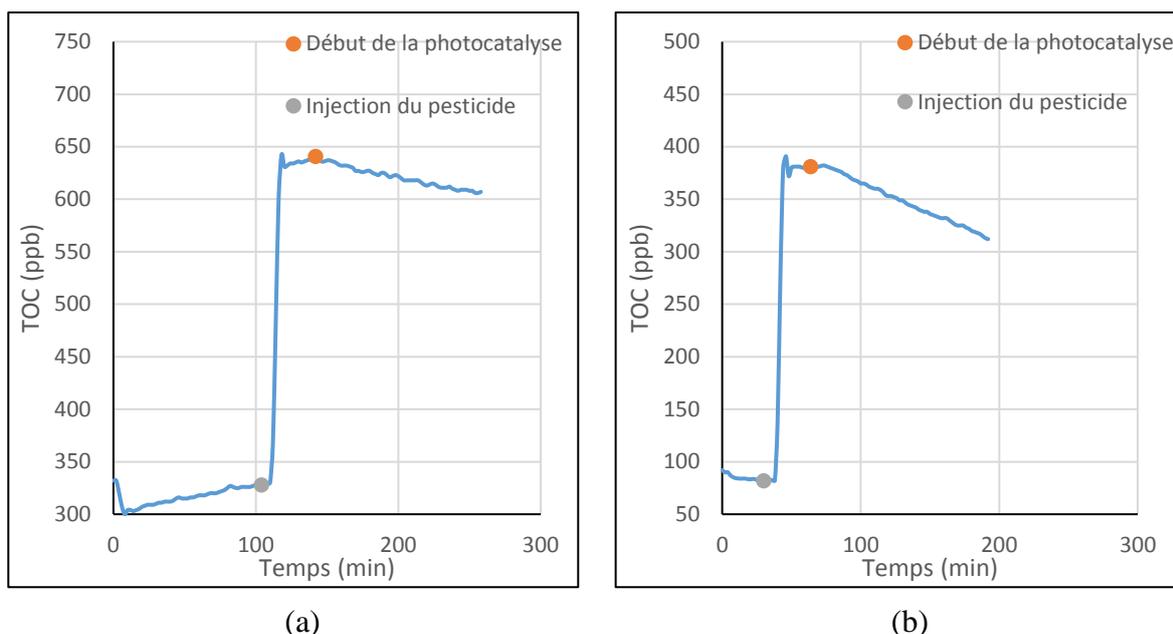


Figure 92 : Evolution de la teneur en carbone organique (TOC) lors d'un essai de photocatalyse de l'isoproturon avec : (a) pour une concentration en O₂ dissous < 1 ppm et (b) pour une concentration en O₂ dissous > 20 ppm

f. Conclusions

Globalement, il semblerait donc que les paramètres pouvant influencer de manière positive la photocatalyse de l'isoproturon sont :

- Une puissance d'irradiation supérieure ;
- La nature des ions présents dans la matrice
- Des diamètres de supports supérieurs (une surface de photocatalyseur supporté supérieure)

Il serait donc intéressant de vérifier l'impact de ces 3 paramètres lorsqu'ils agissent ensemble, c'est-à-dire, une photocatalyse REF de l'isoproturon dans de l'eau minérale, à l'aide d'une lampe de 40W et de demi-cylindre à diamètre supérieur.

La teneur en O₂ semble jouer négativement sur la vitesse de disparition pour des teneurs inférieures au ppm et supérieures à 20 ppm. Au niveau de la minéralisation, l'absence d'oxygène dissous défavorise la vitesse de minéralisation.

5.5.2.2. Photocatalyse d'un mélange de pesticides

Les essais en mélange ont été effectués en suivant les conditions opératoires du tableau 76.

Tableau 76 : Conditions opératoires des essais de photocatalyse des pesticides en mélange avec la formulation REF

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration équimolaire	Atrazine : 450–615 ppb Bentazone : 500–630 ppb Isoproturon : 440-600 ppb
Température	10°C
Volume	Réacteur : 1000 ml

	Stockage : 2000 ml
Puissance de la lampe	25 W
Vitesse d'agitation	Réacteur : 750 rpm Stockage : 400 rpm
Teneur en O ₂	< 1 ppm (barbotage azote) 8 ppm (équilibre avec l'atmosphère, condition normale) >20 ppm (saturation avec de l'O ₂ pure)
Débit de recirculation	0,86/5,3 L.min ⁻¹
Prétraitement des supports	Prétraitement de 10 h sous rayonnement UVC et dans l'eau ultrapure après dépôt Prétraitement de 2 h sous rayonnement UVC dans le photoréacteur avec de l'eau ultrapure avant chaque essai
Durée de l'essai	Photocatalyse : 2 heures
Posttraitement des supports	Postraitement de 2 h sous rayonnement UVC dans le photoréacteur avec de l'eau ultrapure après chaque essai
Support photocatalytique	2 demi-cylindres en verre de 6 cm (Ø) x 15 cm 2 demi-cylindres en verre de 9 cm (Ø) x 17,5 cm REF : 0,30 et 0,37 mg.cm ⁻² (6 cm (Ø)) (demi-cylindres 1 et 2) 0,29 et 0,39 mg.cm ⁻² (6 cm (Ø)) (demi-cylindres 1 et 2) 0,15 et 0,20 mg.cm ⁻² (9 cm (Ø)) (demi-cylindres 1 et 2)

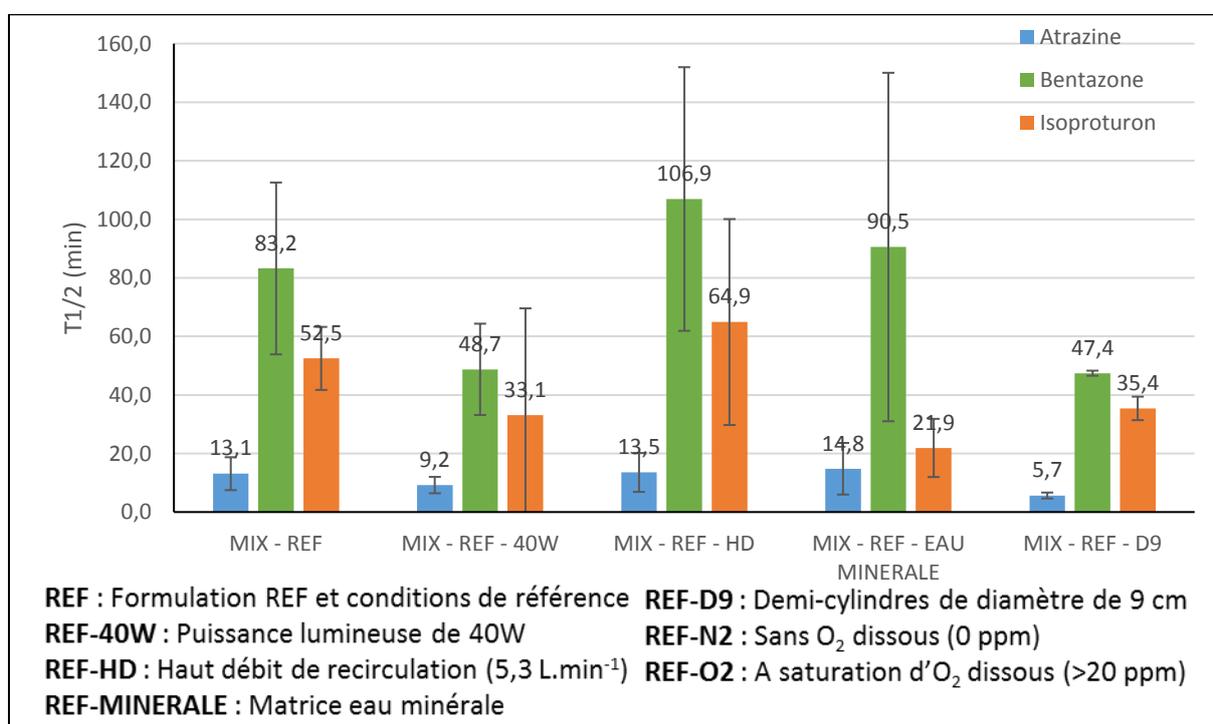


Figure 93 : Effet des paramètres opératoires sur le temps de demi-vie des pesticides étudiés en mélange

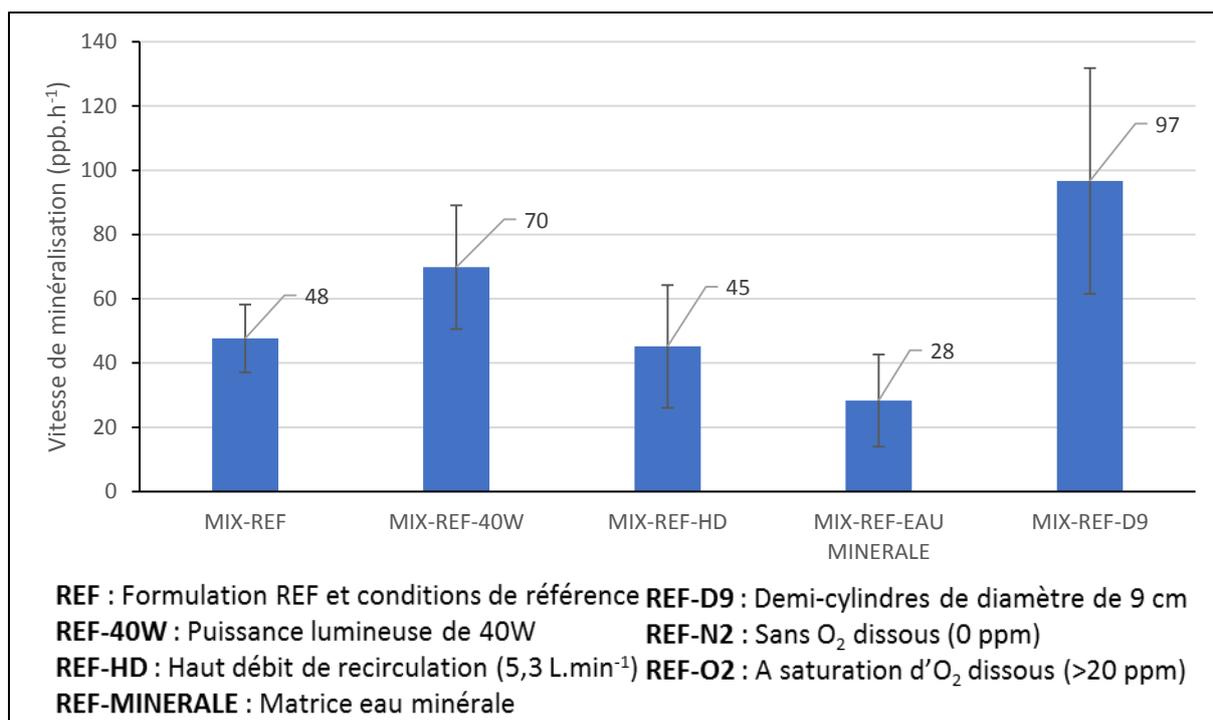


Figure 94 : Effet des paramètres opératoires sur la vitesse de minéralisation des pesticides étudiés en mélange

Tableau 77 : Résultats statistiques des effets opératoires étudiés sur la photocatalyse des pesticides étudiés en mélange

	Taux de recouvrement ¹ (%) après 2h de photocatalyse		
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Photocatalyse MIX	100 ± 21	14 ± 8	0,39 ± 0,12
Photocatalyse MIX-REF-40W	83 ± 37	16 ± 11	0,45 ± 0,36
Photocatalyse MIX-REF-HD	104,4 ± 0,8	14 ± 6	-0,3 ± 1,3
Photocatalyse MIX-REF-Eau minérale	-	-	-
Photocatalyse MIX-REF-D9	99 ± 10	31,2 ± 4,8	0,73 ± 0,43

1 : Le taux de recouvrement correspond au rapport entre la concentration en anions observée et celle théorique attendue par rapport la concentration initiale en pesticide à traiter

Commentaires :

Tableau 78 : Résultats statistiques des effets opératoires étudiés sur la photocatalyse de l'isoproturon

Effet par rapport à Photocatalyse MIX - REF	Vitesse de disparition (T _{1/2})			Vitesse de minéralisation
	ATZ	BTZ	ISP	
Photocatalyse MIX – REF – 40W	NS	S+	S+	S+
Photocatalyse MIX – REF – HD	NS	NS	NS	NS
Photocatalyse MIX – REF – Eau minérale	NS	NS	S++	S-
Photocatalyse MIX – REF – D9	S+	S+	S+	S+

S : différence significative (+ : positive et - : négative) et NS : différence non-significative

a. Puissance lumineuse 40W

En mélange, l'augmentation de la puissance se remarque à la fois sur la disparition des pesticides et la minéralisation totale de ceux-ci (voir figures 93 et 94). Effectivement, pour tous

les pesticides, la diminution de leur temps de demi-vie est bien observée et confirmée statistiquement (voir tableau 78), excepté pour l'atrazine. Les expériences confirment que l'intensité d'énergie disponible utilisable directement pour la photolyse et la photocatalyse ne peut qu'entraîner une amélioration des performances de dégradation et de minéralisation des pesticides. Notons néanmoins, que l'effet est ici beaucoup plus marqué que pour les résultats de la photocatalyse de l'isoproturon seul. A cause de la compétitivité inhérente à la présence des trois pesticides, il est possible que le système en mélange soit nettement plus sensible à la variation de ce paramètre.

L'évolution de la teneur en carbone organique présentée à la figure 95(a) montre une décroissance linéaire, à nouveau signe d'une cinétique du pseudo-premier ordre.

Outre ces résultats, les taux de recouvrement liés aux anions affichés au tableau 77 sont corrélés à la disparition des pesticides. On retrouve en effet la totalité des chlorures libérés par la concentration en atrazine qui est également la molécule qui se dégrade le plus rapidement par rapport aux 2 autres pesticides. Il vient en second lieu les sulfates ne pouvant uniquement provenir que de la disparition de la bentazone (voir figure 95(b)). Sa résistance plus prononcée et observée expérimentalement (temps de demi-vie supérieur que celui l'atrazine) explique que les sulfates nécessitent plus de temps afin d'être formés.

Les nitrates « attendus » dans un mécanisme d'oxydation de la matière carbonée portant au moins un atome d'azote sont toujours non détectés (des taux de recouvrement inférieurs au pourcent). Un essai de détection des NH_4^+ n'a également rien donné (concentration < LOQ de 20 ppb)

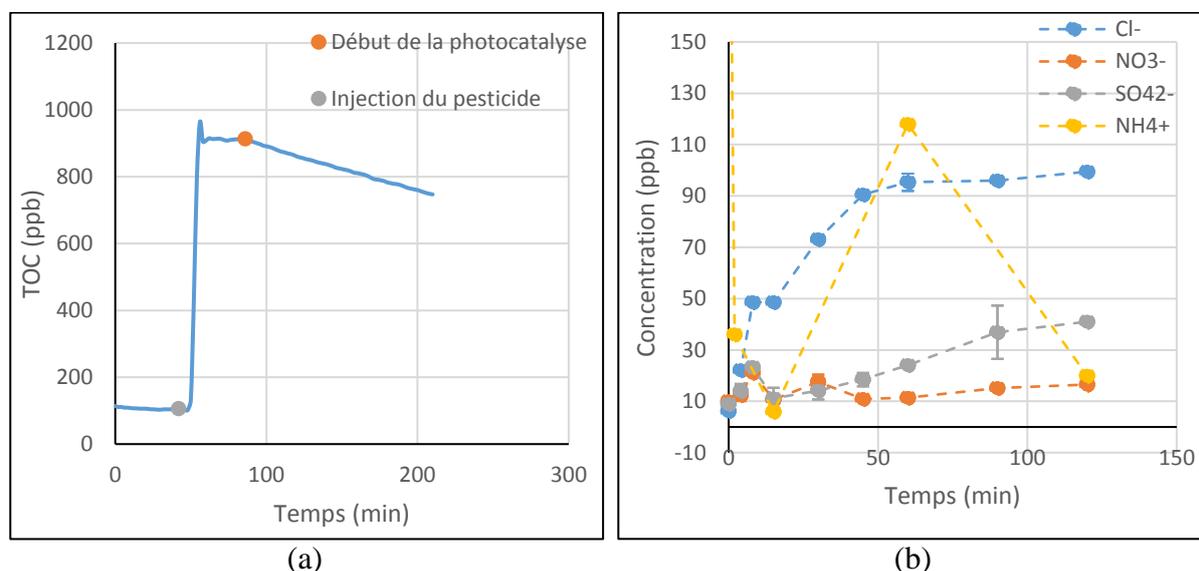


Figure 95 : Essai de photocatalyse d'un mélange de pesticide avec une lampe UVC de 40W: (a) Evolution en fonction du temps du TOC et (b) Evolution de la concentration en anions en fonction du temps

b. Débit de recirculation

Similairement au cas de l'isoproturon seule, l'accroissement de débit engendre une augmentation du temps de demi-vie des pesticides (cf. figure 93). Cependant, étant donné la variabilité importante, cette différence reste statistiquement non significative comme le montre le tableau 78. En moyenne, une légère diminution (non significative) est également constatée sur la vitesse de minéralisation des pesticides (voir figure 94). Nous sommes donc confrontés à

la même influence de la part du débit de recirculation que cela soit avec l'isoproturon étudié seul ou avec le mélange des 3 pesticides. Du côté des anions produits, les taux de recouvrement restent inchangés par rapport aux essais dans les conditions de référence (cf. tableau 77). Seule une très légère augmentation des ions NH_4^+ a pu être détectée mais non quantifiable.

c. Eau minérale

Les essais menés sur l'eau minérale reprennent assez logiquement les constats qui ont été formulés dans le système boîte de Pétri pour chaque pesticide étudié séparément. Bien que statistiquement non significatif (voir tableau 78), le temps de demi-vie de l'atrazine augmente légèrement alors que celui de l'isoproturon chute significativement (cf. figure 93). Il y a donc toujours un effet provenant de la présence des ions dans l'eau minérale. L'augmentation du temps demi-vie de l'atrazine est attribuée par la présence des HCO_3^- qui influence la capture des radicaux hydroxyles. L'effet bénéfique sur l'isoproturon également observé en système seul n'a malheureusement pas encore été expliqué. Enfin pour la bentazone qui présente une variabilité importante des résultats, le temps de demi-vie augmente légèrement mais reste non significatif.

L'analyse de la vitesse minéralisation reprise à la figure 94 montre des valeurs qui sont cette fois significativement plus faibles. Rappelons que ce constat a également été fait pour l'isoproturon mais non confirmé par les tests statistiques.

Les résultats de chromatographie ionique du tableau 77 font défaut dans cette partie ; la matrice présentant des teneurs en anions significativement supérieures aux variations observables par la production de chlorure, nitrate et sulfate lors de la photodégradation des pesticides en solution

d. Diamètre supérieur des supports demi-cylindriques

En mélange, la vitesse de disparition (voir figure 93) et de minéralisation des pesticides (figure 94) est grandement accrue. Pour tous les pesticides l'amélioration est significative (cf. tableau 78) ce qui n'était pas le cas pour l'isoproturon étudiée seule. Comme cela a été dit plus haut, il semble que la photocatalyse en mélange soit plus sensible à la variation de paramètres opératoires. En plus d'une vitesse de minéralisation améliorée, le taux de recouvrement après 2 h de photocatalyse des sulfates est aussi plus élevé, de l'ordre de 30% contre 15% dans les autres conditions. L'évolution de la concentration en carbone organique en anions sont d'ailleurs illustrées aux figures 97(a) et 97(b)

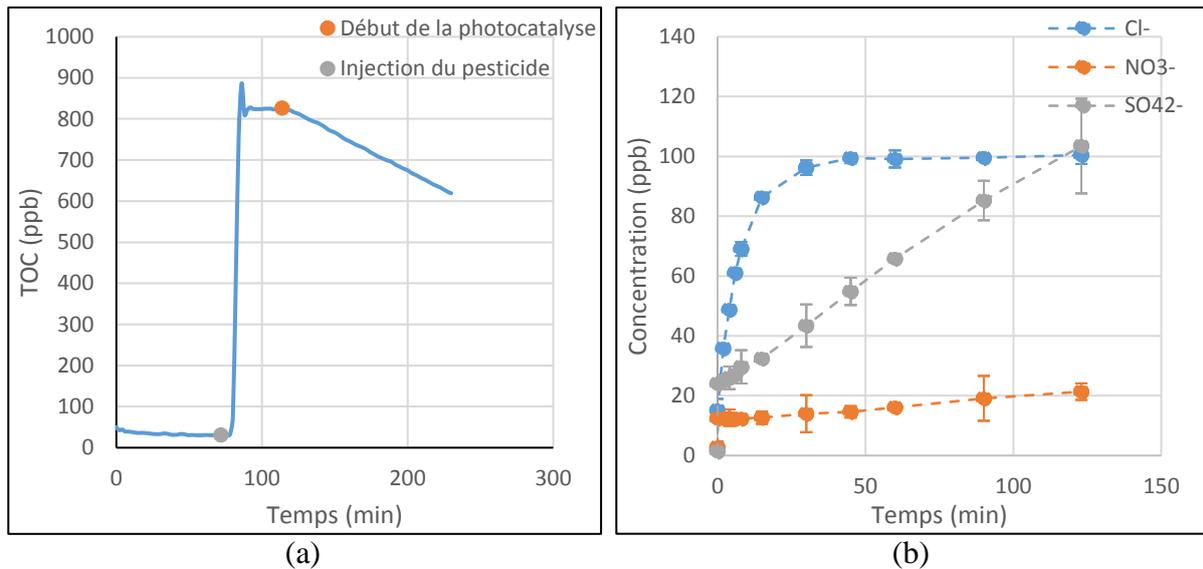


Figure 96 : Essai de photocatalyse d'un mélange de pesticide avec un diamètre de support de 9 cm: (a) Evolution en fonction du temps du TOC et (b) Evolution de la concentration en anions en fonction du temps

e. Conclusions

Globalement et similairement aux conclusions relatives à la photocatalyse de l'isoproturon, il apparaît plus optimal de travailler avec :

- Une puissance d'irradiation supérieure ;
- Des diamètres de supports supérieurs (une surface de photocatalyseur supportés supérieure)

Le fait de travailler avec une matrice d'eau minérale est susceptible d'améliorer la vitesse de disparition mais de ralentir la cinétique de minéralisation.

6. Développement d'un outil de simulation/dimensionnement

6.1. Implémentation dans le logiciel MATLAB/SIMULINK®

Pour simuler le dispositif final WaterPOP, le logiciel Matlab® et plus particulièrement le sous-programme SIMULINK® ont été utilisés.

Plusieurs étapes ont été suivies avec, tout d'abord, selon une technique assez classique en génie des procédés, une décomposition du dispositif en zones pouvant être considérées comme parfaitement mélangées ou suivant un écoulement tubulaire-piston. Chacun de ces cas de figure se traduit mathématiquement par des équations de bilans (en présence ou pas de réaction(s) spécifiques), et peut être aisément représenté dans le programme SIMULINK® (cf. figure 97).

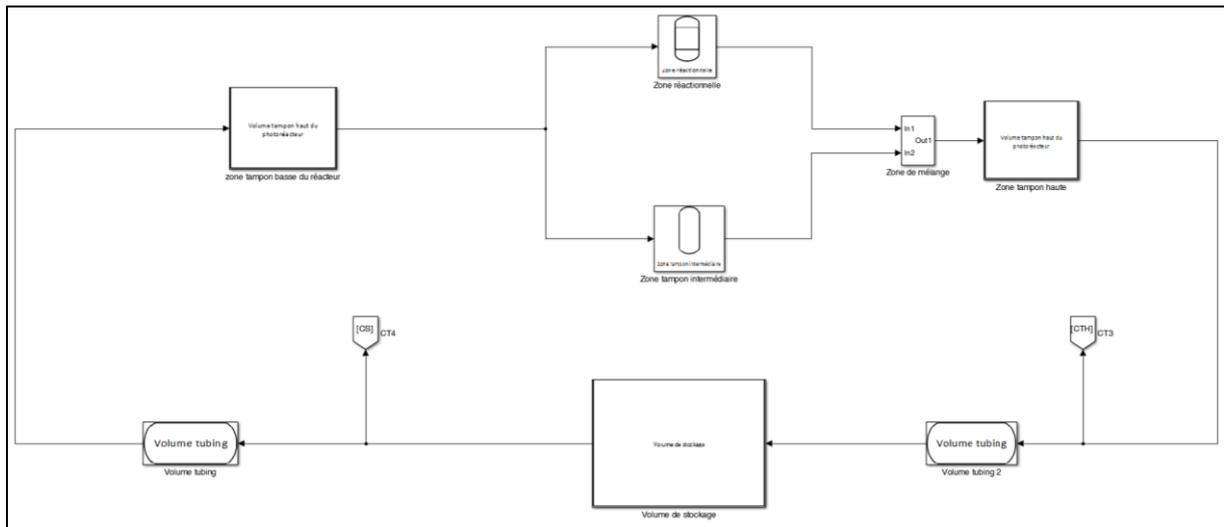


Figure 97 : Transposition du dispositif expérimental dans le programme SIMULINK®

Des hypothèses initiales de travail ont été raisonnablement posées, à savoir :

- le volume de stockage ainsi que la zone basse du photoréacteur ont été considérés comme étant parfaitement mélangés ;
- le volume propre au tubing engendre un écoulement de type piston ;

Seules les zones réactionnelles (entre les demi-cylindres et la lampe UVC), tampon intermédiaire (entre les demi-cylindres et la paroi du photoréacteur), tampon haute (zone liquide surplombant les demi-cylindres) ont été le sujet d'incertitude. Pour lever ces doutes, des essais de traçage ont été menés.

6.2. Vérification de l'hydrodynamique du dispositif

En résumé, de l'eau initialement à pH neutre a été acidifiée par l'ajout quasi instantané d'une quantité déterminée d'acide à un endroit précis dans le photoréacteur, en l'occurrence le fond du photoréacteur. Deux sondes de pH, l'une placée dans le volume de stockage et la seconde dans le fond du photoréacteur (zone d'agitation), suivent l'évolution du pH. Les courbes expérimentales caractéristiques obtenues sont comparées à celles obtenues par simulation (cf. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

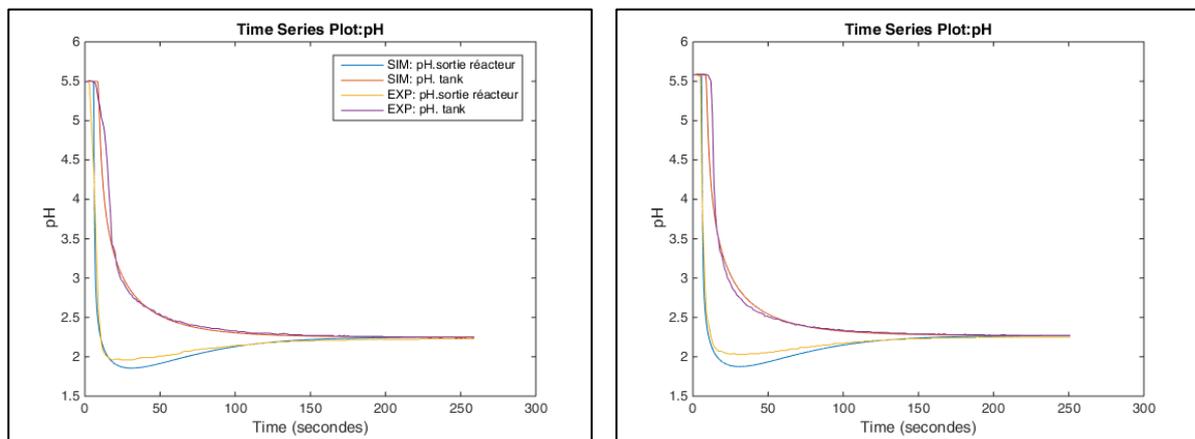


Figure 98 : Résultats de simulation de deux essais de traçage

La comparaison des profils et l'analyse des coefficients de corrélation démontrent une relativement bonne représentation des résultats expérimentaux avec des valeurs simulées proches pour les deux simulations. Nous pouvons donc déduire que les essais sont assez concluants sur ce point.

La conclusion de ces essais était que seule la zone haute du photoréacteur pouvait être considérée comme étant une zone suivant un écoulement tubulaire-piston.

6.3. Simulation des essais et identification des paramètres cinétiques

Sur base de cette représentation, une fonction à minimiser a été développée pour permettre l'identification des paramètres de la cinétique considérée, pseudo-premier (k) ordre ou Langmuir-Hinshelwood (k_{obs} , K_L) agissant dans la seule zone réactionnelle.

Cette identification paramétrique se fait par l'intermédiaire d'une fonction MATLAB® « fminsearch » qui cherche le minimum de ladite fonction en minimisant l'écart existant entre les données expérimentales et celles simulées avec les paramètres estimés sur les évolutions temporelles à la fois en sortie de réacteur et dans la zone de stockage.

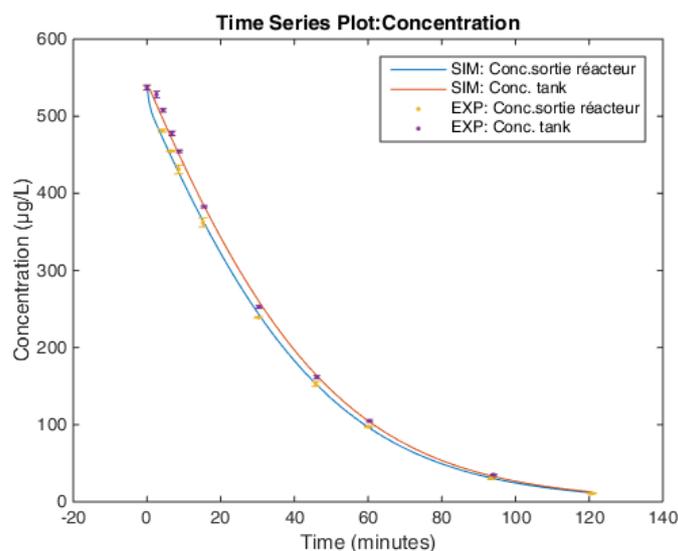


Figure 99 : Simulation des essais de photocatalyse

Tableau 79 : Paramètres cinétiques régressés de la photocatalyse de l'isoproturon

	Valeur
K_L ($L \cdot \mu g^{-1}$)	0,004995
k_{obs} ($\mu g \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$)	314,2
$T_{1/2}$ (min)	29,2

Une fois les paramètres cinétiques déterminés, il est possible de réimplanter ces paramètres, sous certaines conditions, dans des designs de photoréacteurs dédiés au traitement des volumes d'eau à l'échelle d'une station de potabilisation.

6.4. Dimensionnement de l'installation

Grâce aux paramètres cinétiques identifiés, il est possible de les exploiter pour le dimensionnement de divers procédés de photocatalyse à l'échelle industrielle en continu. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la simulation de 3 configurations courantes que sont un réacteur parfaitement mélangé, un réacteur tubulaire-piston et un réacteur tubulaire-piston avec recirculation.

L'implémentation des équations bilans sous Matlab® couplée à la prise en considération des cinétiques obtenues, permet l'obtention de profils de taux d'abattement en fonction du temps de séjour :

$$\tau_{conv} = \frac{C_{entrée} - C_{sortie}}{C_{entrée}} \quad (6.1)$$

où :

- $C_{entrée}$ et C_{sortie} sont les concentrations en pesticide respectivement à l'entrée et à la sortie du dispositif.

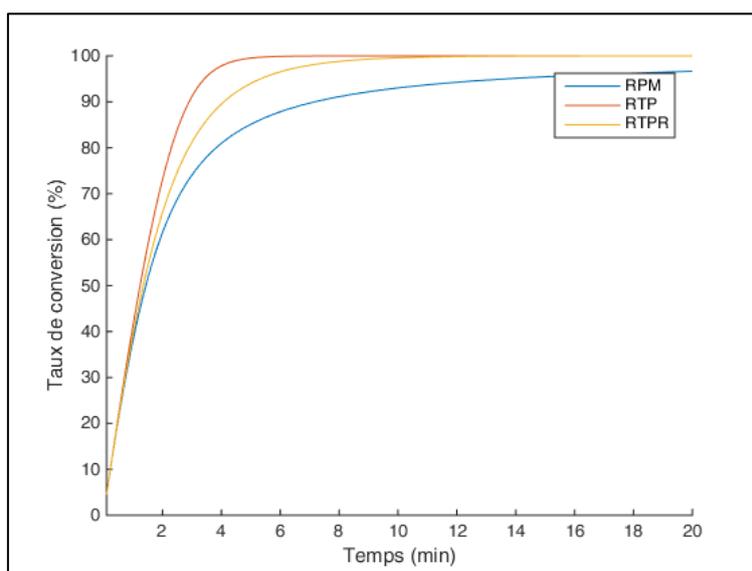


Figure 100 : Performances de photodégradation de l'isoproturon en fonction du temps de séjour et du procédé choisi (RPM : réacteur parfaitement homogène / RTP : réacteur tubulaire piston/ RTPR : réacteur tubulaire piston avec recirculation)

A titre d'exemple, voici quelques mots sur le dimensionnement d'une installation devant éliminer l'isoproturon. Dans ce cas précis, nous recherchons un taux d'abattement de 95% pour passer de 2 ppb (valeur trouvée dans [Loos et al. 2009]) à 0,1 ppb (référence de la réglementation) en isoproturon, ce qui correspond à un temps de séjour de 1,9 min dans un photoréacteur tubulaire. Pour un débit à traiter de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ correspond un volume réactionnel de 64 L. Etant donné la section effective « réactionnelle » du dispositif WaterPOP ($11,5 \text{ cm}^2$) et sachant que nous pouvons considérer des longueurs de lampes UVC pouvant atteindre 2,6 m, nous pouvons définir les caractéristiques géométriques d'un photoréacteur « unitaire ». En démultipliant cette unité de base un certain nombre de fois, nous atteindrons les conditions requises pour le débit à traiter. Dans notre cas, un débit de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ correspond à un volume

réactionnel disponible de 64 L et donc 11 photoréacteurs de 2,6 m fonctionnant en parallèle. La somme de la totalité des sections des réacteurs (diamètre paroi extérieure) revient à une surface totale de 0,025 m².

7. Conclusions

Durant ces deux dernières années de projet, l'ensemble des efforts se sont tournés sur la sélection d'une formulation photocatalytique efficace, le développement d'un photoréacteur flexible de laboratoire, la réalisation d'essais de photocatalyse sur des molécules cibles en vue de déterminer des paramètres cinétiques du procédé et de développer un outil de simulation.

La caractérisation des supports « photocatalytiques » et « adsorbants », étape complétée par l'effet de quelques paramètres opératoires (effet de la masse en photocatalyseur, influence d'une matrice d'eau minérale), a été achevée et a permis de faire choix d'une formulation photocatalytique déposée par spray sur les supports (ces derniers étant soit des plaques de verre soit des demi-cylindres de verre dans le cadre du travail réalisé à l'UMONS) aux propriétés photocatalytiques intéressantes pour la dégradation de micropolluants organiques persistants présentant des effets perturbateurs endocriniens, sélectionnés pour ce projet : l'atrazine, l'isoproturon et la bentazone .

Parmi l'ensemble des formulations photocatalytiques proposées par Certech contenant du TiO₂ P25, de la silice et des adsorbants, seule la formulation REF (référence, ne contenant aucun adsorbant complémentaire) a été retenue pour la réalisation des essais dans le photoréacteur final de laboratoire.

La conception du dispositif expérimental a été réfléchi afin de présenter une certaine flexibilité d'utilisation. En effet, il est possible de travailler avec différents types de lampes (puissance/longueur d'onde), différents supports photocatalytiques (diamètre, géométrie), différentes gammes de débits, à différentes températures. Un suivi en ligne de l'évolution de certains paramètres peut aussi être réalisé avec entre autres l'analyse du carbone organique total via un COTmètre, la concentration en oxygène dissous, le pH, ...

Une série d'essais de photolyse et de photocatalyse de pesticides en solution (seuls ou en mélanges) a été menée pour évaluer les performances du dispositif expérimental final. Les principales conclusions issues des essais rejoignent les résultats obtenus dans le dispositif de photocatalyse préliminaire (boîte de Pétri). La présence d'un photocatalyseur sur le support confère au dispositif, des performances de photodégradation des composés cibles intéressantes. Malheureusement, bien que la disparition des pesticides soit relativement rapide dans les conditions du laboratoire, elle n'est pas synonyme de détoxification complète des eaux traitées. C'est la minéralisation qui en est une valeur sûre. Toutefois, les profils d'évolution de la matière organique carbonée présentent des cinétiques nettement plus lentes, ce qui implique, dans le cas d'un dimensionnement futur, des contraintes en volume de réacteur nettement plus conséquentes.

Différents paramètres opératoires ont été étudiés en mélange afin de mieux comprendre leurs effets sur la photodégradation catalytique des pesticides. Une augmentation de la puissance des lampes s'est révélée positive ainsi qu'une augmentation du diamètre/de la surface du support et

l'utilisation d'une matrice d'eau minérale (conditions réelles). A l'inverse, l'augmentation du débit de recirculation semble jouer un effet négatif.

L'activité photocatalytique des dépôts s'est montrée efficace et constante durant tout le semestre, aucune perte d'activité n'a été mise en évidence. Il faut cependant conserver quelques précautions quant à la tenue mécanique des dépôts. Bien que résistant à l'abrasion hydraulique, les manipulations répétées des supports engendrent des pertes de dépôts. Dans une application industrielle, ce traitement devra être réalisé en fin de potabilisation quand l'eau est dépourvue de matières en suspension et de matière organique oxydable.

Au niveau de la simulation, le logiciel Matlab® a été utilisé pour développer un programme permettant d'identifier les paramètres cinétiques utilisables pour la réalisation de simulation et le dimensionnement d'installations respectant un certain nombre de contraintes.

A la vue des cinétiques et de l'ordre de grandeur des volumes réactionnels nécessaires à la dégradation d'un seul pesticide, il apparaît difficilement envisageable de travailler avec l'unité de stérilisation commercialisée par le parrain Airwatec. A l'échelle industrielle, le dimensionnement est possible avec un encombrement à ce stade non-optimisé aussi conséquent.

8. 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. *The Journal of Physical Chemistry*, 94, pp.6820–6825.
- Adesina, A.A., 2004. Industrial exploitation of photocatalysis: Progress, perspectives and prospects. *Catalysis Surveys from Asia*, 8(4), pp.265–273.
- AERU, 2007. No Title.
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., & Hashib, M.A., 2011. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), pp.311–330.
- Al-Ekabi, H. & Serpone, N., 1989. *Photocatalysis: Fundamentals and Applications* N. Serpone & E. Pelizzetti, eds., New York: Wiley.
- Amorisco, A., Losito, I., Palmisano, F., & Zambonin, P.G., 2005. Photocatalytic degradation of the herbicide isoproturon: characterisation of by-products by liquid chromatography with electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19(11), pp.1507–1516.
- Azizi, S., Sehili, T., & Djebbar, K., 2013. Comparative study of phototransformation of isoproturon3- (4-isopropylphenyl) - 1, 1dimethylurea aqueous solution by UV / H2O2 treatment, Fenton's reagent, photo-Fenton and photocatalytic processes. *Journal of Environmental Engineering and Technology*, 2(1), pp.17–24.
- Babut, M. & Bonnet, C., 2001. *Complément au SEQ-Eau - Seuils d'aptitude à la vie aquatique pour 28 pesticides - Oxydéméton-méthyl*,
- Bahnemann, W., Muneer, M., & Haque, M.M., 2007. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions.

Catalysis Today, 124(3–4), pp.133–148.

Barakat, M.A., Schaeffer, H., Hayes, G., & Ismat-Shah, S., 2005. Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO₂ nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57(1), pp.23–30.

Le Bé, P., 2016. L'atrazine, le pesticide contesté par Syngenta.

Bianchi, C.L., Pirola, C., Ragaini, V., & Selli, E., 2006. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64(1–2), pp.131–138.

Casas, E., Bonilla, E., Ducolomb, Y., & Betancourt, M., 2010. Differential effects of herbicides atrazine and fenoxaprop-ethyl, and insecticides diazinon and malathion, on viability and maturation of porcine oocytes in vitro. *Toxicology in Vitro*, 24(1), pp.224–230.

Chan, K.H. & Chu, W., 2005. Atrazine removal by catalytic oxidation processes with or without UV irradiation: Part II: An analysis of the reaction mechanisms using LC/ESI-tandem mass spectrometry. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58(3–4), pp.165–174.

Chen, C., Yang, S., Guo, Y., Sun, C., Gu, C., & Xu, B., 2009. Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), pp.675–684.

Chen, J., Hu, Z., Wang, D., Gao, C., & Ji, R., 2010. Photocatalytic mineralization of dimethoate in aqueous solutions using TiO₂: Parameters and by-products analysis. *Desalination*, 258(1–3), pp.28–33.

Chen, S. & Liu, Y., 2007. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere*, 67(5), pp.1010–1017.

Cocco, P., 2002. On the rumors about the silent spring. Review of the scientific evidence linking occupational and environmental pesticide exposure to endocrine disruption health effects. *Cadernos de saude publica*, 18(2), pp.379–402.

Cooper, R.L., Stoker, T.E., Tyrey, L., Goldman, J.M., & McElroy, W.K., 2000. Atrazine disrupts the hypothalamic control of pituitary-ovarian function. *Toxicological sciences : an official journal of the Society of Toxicology*, 53(2), pp.297–307.

Courbon, H., 1985. Metal content and temperature effects on the photocatalytic isotopic exchange cyclopentane-deuterium over Pt or Ni/TiO₂ catalysts in the "normal" or "strong metal-support" "interaction" state. *Journal of Catalysis*, 95(2), pp.539–545.

Cunningham, J. & Al-Sayyed, G., 1990. Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitized photodegradation. Part 1.-Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(23), pp.3935–3941.

Cunningham, J. & Sedlák, P., 1994. Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂-sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives 1. aqueous monochlorophenol—TiO₂(P25) suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 77(2–3), pp.255–263.

EC, 2000. Review report for the active substance bentazone. Finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 13 July 2000 in view of the inclusion of bentazone in Annex I of Directive 91/414/EEC.

- Edwards, R., 1965. Maturation in vitro of mouse, sheep, cow, pig, rhesus monkey and human ovarian oocytes. *Nature*, (208), pp.349–351.
- Emeline, A. V., Ryabchuk, V., & Serpone, N., 2000. Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 133(1–2), pp.89–97.
- Enríquez, R. & Pichat, P., 2006. Different net effect of TiO₂ sintering temperature on the photocatalytic removal rates of 4-chlorophenol, 4-chlorobenzoic acid and dichloroacetic acid in water. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 41(6), pp.955–66.
- Eufinger, K., Poelman, D., Poelman, H., De Gryse, R., & Marin, G., 2009. TiO₂ thin films for photocatalytic applications. In SC Nam, ed. *Thin Solid films: process and applications*. Kerala: Transworld Research Network, pp. 189–227.
- Evgenidou, E., Fytianos, K., & Poullos, I., 2005. Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 59(1–2), pp.81–89.
- Eyheraguibel, B., Halle, A. Ter, & Richard, C., 2009. Photodegradation of Bentazon, clopyralid, and triclopyr on model leaves: Importance of a systematic evaluation of pesticide photostability on crops. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(5), pp.1960–1966.
- Garagna, S., Vasco, C., Merico, V., Esposito, A., Zuccotti, M., & Redi, C.A., 2005. Effects of a low dose of bentazon on spermatogenesis of mice exposed during foetal, postnatal and adult life. *Toxicology*, 212(2–3), pp.165–174.
- Garcia, J.C. & Takashima, K., 2003. Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155(1–3), pp.215–222.
- Gawlik, 1999. Soil Adsorption Behaviour and Photomineralization By Photocatalytic Membranes Immobilizing Titanium Dioxide of Atrazine and Intermediates. *Global Nest: the Int. J.*, 1, No 1(1), pp.23–32.
- Gitanjali, D., 2006. Atrazine: A Case Study in the Differences Between Regulations of Endocrine Disrupting Chemicals in the EU and the US. *Temple Journal of Science Technology & Environmental Law*, 25(2), pp.173–190.
- Gkika, E., Tsiipi, D., Dasenakis, E., Papaconstantinou, E., & Hiskia, A., 2001. Photolytic decomposition of bentazone by the use of polyoxometallates. *Proceedings of the 7Th Internatioanl Conference on Environmental Science and Technology, Vol C, Posters*, (3), pp.128–135.
- Goetz, V., Cambon, J.P., Sacco, D., & Plantard, G., 2009. Modeling aqueous heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutants with immobilized TiO₂. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(1), pp.532–537.
- Haque, M.M.M. & Muneer, M., 2003. Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management*, 69(2), pp.169–176.
- Herrmann, J., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), pp.115–129.

- Hurum, D.C., Agrios, a G., Gray, K. a, Rajh, T., & Thurnauer, M.C., 2003. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(19), pp.4545–4549.
- INERIS, 2007. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: Atrazine (1912-24-9).
- Jain, S., Yamgar, R., & Jayaram, R. V., 2009. Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 148(2–3), pp.342–347.
- Kesraoui-Abdessalem, A., 2010. *Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée*. Universités de Paris-Est et Tunis El Manar.
- Kim, S., Kang, M., & Choung, S., 2005. Preparation of a TiO₂ Film Using a TEOS Binder and its Application to the Photodegradation of Benzene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 11(3), pp.416–424.
- Lackhoff, M. & Niessner, R., 2002. Photocatalytic atrazine degradation by synthetic minerals, atmospheric aerosols, and soil particles. *Environmental science & technology*, 36(24), pp.5342–7.
- Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., & Bidoglio, G., 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution*, 157(2), pp.561–568.
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., & Gawlik, B.M., 2010. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research*, 44(14), pp.4115–4126.
- Mahalakshmi, M., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V., 2007. Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides. *Journal of hazardous materials*, 143(1–2), pp.240–5.
- Mahmoodi, N.M., Arami, M., Limaee, N.Y., & Gharanjig, K., 2007. Photocatalytic degradation of agricultural N-heterocyclic organic pollutants using immobilized nanoparticles of titania. *Journal of hazardous materials*, 145(1–2), pp.65–71.
- Malengreux, C.M., Timmermans, A., Pirard, S.L., Lambert, S.D., Pirard, J.-P., Poelman, D., & Heinrichs, B., 2012. Optimized deposition of TiO₂ thin films produced by a non-aqueous sol-gel method and quantification of their photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 195–196, pp.347–358.
- Mascolo, G., Comparelli, R., Curri, M.L., Lovecchio, G., Lopez, A., & Agostiano, A., 2007. Photocatalytic degradation of methyl red by TiO₂: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), pp.130–137.
- Mascolo, G., Lopez, A., James, H., & Fielding, M., 2001. By-products formation during degradation of isoproturon in aqueous solution. I: ozonation. *Water Research*, 35(7), pp.1695–1704.
- Matthews, R.W., 1990. Environment: Photochemical and Photocatalytic Processes. Degradation of Organic Compounds. In E. Pelizzetti & M. . Schiavello, eds.

Photochemical Conversion and storage of Solar Energy. Dodrecht: Kluwer Academic Publisher, p. 427.

- Matthews, R.W., 1986. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Water Research*, 20(5), pp.569–578.
- McMurray, T.A., Dunlop, P.S.M., & Byrne, J.A., 2006. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182(1), pp.43–51.
- Meister, R., 1989. *Farm Chemicals Handbook*, Meister Publishing Company.
- Meng, Y., Huang, X., Wu, Y., Wang, X., & Qian, Y., 2002. Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 117(2), pp.307–313.
- Mills, A., Davies, R.H., & Worsley, D., 1993. Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 22(6), pp.417–425.
- Mills, A. & Morris, S., 1993. Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 71(1), pp.75–83.
- Mills, A., Wang, J., & Ollis, D.F., 2006. Kinetics of liquid phase semiconductor photoassisted reactions: Supporting observations for a pseudo-steady-state model. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(29), pp.14386–14390.
- Mir, N.A., Haque, M.M., Khan, A., Muneer, M., & Vijayalakshmi, S., 2013. Photocatalytic degradation of herbicide bentazone in aqueous suspension of TiO₂: mineralization, identification of intermediates and reaction pathways. *Environmental technology*, 35(1–4), pp.407–15.
- Orton, F., Lutz, I., Kloas, W., & Routledge, E.J., 2009. Endocrine disrupting effects of herbicides and pentachlorophenol: In vitro and in vivo evidence. *Environmental Science and Technology*, 43(6), pp.2144–2150.
- Parent, Y., Blake, D., Magrini-Bair, K., Lyons, C., Turchi, C., Watt, A., Wolfrum, E., & Prairie, M., 1996. Solar photocatalytic processes for the purification of water: State of development and barriers to commercialization. *Solar Energy*, 56(5), pp.429–437.
- Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Tosato, M.L., Pramauro, E., & Zerbinati, O., 1990. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environmental Science & Technology*, 24(10), pp.1559–1565.
- Pincus, G. & Enzmann, E. V, 1935. the Comparative Behavior of Mammalian Eggs in Vivo and in Vitro : I. the Activation of Ovarian Eggs. *The Journal of experimental medicine*, 62(5), pp.665–75.
- Pourata, R., Khataee, A.R., Aber, S., & Daneshvar, N., 2009. Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO₂ powders under irradiation of UV-C light. *Desalination*, 249(1), pp.301–307.
- Qamar, M. & Muneer, M., 2005. Comparative photocatalytic study of two selected pesticide derivatives, indole-3-acetic acid and indole-3-butyric acid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of hazardous materials*, 120(1–3), pp.219–27.
- Qamar, M., Muneer, M., & Bahnemann, D., 2006. Heterogeneous photocatalysed degradation

- of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management*, 80(2), pp.99–106.
- Rabindranathan, S., Devipriya, S., & Yesodharan, S., 2003. Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides. *Journal of Hazardous Materials*, 102(2–3), pp.217–229.
- Rahman, M.A. & Muneer, M., 2005. Heterogeneous photocatalytic degradation of picloram, dicamba, and floumeturon in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 40(2), pp.247–267.
- Rengifo-Herrera, J.A., Rincón, A.G., & Pulgarin, C., 2013. Waterborne Escherichia coli Inactivation by TiO₂ Photoassisted Processes: a brief Overview. In P. Pichat, ed. *Photocatalysis and Water Purification*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 205–309.
- Royal Society of Chemistry, 1991. *The Agrochemicals handbook* 3 rd., Cambridge.
- Saien, J. & Khezrianjoo, S., 2008. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2–3), pp.269–276.
- Sanderson, J.T., Seinen, W., Giesy, J.P., & van den Berg, M., 2000. 2-Chloro-s-triazine herbicides induce aromatase (CYP19) activity in H295R human adrenocortical carcinoma cells: a novel mechanism for estrogenicity? *Toxicological sciences : an official journal of the Society of Toxicology*, 54(1), pp.121–127.
- Seck, E.I., Doña-Rodríguez, J.M., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O.M., Araña, J., & Pérez-Peña, J., 2012. Photocatalytical removal of bentazon using commercial and sol-gel synthesized nanocrystalline TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies. *Chemical Engineering Journal*, 203, pp.52–62.
- Selvam, K., Muruganandham, M., Muthuvel, I., & Swaminathan, M., 2007. The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol. *Chemical Engineering Journal*, 128(1), pp.51–57.
- Shifu, C. & Gengyu, C., 2005. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO₂·SiO₂/beads by sunlight. *Solar Energy*, 79(1), pp.1–9.
- Singh, H.K., Muneer, M., & Bahnemann, D., 2003. Photocatalysed degradation of a herbicide derivative, bromacil, in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*, 2(2), pp.151–156.
- Singh, H.K., Saquib, M., Haque, M.M., & Muneer, M., 2007. Heterogeneous photocatalysed degradation of 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous suspensions. *Journal of hazardous materials*, 142(1–2), pp.374–80.
- Singh, H.K., Saquib, M., Haque, M.M., Muneer, M., & Bahnemann, D.W., 2007. Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 264(1–2), pp.66–72.
- Sørensen, S.R., Bending, G.D., Jacobsen, C.S., Walker, A., & Aamand, J., 2003. Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural

- fields. *FEMS Microbiology Ecology*, 45(1), pp.1–11.
- Tada, H. & Tanaka, M., 1997. Dependence of TiO₂ photocatalytic activity upon its film thickness. *Langmuir*, 13(21), pp.360–364.
- Takeda, N., Iwata, N., Torimoto, T., & Yoneyama, H., 1998. Influence of carbon black as an adsorbent used in TiO₂ photocatalyst films on photodegradation behaviors of propylamide. *Journal of Catalysis*, 177(2), pp.240–246.
- Thomas, S., Alatrache, A., Pons, M.N., & Zahraa, O., 2014. Degradation of the herbicide isoproturon by a photocatalytic process. *Comptes Rendus Chimie*, 17(7), pp.824–831.
- Tixier, C., Bogaerts, P., Sancelme, M., Bonnemoy, F., Twagilimana, L., Cuer, A., Bohatier, J., & Veschambre, H., 2000. Fungal biodegradation of a phenylurea herbicide, diuron: Structure and toxicity of metabolites. *Pest Management Science*, 56(5), pp.455–462.
- Tixier, C., Sancelme, M., Aït-Aïssa, S., Widehem, P., Bonnemoy, F., Cuer, A., Truffaut, N., & Veschambre, H., 2002. Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, *Arthrobacter* sp. N2: Structure, ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi. *Chemosphere*, 46(4), pp.519–526.
- Turchi, C. & Ollis, D.F., 1990. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 122(1), pp.178–192.
- UE, 2005a. Substance data Sheet for priority substance N°19: Isoproturon, CAS-N°34123-59-6. In *Environmental Quality Standards*. p. 9.
- UE, 2005b. Substance data sheet for priority substance N°3: Atrazine, CAS-N° 1912-24-9. In *Environmental Quality Standards*. p. 21.
- US-EPA, 1994. Registration Eligibility Decision (RED) - Bentazone.
- Velasco, L.F., Parra, J.B., & Ania, C.O., 2010. Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol. *Applied Surface Science*, 256(17), pp.5254–5258.
- Verma, A., Prakash, N.T., & Toor, A.P., 2014. Photocatalytic degradation of herbicide isoproturon in TiO₂ Aqueous Suspensions: Study of Reaction Intermediates and Degradation Pathways. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(2), pp.402–409.
- Vermeulen, N.M.J., Apostolides, Z., Potgieter, D.J.J., Nel, P.C., & Smit, N.S.H., 1982. Separation of atrazine and some of its degradation products by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 240(1), pp.247–253.
- Wei, L., Shifu, C., Wei, Z., & Sujuan, Z., 2009. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), pp.154–160.
- WHO, 2011. Atrazine and Its Metabolites in Drinking-water. *Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*.
- WHO, 2004. Bentazone in Drinking-water. In *Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*.
- WHO, 2010. Chemical fact sheets. *Guidelines for Drinking Water Quality*, (Chapter 1), pp.296–461.

- WHO, 2003. Isoproturon in Drinking-water. In *Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*.
- Worthing, C.R., 1991. *The pesticide manual* 9 th ed., Farnham: British Crop Protection Council.
- Wu, R.-J., Chen, C.-C., Chen, M.-H., & Lu, C.-S., 2009. Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: parameter study and reaction pathways. *Journal of hazardous materials*, 162(2–3), pp.945–53.
- Zhu, X., Yuan, C., Bao, Y., Yang, J., & Wu, Y., 2005. Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO₂ particles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229(1–2), pp.95–105.

Annexes A : Voie de dégradation photocatalytique de l'isoproturon

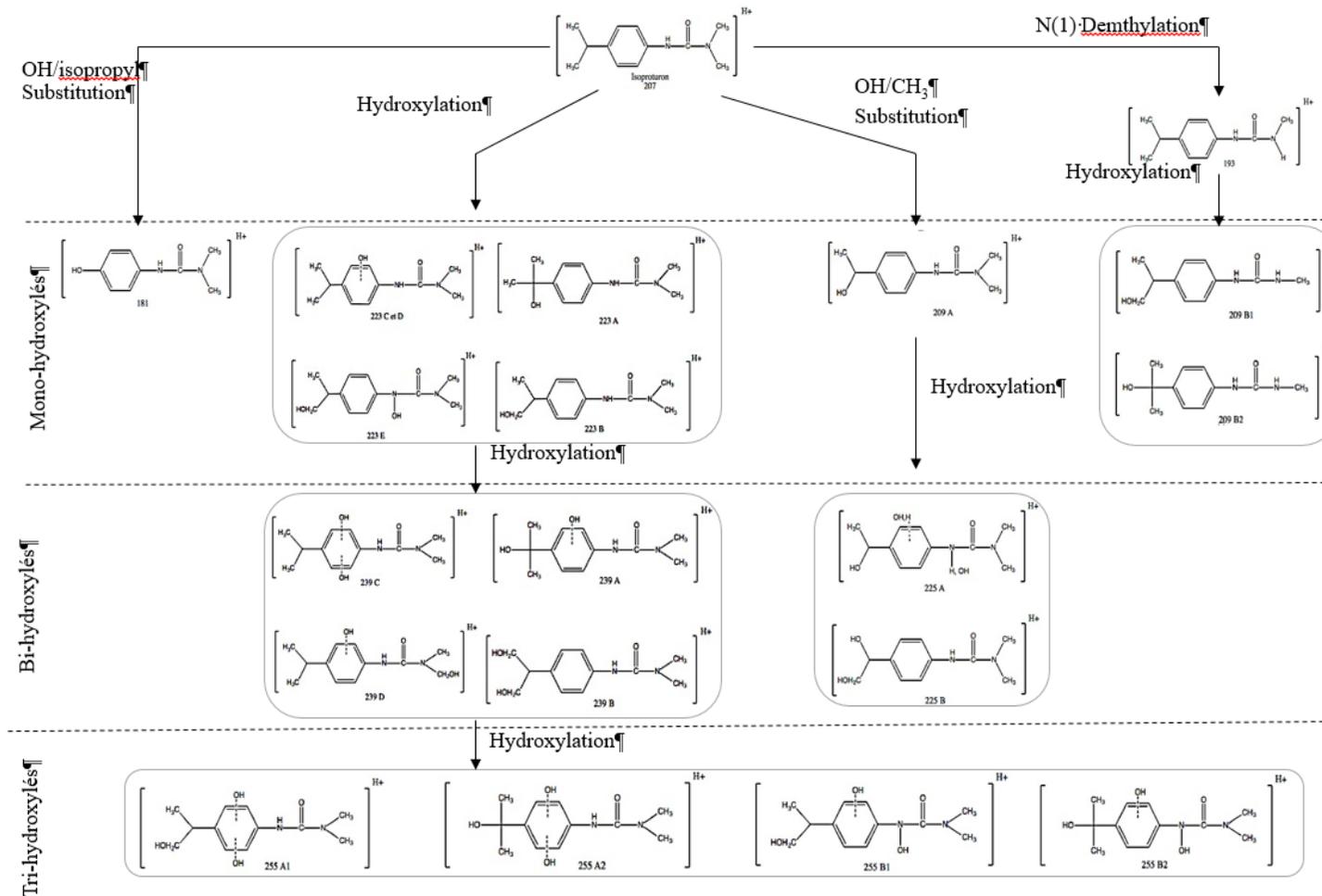


Figure 101 : Schéma de dégradation de l'isoproturon par photocatalyse sur du TiO₂ [Amorisco et al. 2005]

Annexe B : Préparation et application des formulations sur les supports

Dans cette partie, nous allons brièvement décrire le protocole suivi pour réaliser les dépôts.

Le substrat en verre/quartz subit préalablement un nettoyage à l'eau ultrapure et un dégraissage à l'acétone avant d'être placé dans une étuve à 150°C pendant 10 minutes.

La solution photocatalytique est appliquée directement sur le substrat chaud par le biais d'un aérographe. A nouveau sur base des connaissances du CERTECH, l'épaisseur visée est ici de 1-2 μm . Grâce à l'étape préalable de préchauffage, le solvant, au contact du substrat, s'évapore relativement vite, ce qui limite le phénomène de coulée et donc l'hétérogénéité provoquée par l'accumulation de dépôt au bas du substrat.

Après dépôt, les supports avec revêtements sont de nouveaux placés dans l'étuve durant 1 h pour favoriser la réaction de condensation et éliminer toute trace d'eau afin d'accentuer la cohésion entre les particules et le substrat.

De plus, pour éliminer toute trace de pollutions organiques provenant de la manipulation du TEOS (orthosilicate de tétraéthyle), les revêtements sont irradiés pendant une période d'une heure sous un rayonnement UVC (254 nm).

Un aperçu de l'aspect général des dépôts obtenus par pulvérisation est donné à la figure 102.

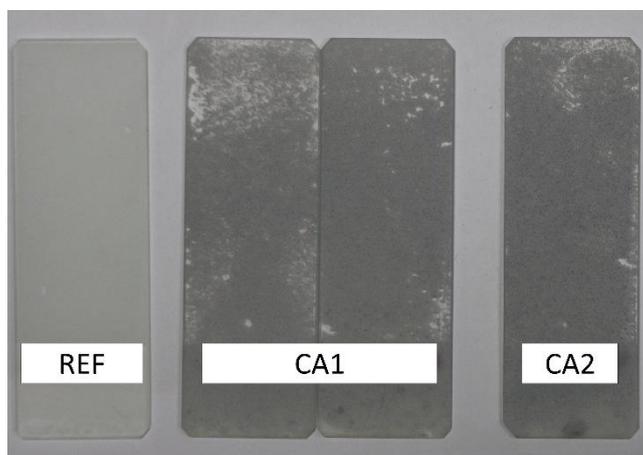


Figure 102 : Aspect des formulations déposées sur des lames de microscope

Annexe C : Protocole de mise en solution des pesticides dans l'eau

C.1. Introduction

Afin de pouvoir effectuer divers essais sur des pesticides (atrazine, isoproturon et bentazone), il est nécessaire de préalablement les mettre en solution, si possible sans ajout d'un autre composé ou solvant (ce qui est généralement fait lors de la préparation de standards pour l'HPLC ou la GC, ces derniers n'étant pas gênants dans ce cas).

Le rapport ci-dessous développe le protocole suivi afin de préparer les solutions en concentration voulue sans ajout de solvant de pesticides malgré leurs faibles solubilités dans l'eau. Ces solutions pourront être exploitées tant pour les essais d'adsorption que de photocatalyse et la préparation de solutions-étalon

C.2. Protocole expérimental

En pesant une première fois le pèse-substance (cf. figure 103) conservé au dessiccateur et contenant une certaine quantité de pesticide (≈ 10 mg) et en pesant une seconde fois le même pèse-substance lorsque la quantité de pesticide a été transférée dans un bécher, la masse de pesticide transférée est connue (au dixième de mg). En fait, cette quantité de pesticide est introduite dans un bécher de 1000 ml contenant 600 ml d'eau ultrapure. De l'eau ultrapure est ensuite ajoutée, en rinçant les parois, pour avoir un volume total de 800 ml dans le bécher qui est posé sur une plaque chauffante et agitante. La température visée est de 35°C et l'agitation magnétique est fixée à 800 rpm afin d'obtenir un vortex conséquent. Un verre de montre est placé au-dessus du bécher.



Figure 103 : Pèse-substance (à maintenir au dessiccateur, à nettoyer avec un pinceau prévu exclusivement à cet effet)

Après 24h d'agitation et de chauffe, la plaque chauffante est éteinte. La solution continue cependant à être agitée pendant que la solution refroidit. Une fois à température ambiante, le

verre de montre est rincé dans le bécher qui est lui-même transvasé dans un matras jaugé de 1000 ml en prenant soin de rincer à plusieurs reprises ce bécher dans le matras. Le matras est finalement mis au trait avec de l'eau ultrapure. Une fois mis au trait, le matras est agité à plusieurs reprises afin d'homogénéiser la solution.

Si l'objectif est d'obtenir des solutions contenant un seul pesticide, la solution mère est diluée à plusieurs reprises afin d'obtenir des solutions de différentes concentrations. Par contre; si l'objectif est d'obtenir une solution contenant un mélange de pesticides, les différentes solutions mères sont diluées dans un même ballon qui sera utilisé afin d'obtenir les différentes concentrations désirées.

Les différentes solutions préparées sont conservées au réfrigérateur dans des flacons en verre borosilicaté ambré muni de bouchons si possible en PBT avec joints recouverts en PTFE.

Annexe D : Prétraitement et posttraitement UVC des supports photocatalytiques en système monocomposé

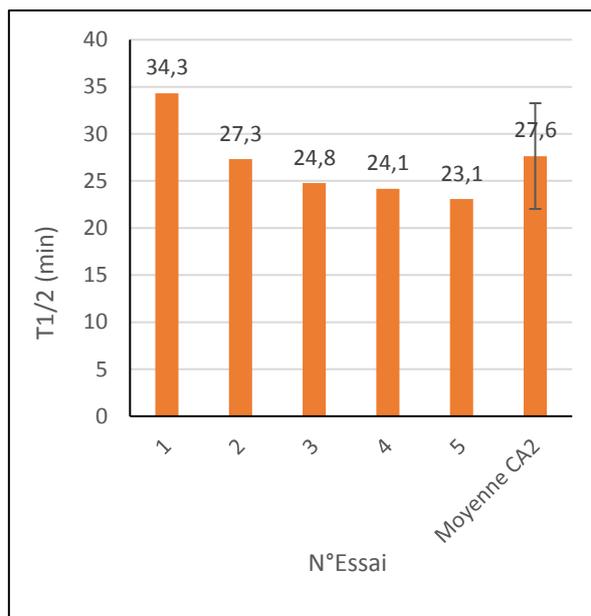
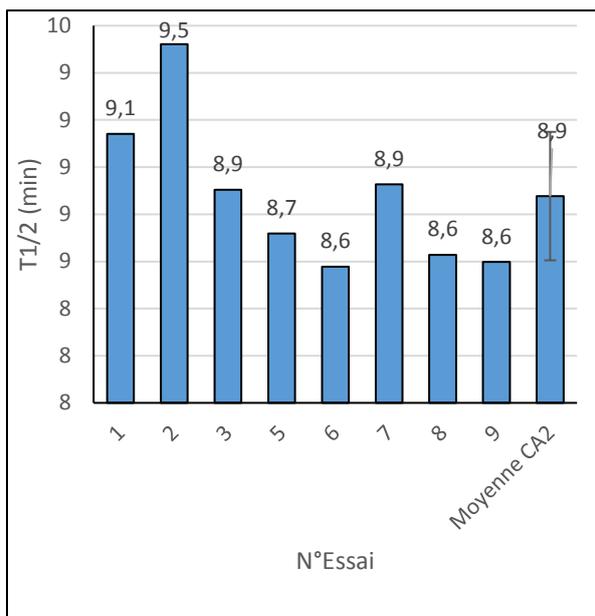
D.1. Posttraitement à l'eau ultrapure et aux rayonnements UVC

Ce document a pour but de présenter les résultats obtenus lors des essais de photocatalyse de l'atrazine en réutilisant pour chaque essai une même plaque photocatalytique de formulation CA2. La particularité est qu'entre chaque essai, la plaque de photocatalyseur est irradiée durant 1 heure par des UVC.

D.1.1. CA2/Atrazine/Bentazone/Isoproturon

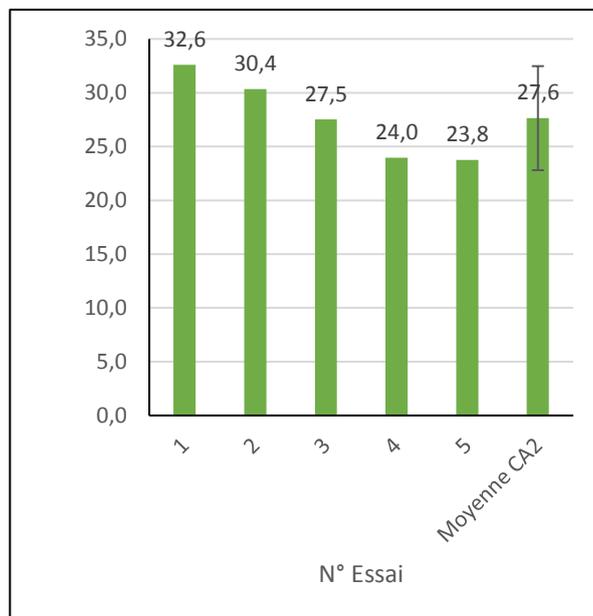
Tableau 80 : Conditions expérimentales de photocatalyse répétée de l'atrazine avec un même support photocatalytique CA2

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration cible	Atrazine : 470-560 ppb Bentazone : 450-510 ppb Isoproturon : 630-640 ppb
Température	20°C-32°C
Volume	200 ml
Puissance de la lampe	3 x 8 W
Vitesse d'agitation	75 rpm
Nombre d'essais	Atrazine : 9 répétitions avec le même support Bentazone : 5 répétitions avec le même support Isoproturon : 5 répétitions avec le même support
Prétraitement	Irradiation d'une heure à l'air libre
Durée de l'essai	2 h à 5 h de photocatalyse
Posttraitement	Rinçage à l'eau ultrapure avec traitement UVC d'une heure à l'air libre
Support photocatalytique	Plaque en verre de 10 x 10 cm ² Masse cible : 0,25 mg.cm ⁻² CA2-ATZ : 0,34 mg.cm ⁻² CA2-BTZ : 0,41 mg.cm ⁻² CA2-ISP : 0,335 mg ⁻²



(a) Atrazine

(b) Isoproturon



(c) Bentazone

Figure 104 : Comparaison des temps de demi-vie de l'ATZ, la BTZ et l'ISP pour des essais répétés de photocatalyse avec un même support CA2 (différent pour chaque pesticide)

Tableau 81 : Données cinétiques moyennes des divers essais de photocatalyse de l'ATZ, la BTZ et l'ISP répétés avec un même support CA2 (différents pour chaque pesticide)

Pesticide	Formulation	1 ^{er} ordre	LH	
		k (min ⁻¹)	k _{obs} (μg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K _L (L.μg ⁻¹)
Atrazine		0,0782 ± 0,0023	1500 ± 3100	0,00066 ± 0,00042
Bentazone	CA	0,039 ± 0,009	12,5 ± 2,1	0,008 ± 0,0038
Isoproturon		0,031 ± 0,007	39 ± 6	0,00091 ± 0,00032

Constatations :

Ces essais avaient pour objectif d'étudier la répétabilité des temps de demi-vie de photocatalyse des pesticides avec la formulation CA2. C'est avec cette dernière que des variabilités importantes ont été observées.

Sur les trois pesticides testés, l'ATZ est le seul pesticide à afficher des temps de demi-vie stables. Pour la BTZ et l'ISP, trois tests sont nécessaires avant d'observer cette « stabilité ». Ce constat est d'ailleurs identique à celui exposé dans la partie relative à la photocatalyse des pesticides en mélange. La photocatalyse de l'ISP et de la BTZ dépend fortement de l'état de surface du support.

Un simple posttraitement ne semble donc pas suffisamment efficace pour obtenir une bonne répétition des résultats lors des trois premiers essais.

D.2. Prétraitement de 10 h sous UVC à l'air libre

Cette partie a pour but de présenter les résultats obtenus lors des essais de photocatalyse menés afin de vérifier qu'un traitement initial d'irradiation UV-C durant 10 heures à l'air libre active les plaques de manière à ne pas observer d'amélioration significative de la cinétique de photocatalyse au fur et à mesure des essais. Pour ce faire, des essais de photocatalyse utilisant une même plaque photocatalytique (préalablement irradiée durant 10 heures) sont réalisés sur une solution de pesticide à environ 500 ppb. Entre chaque essai, la plaque de photocatalyseur est irradiée durant 1 heure par des UV-C.

D.2.1. REF/CA2/BTZ/ISP

Tableau 82 : Conditions expérimentales de photocatalyse répétée de la bentazone avec les mêmes supports photocatalytiques REF et CA2

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration cible	Bentazone : 480-500 ppb Isoproturon : 510-520 ppb
Température	17°C-25°C
Volume	200 ml
Puissance de la lampe	3 x 8 W
Vitesse d'agitation	75 rpm
Nombre d'essais	3 répétitions pour chaque support
Prétraitement	Traitement de 10 h sous UVC à l'air libre
Durée de l'essai	Photocatalyse de 2 heures
Posttraitement	Rinçage à l'eau ultrapure avec traitement UVC d'une heure à l'air libre
Support photocatalytique	Plaque en verre de 10 x 10 cm ² Masse cible : 0,25 mg.cm ⁻² REF-ISP : 0,266 mg.cm ⁻² CA2-ISP : 0,269 mg.cm ⁻² REF-BTZ : 0,258 mg.cm ⁻²

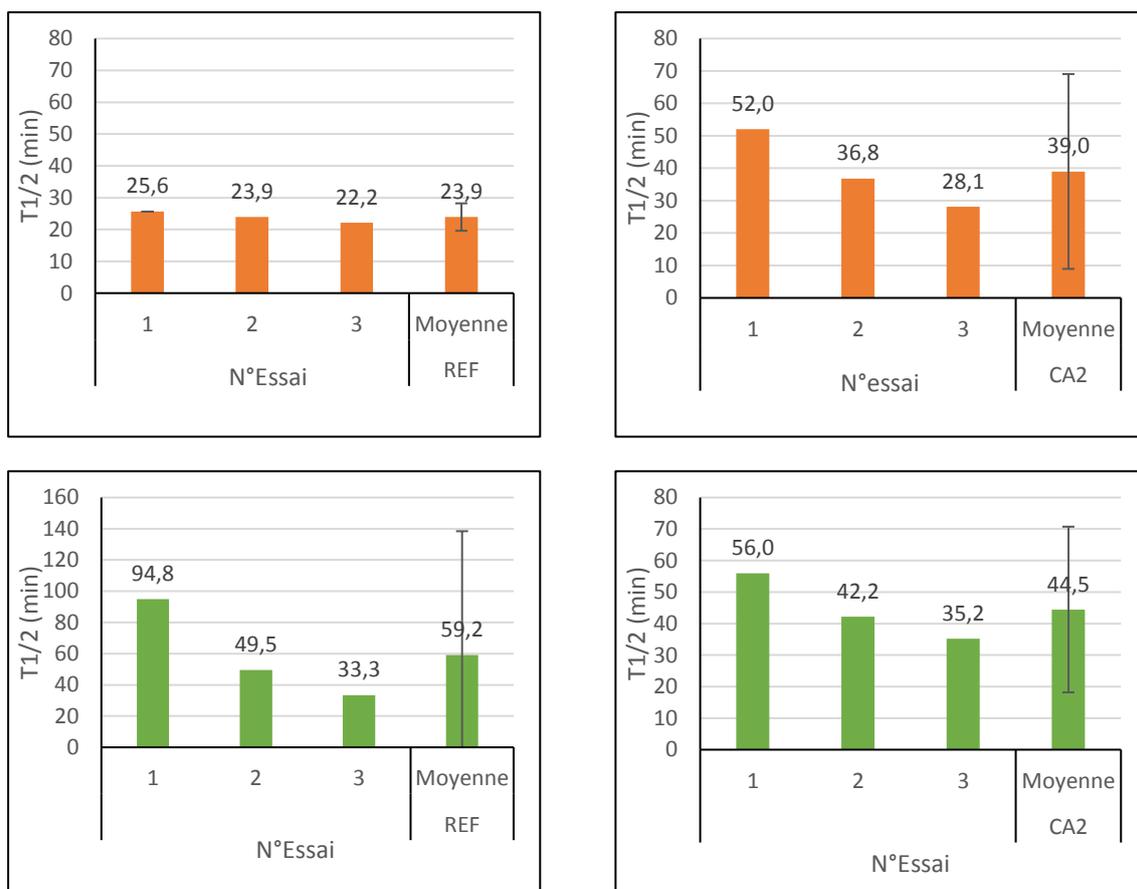


Figure 105 : Comparaison des temps de demi-vie de la BTZ (vert) et l'ISP (orange) pour des essais répétés de photocatalyse avec les mêmes supports REF et CA2 (différents pour chaque pesticide)

Tableau 83 : Données cinétiques des divers essais de photocatalyse de la BTZ et l'ISP répétés avec les mêmes supports REF et CA2 (différents pour chaque pesticide) avec un prétraitement de 10 h à l'air libre de la plaque

Pesticide	Formulation	1 ^{er} ordre		
		k (min ⁻¹)	k _{obs} (μg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	LH K _L (L.μg ⁻¹)
Isoproturon	REF	0,039 ± 0,006	18,4 ± 2,3	0,0039 ± 0,0018
	CA2	0,024 ± 0,023	30 ± 60	0,002 ± 0,005
Bentazone	REF	0,018 ± 0,026	12 ± 8	0,0027 ± 0,0047
	CA2	0,019 ± 0,013	17 ± 16	0,0019 ± 0,0027

Constatations :

Les supports photocatalytiques ont montré une variabilité relativement importante envers l'ISP et la BTZ qui suivent cinétiquement un modèle de Langmuir-Hinshelwood (interaction entre le support et le pesticide). Il a été ainsi supposé que les supports photocatalytiques n'étaient pas complètement actifs.

Afin d'atteindre cet objectif tout en suivant le protocole de préparation des supports initialement proposé par Certech, des irradiations à l'air libre de 10 heures ont été appliquées.

Malheureusement, comme le montre les résultats des essais de photocatalyse sur l'ISP et la BTZ, la variabilité des temps de demi-vie est toujours bien présente. Il semble donc que les conditions préexpérimentales ne semblent pas réunies.

D.3. Prétraitement de 10 h sous UVC dans l'eau ultrapure

Cette partie a pour but de présenter les résultats obtenus lors des essais de photocatalyse menés afin de vérifier qu'un traitement initial d'irradiation UV-C durant 10 heures en milieu aqueux active les plaques de manière à ne pas observer d'amélioration significative de la cinétique de photocatalyse au fur et à mesure des essais. Pour ce faire, des essais de photocatalyse utilisant une même plaque photocatalytique (préalablement irradiée durant 10 heures dans de l'eau) sont réalisés sur une solution de pesticide à environ 500 ppb. Entre chaque essai, la plaque de photocatalyseur est irradiée durant 1 heure par des UV-C en milieu atmosphérique.

D.3.1. REF/CA2/BTZ

Tableau 84 : Conditions expérimentales de photocatalyse répétée de la bentazone avec les mêmes supports photocatalytiques REF et CA2

Paramètres opératoires	Valeurs
Concentration cible	480 – 570 ppb
Température	17°C- 25°C
Volume	200 ml
Puissance de la lampe	3 x 8 W
Vitesse d'agitation	75 rpm
Nombre d'essais	3 répétitions par support
Prétraitement	Traitement de 10 h sous UVC et dans l'eau ultrapure
Durée de l'essai	Photocatalyse de 2 heures
Posttraitement	Rinçage à l'eau ultrapure avec traitement UVC d'une heure sous eau ultrapure
Support photocatalytique	Plaque de 10 x 10 cm ² Masse cible : 0,25 mg.cm ⁻² REF : 0,258 mg.cm ⁻² CA2 : 0,275 mg.cm ⁻²

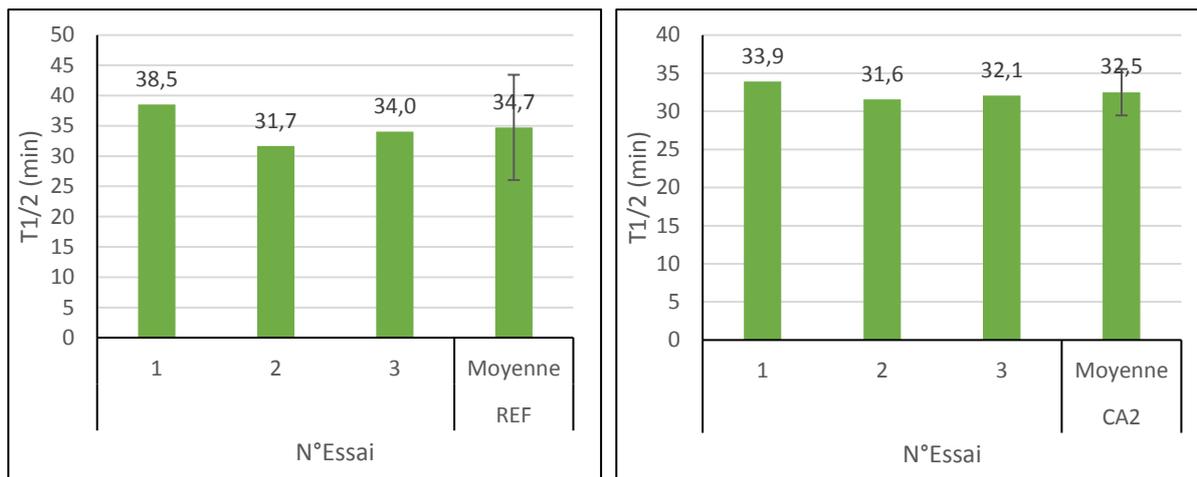


Figure 106 : Comparaison des temps de demi-vie de la BTZ pour des essais répétés de photocatalyse avec les mêmes supports REF et CA2 avec un prétraitement de 10 h sous eau ultrapure de la plaque

Tableau 85: Données cinétiques des divers essais de photocatalyse de la bentazone répétés avec les mêmes supports REF et CA2 avec un prétraitement de 10 h sous eau ultrapure de la plaque

Pesticide	Formulation	1 ^{er} ordre	LH	
		k (min ⁻¹)	k _{obs} (µg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	K _L (L.µg ⁻¹)
Bentazone	REF	0,0257 ± 0,0041	17 ± 13	0,0024 ± 0,0019
	CA2	0,028 ± 0,006	19,4 ± 2,3	0,002 ± 0,0007

Constatations :

Cette étude s'est uniquement consacrée à la BTZ, molécule ayant démontré le plus de variabilité face à des essais répétés.

Comparativement aux résultats de la BTZ repris plus haut (prétraitement à l'air libre), les temps de demi-vie sont beaucoup plus stables supposant ainsi une activation complète du support photocatalytique, ce qui n'était pas observé à l'air libre.

Il est possible de que des résidus de TEOS (seul ingrédient organique de la formulation) soit responsable de l'inactivité de certain site photocatalytique. En présence d'eau, il est logique de penser qu'une production de radicaux hydroxyles plus importante soit réalisées avec, pour conséquence, une élimination plus poussée de la matière organique.

Sur base de ce point, il est donc fortement conseillé de prétraiter les supports photocatalytiques en milieu aqueux pour activer pleinement ces performances.

Partie III : Contribution UMONS – Toxicologie

1. Introduction

Trois substances cibles (Atrazine, Bentazone et Isoproturon) avaient précédemment été sélectionnées parmi une liste de 20 molécules de type POP (Polluant organique persistant) pour leurs capacités à induire des effets de perturbateurs endocriniens. Ces effets ont en effet été vérifiés par l'observation d'un retard de maturation ovocytaire significatif chez le modèle de la souris lors de l'analyse *in vitro*.

Suite à ces premiers résultats, une analyse prédictive *in silico* des xénobiotiques utilisés a été menée afin de vérifier leurs capacités de liaison avec le récepteur aux œstrogènes selon leurs structures moléculaires.

De plus, ces molécules cibles ont également été, à nouveau testées *in vitro*, après traitement en photolyse et en photocatalyse et ce, à différents temps de traitement, dans le but de déterminer les effets que pourraient avoir les produits de dégradation de ces molécules par rapport à la molécule mère. Finalement les dernières analyses ont porté sur un mix de ces 3 molécules avant et après traitement afin de vérifier un « effet cocktail » éventuel.

2. Principe théorique des essais toxicologiques

En quelques mots, l'estimation du caractère « perturbateur endocrinien » des divers composés repris dans la liste de xénobiotiques repose sur l'étude morphologique de la maturation d'ovocytes de souris qui est relativement bien connue. Il est en effet reconnu chez les mammifères que lorsque l'ovocyte est séparé de son enveloppe folliculaire, le processus de maturation de celui-ci est sensible à la présence de substances pouvant impacter le mécanisme évolutif [Pincus & Enzmann 1935; Edwards 1965].

Dans le cas d'un processus de maturation dit normal, l'aspect morphologique des ovocytes passe par différents stades durant un intervalle de temps de 16 h (cf. figure 107).

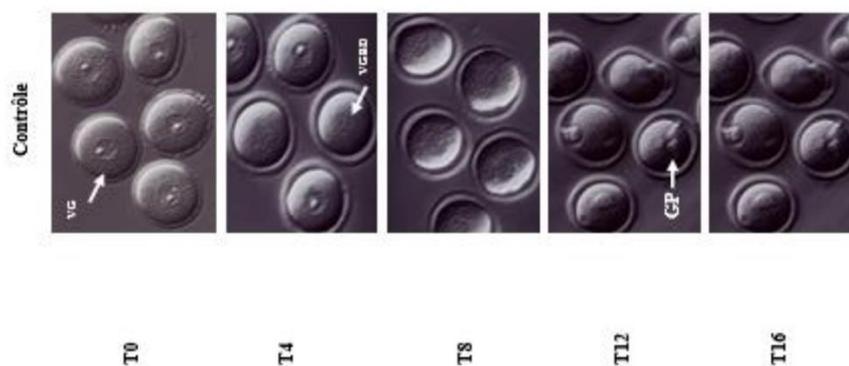


Figure 107 : Processus normal de maturation d'ovocytes de souris sans leur follicule

Comme l'indique l'image à l'instant T0 de la figure 107, l'ensemble des ovocytes arbore un « point » en leur centre portant le nom de vésicule germinative (VG). Après un laps de temps

de 4h (T4), ces vésicules disparaissent progressivement (VGBD) jusqu'à une disparition complète après 8h (T8). Cette étape laisse ensuite place à l'apparition d'un globule polaire (GP) (T12), signe que la maturation est complète (T16).

Lorsque le milieu de culture est mis en contact avec une substance ayant un effet perturbateur endocrinien, l'évolution temporelle des ovocytes n'est plus respectée. A titre d'exemple, la figure 108 permet de visualiser les « retards » induits par la présence d'un perturbateur endocrinien qui est dans ce cas bien précis du resvératrol.

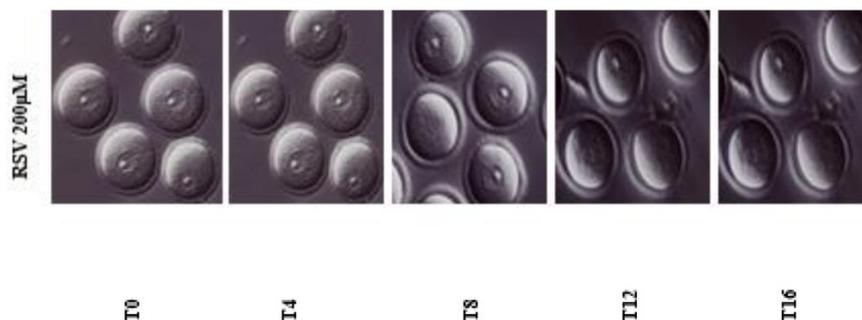


Figure 108 : Processus modifié de maturation d'ovocytes de souris sans leur follicule en présence de resvératrol (200 µM)

Comparativement au processus conventionnel de maturation, la présence des vésicules germinatives se prolonge jusqu'à une durée de 4h. Même au terme des 16h, la disparition de celles-ci n'est pas complète. En finalité, la majorité des ovocytes *in vitro* fait partie soit de la catégorie des VG soit de la catégorie des VGBD mais aucun n'a atteint le stade GP.

Lors des essais *in vitro*, la proportion d'ovocytes au stade VG, VGBD et GP est comptabilisée pour chaque catégorie à différents temps (0,30, 60, 120 et 960 min). Les essais ont été réalisés en triplica à différentes concentrations (10 mM à 0,75 µM) déterminées sur base bibliographique. Sachant que la cinétique de disparition des ovocytes VG est retardée, c'est au bout de 120 minutes que les données recueillies sont comparées à un milieu de référence. Une étude statistique est réalisée afin de vérifier si la proportion d'ovocytes VG est significativement plus importante par rapport à un milieu de contrôle.

Sans rentrer dans les détails, l'analyse statistique des données recueillies révèle un résultat positif pour l'atrazine, la bentazone et l'isoproturon.

3. Protocole expérimental

3.1. Analyses *in silico*

Une prédiction des effets toxiques sur base de la structure de la molécule analysée est effectuée à l'aide du logiciel « percepta predictors » de ACD/Labs grâce au module « Endocrine System Disruption ». En effet, ce module prédit par approche QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship), son affinité de liaison avec le récepteur aux œstrogènes permettant de mettre en évidence des effets de perturbateur endocrinien tels que les perturbations de maturation ovocytaire.

3.2. Analyses *in vitro*

Les analyses *in vitro* menées ont été réalisées sur des ovocytes dénudés, prélevés sur des souris NMRI (Naval Medical Research Institute Bethesda, Maryland USA) âgées de 6 semaines de manière identique aux études préliminaires précédemment effectuées lors de ce projet. Les solutions testées ont été préparées avec de l'eau. Cette eau, après avoir été traitée en photocatalyse et photolyse a été analysée lors de la maturation ovocytaire afin de s'assurer que son traitement n'interférait pas avec les effets des molécules toxiques utilisées.

4. Résultats

4.1. Caractérisation *in silico* des xénobiotiques

Une analyse *in silico* des 20 composés xénobiotiques d'intérêt a été effectuée à l'aide du logiciel percepta predictors et aucune de ces molécules n'a été reconnue pour créer un lien de manière significative avec le récepteur œstrogène. Il en a été de même pour les 3 composés cibles : l'Atrazine, le Bentazone et l'Isoproturon (Tab.1) ainsi que pour l'analyse de leurs produits de dégradation identifiés dans la recherche de littérature (Fig.1).

Tableau 86 : Comparaison des études *in silico* et *in vitro* sur les 3 molécules identifiées comme « substances-cibles »

<u>Composés de base sélectionnés</u>	<u>Caractérisation <i>in vitro</i></u>	<u>Caractérisation <i>in silico</i></u>
Atrazine	Retard de maturation, plus de vésicule germinative après 120' de mise en culture pour une concentration en Atrazine de 50 µM	Aucune liaison avec le récepteur oestrogène
Bentazone	Retard de maturation, plus de vésicule germinative après 120' de mise en culture pour une concentration en Bentazone de 10 mM	Aucune liaison avec le récepteur oestrogène
Isoproturon	Retard de maturation, plus de vésicule germinative après 120' de mise en culture pour une concentration en Isoproturon de 1 µM	Aucune liaison avec le récepteur oestrogène

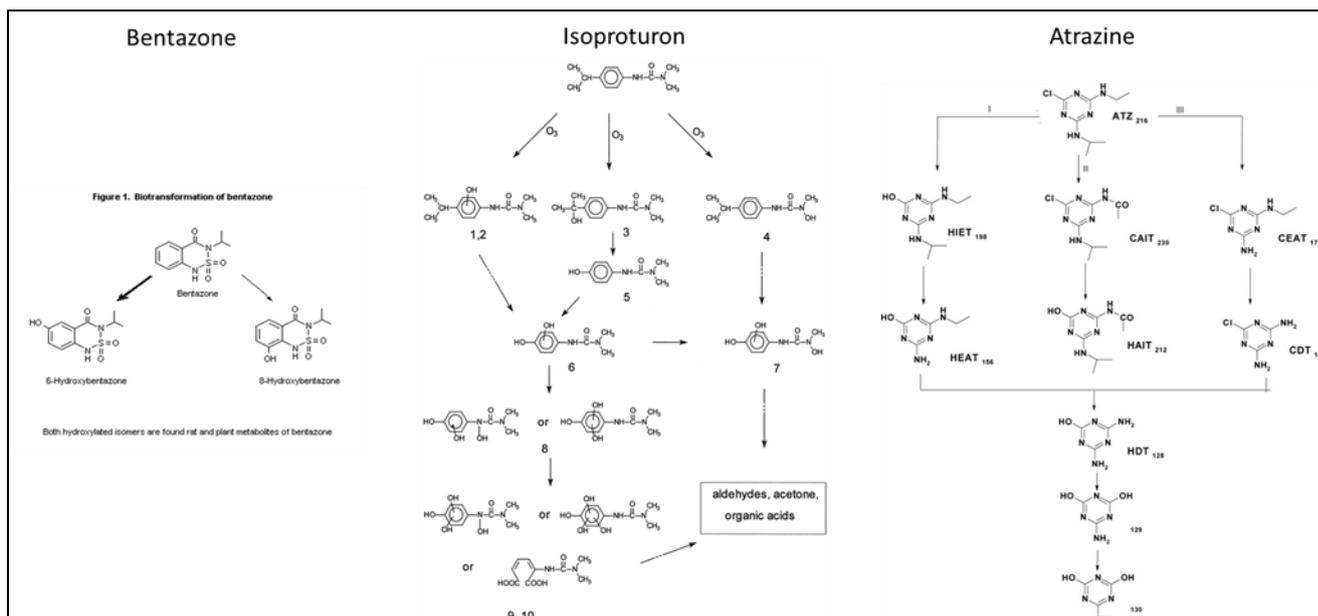


Figure 109 : Produits de dégradation des 3 molécules cibles sur base de l'étude de la littérature

4.2. Caractérisation *in vitro* des produits de dégradation suite au traitement

Les résultats obtenus au cours des différentes expériences de maturation ovocytaire ont été exprimés sous la forme de la moyenne des pourcentages correspondant à chacun des 4 stades ovocytaires existants, à savoir les stades VG (vésicule germinative), GVBD (rupture de la vésicule germinative), GP (globule polaire) et D (mort). Les données collectées ont été analysées par un test statistique ANOVA à deux facteurs. Ce test statistique inclut également une comparaison des moyennes deux à deux. Seules les analyses montrant des p-values inférieures au seuil alpha de 0,05% ont été considérées comme statistiquement significatives. Le logiciel SigmaPlot a été utilisé pour le traitement des données.

Les contrôles utilisés lors des différentes analyses correspondent à la maturation des ovocytes dans leur milieu de culture.

Les différents graphiques présentés montrent au stade « Globule polaire » le pourcentage d'ovocytes ayant atteint ce stade alors que les stades intermédiaires de maturation présentent le taux d'ovocytes bloqués au cours de la maturation.

4.3. Cas de l'atrazine

Trois solutions de concentrations différentes en Atrazine traitées par photocatalyse ont été appliquées sur les ovocytes de souris pour l'analyse de l'impact des produits de dégradation de la molécule sur la maturation ovocytaire. Les solutions ont également été soumises à des temps de traitement différents, à savoir :

- T0 : avant traitement par photocatalyse

- T1 : après 2H de photocatalyse
- T2 : après 4H de photocatalyse
- T3 : après 6H de photocatalyse

4.4.1.1 Atrazine 66.5 ppb

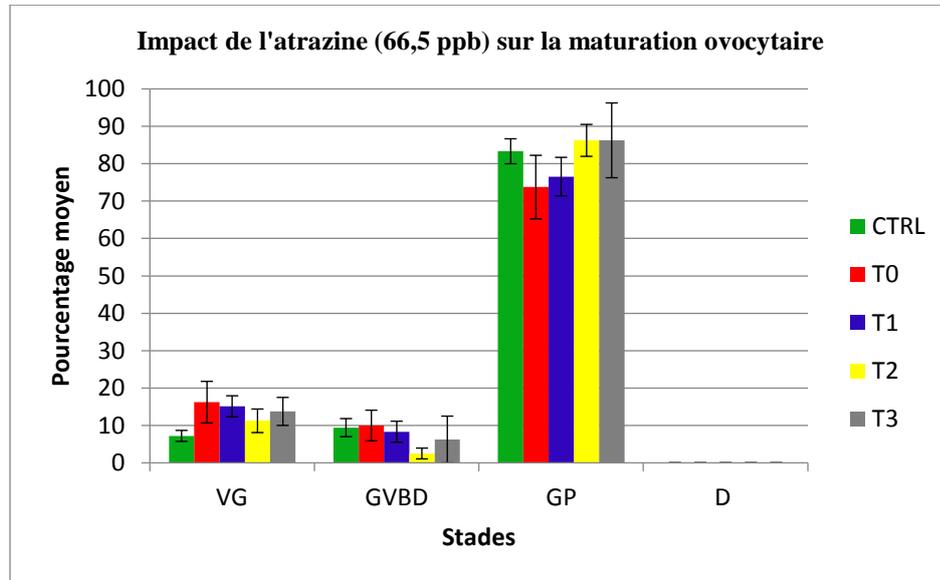


Figure 110 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition à l'atrazine (66,5 ppb) avant (T0) et après photocatalyse (T1, T2 et T3). Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition.

La différence entre les valeurs moyennes des pourcentages correspondant aux 4 stades ovocytaires n'est pas suffisante pour mettre en évidence un effet des composés testés. En effet, la p-value ($P = 1,000$) est supérieure au seuil alpha de 0,05%.

4.5.1.2 Atrazine 332.5 ppb

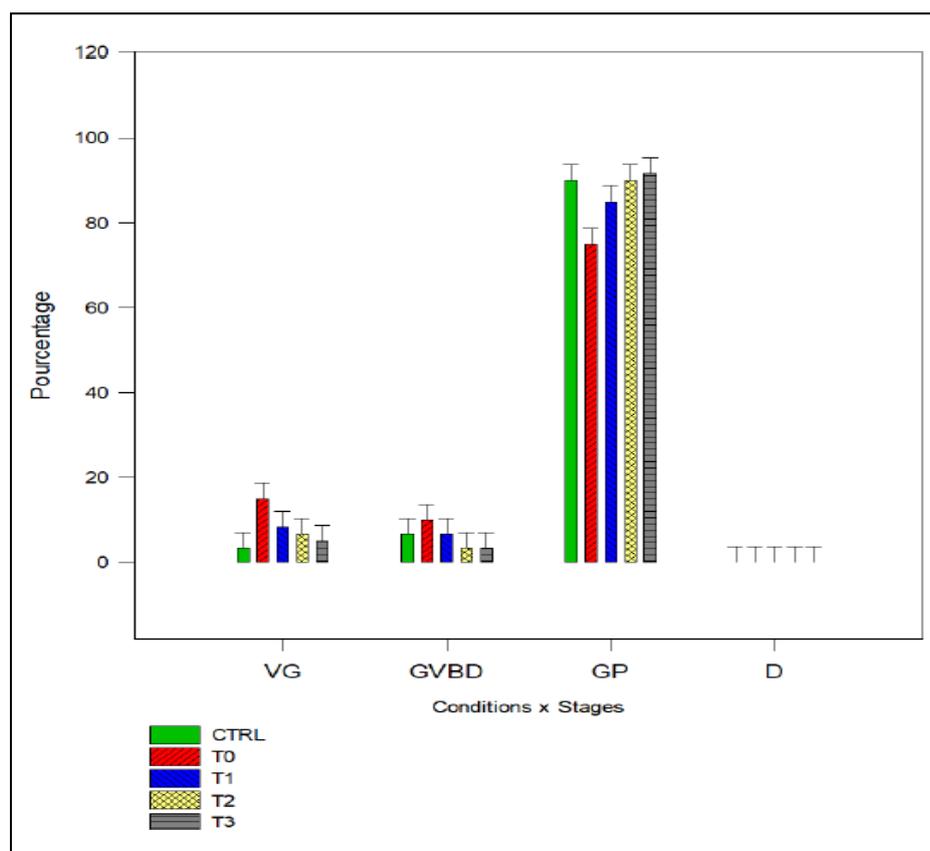


Figure 111 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition à l'atrazine (332,5 ppb) avant (T0) et après photocatalyse (T1, T2 et T3). Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition.

Comme pour précédemment, la différence entre les valeurs moyennes des pourcentages correspondant aux 4 stades ovocytaires n'est pas suffisante pour mettre en évidence un effet des composés testés. En effet, la p-value ($P = 0,077$) est supérieure au seuil alpha de 0,05%.

4.6.1.3 Atrazine 665 ppb

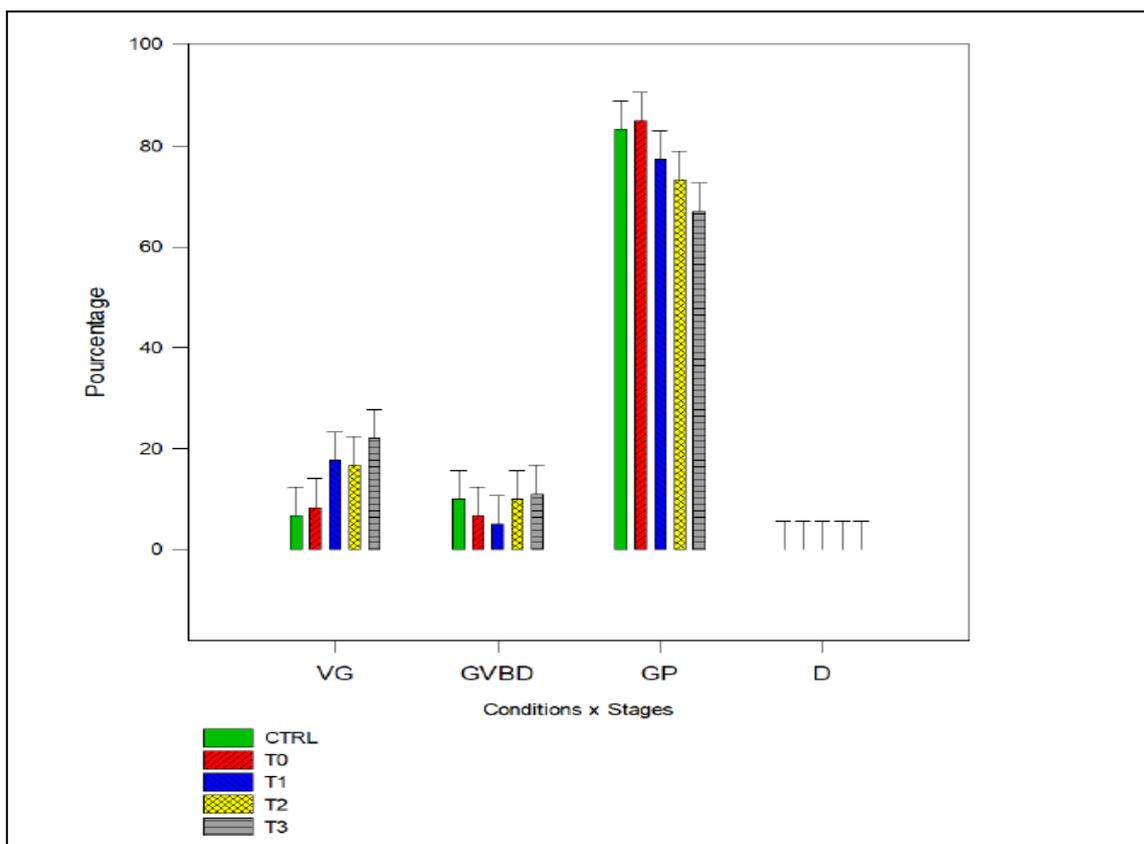


Figure 112. Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition à l'atrazine (665 ppb) avant (T0) et après photocatalyse (T1, T2 et T3). Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition.

Ici encore, la différence entre les valeurs moyennes des pourcentages correspondant aux 4 stades ovocytaires n'est pas suffisante pour mettre en évidence un effet des composés testés. De fait, la p-value ($P = 0,401$) est supérieure au seuil alpha de 0,05%.

4.7. Cas de la bentazone

Une solution en Bentazone de 500 ppb traitée d'une part par photolyse et d'autre part par photocatalyse durant 2H a été appliquée sur les ovocytes de souris pour l'analyse de l'impact des produits de dégradation de la molécule sur la maturation ovocyttaire.

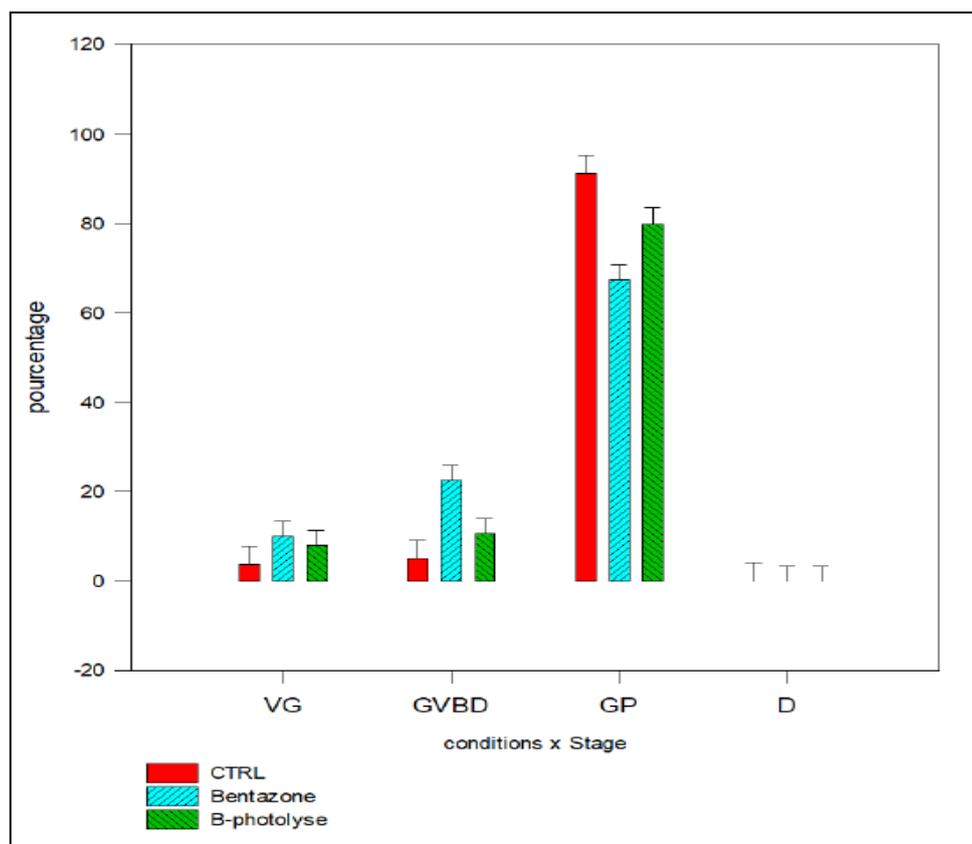


Figure 113 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition au bentazone (500 ppb) avant et après photolyse (2H). Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition.

Les résultats montrent une altération de la maturation des ovocytes isolés exposés au bentazone 500 ppb comparés à la condition contrôle. Cette altération est caractérisée par l'augmentation statistiquement significative ($p\text{-value} = 0,005 < \text{seuil alpha } 0,05\%$) du pourcentage d'ovocytes bloqués au stade intermédiaire GVBD (22,5% *versus* 5% pour la condition contrôle). De plus, l'extrusion du globule polaire (stade GP) est passée de 91,25% pour la condition contrôle à 67,5% chez les ovocytes exposés au bentazone. Cette différence, caractérisée par une $p\text{-value}$ inférieure à 0,001, est également statistiquement significative. Le pourcentage d'ovocytes bloqués au stade immature VG ne semble pas être impacté par le traitement en photolyse.

De plus, l'analyse des données montre également une diminution de la population d'ovocytes parvenant au stade final de maturation « GP » suite à l'exposition au bentazone après traitement par la photolyse, comparé à la condition contrôle. Cette diminution, passant de 91,25% pour les contrôles à 80% pour les ovocytes exposés, est statistiquement significative ($p\text{-value} = 0,046 < \text{seuil alpha} : 0,05\%$). Le pourcentage d'ovocytes bloqués aux stades immatures VG et intermédiaires GVBD ne semble pas être impacté par le traitement.

Enfin, cette étude révèle une diminution du pourcentage moyen d'ovocytes bloqués au stade GVBD après exposition au bentazone-photolyse comparé au bentazone n'ayant pas subi ce processus de dégradation. De fait, les valeurs passent de 22,5% à 10,6%. Cette modification est statistiquement significative ($p\text{-value} = 0,031 < \text{seuil alpha } 0,05\%$).

En outre, le pourcentage d'ovocytes capables d'atteindre le stade final de maturation est plus important pour cette condition expérimentale comparé au bentazone non dégradé, montrant un

taux de 80% *versus* 67,5% sans photolyse. Cette augmentation est également statistiquement significative ($p\text{-value} = 0,03 < \text{seuil alpha } 0,05\%$).

Nb: Le récapitulatif des résultats de l'analyse par le test statistique ANOVA est donné en détail dans l'annexe 1 de ce document.

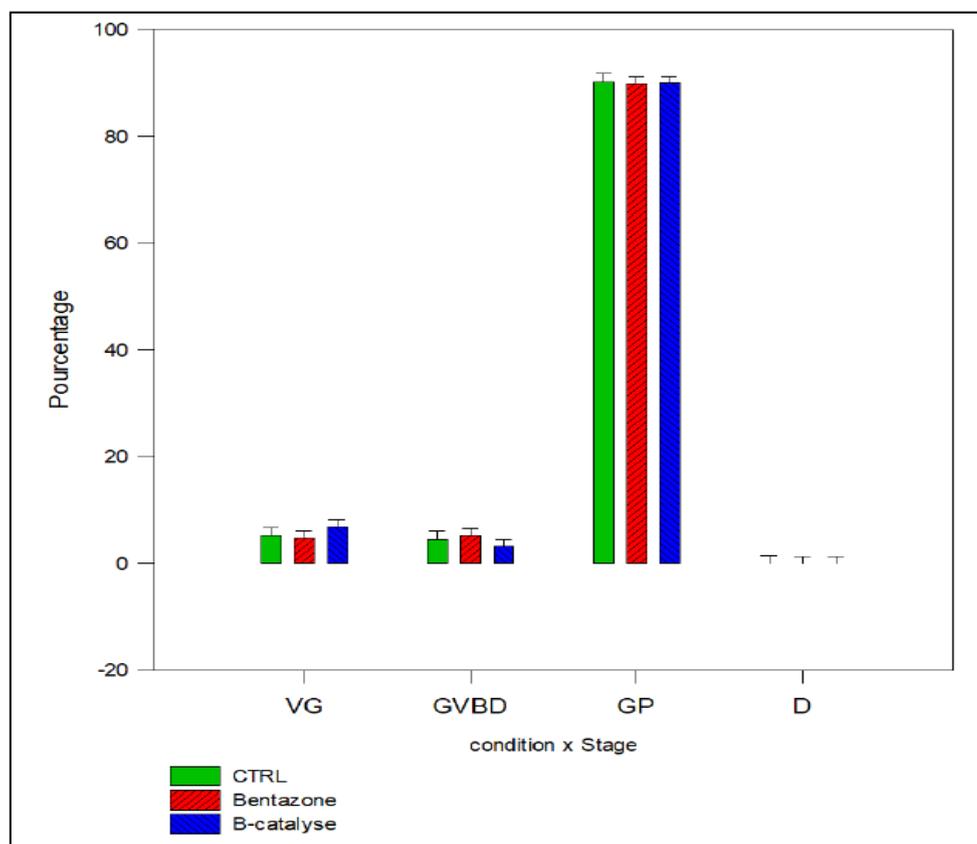


Figure 114 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de la concentration de bentazone 500 ppb avant et après photocatalyse (2H). Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition.

Comme vu sur le graphique, la différence entre les valeurs moyennes des pourcentages correspondant aux 4 stades ovocytaires n'est pas suffisante pour mettre en évidence un effet des composés testés. De fait, la $p\text{-value}$ ($P = 0,805$) est supérieure au seuil alpha de 0,05%.

4.8. Cas de l'Isoproturon

Une solution d'isoproturon de 600 ppb traitée d'une part par photolyse et d'autre part par photocatalyse durant 2H a été appliquée sur les ovocytes de souris pour l'analyse de l'impact des produits de dégradation de la molécule sur la maturation ovocytaire.

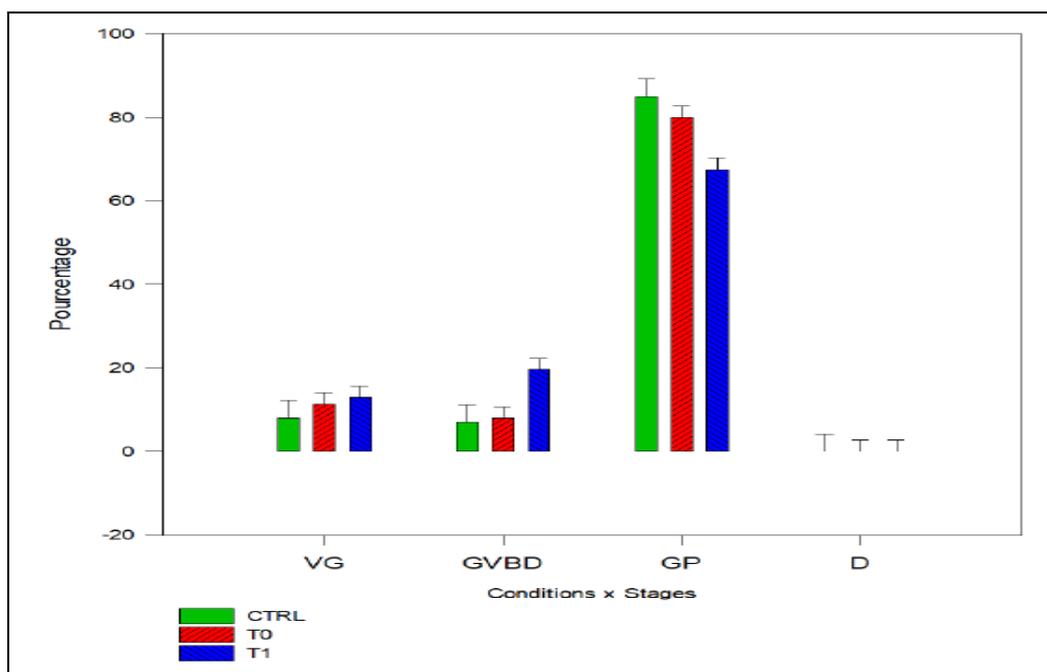


Figure 115 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de la concentration d'isoproturon 600 ppb avant (T0) et après photocatalyse (T1= 2H). Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition

Les résultats ne montrent pas de modification statistiquement significative du profil de maturation des ovocytes exposés à l'isoproturon T0 comparé à la condition contrôle.

Cependant, l'exposition des ovocytes isolés à l'isoproturon T1 induit une perturbation du processus de maturation normal comparé à la condition contrôle. Cette altération est caractérisée par l'augmentation statistiquement significative ($p\text{-value} = 0,027 < \text{seuil alpha } 0,05\%$) du pourcentage d'ovocytes bloqués au stade intermédiaire GVBD (19,6% versus 7% pour la condition contrôle). De plus, l'extrusion du globule polaire (stade GP) est passée de 85% pour la condition contrôle à 67,5% chez les ovocytes exposés à l'isoproturon T1. Cette différence, caractérisée par une $p\text{-value}$ égale à 0,002 ($< \text{seuil alpha } 0,05\%$), est également statistiquement significative. Le pourcentage d'ovocytes bloqués au stade immature VG ne semble pas être impacté par le traitement.

Qui plus est, cette étude montre également une augmentation du pourcentage moyen d'ovocytes bloqués au stade GVBD après exposition à l'isoproturon T1 comparé à l'isoproturon T0. En effet, les valeurs passent de 7,9% à 19,6%. Cette modification est statistiquement significative ($p\text{-value} = 0,009 < \text{seuil alpha } 0,05\%$).

Enfin, le pourcentage d'ovocytes capables d'atteindre le stade final de maturation est moins important pour cette condition expérimentale comparé à la condition « isoproturon T0 », montrant un taux de 67,5% à T0 et de 80% à T1. Cette diminution est également statistiquement significative ($p\text{-value} = 0,003 < \text{seuil alpha } 0,05\%$).

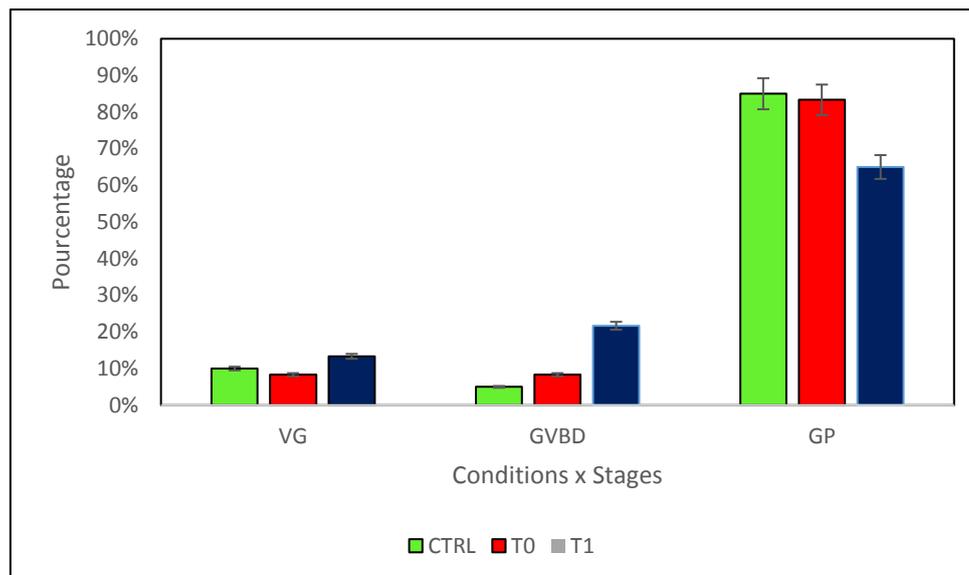


Figure 116 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de la concentration d'isoproturon 600 ppb avant (T0) et après photolyse (T1= 2H). Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition.

Les résultats ne montrent pas de modification statistiquement significative du profil de maturation des ovocytes exposés à l'isoproturon après photolyse.

Bien que le stade d'extrusion du globule polaire (stade GP) soit passé de 85% pour la condition contrôle à 65% chez les ovocytes exposés à l'isoproturon T1, cette différence n'est statistiquement pas significative (p-value = 0,248 > seuil alpha 0,05%).

Nb: Le récapitulatif des résultats de l'analyse par le test statistique ANOVA est donné en détail dans l'annexe 1 de ce document.

4.9. Cas du Mix des 3 molécules cibles

Deux solutions mixtes (Tab.2) en Atrazine-Bentazone-Isoproturon traitées durant 2h d'une part en photolyse et d'autre part en photocatalyse ont été appliquées sur les ovocytes de souris pour l'analyse de l'impact de l'effet « cocktail » sur la maturation ovocytaire avant et après traitement.

Tableau 87 : Concentrations des solutions mixtes en Atrazine-Bentazone-Isoproturon avant et après traitement utilisées pour l'analyse de l'impact sur la maturation ovocytaire

Photolyse UVC du mix des 3 molécules			
Nom échantillon	Temps (min)	Concentration (ppb)	
Photolyse MIX T=0	0	Atrazine	579,9
		Bentazone	457,6
		Isoproturon	508,0
Photolyse MIX T=2H	120	Atrazine	1,6
		Bentazone	201,4
		Isoproturon	176,9
Photocatalyse UVC du mix des 3 molécules			
Nom échantillon	Temps (min)	Concentration (ppb)	
Photolyse MIX T=0	0	Atrazine	585,9
		Bentazone	440,9
		Isoproturon	508,7

Photolyse MIX T=2H	120	Atrazine	Non détecté
		Bentazone	29,8
		Isoproturon	7,8

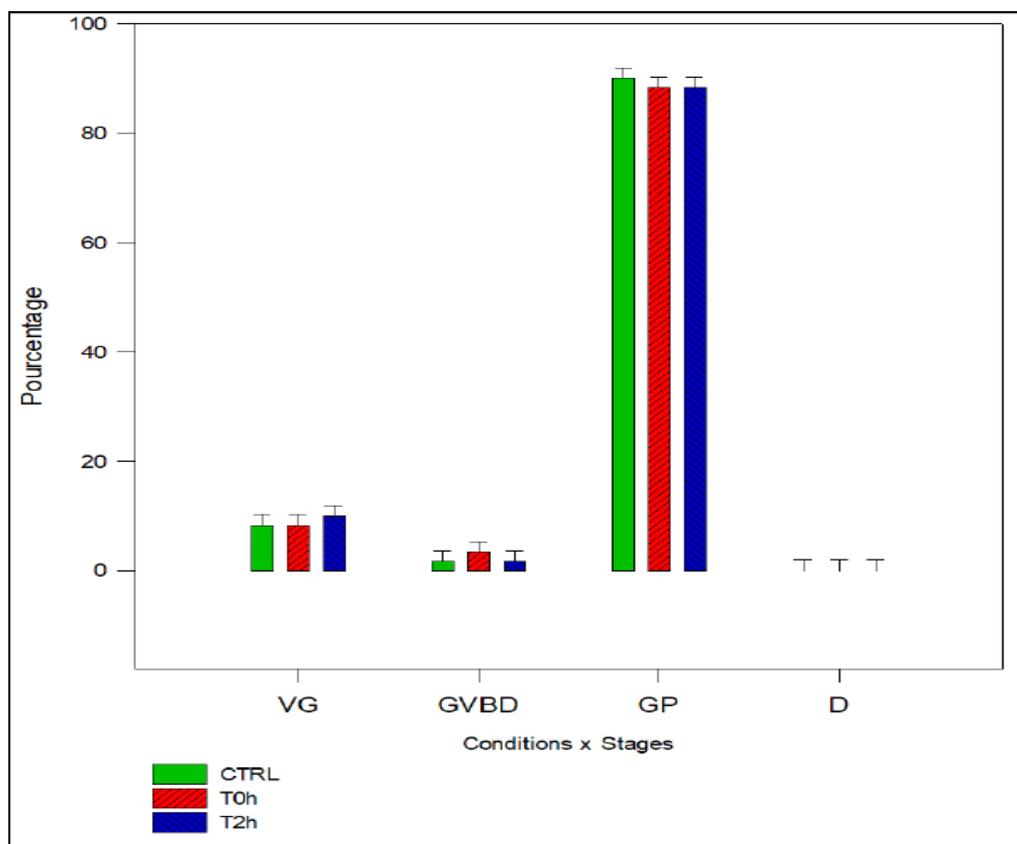


Figure 117 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition au mix avant (T0h) et après photolyse (T2h). Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition.

La différence entre les valeurs moyennes des pourcentages correspondant aux 4 stades ovocytaires n'est pas suffisante pour mettre en évidence un effet des composés testés. De fait, la p-value ($P = 0,955$) est supérieure au seuil alpha de 0,05%.

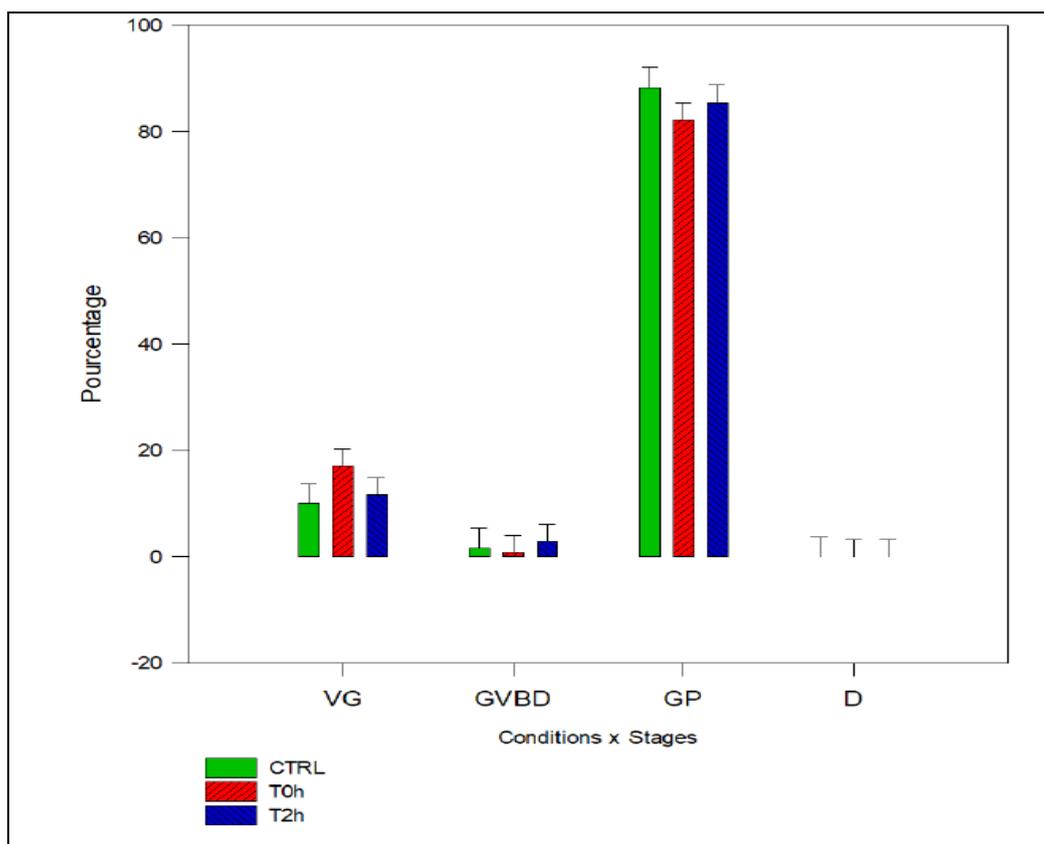


Figure 118 : Graphique représentant la moyenne des pourcentages des différents stades de maturation des ovocytes isolés en fonction de l'exposition au mix avant (T0h) et après photocatalyse (T2h). Manipulation réalisée en triplicat. N= 20 ovocytes par condition.

La différence entre les valeurs moyennes des pourcentages correspondant aux 4 stades ovocytaires n'est pas suffisante pour mettre en évidence un effet des composés testés. De fait, la p-value ($P = 0,663$) est supérieure au seuil alpha de 0,05%.

5. Conclusions

La comparaison des résultats obtenus *in silico* avec les études *in vitro* sur ovocytes suggère que les composés positifs *in vitro* provoqueraient des effets de type « perturbateur endocrinien » sans impliquer directement le récepteur aux œstrogènes.

Concernant l'atrazine, aucune des 3 concentrations testées du composé pur (66,5 ppb ; 332,5 ppb ; 665 ppb) et ce pour les T0, T1, T2 et T3 n'a montré d'influence sur la maturation ovocyttaire. Les taux de maturation atteints sont équivalents à ceux observés dans la condition contrôle, contenant uniquement le milieu de culture.

Dans le cas de la bentazone, la concentration de 500 ppb a induit une altération de la maturation ovocyttaire normale, caractérisée par l'augmentation de la population d'ovocytes bloqués au stade intermédiaire « GVBD » et la diminution d'ovocytes matures au stade « GP ». Cette altération semble cependant moins drastique pour son produit de dégradation par photolyse, montrant un taux de maturation plus élevé des ovocytes isolés de souris cultivés en sa présence.

De manière opposée, les résultats obtenus par l'analyse du deuxième échantillon de bentazone à la concentration de 500 ppb ne montrent pas d'effet sur la maturation ovocytaire. De plus, le produit de photocatalyse de ce même composé n'altère pas non plus le processus de maturation. Une hypothèse pouvant expliquer la disparité entre les résultats obtenus pour le bentazone 500 ppb repose sur le fait d'un dosage initial incorrect ou insuffisant de la molécule. Il serait alors recommandé de réaliser à nouveau le dosage, afin d'écarter cette hypothèse. Ensuite, l'échantillon pourrait refaire l'objet d'une analyse dans le modèle expérimental *in vitro*.

L'évaluation de l'isoproturon T0 dans notre modèle expérimental n'a pas permis de mettre en évidence une diminution de la maturation ovocytaire. *A contrario*, les ovocytes isolés et cultivés en présence de l'isoproturon T1 ont montrés des signes de défaut de maturation, indiquant l'effet inhibiteur de ce composé sur le paramètre étudié.

L'analyse des mix n'a montré aucun effet sur la maturation des ovocytes de souris isolés, qui s'est déroulé de la même manière que dans la condition contrôle. De plus, les processus de photolyse et de photocatalyse n'ont pas joué d'effet sur les paramètres évalués et sont aussi sans effet délétère.

Nb : Aucun des composés testés n'a déclenché la mort des ovocytes exposés.

Conclusions générales

Au cours de ces 24 derniers mois de recherche du projet WaterPOP, les résultats obtenus par les 3 partenaires du projet peuvent être résumés comme suit :

- La toxicité des pesticides de dégradation a été étudiée par le biais d'essais *in silico*, via le logiciel « Percepta predictors », et *in vitro* sur la maturation d'ovocyte de souris. Pour les essais *in silico*, ce logiciel permet une prédiction des toxiques sur base de la structure de la molécule analysée. Les 3 pesticides sélectionnés pour avoir provoqué un retard de maturation significatif (effet perturbateur endocrinien) n'ont pas été reconnus pour pouvoir former de liaison avec le récepteur aux oestrogènes. *In vivo*, la perturbation de la croissance des différentes étapes de maturation des ovocytes de souris par rapport à un contrôle est signe d'un effet perturbateur endocrinien. Lors de la phase de sélection des micropolluants organiques d'intérêt, l'atrazine, la bentazone et l'isoproturon ont démontré cet effet à des concentrations de référence reprises dans la littérature. Aux concentrations expérimentales exploitées, quelques centaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$, les résultats des essais n'ont pas mis en avant l'effet toxique escompté pour l'atrazine et ses sous-produits pour différentes concentrations initiales. Pour la bentazone, initialement toxique, la toxicité décroît en fonction de la durée de la photocatalyse. Dans le cas de l'isoproturon, cette dernière n'affiche pas un effet perturbateur endocrinien aux concentrations de quelques centaines de ppb. Toutefois, suivant le traitement qui lui est appliqué, la toxicité est différente. En effet, lors de la photocatalyse, un effet perturbateur endocrinien a été décelé pour les sous-produits de photocatalyse. A l'opposé, la photolyse ne semble pas engendrer de toxicité. En mélange, la toxicité globale n'est pas forcément la somme de la toxicité de chacun des composés. Les effets de chacun peuvent agir négativement entre eux de sorte à obtenir une solution « neutre ». Dans tous les cas, les résultats de toxicité n'ont pas révélé d'effet perturbateur endocrinien en présence simultanée des trois pesticides et de leurs sous-produits de dégradation par photolyse et photocatalyse.
- Une étude bibliographique des sous-produits de dégradation potentiels des trois molécules cibles a été entreprise et quelques-uns de ces sous-produits ont été identifiés par GC-MS dans le cadre de notre traitement de solutions d'atrazine. Cette étude a permis de fournir des exemples de molécules potentiellement présentes et pouvant présenter elles-aussi des risques pour la santé humaine. Des études *in silico* ont été menées sur cette base par le service de Toxicologie et Biologie humaine et ne semblent pas montrer d'effets de ces derniers.
- Parmi les formulations photocatalytiques développées par Certech, deux formulations, une formulation de référence et une formulation dopée au charbon actif, ont été retenues pour de plus larges investigations. L'ajout de charbon actif visait l'amélioration du transfert des pesticides à la surface des sites actifs du photocatalyseur afin d'accroître, *in fine*, les performances photocatalytiques du support. L'amélioration du pouvoir adsorbant des dépôts a d'ailleurs été vérifiée expérimentalement. Toutefois, des essais de photocatalyse menés dans un système préliminaire (boîte de Pétri) n'ont pas démontré l'amélioration attendue. La théorie la plus probable pouvant expliquer cela serait la discordance d'échelle de temps des cinétiques de photocatalyse (2 h) et d'adsorption (équilibre atteint après plusieurs jours). Afin de tenter d'accroître encore

la cinétique d'adsorption, une formulation plus concentrée en charbon actif a été créée en gardant toutefois une certaine tenue mécanique. Malgré cet incrément supplémentaire, aucun effet positif sur la photocatalyse n'a été mis en évidence. En conséquence à cela, la formulation de référence a été sélectionnée pour l'étude approfondie de la photocatalyse des pesticides au sein du dispositif de photocatalyse final. Ce constat a également été fait par Certech sur la photocatalyse du 2-CP (2-chlorophénol). Notons que pour des essais à plus forte concentration (1,5 ppm) en pesticides, il est apparu que le charbon actif présentait un effet positif sur la photocatalyse (mais ces concentrations sont loin des concentrations en pesticides contenues dans les eaux à traiter). En termes de tenue mécanique, Certech et l'UMONS ont menés respectivement des essais qui ont abouti à la conclusion que les dépôts présentaient une relativement bonne tenue mécanique à la fois dans les conditions de laboratoire (UMONS) et dans les conditions proches des conditions réelles (Certech). Quelques réserves persistent quant à l'adhérence du dépôt face à des contraintes abrasives liées à une manipulation répétée des supports. Il convient donc de conserver certaines précautions quant au positionnement de l'installation lors de son incorporation dans une chaîne de traitement.

- Des essais complémentaires portés sur la variation de paramètres opératoires (travail en conditions réelles) ont été réalisés afin d'obtenir un aperçu de l'impact sur les performances photocatalytiques avec le système de photocatalyse préliminaire. En travaillant sur une matrice d'eau minérale, la photodégradation des pesticides s'en est retrouvée améliorée et plus particulièrement pour l'isoproturon.
- Un pilote réutilisant l'unité de stérilisation UVC commercialisée par le parrain Airwatec a été construite par le Certech. L'objectif de cette installation étant de vérifier la faisabilité de conférer un pouvoir photocatalytique complémentaire à la stérilisation. Malheureusement, à travers les multiples expériences utilisant diverses géométries de supports photocatalytiques, les performances de dégradation du 2-CP se sont avérées moins efficaces en présence de ceux-ci, ce qui clôt les perspectives d'adaptation de l'unité CINTROPUR®. Une autre installation a également été utilisée pour étudier l'effet d'une matrice réelle (eau de ville) sur la photocatalyse du 2-CP. Selon les résultats, la matrice d'eau de ville (région de Seneffe) ne constitue pas une matrice favorable à la photocatalyse du 2-CP. Par la même occasion, une coloration répétée des dépôts a été plus amplement investiguée et serait due à la présence d'ions ferreux dans l'eau de ville, non-néfaste par rapport à la photocatalyse.
- Parallèlement, l'UMONS a mis au point un photoréacteur à l'échelle laboratoire pour étudier plus amplement la photocatalyse de pesticides et l'impact de paramètres opératoires. C'est par le biais de cette dernière campagne qu'il a été remarqué une forte amélioration des performances de photodégradation des pesticides par augmentation de la puissance de lampe, augmentation de la surface de support/du diamètre du Support photocatalytique. Des similitudes de résultats ont ainsi pu être mises en évidence entre les résultats obtenus entre le système de photocatalyse préliminaire et le dispositif final.
- Ces études de cinétiques et de performances ont été menés sur base de la mise au point de méthodes analytiques validées :
 - analyses HPLC-PDA pour le suivi de la disparition des pesticides ;
 - analyse COTmètre pour le suivi de la teneur en carbone organique (minéralisation) ;

- analyse IC pour la mise en solution d'anions provenant de la dégradation/oxydation des hétéroatomes composant les pesticides.
- Un outil de dimensionnement a été développé par l'UMONS pour déduire les paramètres cinétiques essentiels au dimensionnement d'une installation de photocatalyse. Pour arriver à ce stade, des connaissances ont principalement été développées dans l'utilisation du logiciel Matlab/Simulink® pour y incorporer l'équation de bilan de matière traduisant le phénomène de photocatalyse. Une fois le modèle développé, ce dernier a été confirmé par la réalisation d'essais de traçage. Le modèle s'est ensuite vu implémenter une fonction de minimisation permettant l'identification de paramètres cinétiques aboutissant à la meilleure représentation des résultats expérimentaux. Enfin, trois procédés continus (un réacteur parfaitement mélangé, un réacteur tubulaire piston et un réacteur tubulaire piston recirculé) sont considérés pour générer des profils de performances de photodégradation en fonction d'un temps de séjour, exploitables pour le calcul d'un volume réactionnel en fonction du débit à traiter d'eau à traiter.