الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université D^r. Tahar Moulay SAIDA
Faculté : Technologie
Département : Génie des procédés



جامعة د الطاهر مولاي سعيدة
كلية التكنولوجيا
قسم : هندسة الطرائق

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme Master
EnGénie des procédés

***Option:* Génie des Procédés des Matériaux**

Présenté par :

Chimaa BELOUFA & Dahbia MEKHLOUF

Traitement des Eaux Chargées en Pesticides par les Radicaux Sulfates

Soutenu le 09/07/2019

Devant le jury :

M^lle F.Z. CHOUMANE	**Maitre de Conférences A**	**Université de Saida**	**Présidente**
Mme F. BELARBI	**Maitre Assistante A**	**Université de Saida**	**Examinatrice**
Mr S. DAOUDI	**Maitre de Conférences B**	**Université de Saida**	**Examinateur**
Mr Y. AIMER	**Maitre Assistant A**	**Université de Saida**	**Rapporteur**

Année Universitaire : 2018-2019

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes parents, Qui font toujours l'objet de ma fierté et mon bien être par leur amour, leur soutien et leur sacrifices

J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi

Mes très chers Sœurs et frères

Pour votre amour et encouragements.

Mon cher mariA.Khelifa

A ma chère

Hibati

Qui m'a accompagné tout au long de mon cursus

Merci pour ton amour, ton amitié que dieu te protège et que notre amitié reste à jamais.

Mes chères amies

Tous ceux qui me connait de près ou de loin et à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail

Chimaa.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Ma mère, Mon père, Qui font toujours l'objet de ma fierté et mon bien être par leur amour, leur soutien et leur sacrifices.

J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi

Mes très chers Sœurs et frères

Merci pour la joie que vous me procurez

Mon cher Oncle, Mustapha Atbi

Merci pour votre amour, votre amitié que dieu vous protège et que notre amitié reste à jamais.

Ma sœur, ChimaaBeloufa

Que Dieu te procure tout le bonheur que tu mérite

Merci pour votre soutien et de votre serviabilité

Tous ceux qui me connait de près ou de loin et à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail

A tous ceux qui me sont chers et que j'ai omis involontairement de citer

Dahbia.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans l'Université de Saida en collaboration avec la Direction des Intérêts Agricoles de la province de Saida et le Laboratoire de Génie Chimique à l'Université de Toulouse.

Avant tout, nos remerciements infinis sont adressés à «Dieu le Tout Puissant» de nous avoir donné la volonté et la santé pour arriver à ce niveau et réussir dans nos études.

Nous tenons particulièrement à remercier notre encadreur Mr Y.AIMER pour son aide et ses conseils tout au long de l'élaboration de ce travail.

Nos vifs remerciements vont aussi à nos enseignants : Mlle CHOUMANE, Mme. BELARBI, Mr. GHALI, Mr. BOUDINAR, Mr GUEZZEN et Mr. DAOUDI, bref à tous les enseignants qui ont participé à notre formation pendant le cycle universitaire.

Surtout ceux qui ont accepté de juger notre travail, surtout pour l'intérêt qu'ils l'ont porté et d'avoir eu le temps de l'examiner.

Nous tenons à remercier les membres de laboratoire de génie des procédés Université Moulay Tahar en particulier Mme S. HORCHE, qu'ils trouvent dans cet espace nos sincères remerciements pour avoir été toujours serviable à notre égard.

Nos remerciements au Pr. K. GROENEN SERRANO du LGC Toulouse pour son aide précieuse dans la partie « mesure du Dimethoate par HPLC ».

Merci aussi à Mr le Directeur de la Direction des Intérêts Agricoles de la province de Saidaainsi qu'à tous les travailleurs et en particulier à Mr M. MERZOUGchef de service des statistiques de nous avoir bien reçu et permis de compléter notre travail.

Nous tenons à remercier du fond du cœur, tous ceux et toutes celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de notre présent travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....2

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Pollution de l'eau 5

I.1.1 Sources de la pollution de l'eau.....6

I.1.1.1 Pollution domestique.....6

I.1.1.2 Pollution industrielle 6

I.1.1.3 Pollution urbaine 7

I.1.1.4 Pollution agricole.....7

I.1.2 Nature de la pollution de l'eau.....7

I.1.2.1 Pollution organique.....7

I.1.2.2 Pollution physique.....8

I.1.2.3 Pollution chimique.....9

I.1.3 Types des polluants.....9

I.1.3.1 Polluants organiques.....9

I.1.3.2 Polluants minéraux..... 10

I.1.3.3 Polluants métalliques.....10

I.1.4 Les pesticides.....11

i) Dégradation 12

ii) Adsorption par les plantes 12

iii) Drainage dans le profond ou sur la surface du sol.....12

I.1.4.1 Définition.....12

I.1.4.2 Classification.....15

I.1.4.2.1 Les herbicides..... 15

I.1.4.2.2 Les fongicides.....15

I.1.4.2.3 Les insecticides.....16

I.2 Les Procédés de Traitement.....17

I.2.1 Traitement Biologique..... 17

I.2.2 Traitement Physique.....18

I.2.3 Traitement Physico-Chimique.....18

I.2.4 Les procédés d'oxydation avancée (POA).....19

I.2.4.1 Espèces radicalaires.....19

I.2.4.2 Les radicaux Sulfates.....21

I.2.4.2.1 Méthodes d'activation.....22

- Activation par un Métal.....22

- Activateurs à base de minéraux.....22

- Activation par la lumière UV.....22

- Activation par la chaleur 23

I.3 Dégradation des pesticides étudiés par les POA 24

I.5 Conclusion.....25

CHAPITRE II : UTILISATION DES PESTICIDES DANS LA REGION DE SAIDA

II.1 Présentation de la région de Saida..... 27

II.2 L'agriculture dans la région de Saïda..... 29

II.2.1 Production végétale.....30

A. Division des Céréales 30

B. Division des légumes frais..... 31

C. Division des Arbres Fruitiers..... 32

II.2.2 Production animale.....33

II.2.3 Evaluation de La saison agricole..... 34

II.3 Utilisation des pesticides dans la région de Saida.....37

II.3.1 Utilisation des pesticides solides.....37

II.3.2 Utilisation des pesticides liquides.....39

II.4 Conclusion..... 42

CHAPITRE III : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

III.1 Produits utilisées..... 44

III.1.1Choix des molécules étudiées 44

III.2 Dispositif Expérimental.....46

III.3 Méthodes d'Analyse 46

III.3.1 L'indice de Permanganate (Oxydabilité)..... 46

- Mode Opératoire.....46

III.3.2 La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)..... 49

III.3.3 Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis).....50

- Loi d'absorption du rayonnement.....50

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Etude de la dégradation du Dimethoate.....54

IV.1.2 L'influence de la Température.....54

IV.1.2 L'influence de la concentration du PS.....56

IV.2. Etude de la dégradation du Thiabendazole.....57

IV.2.1 L'influence de la Température.....57

IV.2.2 Comparaison entre la solution synthétique et commerciale du THB.....59

IV.3 Etude de la dégradation du mélange DIM/THB.....60

IV.4. Conclusion.....62

CONCLUSION GENERALE 64

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Liste des Tableaux

Tableaux	*Titre*	*Page*
Tableau I.1	Classification des pesticides en fonction de leurs cibles	16
Tableau I.2	Exemples de dégradation de divers composés organiques par le persulfate activé par le fer, la chaleur et les rayons UV	24
Tableau II.1	Daïras et Communes de la wilaya de Saida	31
Tableau II.2	Statistiquesde la division des Céréales	31
Tableau II.3	Statistiquesde la division Végétale	33
Tableau II.4	Statistiques de la division des Arbres Fruitiers	34
Tableau II.5	Statistiques de la Production Animale	35
Tableau II.6	Evaluation de la Production Agricole	38
Tableau II.7	Produits Phytosanitaires Liquides (Quantités livrées et utilisée par filière)	40
Tableau III.1	Structure des pesticides étudiés	45
Tableau III.2	Liste des produits chimiques utilisés	45

Liste des Figures

Figures	*Titre*	*Page*
Fig I.1	Processus montrant le devenir des pesticides dans l'environnement	11
Fig I.2	Consommation des pesticides en usage agricole par nombre de doses unités(NODU) en millions d'hectare en France	14
Fig I.3	Quantités des pesticides importés en Algérie en tonnes de 1996-2016	15
Fig II.1	Carte géographique de la wilaya de Saida	27
Fig II.2	Diagramme Ombrothermique de la wilaya de Saida (2018).	28
Fig II.3	Présentation de la surface cultivable par rapport à la surface totale de la région de Saida.	29
Fig II.4	Présentation de la surface cultivable selon la production végétale	30
Fig II.5	Présentation de la surface cultivable selon la production des légumes.	32
Fig II.6	Présentation de la surface cultivable selon la production des Arbres fruitiers	33
Fig II.7	La production générale (quintal) 2017/2018	35
Fig II.8	Evaluation de la saison agricole 2017/2018	36
Fig II.9	Quantités de pesticides solides utilisées par filière pour la saison 2017/2018	37
Fig II.10	Quantités de pesticides solides utilisées par type pour la saison 2017/2018	39
Fig II.11	Quantités de pesticides liquides utilisées par filière pour la saison 2017/2018	41

Fig II.12	Quantités de pesticides liquides utilisées par type pour la saison 2017/2018.	41
Fig III.1	Dispositif Expérimental utilisé dans notre étude	46
Fig III.2	protocole expérimental de l'indice de permanganate jusqu'à l'obtention de la coloration rose pâle	48
Fig III.3	Chromatogramme du DIM détecté lors d'une mesure par HPLC	49
FigIII.4	Courbe d'étalonnage du DIM détecté par HPLC	50
FigIII.5	L'absorbance d'une solution [THB]=0.5 $mol.L^{-1}$ en fonction de la longueur d'onde λ	51
FigIII.6	Courbe d'étalonnage du THB détecté par HPLC	52
Fig IV.1	Variation temporelle de [DIM] pendant sa dégradation par le persulfate activée par la chaleur à différentes températures [entre 40 °C et 70 °C].	54
Fig IV.2	Pseudo-premier ordre d'élimination de DIM à différentes températures [entre 40 °C et 70 °C].	55
Fig IV.3	Tracé d'Arrhenius pour la réaction chimique du DIM avec le radical sulfate	55
Fig IV.4	Variation de IP/IP_0 pendant le traitement du Danadim par le persulfate activé avec des rapports de concentrations $[DIM]_0/[PS]_0$: 1/10, 1/25, 1/75 et 1/15.	56
FigIV.5	Variation temporelle de [THB] pendant sa dégradation par le persulfate activée par la chaleur à différentes températures [entre 60 °C et 80 °C].	57
FigIV.6	Pseudo-premier ordre d'élimination de THB à différentes températures [entre 60°C et 80°C].	57

FigIV.7	Tracé d'Arrhenius pour la réaction chimique du THB avec le radical sulfate	58
FigIV.8	Variation de la concentration du THB (sans ajout du persulfate) à T=60°C.	58
Fig IV.9	Variation de l'IP/IP_0 pendant le traitement du Tecto par le persulfate activé thermiquement.	59
Fig IV.10	Variation de [THB] seul et dans le Tecto pendant la dégradation par le persulfate activé par la chaleur.	60
Fig IV.11	Pseudo-premier ordre d'élimination de THB seul et dans le Tecto.	60
Fig IV.12	Variation de la concentration [THB] dans le Tecto et dans le mélange Tecto + Danadim pendant la dégradation par persulfate activée par la chaleur.	61
Fig IV.13	Pseudo-premier ordre d'élimination de THB dans le mélange Tecto + Danadim.	61

LISTE DES ABREVIATIONS

DBO_5	Demande biologique en oxygène pendant 5 jours.
DCO	Demande chimique en oxygène
MES	Matière en suspension
pH	Potentiel d'hydrogène
DDD	Dichlorodiphenyldichloroethane
DDT	Dichloro-diphényl-trichloroéthane
POA	Procédés d'oxydation avancée
E°	Potentiel standard
$^{\bullet}OH$	Radical hydroxyle
Fig	Figure
H_2O	Eau
J	Jour
L	Litre
POP_s	Polluants organique persistants
SR-AOP	Procédés d'oxydation avancées à base de radicaux sulfates
$SO^{\bullet}_4$	Radical sulfate
$SO_8^{\bullet -2}$	Persulfate
N	Normalité
M	Métal
PS	Persulfate
PMS	Peroxymonosulfate
UV-Vis	Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible
Ip	Indice de permanganate
HPLC	La chromatographie liquide à haute performance
DIM	Diméthoate
THB	Thiabendazole

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'eau est un défi mondial qui s'est aggravé dans les pays développés et en voie développement, ce qui a miné la croissance économique ainsi que la durabilité socio-environnementale et la santé de milliards de personnes.

Bien que l'attention mondiale ait porté principalement sur la quantité d'eau, l'efficacité de l'utilisation de l'eau et les questions de répartition, la mauvaise gestion des eaux usées et du drainage agricole a créé de graves problèmes de qualité de l'eau dans de nombreuses régions du monde, aggravant la crise de l'eau. La rareté de l'eau est causée non seulement par la rareté physique de la ressource, mais aussi par la détérioration progressive de la qualité de l'eau dans de nombreux bassins, réduisant ainsi la quantité d'eau qu'il est sécuritaire d'utiliser. **[1]**

Pour s'affranchir de la pollution responsable de nombreux dégâts infligés à l'écosystème et à la ressource en eau dont les utilisations sont multiples (alimentation en eau potable, pisciculture, besoins des industries en eau, agriculture, etc.) notamment les polluants bio-récalcitrants (non-biodégradable), de nombreux procédés sont mis en œuvre. Parmi celles-ci, les procéder d'oxydation avancée POA.

L'oxydation à base de sulfate radical ($SO^{\bullet}_4$) s'intéresse de plus en plus au traitement oxydatif de l'eau. Le $SO^{\bullet}_4$ est un oxydant solide à un électron, mais il réagit aussi facilement par addition à des doubles liaisons C=C et par abstraction. Il est donc capable de dégrader un grand nombre de polluants tels que les solvants, les pesticides …etc. Le $SO^{\bullet}_4$ peut être produit par photolyse, thermolyse ou réduction du peroxodisulfate ($S_2O_8^{-2}$).

L'objectif de notre travail est l'étude de la dégradation des pesticides, utilisés dans la région de Saida, par les radicaux sulfates activés thermiquement,

Ce travail s'organise donc autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique générale sur la pollution de l'eau en particulier par les pesticides, son traitement ainsi que les procédés d'oxydation avancée.

Dans le deuxième chapitre, l'agriculture dans la wilaya de Saida est présentée ainsi que l'utilisation des pesticides durant la saison 2017/2018.

Le troisième chapitre porte sur les différentes méthodes d'investigation telle que les produits utilisés, le dispositif expérimental et les méthodes d'analyse.

Le dernier chapitre est consacré au suivi des essais, à la présentation des résultats obtenus ainsi que leurs interprétations, nous terminons notre étude par une conclusion générale.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Revue Bibliographique

Dans ce chapitre, la pollution de l'eau par les pesticides sera décrite ainsi que les différents procédés de traitement seront abordés en particulier le traitement par les radicaux sulfates.

I.1 Pollution de l'eau

L'eau est essentielle pour soutenir la croissance économique et répondre à la demande croissante de produits alimentaires. Toutefois, la disponibilité des ressources en eau dans le monde est en baisse et, dans de nombreuses régions du monde, la mauvaise qualité de l'eau rend son utilisation peu sûre. La pollution de l'eau menace la santé humaine et l'environnement, touchant des milliards de personnes. De sérieux efforts sont déployés pour empêcher la dégradation de la qualité de l'eau de nos lacs, aquifères, rivières et les mers. **[1]**

En dépit des améliorations de l'état des cours d'eau apportées ces dernières années et de la mise en place de réseaux de surveillance, de nombreux cours d'eau des lacs, des nappes souterraines sont encore pollués, en particulier à cause des activités humaines et de la modification du milieu physique. Les différents contaminants qui arrivent dans les eaux de surface et souterraines à partir des effluents des stations d'épuration, des effluents des aires d'élevage, des rejets industriels et hospitaliers, des lixiviats et des décharges des eaux de pluie, menacent l'équilibre naturel des écosystèmes et la santé humaine. La pollution de l'eau peut être chronique ou accidentelle, localisée ou diffuse. Selon sa nature on distingue généralement :

- La pollution bactériologique (micro-organismes, agents pathogènes).
- La pollution organique.
- La pollution chimique (métaux, nitrates et phosphates, hydrocarbures, substances organiques de synthèse, détergents, pesticides….).
- La pollution physique : matières en suspension, pollution radioactive, pollution acide et pollution thermique.

Les substances toxiques présentes dans le milieu et les rejets sont soit dissoutes dans l'eau soit adsorbées sur les matières en suspension, dans les sédiments ou encore

accumulées dans les tissus des organismes vivants. Le temps de transfert des polluants à la surface des nappes souterraines peut être très longs car il dépend des matériaux traversés et de la vitesse d'écoulement des eaux, dans les milieux poreux, les polluants traversent d'abord la zone non saturées, s'étalent sous forme de galettes s'ils sont légers ou s'infiltrent dans le cas où ils sont plus denses que l'eau. Une partie atteint le toit de la nappe s'y dissout ou s'y mélange et migre selon l'écoulement de la nappe tandis qu'une autre partie est adsorbée. **[2]**

Outre ces pollutions qui menacent les milieux aquatiques, de nombreuses dégradations causées par l'homme ont modifié de façon durable les composants physiques des cours d'eau entrainant une diminution de la diversité et du fonctionnement des écosystèmes.

I.1.1 Sources de la pollution de l'eau

I.1.1.1 Pollution domestique

La pollution domestique comprend les eaux ménagères (eaux de toilette, de lessive, de cuisine) et les eaux vannes (urines et matières fécales). Les eaux usées domestiques contiennent des matières minérales et des matières organiques. Les matières minérales (chlorures, phosphates, sulfates, etc.) et les matières organiques constituées de composés ternaires, tels que les sucres et les graisses (formés de carbone, oxygène et hydrogène, mais aussi d'azote et, dans certains cas, d'autres corps tels que soufre, phosphore, fer, etc.) **[3]**.

I.1.1.2 Pollution industrielle

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple: la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils et des ateliers, les filtrations, les distillations, etc. Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles…) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre (1g/L) **[4]**.

I.1.1.3 Pollution urbaine

Les eaux usées urbaines comprennent les eaux usées domestiques et les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux d'arrosage des voies publiques, eaux de lavage des caniveaux, des marchés et des cours). Les eaux qui ruissellent sur les toitures, les cours, les jardins, les espaces verts, les voies publiques et les marchés entraînent toutes sorte de déchets minéraux et organiques : de la terre, des limons, des boues, des silts, des sables, des déchets végétaux (herbes, pailles, feuilles, graines, etc.) et toute sortes de micropolluants (hydrocarbures, pesticides venant des jardins, détergents utilisés pour le lavage des cours, des voies publiques, des automobiles, débris microscopique de caoutchouc venant de l'usure des pneumatiques des véhicules. Plomb venant du plomb tétra-éthyle contenu dans l'essence, retombées diverses de l'atmosphère, provenant notamment des cheminées domestiques et des cheminées d'usines **[5]**.

I.1.1.4 Pollution agricole

Ce sont des eaux qui ont été polluées par des substances utilisées dans le domaine agricole. Dans le contexte d'une agriculture performante et intensive, l'agriculteur est conduit à utiliser divers produits d'origine industrielle ou agricole dont certains présentent ou peuvent présenter, des risques pour l'environnement et plus particulièrement pour la qualité des eaux. Il s'agit principalement :

- Des fertilisants (engrais minéraux du commerce ou déjections animales produites ou non sur l'exploitation)
- Des produits phytosanitaires (herbicides, fongicides, insecticides...) **[6]**.

I.1.2 Nature de la pollution de l'eau

I.1.2.1 Pollution organique

La pollution organique désigne la pollution engendrée par rejet de déchets organiques provenant des ordures ménagères des lisiers et des industries (tanneries, papeteries, laiteries, sucreries..). Ces déchets sont souvent biodégradable et, quand ils ne sont pas trop importants, ils sont dégradés et éliminés par autoépuration grâce a des processus physico-chimiques et aux organismes présents dans le milieu aquatique. Dans le cas où l'apport de matière organique est en excès, leur dégradation va consommer

beaucoup d'oxygène est occasionner une forte perturbation de l'écosystème avec la disparition nombreuses espèces animales en particulier les poissons**[2]**.

La DBO_5 est un paramètre qui permet de caractériser la quantité d'oxygène nécessaire aux bactéries pour décomposer les matières organiques.

La pollution organique participe aussi à l'eutrophisation et à la dystrophisation des lacs. De nombreux micro-organique se développent dans les effluents pollués par les matières organiques, comme des espèces pathogènes, des micro-organismes saprophytes des bactéries hétérotrophes et des champignons qui décomposent les matières organiques en sels minéraux **[2]**.

I.1.2.2Pollution physique

Les matières en suspension (MES) dans les cours d'eau sont des particules minérales et organiques de taille très variable (diamètre allant de moins de 2µm à 20cm de diamètre) ayant pour origine l'érosion des sols et du lit des cours d'eau ainsi que les rejets dus aux activités humaines. Elles sont véhiculées par le cours d'eau vers l'océan. On distingue ainsi la « charge en suspension » consistant en des matières fines qui se déplacent sans toucher le fond de la rivière, et la « charge fond » moins conséquente, correspondant à des matériaux denses se déplaçant dans le fond de la rivières par roulement et glissement. Le transport des particules dépend de la vitesse du courant mesuré par son débit, de la taille des particules, des tombées pluviométriques, de la nature des sols et des variations dans le temps (écoulement différent selon les saisons et même dans la journée).

La connaissance du flux de MES que l'on cherche à quantifier est une donnée importante pour gérer les cours d'eau. En effet, les matières en suspensions:

- Limitent la pénétration des rayons solaires entrainant une diminution de la photosynthèse donc une baisse de la teneur en oxygène.
- Transportent des substances toxiques dangereuses pour les écosystèmes (adsorption à leur surface de polluants et de germes pathogènes).
- Sédimentent les retenues des barrages.
- Détruisent l'habitat des poissons par dépôt dans le lit du cours d'eau.

I.1.2.3 Pollution chimique

Des très nombreux polluants chimiques sont rejetés dans les stations d'épuration à travers les effluents industriels, domestiques et agricoles. Ils ne sont pas tous éliminés et sont encore présents dans les fleuves, les estuaires, les zones littorales et même dans les aquifères. La pollution agricole (engrais, pesticides ….) qui est une pollution diffuse ne peut être traitée, l'eutrophisation et l'exotoxine des cours d'eau et des lacs. Par ailleurs des polluants « émergents » apparaissent pour lesquels les méthodes d'épuration et le dosage sont encore sujets à recherche. Les principaux polluants dont la toxicité peut affecter les écosystèmes et la santé de l'homme sont présentés brièvement ci-dessous.

Les métaux existent naturellement dans les roches et le sol mais, du fait de leur nombreuse application anthropique, ils peuvent contaminer les eaux et en particulier les eaux souterraines quand leur concentration dépasse un certain seuil.

Les nitrates et les phosphates présents à l'état naturel sont nécessaires au fonctionnement de l'écosystème aquatique en équilibre. Cependant, leur excès dû essentiellement de l'agriculture participe à la dégradation des eaux. Les nitrates proviennent principalement de l'agriculture (engrais azotés, lisier). Très solubles dans l'eau, ils polluent les réservoirs d'eaux souterraines et nécessitent des traitements particuliers pour la production d'eau potable qui ne doit pas contenir plus de 0,5µg de nitrate par litre. Leur taux reste encore très élevé bien qu'en nette diminution.

I.1.3 Types des polluants

I.1.3.1Polluants organiques

Les polluants organiques sont les polluants les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels**[7]**.

I.1.3.2 Polluants minéraux

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement.**[7]**

La pollution minérale des eaux peut provoquer le dérèglement de la croissance végétale ou trouble physiologique chez les animaux. Les polluants minéraux ce sont principalement les métaux lourds et les éléments minéraux nutritifs.**[8]**

I.1.3.3 Polluants métalliques

La pollution métallique peut être due à différents métaux comme l'aluminium, l'arsenic, le chrome, le cobalt, le cuivre, le manganèse, le molybdène, le nickel, le zinc... ou encore à des métaux lourds comme le cadmium, le mercure ou le plomb, plus toxiques que les précédents. De multiples activités humaines en sont responsables. Cette pollution provient en effet essentiellement **[8]**:

- des rejets d'usines, notamment de tanneries (cadmium, chrome), de papeteries (mercure), d'usines de fabrication de chlore (mercure) et d'usines métallurgiques,
- des épandages sur les sols agricoles d'oligo-éléments ou de boues résiduelles de stations d'épuration,
- de l'utilisation de certains fongicides (mercure)
- des retombées des poussières atmosphériques émises lors de l'incinération de déchets (mercure) ou de la combustion d'essence automobile (plomb).
- du ruissellement des eaux de pluie sur les toitures et les routes (zinc cuivre plomb).

Dans cette étude on va s'intéresser à la pollution causée par les pesticides.

I.1.4 Les pesticides

La plupart des pesticides sont des polluants organiques persistants (POPs) et sont caractérisés par leurs propriétés physiques et chimiques stables et très persistantes dans l'environnement **[9]** possèdent un potentiel de propagation à longue distance. Ces produits chimiques sont souvent transformés en nombreux métabolites qui persistent pendant des années dans l'environnement. Le danger majeur de ces produits persistants ou de leurs métabolites est leur capacité d'entrer dans la chaine alimentaire. En effet, en raison de leur toxicité et leur faible pouvoir de dégradation, les pesticides peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et/ou l'environnement, c'est la bioaccumulation qui met la vie des êtres vivants en danger **[10,11].**

Ces caractéristiques rendent ce type de polluants organiques très dangereux ce qui nécessite de les étudier et de connaitre leur devenir dans l'environnement.

Plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de polluants organiques dans l'environnement **[12,13]** notamment dans l'environnement aquatique. En effet, la manifestation du caractère polluant de composé organique est étroitement liée à leur devenir dans le sol. Dès leur arrivée au sol Figure I.1, les polluants organiques commencent à se distribuer selon les trois principales voies suivantes :

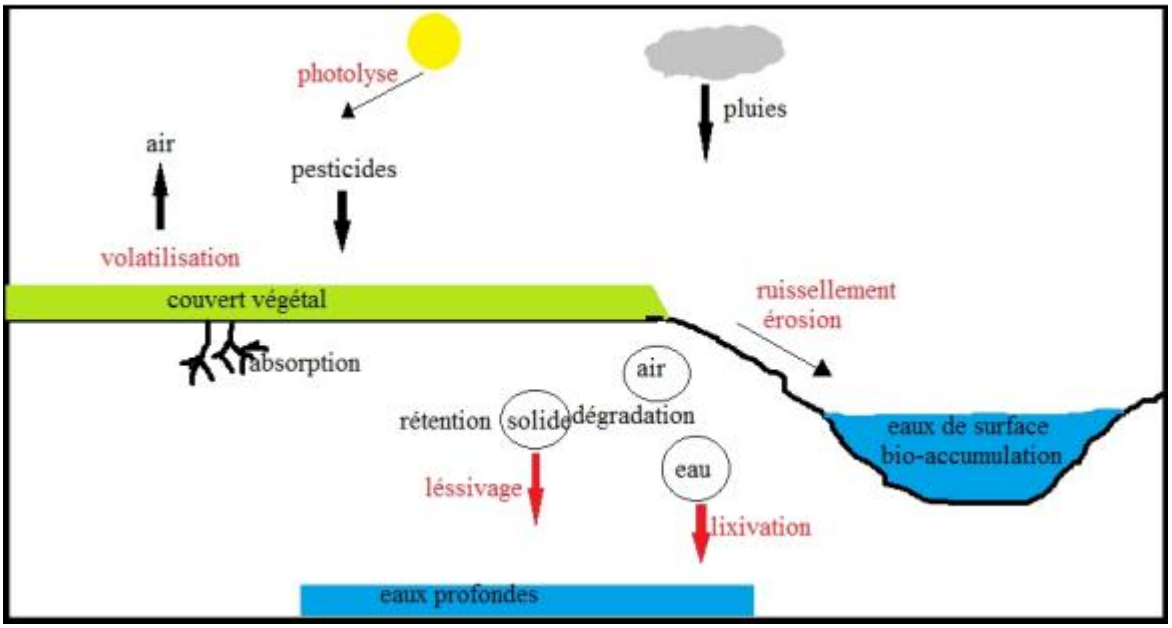


Fig I.1 : Processus montrant le devenir des pesticides dans l'environnement.

i) Dégradation: La dégradation d'un pesticide se produit quand ce dernier est décomposé en petites molécules et éventuellement en dioxyde de carbone et l'eau à travers des réactions photochimique, chimique et biologique **[14.15].** En effet, quand un pesticide est dégradé, il génère plusieurs sous-produits appelés métabolites, chacun de ces derniers possède ses propres propriétés chimiques, souvent plus toxiques que le produit de départ.

ii) Adsorption par les plantes : Les particules du sol peuvent jouer un rôle très important pour immobiliser les pesticides grâce à l'adsorption. Aussi, les plantes piègent ces pesticides et affaiblissent leur disponibilité, et par conséquent arrêtent sa migration dans l'environnement. L'adsorption fait référence à l'attachement du pesticide par les particules du sol. Le taux d'adsorption est en fonction de plusieurs paramètres à savoir: les caractéristiques du sol et la nature du pesticide. L'adsorption d'un pesticide donné par le sol dépend du pH du milieu **[16],**qui par la suite détermine la structure chimique du pesticide dans l'environnement.

iii) Drainage dans le profond ou sur la surface du sol : Le déplacement des pesticides se fait soit par le transfert qui est provoqué principalement par la pluie (ruissellement, infiltration et transfert vers les nappes et les cours d'eau), ou soit par la volatilisation en étant emportés les courants d'air en effet, des gouttelettes d'une taille inférieure à 100μm sont susceptibles d'être transportées sur de très longues distances. Elles finissent par se déposer par voie sèche ou par lessivage de l'atmosphère par les pluies. Ladisponibilité et le transfert des pesticides vers les nappes souterraines (figure I.1) constituent des problèmes sérieux et redoutables**. [17]**

I.1.4.1 Définition

Les Pesticides sont des micropolluants organiques de synthèse chimique (herbicides, fongicides, insecticides, nématocides, algicides et acaricides). Ces composés sont utilisés en agriculture, dans les industries du bois, la construction et pour les désherbages **[18].** Les pesticides permettent d'augmenter le rendement de production, en régulant la croissance des plantes, en réduisant la perte des fruits à cause de leur chute ou en sauvegardant leur qualité pendant le stockage ou le transport**[19].**L'utilisation de pesticides peut protéger la récolte et empêcher des pertes de post-récolte contribuant ainsi à la santé alimentaire**[1].**

Au 19ème siècle, les premiers produits phytosanitaires réellement efficaces étaient la bouillie bordelaise à base de $CuSO_4$ puissant fongicide et l'arsénite de cuivre (AsCu)

utilisé comme insecticide. Ces composés étaient de nature minérale. La synthèse chimique organique à pris le relais **[18]**.

Le 19ème siècle connaît le développement de la chimie minérale en découvrant plusieurs types des pesticides minéraux à base de sel de cuivre. Dans les années 50, des insecticides comme le dichloro-diphenyl-dichloroethane (DDD) et le dichloro-diphényl-trichloroéthane (DDT) sont utilisés en grandes quantités en médecine préventive (pour détruire le moustique responsable de la malaria) et en agriculture (élimination du doryphore). Ces composés sont aujourd'hui interdits en a raison de leur faible biodégradabilité et de leur bioaccumulation dans la chaîne alimentaire.

Au cours du XXème siècle, l'emploi des pesticides a été très fréquent par rapport au siècle précédent par conséquent un succès quant au rendement et aux productions est bien remarqué. D'où leur indispensabilité dans la plupart des activités. En effet, le désir d'augmenter les rendements dans l'agriculture a suscité l'utilisation de plus en plus de produits chimiques. Les traitements des pesticides apparaissent à la fin du vingtième siècle en raison de leur impact négatif sur l'environnement **[20]**.

Les pesticides, dont il existe des millions de variétés, sont utilisés non seulement par les agriculteurs pour lutter contre les plantes et les animaux nuisibles à l'homme en permettant un bon rendement des récoltes mais aussi par les municipalités (espaces verts), les aires de golf, l'armée, le traitement des forêts. On en trouve différents groupes selon leur usage : insecticides, herbicides, acaricides, rodenticides, nématocides, pyrethéocides, fongicides. Ils appartiennent à différents familles chimiques (organochlorés, carbamates, esters d'acide phosphorique) et ont une persistance plus ou moins longue. La plupart de ces substances ont été interdites en Europe du fait de leur forte toxicité mais on les trouve encore dans les eaux superficielles de nombreux pays et dans les eaux souterraines. On cite par exemple **: [2]**

- le lindane, insecticides interdit en 1999.
- le durion, herbicides interdit en 2003.
- la simazine, herbicides interdit en 2003.
- le terbutylazine, herbicides interdit en 2004.

Actuellement, la réduction de l'utilisation de pesticides devient une préoccupation majeure aux Etats-Unis, au Canada et en Europe. De 1945 à 1985 la consommation mondiale de pesticides a doublé tous les dix ans **[21].**

La figure I.2 montre la consommation des pesticides en usage agricole par nombre de doses unités en millions d'hectare en France.

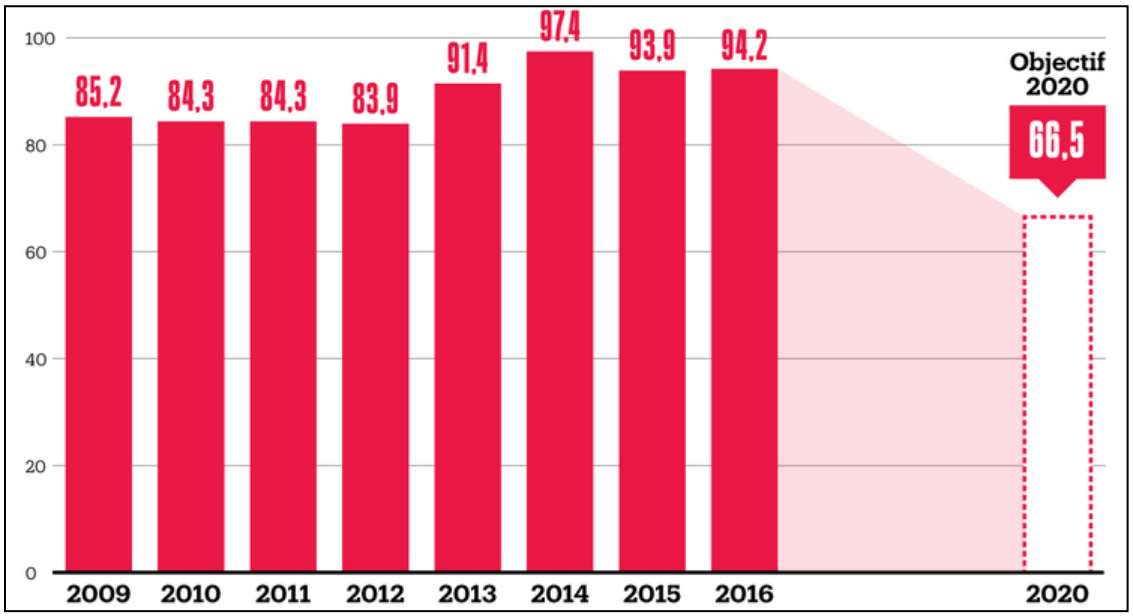


Fig I.2 : Consommation des pesticides en usage agricole par nombre de dosesunités(NODU) en millions d'hectare en France.**[22]**

En l'Algérie, une enquête réalisée par AyadMokhtariNahida**[23]**auprès des fellahs de la chambre d'agriculture d'Oran et de l'institut de protection des végétaux de la wilaya d'Oran, a montrée que les pyréthrinoides, les organophosphorés et les carbamates sont les pesticides les plus utilisés en Algérie. Selon l'institut national de protection des végétaux, la plus grande quantité d'insecticides est utilisée contre la lutte antiacridienne. Le marché algérien en pesticides ne cesse d'augmenter ; en 2009 l'Algérie a importé 67 millions USD de pesticides et en 2008, 77 millions USD contre 49.4 millions USD en 2007**[24,25].**

La figure I.3 montre l'évolution des quantités des pesticides importés en Algérie en tonnes de 1996-2016.

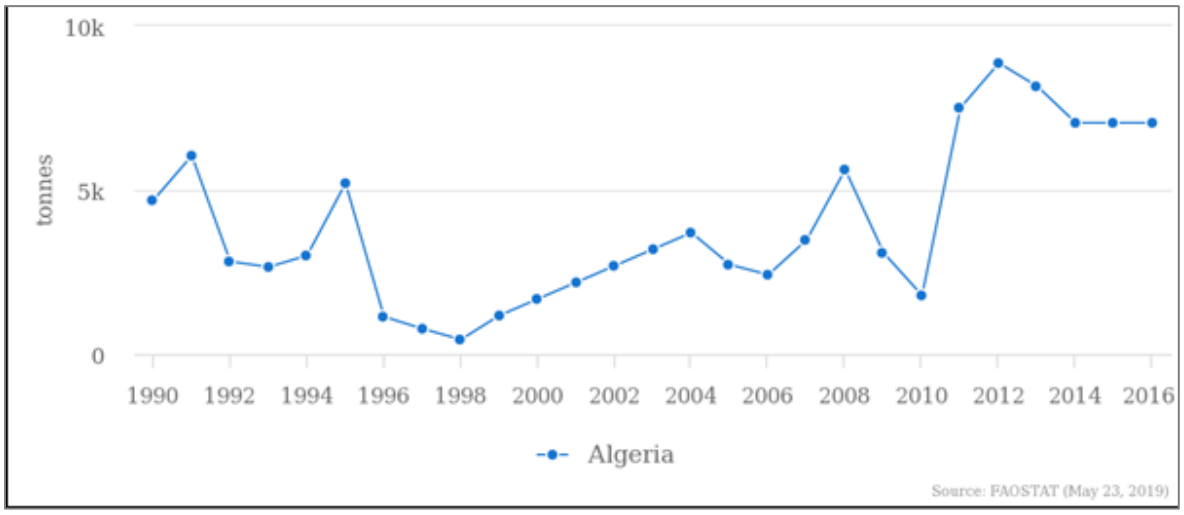


Fig I.3 : Quantités des pesticides importés en Algérie en tonnes de 1996-2016. **[24]**

I.1.4.2 Classification

Les pesticides sont classés en plusieurs catégories au niveau de leur emploi :

I.1.4.2.1 Les herbicides

Les herbicides dérivés de l'acide phénoacétique sont des auxines (hormones de croissance des végétaux) de synthèse. Ils furent massivement utilisés au Vietnam comme défoliants. **[20]**

Les herbicides sont les pesticides les plus utilisés en tonnage et en surfaces traitées, ces produits permettent d'éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Ainsi, plus de 35 familles chimiques différentes représentées dans cette catégorie sont les carbamates à savoir : (carbaryl, chlorprophame, triallate,...), les chlorophenoxyalcanoïques (2,4-D, 2, 4,5-T, ...), les amides (alachlore, propyzamide,..), les urées substituées (diuron, chlortoluron,..), les triazines (atrazine, simazine,..) etc.

I.1.4.2.2 Les fongicides

Ce sont des agents qui permettent de combattre la prolifération des champignons phytopathogènes et de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves problèmes à l'agriculture tels que le mildiou de la pomme de terre, celui de la vigne, les charbons et les rouilles des céréales, représentaient autrefois de véritables fléaux. Ces maladies sont provoquées par l'invasion des divers tissus des plantes par le mycélium de champignons microscopiques. Les fongicides les plus anciens et connus sont des sels

cupriques, et les fongicides à base du soufre. Les fongicides organiques représentent la part la plus importante : triazoles (bromuconazole, triticonazole,…), dérivés du benzène (Chlorothalonil, quintozène), dicarboximides (folpel, ipodione,…).

I.1.4.2.3 Les insecticides

Des produits ciblés à détruire les insectes nuisibles. Les insecticides les plus utilisés sont les carbamates (carbosulfan…), les dérivés du pyrèthre, et les organophosphorés (bromophos..). Les organochlorés ont tous été interdits depuis 1970 dans plusieurs pays à l'exception du lindane dont l'arrêt d'utilisation date de 1999 dans plusieurs pays. **[26]**

Le DDT a été le premier produit phytosanitaire utilisé à échelle mondiale pour la lutte contre l'anophèle responsable du paludisme. Son emploi est interdit. Ce composé fait partie de la famille des organochlorés ainsi que le lindane, est la dieldrine.

Les Organophosphorés tels que le parathion et le malathion sont utilisés en remplacement du DDT. Ils présentent l'avantage de ne pas s'accumuler dans les organismes **[20].**

Les pesticides sont généralement classés en fonction de la cible qu'ils visent (**Tableau** ci-dessous):

Tableau I.1 Classification des pesticides en fonction de leurs cibles**. [27]**

Types de pesticides	Cibles
les herbicides	pour lutter contre les "mauvaises herbes"
les fongicides	pour détruire les champignons
les insecticides	pour tuer les insectes les corvicides
les corvicides	contre les oiseaux
les rodenticides	pour lutter contre les taupes et les rongeurs

I.2Les Procédés deTraitement

La dépollution des eaux usées nécessite une succession d'étapes. L'épuration doit permettre, au minimum, d'éliminer la majeure partie de la pollution carbonée. Selon le degré d'élimination de la pollution et les procèdes mis en œuvre, Il existe plusieurs types différents de procédés de traitement des eaux usées :

I.2.1Traitement Biologique

Des micro-organismes ont été responsables de la stabilisation naturelle des déchets de l'homme et des animaux depuis l'origine de ces espèces sur la terre. Cette stabilisation peut se faire dans des conditions anaérobies sous terre, en l'absence d'oxygène, ou aérobies dans le sol superficiel ou dans les eaux réceptrices. Les produits finals de cette stabilisation sont le dioxyde de carbone, l'azote, ses oxydes et l'eau. Ces produits sont à leur tour mis à profit par les plantes vertes pour leur croissance avec production d'oxygène. Ainsi se trouve maintenu un équilibre écologique **[28].**

Les procédés biologiques aérobies sont nombreux tant qu'en épuration, qu'en potabilisation les phénomènes de dégradation du carbone, de nitrification suivie de dénitrification, sont appliques au sein des boues activées et des biofiltres.

La croissance bactérienne en milieu constamment renouvelé, c'est-à-dire où le substrat arrive d'une façon plus ou moins uniforme tout ou long du temps, est caractéristique des procédés d'épuration. La parfaite connaissance des phénomènes de croissance bactérienne et enzymatiques d'utilisation du substrat est difficile en raison de certaines approximations rendues obligatoires dans un souci de simplification.

Le nombre d'installations mettant en œuvre un procédé à biomasse anaérobie est encore limité. Ces processus sont particulièrement intéressants pour l'épuration d'eaux très chargées, la stabilisation des boues et enfin la déphosphatation. Le dernier d'entre eux combine une phase anaérobie suivie d'une autre aérobie. Néanmoins, la condition indispensable à l'élimination biologique du phosphore est la période anaérobie. Les biomasses anaérobies présentent des métabolismes dissimilatifs et assimilatifs très particuliers **[18].**

I.2.2Traitement Physique

Ce sont des opérations de séparation de phases non-miscibles dont l'une au moins est liquide **[29].** Parmi ces procédés, les plus courantes sont :

Le dégrillage permettant d'éliminer les corps flottants et les gros déchets par l'intermédiaire de grilles placées en travers du canal d'amenée afin de protéger les installations contre les obstructions **[30].**

La filtration, passage d'un mélange liquide-solide à travers un milieu poreux (filtre) qui retient les solides (gâteau de filtration) et laisse passer les liquides (filtrat) **[31].**

La décantation utilisant les forces de gravité pour séparer les particules de densité supérieure à celle du liquide en provoquant leur dépôt **[32].**

La centrifugation, opération de séparation par action de la force centrifuge, du mélange entraîné dans un mouvement de rotation **[29].**

La flottation visant à séparer les phases solides des phases liquides par la poussée d'Archimède. En flottation naturelle, les flocs de faible densité remontent librement à la surface. La flottation assistée s'obtient par injection d'air **[33].**

I.2.3 Traitement Physico-chimique

Utilisés en général comme moyens de traitement complémentaires, ces procédés combinent les principes de la chimie et de la physique **[29].** Certaines substances comme les colloïdes sont particulièrement stables en suspension et leur durée de décantation peut être trop longue. Afin de favoriser leur décantation, le décanteur est probablement conditionné avec les réactifs chimiques qui facilitent l'agglomération des particules **[34].**Deux techniques sont utilisées **[29]:**

- La coagulation annule les charges électriques des particules en suspension par l'ajout de réactifs minéraux.
- La floculation provoque l'agglomération des particules déchargées par les coagulants. La fraction des flocs peut être améliorée par addition de floculants.

Les traitements tertiaires regroupent toutes les opérations physiques, chimiques ou biologiques qui complètent les étapes précédentes. Les traitements tertiaires sont nombreux et peuvent constituer une chaine complexe ; les opérations qui les composent dépendent de

l'usage que l'on fera de l'eau traitée dans le cas des rejets en rivière, ils se limitent à la désinfection, l'élimination de l'azote et du phosphore. Si l'eau traitée est destinée à un recyclage, alors les opérations sont plus nombreuses et plus complexes. Certaines opérations ont déjà été abordées dans les traitements physico-chimique « coagulation-floculation et précipitation chimique » **[35].**

I.2.4 Les procédés d'oxydation avancée (POA):

Le concept des procédés d'oxydation avancée (POA) a été initialement mis en place par Glaze et al. en 1987 **[36].** Les POA sont des processus physico-chimiques qui produisent des changements profonds dans la structure des espèces chimiques **[37].**

Au cours des trente dernières années, la recherche et le développement concernant les POA a été immense en particulier pour la diversité des technologies utilisées et pour les domaines d'application potentiels. Bien que l'application la plus commune est le traitement des eaux usées, ils ont eu d'autres applications diverses comme le traitement des eaux souterraines, l'assainissement des sols, le conditionnement des boues des stations d'épuration, la production d'eau ultra-pure, le traitement des composés organiques volatiles et le contrôle des odeurs **[38].** Les POA peuvent même permettre la désinfection ou la stérilisation des bactéries, virus et autres microorganismes **[37].**

Selon les propriétés du flux de déchets à traiter et l'objectif du traitement lui-même, les POA peuvent être utilisés seuls ou couplés avec d'autres procédés physico-chimiques et/ou biologique. Ainsi, ils peuvent être utilisés comme une étape de prétraitement pour convertir des composés initialement bio-récalcitrants à des produits plus facilement biodégradables suivis par un traitement biologique. D'autre part, dans le cas des effluents contenant des fractions biodégradables, le processus inverse, c'est-à-dire, un prétraitement biologique peut-être suivi par un post-traitement chimique **[38].** L'idée principale de la combinaison est l'utilisation d'une technologie moins coûteuse soit dans la première, soit dans la dernière étape du traitement, pour réduire le coût global de traitement **[37].**

Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés d'oxydation, caractérisé par une utilisation commune des radicaux $^{\bullet}OH$ pour détruire les composés organiques complexes et non biodégradables en produits finis à l'état ultime **[39].**Les procédés d'oxydation avancée (Advanced OxidationProcesses ou AOP) sont des procédés de traitement de l'eau, le fonctionnement se fait à température et à pression proches des conditions ambiantes. Ces

techniques permettent la production d'un oxydant puissant à partir d'un réactif oxydant primaire. Cette technologie est principalement utilisée dans le but d'éliminer des polluants difficiles à détruire par les voies de traitements conventionnels, telles que les boues activées ou la biofiltration **[40].**

I.2.4.1 Espèces radicalaires

Les principaux radicaux produits et mis en œuvre par les POA sont les $^{\bullet}OH$, $H_2O_2^{\bullet}$ et $O_2^{\bullet-}$. Leur mécanisme de formation est spécifique à chaque procédé. Cependant le plus intéressant de ces radicaux reste le radical hydroxyle $^{\bullet}OH$ qui est un puissant oxydant non sélectif possédant un très fort potentiel standard ($E°_{\bullet OH/H2O}$ = 2,81 V/ENH). Il est notamment capable d'oxyder pratiquement tous les composés organiques et inorganiques existants et de désactiver les bactéries, ceci à des vitesses approchant la limite du contrôle des réactions par diffusion.Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes :

- les procédés d'oxydation chimique ou photochimique en phase homogène (H_2O_2/Fe_2^{+}, H_2O_2/O_3, H_2O_2/UV et O_3/UV).
- les procédés photocatalytiques en phase homogène (UV/Fe_2^{+}/H_2O_2) et ou hétérogène (UV/TiO_2).
- les procédés d'oxydation électrochimique.
- les procédés d'oxydation sonochimique.

Le radical $^{\bullet}OH$ a l'avantage de ne pas induire de pollution secondaire, d'être relativement simple à manipuler et d'être le plus rentable possible. En milieu fortement basique, il se déprotone suivant l'équilibre**(I.1)**pour former le radical $O^{-\bullet}$ qui est aussitôt protoné par l'eau, raison pour laquelle sa réaction avec les substrats est négligeable.

$$^{\bullet}OH + OH^- \longrightarrow O^{-\bullet} + H_2O \qquad \textbf{(I.1)} \qquad Pka\ (^{\bullet}OH) = 11,8$$

Par contre en milieu acide, il subit principalement trois types de réaction par attaque électrophile.

- Abstraction d'atome d'hydrogène.
- Addition électrophile aux doubles liaisons (type C=C et C=N).
- Transfert électronique (rarement observé directement), il se manifeste par la formation des complexes intermédiaires susceptibles d'être impliqués dans le processus.

Les POA sont basés sur la production in situ de radicaux libres fortement réactifs **[41]**capables d'inactiver des micro-organismes et d'oxyder des molécules organiques complexes, de les minéraliser partiellement ou totalement **[35,42].** Les POA se produisent en deux étapes : la formation in situ de radicaux et leur réaction avec des polluants organiques ou biologiques **[41]**. Ces technologies sont basées sur l'utilisation d'un large éventail de photocatalyseurs, le TiO_2 étant le plus utilisé, ou la combinaison d'oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, le peroxymonosulfate ou le persulfate avec des catalyseurs métalliques ou le rayonnement ultraviolet (UV) **[43]**. Les POA basées sur la production de radicaux hydroxyles sont les traitements les plus délibérés. Le radical hydroxyle a un potentiel d'oxydation élevé(2,8V)que les conditions sont favorables au chlore,à l'ozoneou au permanganate **[42,44]**. Ces dernières années, les radicaux sulfatés ont attiré l'attention. Ces radicaux pourraient jouer un rôle important en raison de leur potentiel d'oxydation élevé

I.2.4.2 Les radicaux Sulfates

Les procédés d'oxydation avancée à base de radicaux sulfates (SR-AOP),semblent être une bonne solution de rechange, car ils ont un bon potentiel d'oxydationet aucun des inconvénients susmentionnés. En effet, les radicaux sulfatés présentent de nombreux avantages qui peuvent se résumer comme suit **[35]:**

1. Comme il a été mentionné, le $SO_4^{\bullet}$ présente un potentiel d'oxydation élevéde (2.1V).

2. Les réactions pharmaco-chimiques ont une influence sélective et scientifique sur les composés organiques qui contiennent des liaisons non saturées ou des électrons aromatiques. En revanche, $^{\bullet}OH$ est un radical non sélectif et peut également réagir avec le milieu diversifié constitué par l'extraction de l'hydrogène ou l'addition électrophile **[45,46].**

3. Le $SO_4^{\bullet}$ réagit efficacement aux composés organiques sur une large plage de pH de 2 à 8, atteignant un potentiel d'oxydation standard élevéà pH neutre **[47].**

4. La demi-vie des radicaux sulfates est censée être de 30 à 40 µs, ce qui permet au $SO_4^{\bullet}$ d'avoir un transfert de masse plus stable et un meilleur contact avec les composés cibles que les radicaux hydroxyles, dont la demi-vie est de 20 µs**[48].**

Les radicaux sulfates sont habituellement générés par le peroxymonosulfate (PMS) et le persulfate (PS), le PMS et le PS ont des potentiels d'oxydation importants (1,82 et 2,1 V respectivement). Toutefois, la réaction directe avec les contaminants se produit à un taux très faible, de sorte qu'ils doivent être activés pour générer des radicaux sulfates **[46]**.

L'activation du PS peut se faire par diverses méthodes telles que la chaleur, les UV, les ultrasons ou la catalyse hétérogène et homogène **[49,48]**. Néanmoins, la combinaison de deux ou plusieurs méthodes différentes a été largement étudiée pour accroître l'efficience **[50].**

Dans ce chapitre, les différentes méthodes d'activation de PS sont présentéeset les progrès réalisés au cours des dernières années dans l'utilisation des radicaux sulfates sont montrés.

I.2.4.2.1 Méthodes d'activation

- **Activation par un Métal**

Le persulfate peut être activé par transfert d'un seul électron à l'aide de métaux comme l'argent, le cuivre, le fer, le zinc, le cobalt et le manganèse formant le radical sulfate, selon la réaction (I.2) Où **M** représente le métal:

$$S_2O_8^{-2} + M \longrightarrow M^{n+1} + SO_4^{-2} + SO_4^{\bullet} \quad \textbf{(I.2)}$$

- **Activateurs à base de minéraux**

Des activateurs à base de minéraux, notamment la magnétite(Fe_3O_4), la nano-magnétite (nano Fe_3O_4), la birnessite (un oxyde à base de manganèse) ont été utilisés pour l'activation du persulfate.

- **Activation par la lumière UV**

Le persulfate peut être activé par la lumière UV formant le radical sulfate.

$$S_2O_8^{-2} + hv \longrightarrow 2SO_4^{\bullet} \quad \textbf{(I.3)}$$

L'énergie UV brise la liaison O-O, semblable au persulfate activé par la chaleur et le rendement quantique de l'unité a été prouvé pour les conditions acides, basiques et neutres**.** **[59]**

- **Activation par la chaleur**

Le persulfatea été activé avec succès par la chaleur dans plusieurs rapports. Ce mécanisme d'activation est équivalent à celui de l'activation du rayonnement : l'entrée d'énergie peut causerlafissiondelaliaisonO-O, entraînant des radicaux sulfates (équation (I.4)).

$$S_2O_8^{-2} \xrightarrow{\text{Chaleur}} 2\ SO_4^{\bullet} \qquad \textbf{(I.4)}$$

Habituellement, plus la température est élevée, plus le taux de production du radical est élevé et, par conséquent, plus l'élimination du polluant est rapide **[51]**. Cette corrélation correspond correctement à l'équation d'Arrhenius (équation (I.5))**[52].** De plus, le taux d'élimination des contaminants s'ajuste dans la plupart des cas étudiés à la cinétique du pseudo-ordre**[53].** Toutefois, une température extrêmement élevée ne permet pas une meilleure dégradation des micropolluants, car ces conditions peuvent conduire à des réactions radicaux-radicaux au lieu des réactions de radicaux-contaminants dues aux concentrations élevées de radicaux**[54,51].**

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \qquad \textbf{(I.5)}$$

Avec

k : représente le coefficient de vitesse

A : représente le facteur exponentiel constant

$\mathbf{E_a}$: est l'énergie d'activation de la réaction (KJ mol^{-1}) (une énergie nécessaire à la production de la réaction)

R : représente la constante de gaz parfait ($8.314.10^{-3}$ KJ mol^{-1} K^{-1})

T :température (k°)

De plus, dans l'étude de la dégradation de l'acide benzoïque, on a découvert que la température contrôle non seulement le taux d'activation de la PS, mais aussi le taux et la distribution des produits de dégradation **[55].**

La plupart des études réalisées sur le terrain indiquent que l'activation thermique est plus efficace lorsque le pH de base diminue **[56,57].**Toutefois, l'élimination du bitume

s'est avérée plus efficace dans le milieu de base, ce qui indique que les conditions optimales dépendent directement du contaminant **[58].**

Tableau I.2 Exemples de dégradation de divers composés organiques par le persulfate activé par le fer, la chaleur et les rayons UV **[59].**

Méthodes d'activation	**Composé organique**
persulfate activé par le fer pour la dégradation	Orange G
Persulfate active par la lumière UV pour la dégradation	Phénol
Persulfate activé par la chaleur	Atrazine

I.3 Dégradation des pesticides étudiés par les POA

Dans ce travail, nous avons étudié la dégradation de deux pesticides, le Dimethoate et le Thiabendazole, dans cette partie nous exposerons les travaux réalisés jusqu'à présent en termes de dégradation par les POA.

Pour le Dimethoate, un pesticide organophosphoré, Meijers et al. ont démontré qu'il était facilement dégradable par ozonation dans des conditions particulières, mais, à notre connaissance, aucune autre étude n'a été rapportée sur la cinétique, les sous-produits et la voie de cette dégradation des insecticides organophosphorés [60]. La photocatalyse solaire utilisant du dioxyde de titane a été testée pour l'élimination du Diméthoate [61]. Bien que l'élimination complète de la molécule cible ait été atteinte, la désinfection de la solution n'a été atteinte quelles que soient les conditions de fonctionnement. En utilisant le même processus, Evgenidou et al. a montré que la dégradation complète n'était atteinte qu'en présence d'un système photo-Fenton avec addition de perchlorate[62]. En plus de l'étude de Badawy et al., la combinaison d'un système homogène de UV / H_2O_2 / Fe^{2+}, a produit l'élimination photochimique maximale de nombreux pesticides OPP[63].

La dégradation duThiabendazole a été étudiée par plusieurs méthodes, Soro et al. ont étudié sa dégradation photocatalytique en solution aqueuse. L'efficacité des deux systèmes

à savoir ($TiO_2/H_2O_2/UV$) et ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV$) a été expérimentée en étudiant l'influence de laconcentration initiale en chacun des catalyseurs et en peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sur la cinétique dephotolyse de ce composé**[64]**. Baddouh et al.ont étudié sa dégradation électrochimique par oxydation anodique sur SnO_2.**[65]**

I.5 Conclusion

Le persulfate activé est une méthode fiable pour la destruction des composésorganiques pour l'assainissement des sols et des eaux souterraines. En utilisant dans des conditions optimales, l'élimination à 100% peut être réalisée pour certaines substances organiques récalcitrantes. Des études comparant ou corrélant la dégradation organique à l'aide d'un type d'activateur de persulfate, en particulier dans des conditions d'eaux souterraines ou d'eaux usées, permettront de mieux comprendre le mécanisme de réaction et les résultats de la dégradationparle persulfateactivéde différentes classes d'espèces organiques **[66].**

Ces dernières années, l'intérêt suscité par l'application des radicaux sulfate pour le traitement de l'eau et des eaux usées s'est accrucar ils ont un potentiel d'oxydation élevé. Tout au long de ce chapitre, différentes méthodes d'activation et applications desdits radicaux générés par PSont été analysés.Les méthodes d'activation par chaleur donnent de bons résultats dans l'élimination de nombreux polluants[59].

Dans le chapitre suivant, l'agriculture dans la wilaya de Saida est présentée ainsi que l'utilisation des pesticides durant la saison 2017/2018.

CHAPITRE II

UTILISATION DES PESTICIDES DANS LA REGION DE SAIDA

CHAPITRE II

UTILISATION DES PESTICIDES DANS LA REGION DE SAIDA

II.1 Présentation de la région de Saida

La province de Saida localisée au nord-ouest d'Algérie, à 800 mètres d'altitude, elle s'étend sur une superficie de 6 613 km^2 et délimitée comme suit (figure II.1) :

- Au nord par la wilaya de Mascara
- À l'ouest par la wilaya de Sidi-Bel Abbés
- Au sud par la wilaya d'EI-Bayadh
- À l'est par la wilaya de Tiaret

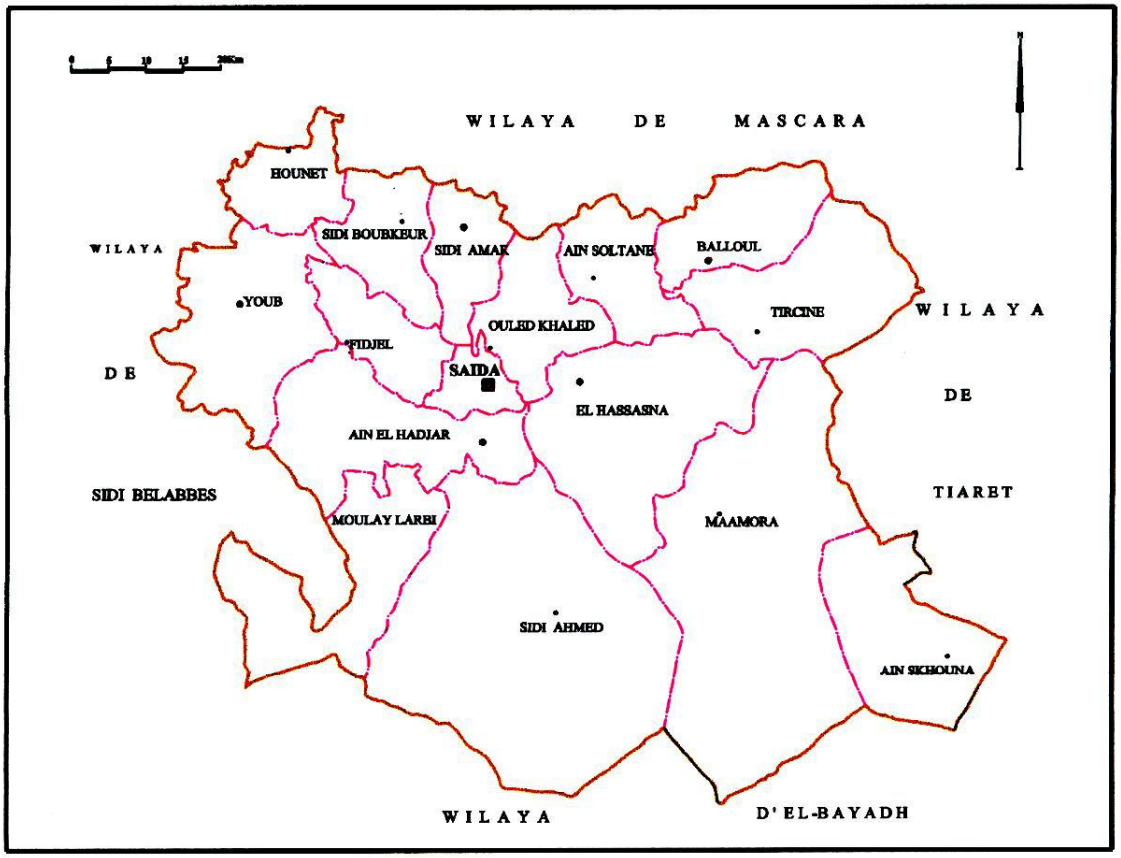


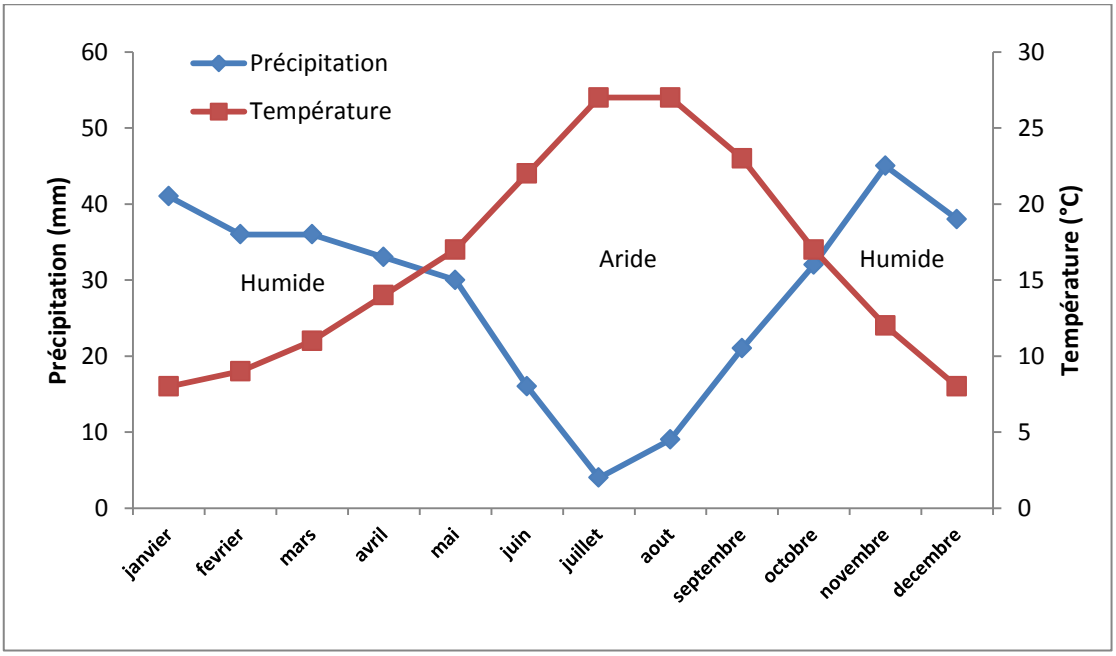
Fig II.1 Carte géographique de la wilaya de Saida.

Elle est constituée de 6 communes et 16 daïras (tableau II.1).

Tableau II.1 Daïras et Communes de la wilaya de Saida

DAÏRA	***COMMUNE***
Saida	***Saida***
Aïn-Lahdjar	***Ain-lahdjar*** ***Moulay-larbi*** ***Sidi-ahmed***
Sidi-boubkeur	***Sidi-boubkeur*** ***Ouled-khaled*** ***Sidi-amar*** ***Hounet***
El-hassasna	***El-hassasna*** ***Ain sekhouna*** ***Maamora***
Ouled-brahim	***Ouled-brahim*** ***Tirsine*** ***Ainsoltane***
Youb	***Youb*** ***Douithabet***

Lediagramme ombrothermique de la wilaya de Saida en 2018 est présenté dans la figure II.2.**[67]**



FigII.2 Diagramme Ombrothermique de la wilaya de Saida (2018).

D'après la figure II.2, le climat de la wilaya est continental et semi -aride à un été chaud et sec et un hiver froid. Les températures atteignent 40°C en été avec des journées de vents chauds (sirocco) et un minimum de 0°C à 4°Cen hiver avec des gelées fréquentes (en moyenne 30 J/AN).

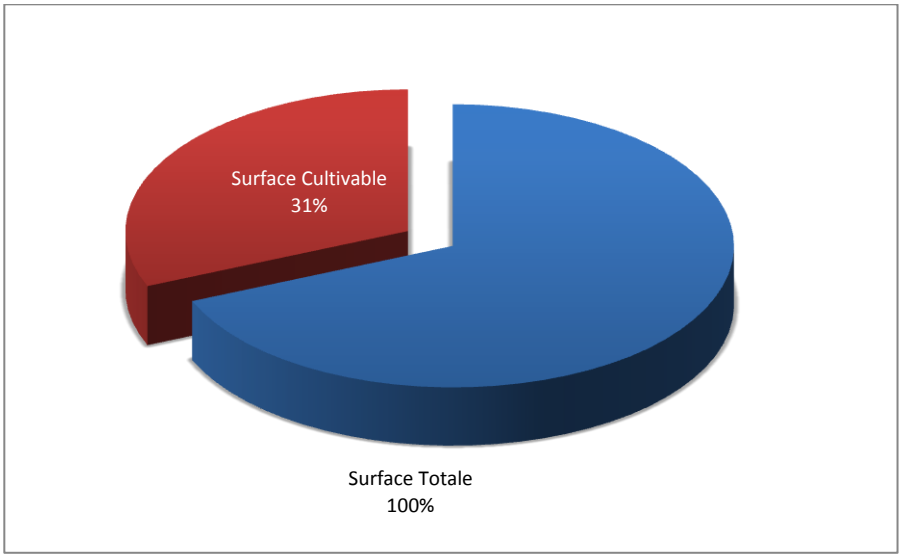
La pluviométrie moyenne varie entre 200 et 600 mm par an. Elle est mal répartie dans le temps et dans l'espace.

Depuis 1980, la wilaya de Saida a connu un déficit élevé (La pluviométrie moyenne a été souvent inférieure à 300 mm). Cette insuffisance a entrainé des conséquences néfastes au niveau des secteurs de l'agriculture et de l'hydraulique. Durant les années 2000, le niveau s'est nettement amélioré.

La population totale de la wilaya est estimée au 31/12/2013 à 363755 habitants, soit une densité de 53.77 habitants par Km². [68]

II.2 L'agriculture dans la région de Saïda [69]

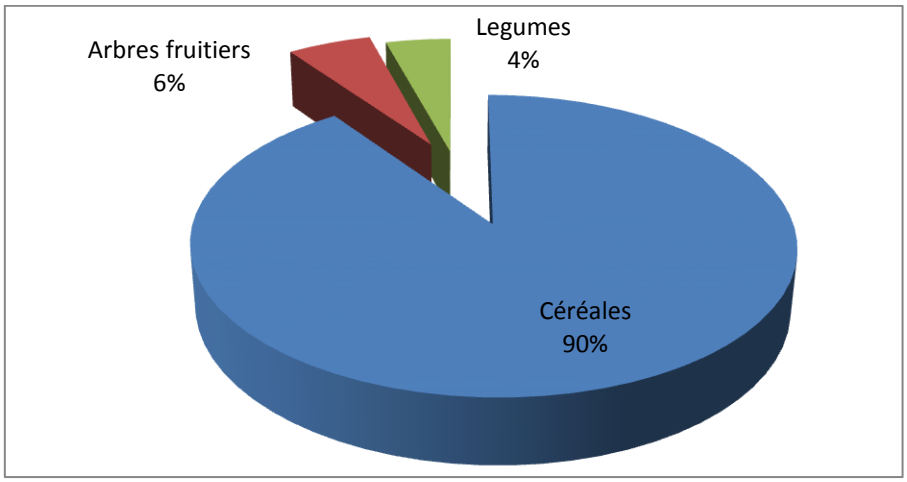
La willaya de Saida est située dans une zone propice à l'agriculture, estimée à 308.206 ha (40% du secteur public et 60% du secteur privé), qui se diversifie en raison de la diversité de ses régions géographiques et climatiques, mais principalement de la culture de céréales et de l'élevage ovin.



FigII.3 Présentation de la surface cultivable par rapport à la surface totale de la région de Saida.

La surface cultivable représente le tiers de la surface totale de la wilaya de Saida (figure II.3).

II.2.1 Production végétale



FigII.4 Présentation de la surface cultivable selon la production végétale.

La figure II.4 nous montre que la production des céréales occupe 90% de la surface cultivable consacré à la production des végétaux pour la saison 2017/2018, les arbres fruitiers occupe la deuxième place avec 6% et les légumes en dernière position avec seulement 4%. On peut constater que le climat semi aride impose aux agriculteurs Saidéens d'aller vers l'agriculture céréalière que les arbres fruitiers ou les légumes qui exigent un climat un peu plus humide.

A. Division des Céréales

La section céréalière de la saison 2017/2018 a enregistré des indicateurs de croissance positifs en termes de superficie cultivée et de production comme indique le tableau II.1.

La superficie cultivée consacrée aux céréales a enregistré un taux de croissance positif estimé à 90 % avec 127.460 hectares contre 116.457 hectares pour la saison 2016/2017, ce qui a eu un impact positif sur la production.

La production a enregistré un taux de croissance record de 136 % par rapport à la production de la saison dernière, estimée à 2.388.410 quintaux par rapport à 1.011.101 quintaux pour la saison 2016/2017.

Tableau II.1 Statistiquesde la division des Céréales

Saison	2018/2017	2017/2016	Taux de croissance (%)
Surface cultivée (ha)	127.460	116.457	+09%
Production de céréales (quintal)	2.388.410	1.011.101	+136%
Collecte de céréales (quintal)	569.745,3	230.570	+147%

- Conditions climatiques favorables, nous avons enregistré 419,6 mm de précipitations et nous les avons distribuées régulièrement.

- Augmentation de la superficie cultivée et de la superficie allouée au grain, estimée à 8897 hectares.

La collecte de céréales a enregistré un taux de croissance record de 147%, estimé à 569.745 quintal Par rapport à 230.570 quintal pour la saison 2016/2017.

B. Division des légumes frais

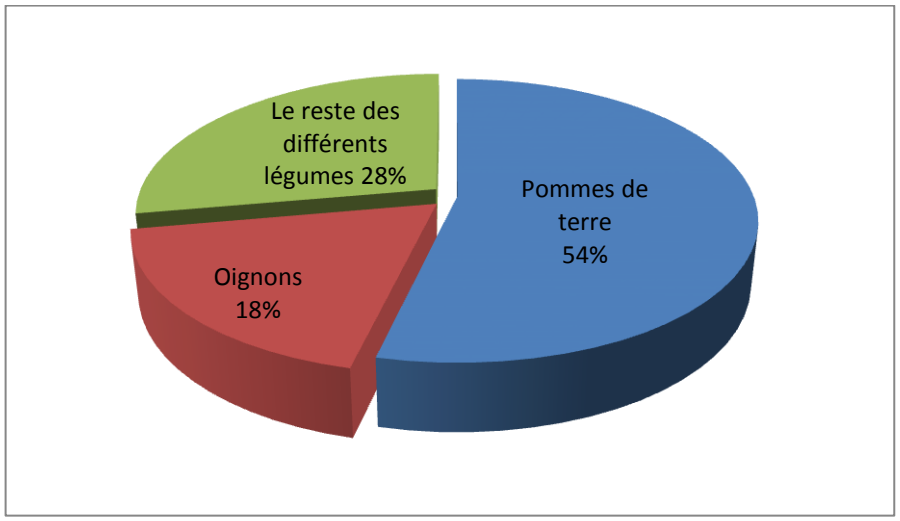
Tableau II.2 Statistiquesde la division Végétale

Saison / type	2017/2016		2017/2018		Taux de croissance de la production
	Surface(Ha)	Production(Q)	Surface(Ha)	Production(Q)	
Pommes de terre	3 206	893 066	3 017	831 040	-07%
Oignons	1 107	462 525	1 476	606 460	+31%
Le reste des différents légumes	1 660	465 851	3 320	912 346	+96%
Total	5 973	1 821 442	7 813	2 349 846	+29%

Le tableau II.2 présente la production de la division des légumes frais qui est en expansion de 31% dans les zones de production, ce qui a eu une incidence positive de 29% sur la quantité produite (2.349.846 quintaux cette saison par rapport à 1.821.442 quintaux pour la saison 2016/2017), en particulier dans la division de production d'oignons (606.460 quintaux cette saison contre 462.525 quintal 2016/2017).

Les autres légumes ont enregistré un doublement (près de 100%) de la quantité produite (912.346 quintaux cette saison, contre 465.851 quintaux lors de la saison 2016/2017).

Alors que la division de la production de pommes de terre a diminué dans la production et dans les zones productives, cela est dû au remplacement et au transfert de l'espace de cette division à la division des oignons et du reste des divers légumes.



FigII.5 Présentation de la surface cultivable selon la production des légumes.

Selon la figure II.5, la production de pommes de terre occupe plus que la moitié de la de la surface cultivable destinée aux légumes frais et la production des oignions prends seulement 18%.

C - Division des Arbres Fruitiers

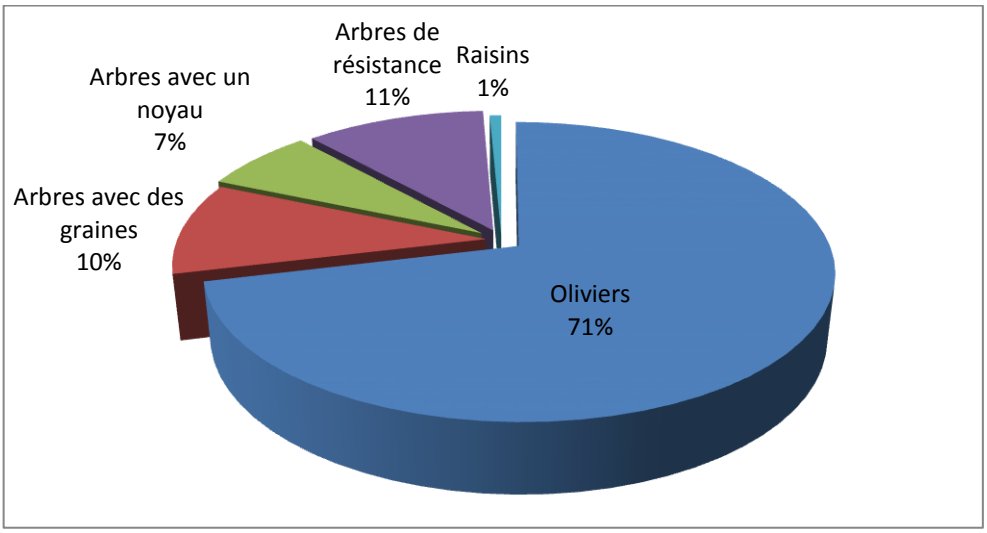
Le nombre total d'arbres fruitiers a enregistré un taux de croissance positif de 11 %, en particulier la production d'olives, qui a enregistré un taux de croissance positif en raison de la politique d'extension des zones productives dans le cadre du programme de mise en

valeur des terres et d'investissement agricole, où la superficie productive a augmenté cette saison pour atteindre 4 317 hectares. Ces statistiques sont représentées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 Statistiquesde la division des Arbres Fruitiers

Saison / Type	2017/2016			2018/2017			Taux de croissance de la production
	Surface total (Ha))	Surface produite (Ha)	Production (Q)	Surface total (Ha)	Surface produite (Ha)	Production (Q)	
Oliviers	5 549	3 740	116 878	5 597	4 317	143 200	**+23%**
Arbres avec des graines	789	763	41 058	794	763	28 335	-31%
Arbres avec un noyau	536	364	10 008	539	407	22 443	**+124%**
Arbres de résistance	860	648	19 163	871	645	14 454	-25%
Raisins	55	55	3 485	55	55	3 260	-06%
Total	7 788	5 570	190 592	7 855	6 186	211 692	**+11%**

Dans la quantité produite estimée à 143 200 quintaux, contre 116 878 quintaux pour la saison 2016/2017, le rendement en fruits du même noyau de la saison a enregistré une croissance record de 124 % (22,443 Qatar par rapport à 10,008 quintaux la saison dernière).



FigII.6 Présentation de la surface cultivable selon la production des Arbres fruitiers.

Alors que les arbres fruitiers des mêmes semences, la résistance et les raisins ont diminué de 31 %, 25 % et 06 % respectivement, en raison de l'apparition de la maladie de Mildiou et de l'incapacité de suivre et de respecter le chemin technique de production.

La figure II.6 confirme les chiffres de production, car la surface cultivée des oliviers occupe la majorité de la surface globale destinée aux arbres fruitiers avec 71%, les arbres résistants 11%, avec grains 10%, avec un noyau 7% et enfin les raisins avec seulement 1%.

II.2.2 Production animale

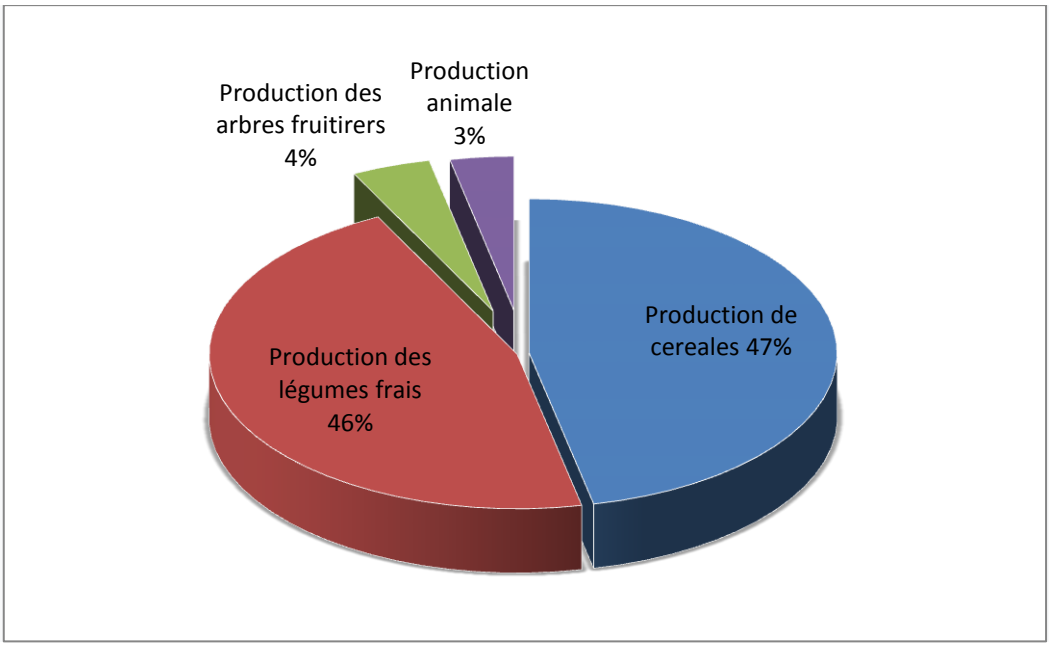
La division de production de viandes blanches et blanches a connu une saison 2017/2018 comparée à la saison 2016/2017, estimée à 97 590 quintaux et à 49 980 quintaux, tandis que la production d'œufs était estimée à 23 390,00 unités cette saison, contre 22 822 000 Unité de production pour la saison 2016/2017.

Tableau II.4 Statistiquesde la Production Animale

Année	2017/2016	2018/2017	Taux de croissance de la production
Viande rouge (quintal)	97125	97 590	**+00.50%**
Viande Blanche (quintal)	51530	49 980	**-03%**
Œufs (x1000)	22822	23 390	**+02.50%**

II.2.3 Evaluation de La saison agricole

La production générale de la saison 2017/2018 est représentée dans la figure II.7, les productions des céréales et des légumes frais prennent les grands parts avec 47 et 46% respectivement, ensuite la production des fruits 4% et celle animale 3%.



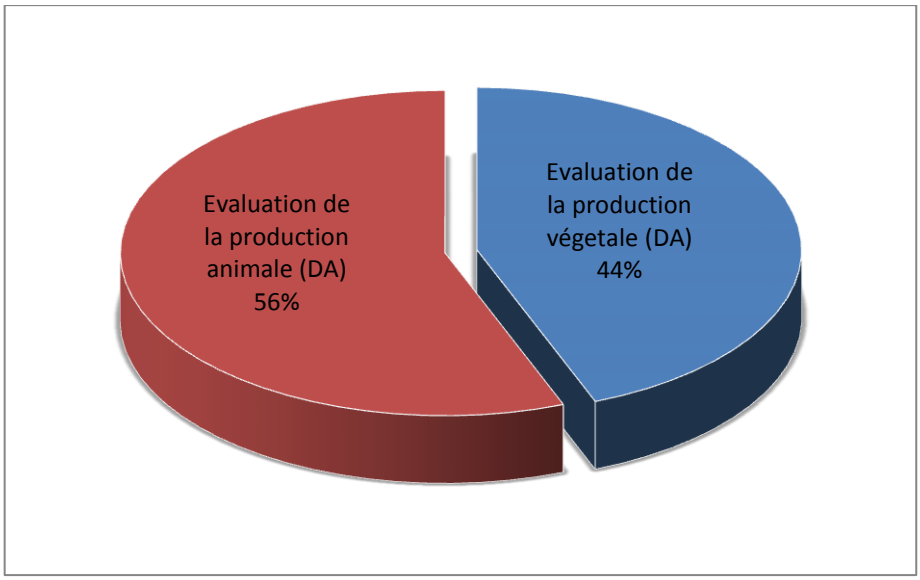
FigII.7 La production générale (quintal) 2017/2018.

D'après le tableau II.4, La saison en cours a généré une production totale de 34 milliards de DA, soit une augmentation de 40 milliards de DA par rapport à la campagne précédente, malgré la baisse de la valeur de la production animale, en raison de l'augmentation de 0,7 milliard de DA de la valeur de la production végétale, en particulier de la valeur des céréales.

Tableau II.5 Evaluation de la Production Agricole

La saison agricole	2017-2016	2018-2017
Évaluation de la production animale (DA)	16 791 380 505	14 011 211 843
Évaluation de la production végétale (DA)	13 229 850 200	20 131 652 000
Evaluation de la production totale de l'Etat (DA)	30 021 230 705	34 142 863 843

En termes d'évaluation, la production animale (3% de la production globale) a génèré plus que la moitié (56%) du revenu global contre 46% pour la production végétale (97% de la production globale) comme il est indiqué dans la figure II.8.



FigII.8 Evaluation de la saison agricole 2017/2018.

D'après ces statistiques, on peut en tirer les conclusions suivantes :

- L'agriculture des céréales est la plus abondante dans la région de Saida avec 90% d'occupation de la surface cultivée durant la saison 2017/2018 à cause principalement du climat et de la qualité des terres agricoles.

- Les arbres fruitiers, occupant que seulement 6% de la surface cultivée en majorité par les oliviers 71%, malgré la politique d'extension des zones productives dans le cadre du programme de mise en valeur des terres et d'investissement agricole, d'où le besoin d'utilisation des engrais et des pesticides afin de développer ce secteur.

- La production animale 3% comparé à celle végétale 97% génère plus que la moitié (56%) du revenu global évalué par la direction de l'agriculture de la wilaya de Saida, ce qui nous montre l'importance de ce secteur ainsi que sa compatibilité avec la qualité agropastorale des terres de la région de Saida.

- Cette production agricole est obtenue aussi grâce à l'utilisation des engrais et des pesticides dans le but de promouvoir la qualité et la quantité des récoltes, cette utilisation des pesticides sera représentée dans la partie suivante.

II.3 Utilisation des pesticides dans la région de Saida[69]

La production agricole a été obtenu grâce aussi à l'utilisation des engrais et pesticides afin d'améliorer la qualité et la quantité des récoltes et ainsi le rendement final de ce secteur. Dans cette partie l'utilisation des pesticides dans la région de Saida sera présentée pour la saison 2017/2018.

II.3.1 Utilisation des pesticides solides

Le tableau II.6 présente les quantités livrées et utilisée par filière des produits phytosanitaires solides durant la saison 2017/2018 dans la région de Saida et qui sont estimé à plus de 5450 kg, la filière utilisant la plus grande quantité de pesticides est la Pomme de terre avec près de 2,5 tonnes, le maraichage est deuxième avec plus de 2 tonnes et la filière ayant la plus grande surface cultivée, les céréales, a utilisé 878 kg.

Les quantités de pesticides solides utilisées par filière sont représentées par la figure II.9 :

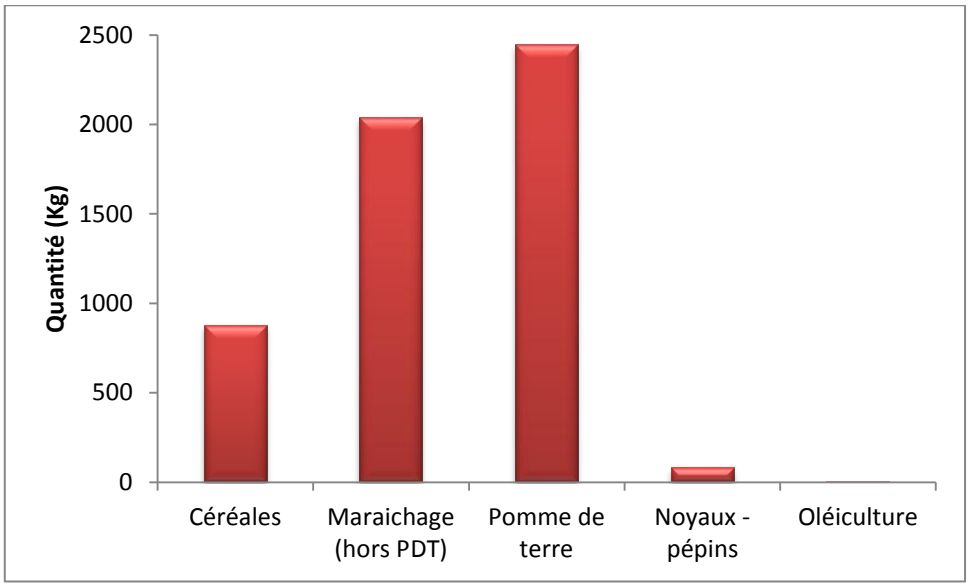


Fig II.9 Quantités de pesticides solides utilisées par filière pour la saison 2017/2018.

Tableau II.6 : Produits Phytosanitaires Solides (Quantités livrées et utilisée par filière)

Produits		**Unité** (Kg)	Prix Moyen (DA / Unité)	Céréales	Maraichage (hors PDT)	Pomme de terre	Noyaux - pépins	Oléiculture	**TOTAL**
SOLIDES	Fongicides	Kg	1833,3	322,0	525,0	834,0	21,0	/	**1702,0**
	Herbicides		8333,3	488,0	418,0	577,0	5,0	5,0	**1493,0**
	Insecticides		1133,3	/	816,0	566,0	13,0	/	**1395,0**
	Rodenticides	Kg	/	10,0	/	/	/	/	**10,0**
	Régulateurs de Croissance	Kg	1066 ,7	58,0	280,0	470,0	44,0	/	**852,0**
	Total	Kg	/	878,0	2039,0	2447,0	83,0	5,0	**5452,0**

En ce qui concerne l'utilisation par type de pesticides, les fongicides sont les plus utilisés avec 1702 kg et qui sont très utilisé pour les pommes de terre, les herbicides arrivent deuxième position avec prés de 1500 kg et leur grande part est usée pour les céréales, les insecticides avec prés de 1400 kg sont préférés pour les produits maréchaux et enfin les régulateurs de croissance avec 852 kg. Les valeurs enregistrées sont représentées dans la figure II.10 :

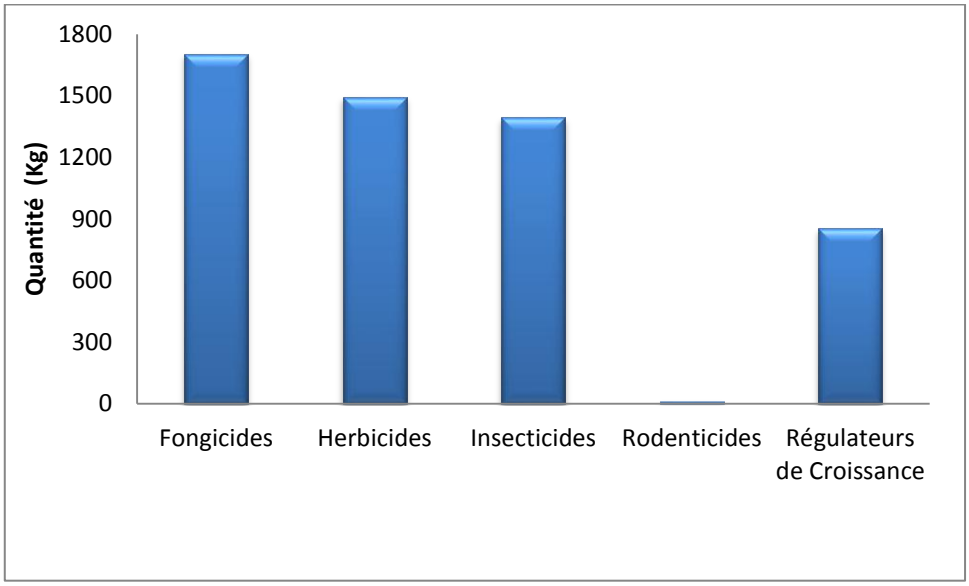


Fig II.10 Quantités de pesticides solides utilisées par type pour la saison 2017/2018

III.3.2 Utilisation des pesticides liquides

Pour les quantités livrées et utilisée par filière des produits phytosanitaires liquides durant la saison 2017/2018 dans la région de Saida et qui sont estimé à plus de 13770 Litres, les valeurs sont présentées dans le tableau II.7. La filière ayant utilisé la plus grande quantité de pesticides liquides est la Pomme de terre avec prés de 4900 Litres, le maraichage est deuxième avec plus de 4200 Litres et la filière ayant la plus grande surface cultivée, les céréales, a utilisé plus de 4100 Litres.

Les quantités de pesticides solides utilisées par filière sont représentées par la figure II.11.

Tableau II.7 : Produits Phytosanitaires Liquides (Quantités livrées et utilisée par filière)

Produits		**Unité** (Litre)	Prix Moyen (DA / Unité)	Céréales	Fourrages	Maraichage (hors PDT)	Pomme de terre	Raisin	Noyaux – pépins	Oléiculture	**TOTAL**
LIQUIDES	Fongicides	L	1666,7	495,0	/	1 136,0	1604,0	10,0	204,0	/	**3449,0**
	Herbicides	L	1466,7	3197,0	/	1 597,0	1539,0	10,0	122,0	79,0	**6544,0**
	Insecticides	L	2000,0	276,0	26,0	1 375,0	1423,0	/	68,0	15,0	**3183,0**
	Acaricides	L	3500,0	/	/	20,0	70,0	/	20,0	/	**110,0**
	Régulateurs de Croissance	L	1000,0	140,0	/	110,0	230,0	/	10,0	/	**490,0**
	Total	L	/	4108,0	26,0	4238 ,0	4866,0	20,0	424,0	94,0	**13776,0**

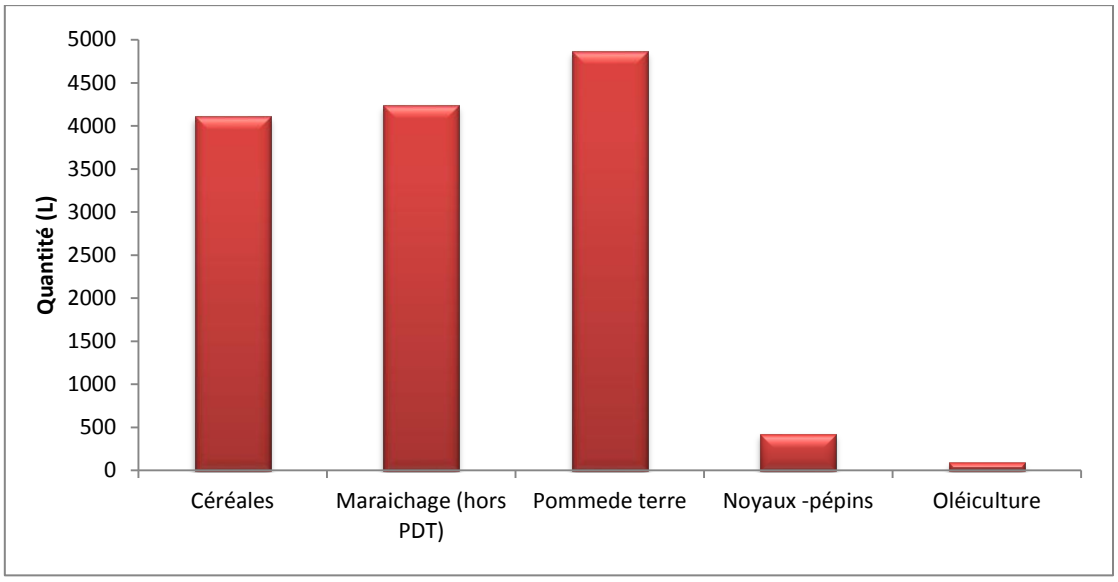


Fig II.11 Quantités de pesticides liquides utilisées par filière pour la saison 2017/2018.

En ce qui concerne l'utilisation par type de pesticides, les herbicides sont les plus utilisés avec plus de 6500 Litres et qui sont très utilisé pour les céréales, les fongicides arrivent deuxième position avec prés de 3500 Litres et leur grande part est usée pour les pommes de terre, les insecticides avec prés de 3200 Litres sont préférés pour les pommes de terre et les produits maréchaux et enfin les régulateurs de croissance avec 490 Litres. Les valeurs enregistrées sont représentées dans la figure II.12 :

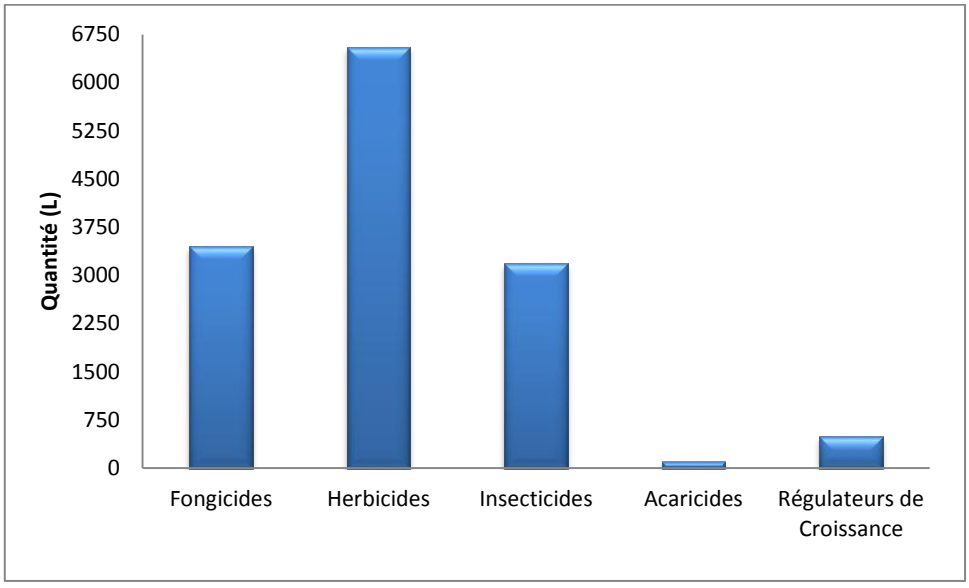


Fig II.12 Quantités de pesticides liquides utilisées par type pour la saison 2017/2018.

II.4 Conclusion

Pour la saison 2017/2018 la consommation globale des produits phytosanitaires s'élève à plus de 5450 Kg de pesticides solides et 13770 Litres de liquides, avec lesquels la production s'est améliorée par rapport à la saison 2016/2017 avec plus de 100% pour les céréales, 29% pour les végétaux et 11% pour les arbres fruitiers.

Pour les pesticides solides, les fongicides ont été les plus utilisés surtout pour la production des pommes de terre, pour ce qui est en liquides, les herbicides étaient les plus utilisés notamment pour la production des céréales.

A la fin de ce chapitre on peut conclure que, l'agriculture à la région de Saida dépend du climat notamment des précipitations, mais aussi de l'utilisation d'engrais et pesticides sous les principales classes, herbicides, fongicides et insecticides, surtout pour la production des céréales, des pommes de terre et des produits maréchaux.

Dans ce travail, la dégradation de deux pesticides, largement utilisés, par les radicaux sulfates activée thermiquement sera étudiée.

Le chapitre suivant décrira les méthodes d'investigation utilisées dans cette étude.

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Chapitre III
Dispositifs Expérimentaux

Le but de ce chapitre est de présenter les dispositifs expérimentaux employés pour l'étude de l'oxydation chimique des pesticides ainsi que les méthodes d'analyse. Dans une première partie, les différents produits choisis seront présentés et leurs caractéristiques décrites. Ensuite, les différents dispositifs des expériences seront exposés ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans ces expériences.

En second lieu, seront présentées les différentes méthodes d'analyses employées pour doser les pesticides sous investigation (Dimethoate et Thiabendazole) et pour évaluer la performance des expériences.

III.1 Produits Utilisées

III.1.1Choix des molécules étudiées

Dans cette étude on va s'intéresser à deux pesticides, le premier un organophosphoré OPP, le Dimethoate qui très utilisé dans la région méditerranéenne notamment dans l'oléiculture pour son efficacité contre la mouche d'olivier **[70,71]** le Dimethoate est un insecticide OPP d'action indirecte, il est converti dans le corps en métabolite actif, Demithoxon**[72]**, il présente un risque réel d'effets néfastes sur la santé suite à une exposition chronique cumulée dans les fruits, en particulier lorsque les fruits frais sont consommés par des enfants **[73].**

Le Danadim Progress, la solution commerciale utilisée par les agriculteurs, produit par Cheminova, contient du Dimethoate 400 g/L, de la cyclohexanone (43% poids), du xylène (13% en poids) et des émulsifiants (5% en poids).

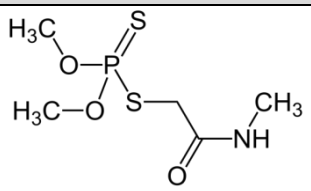
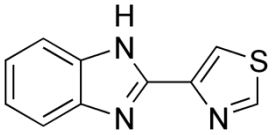
Le deuxième, le Thiabendazole ou 2-(4-thiazolyl) benzimidazole est une substance fongicide utilisée pour prévenir l'apparition de maladies à moisissure comme la rouille chez certaines espèces végétales. Il a aussi des propriétés parasiticides et permet de traiter des maladies comme l'ascaridiose, l'anguillulose, etc. **[70]**

Il est donc utilisé en agriculture et en pharmacie (parmi d'autres antihelminthiques benzimidazolés) mais aussi comme additif alimentaire. D'une façon générale, il est autorisé

internationalement pour le traitement de surface des fruits ou des légumes, comme les bananes pour leur assurer une certaine fraîcheur, ou les agrumes (citrons, oranges, etc.) mélangé aux cires appliquées à leur surface.

Le Tecto 500 SC, la solution commerciale utilisée par les agriculteurs, produit par Sygenta, contient du Thiabendazole 500 g / L, le reste sont des émulsifiants.

Tableau III.1 Structure des pesticides étudiés.

Pesticides (Pureté %)	**Formule Générale**	**Poids Moléculaire (g/mole)**	**Structure**	**Fournisseur**
Dimethoate**(<98.5%)**	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	229.28		Dr. Ehrenstorfer GmbH Company
Thiabendazole **(+98%)**	$C_{10}H_7N.S$	201,248		Alfa Aesar Johnson Matthey

Au cours de cette étude, nous avons utilisé différents réactifs chimiques, de qualité analytique montrés sur le tableau III.2. L'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions est de pH =5.80 et de 5.1 µS de conductivité.

Tableau III. 2 Liste des produits chimiques utilisés.

Produits (pureté%)	**Formule brute**	**Masse Molaire g/mol**	**Fournisseur**
Acide sulfurique **(95%)**	H_2SO_4	98.07	Bio-chem
Oxalate de sodium **(98.8%)**	$Na_2C_2O_4$	133.99	KokusanChemical Works Ltd
Permanganate de potassium **(99.4%)**	$KMnO_4$	158.03	Ridelde Haen
Persulfate de Potassium **(99%)**	$K_2S_2O_8$	270.33	AnalaR

III.2 Dispositif Expérimental

Le dispositif peut traiter jusqu'à 500 mL de solution est présenté par la figure III.1. La solution du pesticide à traiter est stockée dans un Erlenmeyer en verre de 500 mL (1), circule et se chauffe à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant (2), un thermomètre (3) est introduit dans la solution pour contrôler la température.

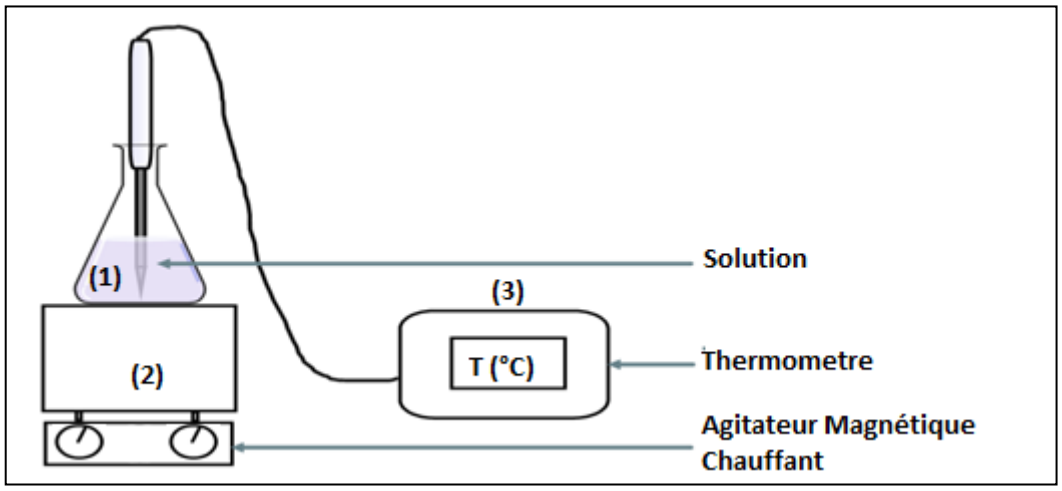


Fig III.1 Dispositif Expérimental utilisé dans notre étude.

III.3 Méthodes d'Analyse

III.3.1L'indice de Permanganate (Oxydabilité) [74]

Oxygène utilisé pour la réduction du permanganate de potassium Ce test à caractère conventionnel a pour but d'approcher la teneur en matières organiques présentes dans l'eau.

- **Mode Opératoire**

Le protocole se décompose en 4 étapes : acidifier échantillon et le porter à 98 °C, ajouter le permanganate de potassium et maintenir l'ébullition pendant 10 minutes (± 15 secondes) : au cours de cette phase, le permanganate de potassium sera consommé par les matières oxydables contenues dans l'échantillon, après 10 minutes (± 15 secondes) d'ébullition, ajouter de l'oxalate de sodium en excès, pour réduire le permanganate de potassium qui n'a pas été consommé, doser l'oxalate de sodium en excès pendant que la solution est encore chaude par une solution titrée de permanganate de potassium. Il s'agit donc d'un dosage en retour du permanganate de potassium non consommé par les matières oxydables, selon le schéma réactionnel suivant: Réduction du permanganate par les matières oxydables :

$$MnO^{4-} + 8\ H^{+} + 5\ e^{-} \longrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

Réduction du permanganate en excès par un excès d'oxalate, puis dosage de l'oxalate en excès par du permanganate, selon les réactions suivantes :

$$C_2O_4^{2-} + MnO4^{-} + 8\ H^{+} + 5\ e^{-} \longrightarrow Mn^{2+} + 2\ e^{-} + 4\ H_2O + 2\ CO_2$$

L'équation globale du dosage étant :

$$2\ MnO^{4-} + 5\ C_2O_4^{2-} + 16\ H^{+} \longrightarrow 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$$

Introduire une prise d'essai de 25 ml dans le flacon d'essai. Ajouter 5 ml d'acide sulfurique à 2 mol/L, mélanger avec précaution. Placer le récipient dans le système de chauffage pendant 10 min puis ajouté 5 ml de solution de permanganate de potassium 0,01 N. Noter l'heure. Au bout de 10 min (± 15 secondes), ajouter 5 ml de solution d'oxalate de sodium 0,01 N et attendre la décoloration de la solution. Titrer la solution encore chaude avec la solution de permanganate de potassium 0,01 N jusqu'à l'apparition d'une coloration rose pâle persistant environ 30 s. Noter le volume de solution de permanganate consommé soit :

V_0 : le volume de permanganate de potassium utilisé, V_0 doit être inférieur à 0,3 ml. Remarque Vérification du titre de la solution de permanganate de potassium Ajouter 5 ml de solution d'oxalate de sodium 0,01 N à la fin de l'essai à blanc. Si nécessaire, réchauffer la solution à 80 °C. Titrer avec la solution de permanganate de potassium jusqu'à l'apparition d'une coloration rose persistant environ 30 s.

V_1 : Parallèlement à l'essai, procéder à un essai à blanc dans les mêmes conditions mais sur 25 ml d'eau distillée.

V_2 : le volume utilisé. Le titre t (ou normalité) de la solution de permanganate de potassium est alors : $t = \frac{5 \times 0{,}01}{V_2}$

Le titre t doit être très voisin de 0,01 N. Dans le cas contraire, vérifier la propreté du matériel. Si cette propreté n'est pas en cause, procéder à une nouvelle préparation des solutions titrées (oxalate et permanganate).

■ Expression des résultats L'indice permanganate (IP) exprimé en milligrammes d'oxygène par litre d'échantillon, peut alors se calculer comme suit :

$$IP\ (mg/L\ O_2) = (V_1 - V_0).\ t.\ 8.\ 1\ 000\ /\ V_{échantillon}$$

Expression dans laquelle on peut remplacer t par sa valeur calculée précédemment, avec:

t : normalité de la solution de permanganate de potassium utilisée (voisin de 0,01 N).

$\mathbf{V_1}$: volume en ml de la solution de permanganate de potassium consommé pour l'échantillon.

$\mathbf{V_0}$: volume en ml de la solution de permanganate de potassium consommé pour l'essai à blanc.

$\mathbf{V_2}$: volume en ml de la solution de permanganate de potassium utilisé pour le titrage de la solution.

V échantillon : volume en ml d'échantillon utilisé pour le dosage

8 : équivalent en oxygène, exprimé en mg, d'un millilitre d'une solution normale de permanganate de potassium.

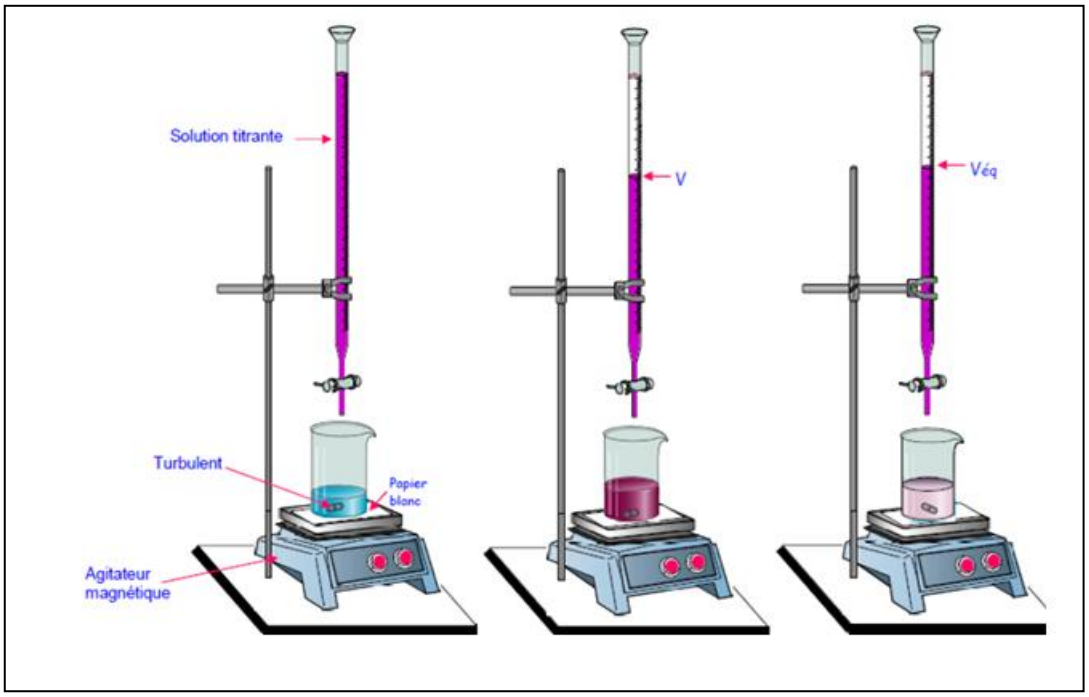


Fig III.2 protocole expérimental de l'indice de permanganate jusqu'à l'obtention de la coloration rose pâle.

Remarque : Laver soigneusement la verrerie à chaud avec une solution acide de permanganate de potassium. Vérifier l'état de la verrerie en procédant à un essai à blanc. Réserver la verrerie à l'usage exclusif de l'indice permanganate.

III.3.2La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

La séparation chromatographique des solutés contenus dans une solution met en jeu la compétition des interactions entre ces solutés et le solvant d'une part, et la phase stationnaire d'autre part. Les polarités des divers acteurs, ainsi que les interactions générées, permettent la séparation des composés, puis la quantification s'effectue par spectroscopie d'absorption après la sortie de la colonne.

La concentration de DIM a été mesurée par chromatographie liquide à haute performance reliée à un détecteur de spectrométrie ultraviolet-visible (HPLC-UV). Les analyses ont été menées sur les systèmes HPLC Agilent série 1200 (Agilent Technologies, États-Unis). Une phase inverse ECLIPSE XDB-C18 150 x 4,6 mm x 5 µm de Fisher Scientific a été utilisée. La longueur d'onde UV de détection a été réglée à 210 nm. La phase mobile de HPLC est le mélange d'eau ultrapure / méthanol (≥ 99,8% de pureté) avec un rapport: 1/1 et la température de la colonne a été réglée à 30 ° C. Le débit était de 0,5 mL min^{-1} et le volume d'injection était de 10 µL. La limite de détection du Dimethoate est de 0,3 mg L^{-1} et la limite de quantification est de 1,1 mg L^{-1} dans la solution de Na_2S0_4. La plage d'erreurs analytiques est de 5,6% pour 2 ppm dans la solution Na_2SO_4.

Le Dimethoate a été retenue jusqu'à 5.235 min selon la figure III.3 qui présente le chromatogramme obtenu lors de la mesure par HPLC.

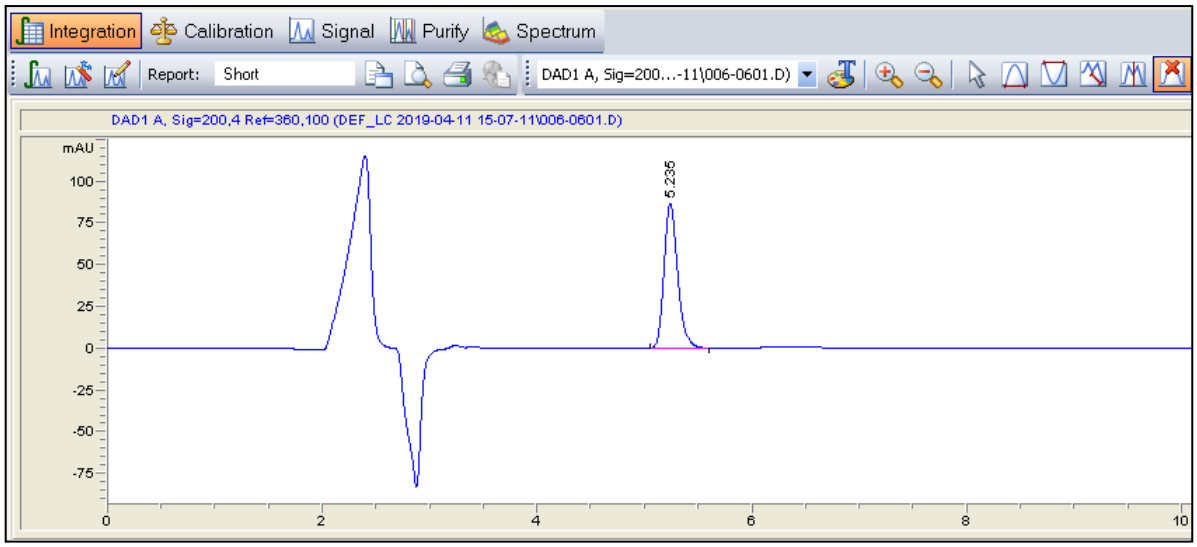


Fig III.3 Chromatogramme du DIM détecté lors d'une mesure par HPLC

La courbe d'étalonnage obtenue est représentée dans la figure III.4.

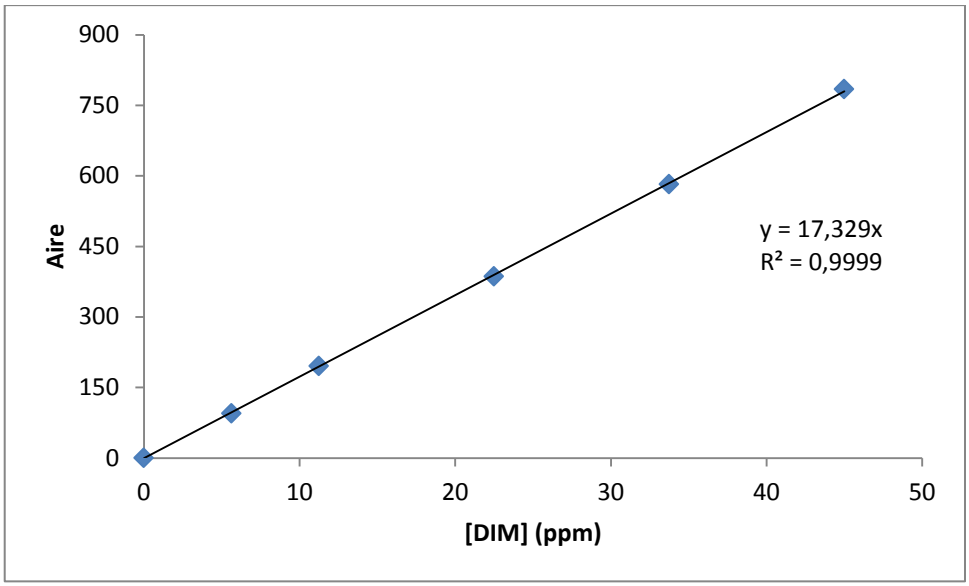


Fig III.4 Courbe d'étalonnage du DIM détecté par HPLC.

III.3.3 Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis)

La spectroscopie résulte de l'interaction entre la matière et une onde électromagnétique **[75].** La spectroscopie a pratiquement remplace l'ancestrale étude qualitative des composés chimiques, elle permet la détermination de la structure sur des quantités de matière très faibles, elle met en œuvre des méthodes non destructives, la précision des déterminations est extrême. A chacun des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique, ou presque, correspond un type de spectroscopie qui repose sur une interaction particulière de la matière avec ce rayonnement. **[76]**

- **Loi d'absorption du rayonnement**

L'analyse quantitative est possible en considérant les bandes les intensités des bandes d'absorption. L'absorption de la lumière par l'échantillon, à une fréquence déterminée, est en effet reliée à la concentration du produit dans une solution par la relation.17

$$\mathbf{A = \varepsilon_i C.L = - \log T = \log (I_0/I)}$$

Avec :

A : Absorbance.

C : Concentration molaire.

ε_λ : Coefficient d'absorption.

L : Epaisseur de la cuve.

T: Transmittance.

$\mathbf{I_0}$: radiation incidente.

I : radiation transmise.

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (180-400 nm environ) et du visible (400-800 nm). Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale HOMO (HighestOccupiedMolecular Orbital) et une orbitale moléculaire excitée LUMO (LowestUnoccupiedMolecular Orbital) **[77].** Lorsqu'elle a lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises.

La concentration de Thiabendazole a été mesurée par Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis). Les analyses ont été menées sur les systèmes UV-Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 ».

Le Thiabendazole est détecté dans le domaine d'ultraviolet, un balayage a été effectué de 200 à 400 nm (Fig. III.5) pour déterminer la longueur d'onde qui correspond à l'absorption maximale (λ_{max}).

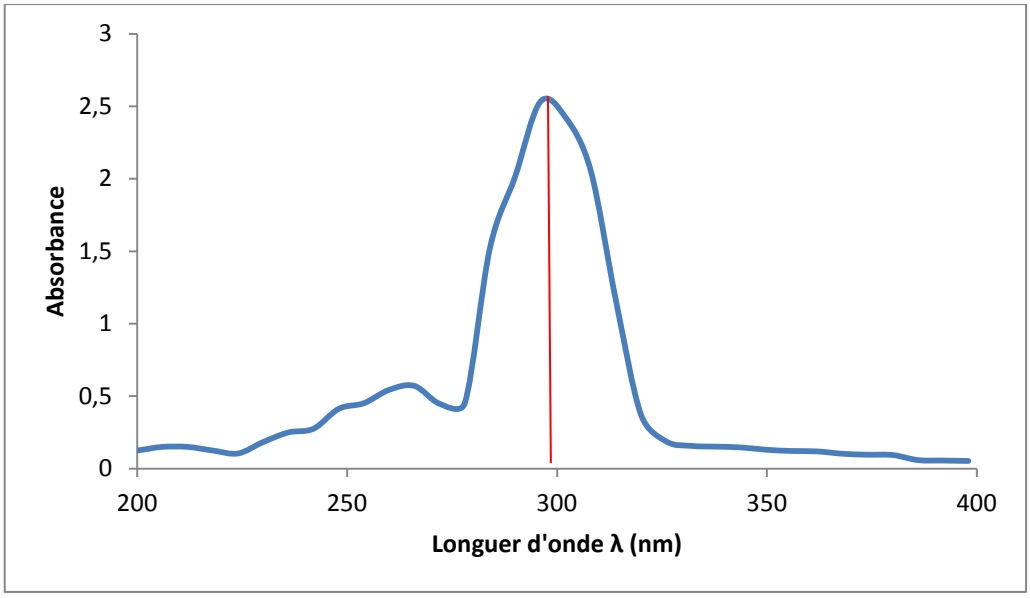


Fig III.5 L'absorbance d'une solution [THB]=0.5 mM.en fonction de la longueur d'onde λ.

D'après lafigure III.5, λ_{max} = 296 nm.

La courbe d'étalonnage obtenue est représentée dans la figure III.6.

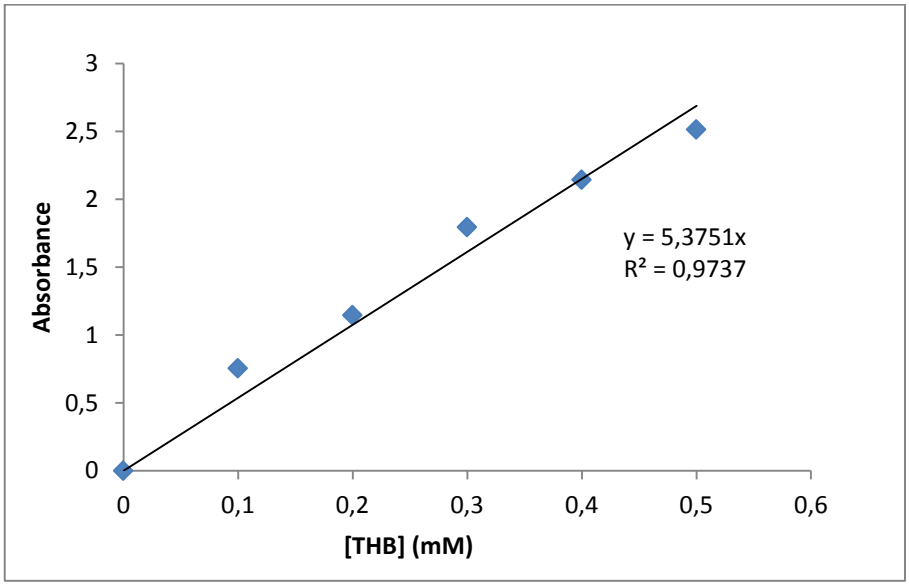


Fig III.6 Courbe d'étalonnage du THBdétecté par UV-Vis

Dans le chapitre suivant, les résultats obtenus seront présentés et discutés.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre IV

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, les résultats de dégradation des deux pesticides, Dimethoate et Thiabendazole, par les radicaux sulfates activés thermiquement seront présentés et discutés ainsi qu'une expérience du mélange est réalisée, à la fin, ce chapitre est clôturé par une conclusion.

IV.1 Etude de la dégradation du Dimethoate

Dans ce travail, la solution commerciale du Danadim a été utilisée, c'est-à-dire la solution réelle utilisée par les agriculteurs pour son application sur leurs végétaux.

IV.1.2 L'influence de la Température

La Fig. IV.1 montre que le taux de disparition du DIM dépend de la température. En effet, l'intégralité du DIM a disparu après seulement 20 min, 40 min et 120 min de réaction pour des températures respectives de 70°C, 60°C et 50°C. En dessous de ces températures, la réaction est beaucoup plus lente car il faut attendre 2h pour atteindre 80 % d'élimination à 40 °C.

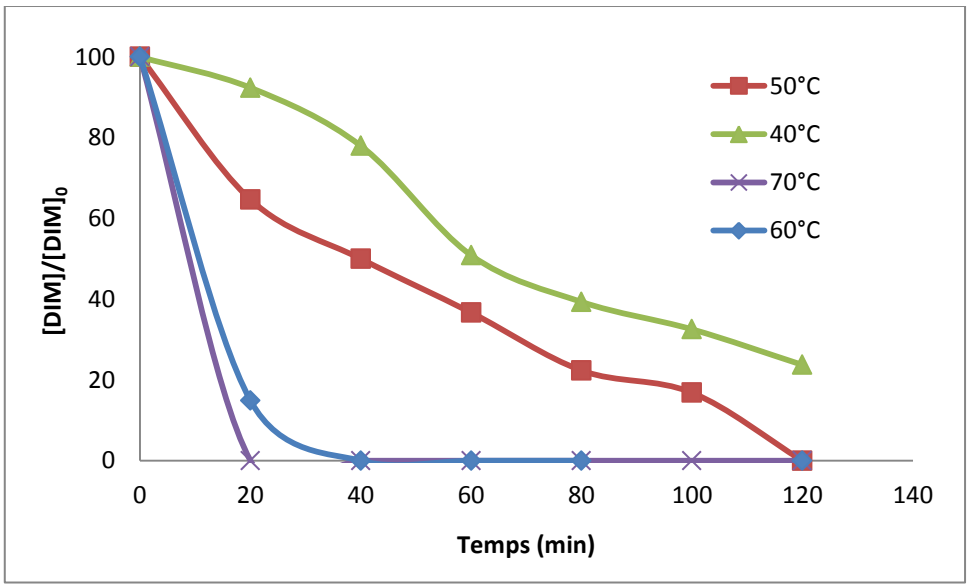


Fig IV.1 Variation temporelle de [DIM] pendant sa dégradation par le persulfate activée par la chaleur à différentes températures [entre 40 °C et 70 °C]. Conditions Opératoires: $[DIM]_0$=0,1 mM, $[PS]_0$ = 5 mM, V = 500 mL.

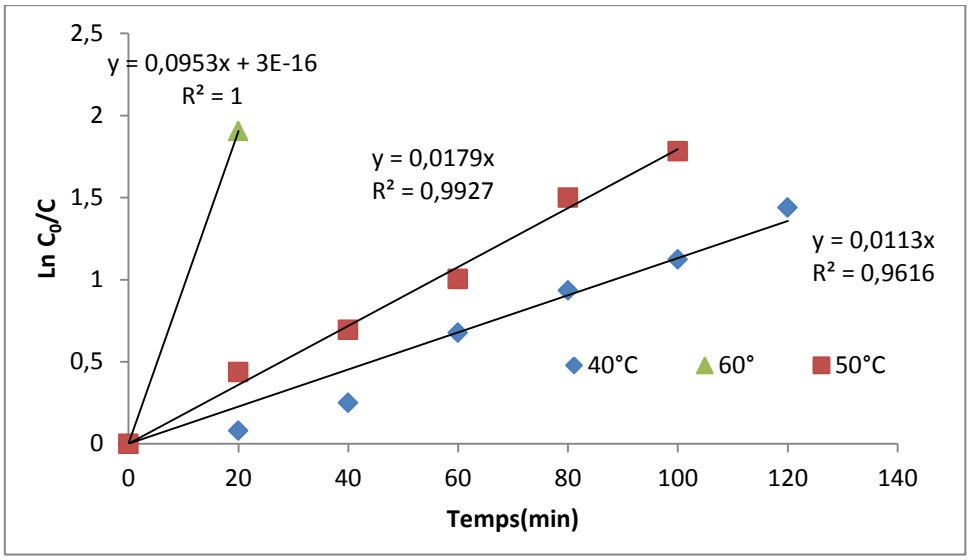


Fig IV.2 Pseudo-premier ordre d'élimination de DIM à différentes températures [entre 40 °C et 70 °C].
Conditions Opératoires: $[DIM]_0$=0,1 mM, $[PS]_0$ = 5 mM, V = 500 mL

La dégradation de la DIM à 40, 50, 60° C a été adaptée à un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre. On obtient les vitesses constantes de 0.011, 0.017 et 0.095 min^{-1}, respectivement.

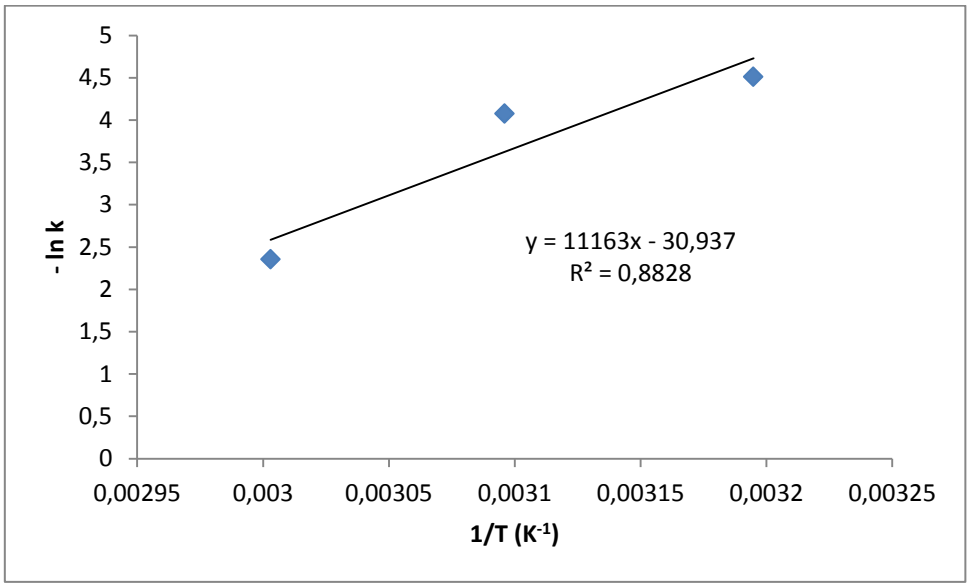


Fig IV.3 Tracé d'Arrhenius pour la réaction chimique du DIM avec le radical sulfate.

La dégradation de DIM est bien corrélée avec le comportement d'Arrhenius, ce qui donne une bonne relation linéaire avec une fonction pouvant être écrite sous la forme (IV.1) :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \qquad \text{(IV.1)}$$

Où A est la constante d'Arrhenius, E_a est l'énergie apparente d'activation ($kJ.mol^{-1}$), R est la constante universelle du gaz ($8{,}314\ 10^{-3}\ kJ.mol^{-1}.K^{-1}$), et T est la température absolue (K). Cette corrélation permet de déterminer l'énergie d'activation apparente qui est de $92{,}81\ kJ.mol^{-1}$.

À 60 ° C, la quasi-disparition du DIM a été atteinte en moins d'une heure. Cette température semble être un bon compromis en termes de performances et de consommation d'énergie et a été choisie pour cette étude. Pour assurer la stabilité de la solution à 60 °C.

IV.1.2 L'influence de la concentration du PS

La figure IV.4 montre la variation temporelle de IP/IP_0 ($mg_{O2}.L^{-1}$) en utilisant différents rapports de [DIM]/[PS] à 60 ° C.

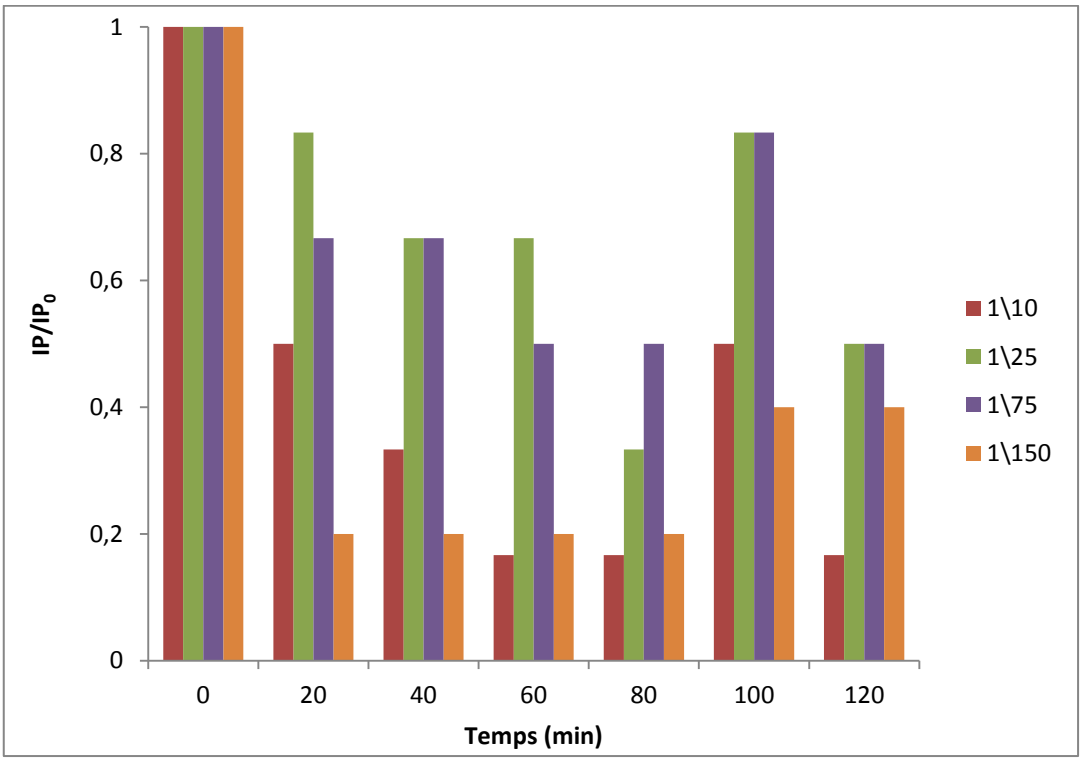


Fig IV.4 Variation de IP/IP_0 pendant le traitement du Danadim par le persulfate activé avec des rapports de concentrations $[DIM]_0/[PS]_0$: 1/10, 1/25, 1/75 et 1/15. Conditions opératoires: [DIM]0 = 0,1 mM, T = 60 °C, V= 500 mL,

Parallèlement, l'influence de la concentration en PS a été étudiée sur la minéralisation du DIM. La figure IV.4 illustre la variation du l'indice de permanganate en présence de PS en utilisant différents rapports de $[DIM]_0/[PS]_0$. L'élimination de l'IP a atteint 80% pour les rapports 1/150 et 1/10 de concentration après 20 et 60min,

respectivement. Par contre il n'atteigne que 67% pour 1/25 et 50% pour 1/75 après, respectivement, 80 min et 60 min de dégradation.

IV.2. Etude de la dégradation du Thiabendazole

Dans ce travail, la solution commerciale du Tecto a été utilisée, c'est-à-dire la solution réelle commercialisé est disponible sur le marché.

IV.2.2 L'influence de la Température

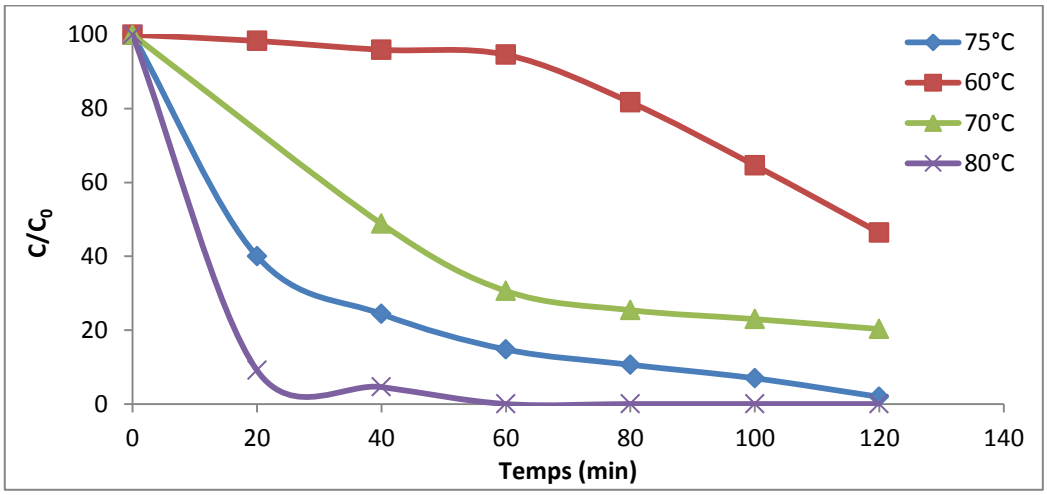


Fig IV.5 Variation temporelle de [THB] pendant sa dégradation par le persulfate activée par la chaleur à différentes températures [entre 60 °C et 80 °C]. Conditions Opératoires: $[THB]_0$=0,5mM, $[PS]_0$ = 50mM, V = 500 mL.

La figure IV.5, montre que le taux de dégradation dépend de la température. En effet, l'intégralité du THB a disparu après seulement 60 min et 120 min de réaction pour des températures respectives de 75°C et 80°C. En dessous de ces températures, la réaction est beaucoup plus lente car il faut attendre 2h pour atteindre 80 % et 53% d'élimination à 70°C et 60°C, respectivement.

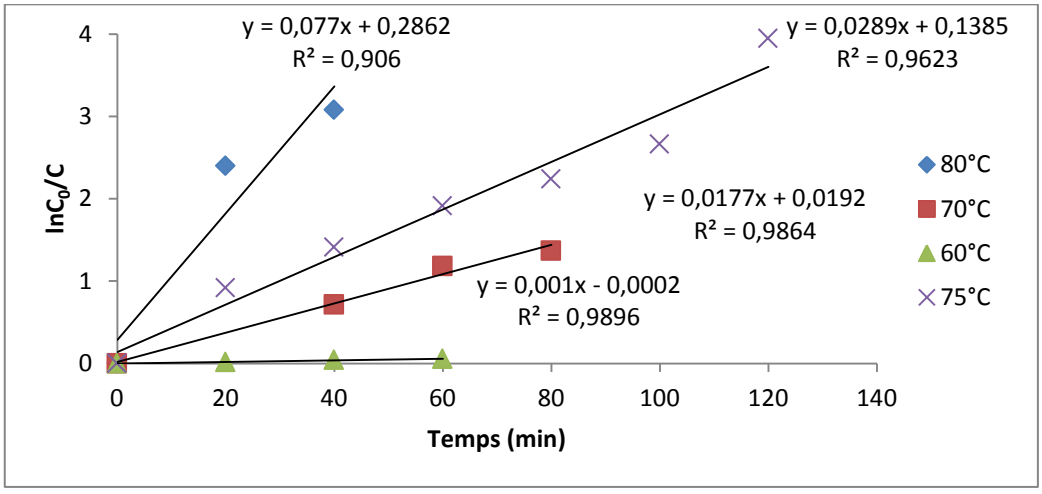


Fig IV.6 Pseudo-premier ordre d'élimination de THB à différentes températures [entre 60°C et 80°C]. Conditions Opératoires: $[THB]_0$=0,5 mM, $[PS]_0$ = 50mM, V = 500 mL

La dégradation de THB à 60, 70 ,75 et 80°C a été déterminée à l'aide d'un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre. On obtient les taux constants de 0,001, 0,0177, 0,0305 et 0,077min^{-1}, respectivement.

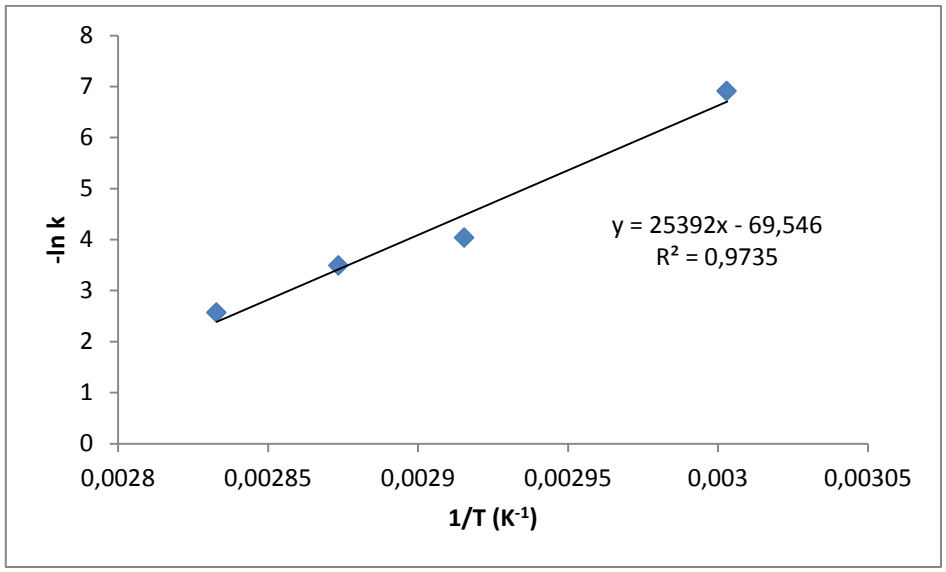


Fig IV.7 Tracé d'Arrhenius pour la réaction chimique du THB avec le radical sulfate..

La dégradation de THB corrèle bien avec le comportement d'Arrhenius, ce qui donne une bonne relation linéaire avec la fonction (IV.1). Cette corrélation permet de déterminer l'énergie apparente d'activation qui est de 211.109 $kJ.mol^{-1}$.

Pour assurer la stabilité de la solution à 60 °C, la mesure de la concentration en THB a été effectuée pendant deux heures.

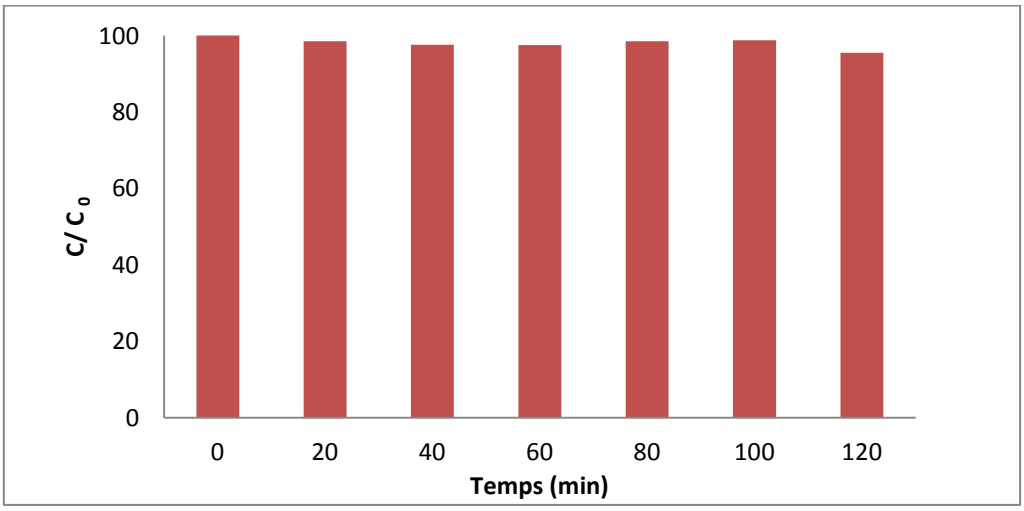


Fig IV.8 Variation de la concentration du THB (sans ajout du persulfate) à T=60°C. Conditions Opératoires: $[THB]_0$=0,5 mM, V = 500 mL.

La figure IV.8 représente cette variation en fonction du temps. Nous remarquons que la concentration reste constante et nous confirmons que le THB est stable à cette température.

À 80 ° C, la quasi-disparition du THB a été atteinte après 120min. Cette température a été choisie pour la mesure de l'abattement de l'indice de permanganate.

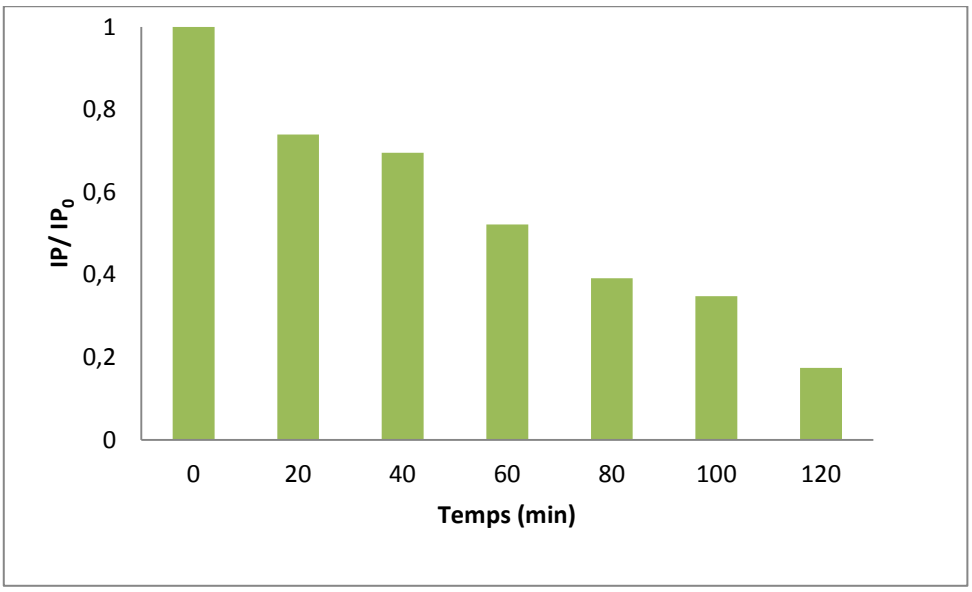


Fig IV.9 Variation de l'IP/IP_0 pendant le traitement du Tecto par le persulfate activé thermiquement. Conditions opératoires: $[THB]_0$ = 0,5 mM, $[PS]_0$= 50mM, T = 80 °C, V= 500 mL,

La figure IV.9 illustre la variation du l'indice de permanganate en présence de PS en utilisant un rapport de $[DIM]_0/[PS]_0$= 1/100 à T=80°C. L'élimination de l'IP a atteint 82% après 120 min de dégradation, ce résultat indique qu'une minéralisation presque totale a été atteinte.

IV.2.2 Comparaison entre la solution synthétique et commerciale du THB

Afin de comprendre l'influence des constituants présents avec le THB, la molécule active, dans la solution commerciale, une expérience sur la solution synthétique du THB a été réalisée sous les mêmes conditions opératoires que celle déjà réalisée avec le Tecto.

Selon la figure IV.10, la dégradation du Thiabendazole seul est plus rapide que celui dans le Tecto, après seulement 20 min il atteint 86% contre 60% dans le Tecto, il reste stable jusqu'à ce qu'il disparait totalement après 2 heures de dégradation dans les deux solutions.

Nous pouvons constater que les constituants présents dans la solution commerciale influent négativement sur la dégradation du Thiabendazole …..

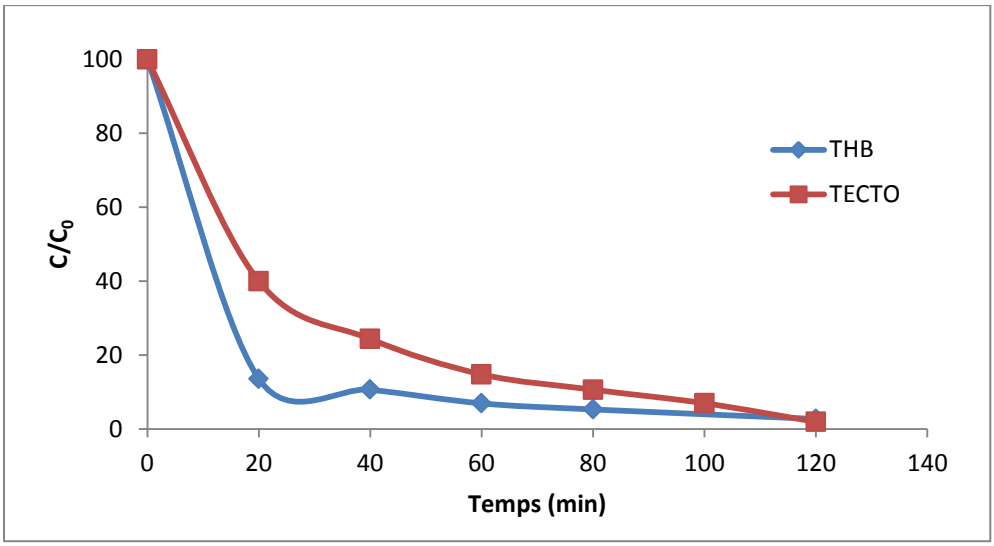


Fig IV.10 Variation de [THB] seul et dans le Tecto pendant la dégradation par le persulfate activé par la chaleur. Conditions opératoires: $[THB]_0$ = 0,5 mM, $[PS]_0$= 50mM, T = 75 °C, V= 500 mL.

La dégradation de THB seul et dans le Tecto suit un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre (Figure IV.11).

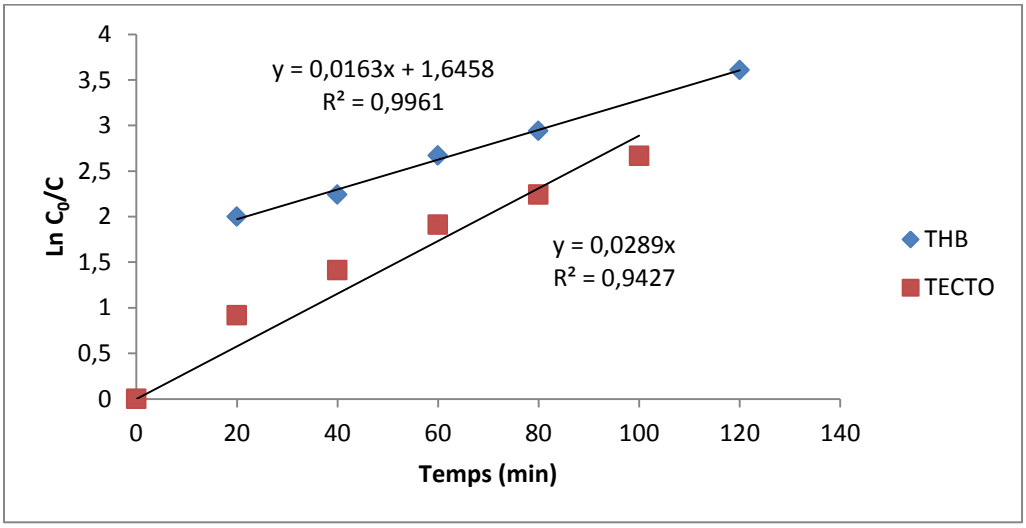


Fig IV.11 Pseudo-premier ordre d'élimination de THB seul et dans le Tecto.

Conditions Opératoires: $[THB]_0$=0,5 mM, $[PS]_0$ = 50mM, V = 500 mL.

IV.3 Etude de la dégradation du mélange DIM/THB

Dans le but de comprendre l'influence d'autres molécules actives dans la dégradation du Thiabendazole et ainsi voir l'effet cocktail, une expérience est réalisée sur un mélange de deux solutions commerciales, le Tecto et le Danadim. La figure IV.12 montre qu'au bout de 40 min la dégradation atteint plus de 80% et qu'après 2 heures de dégradation, le pesticide est presque éliminé.

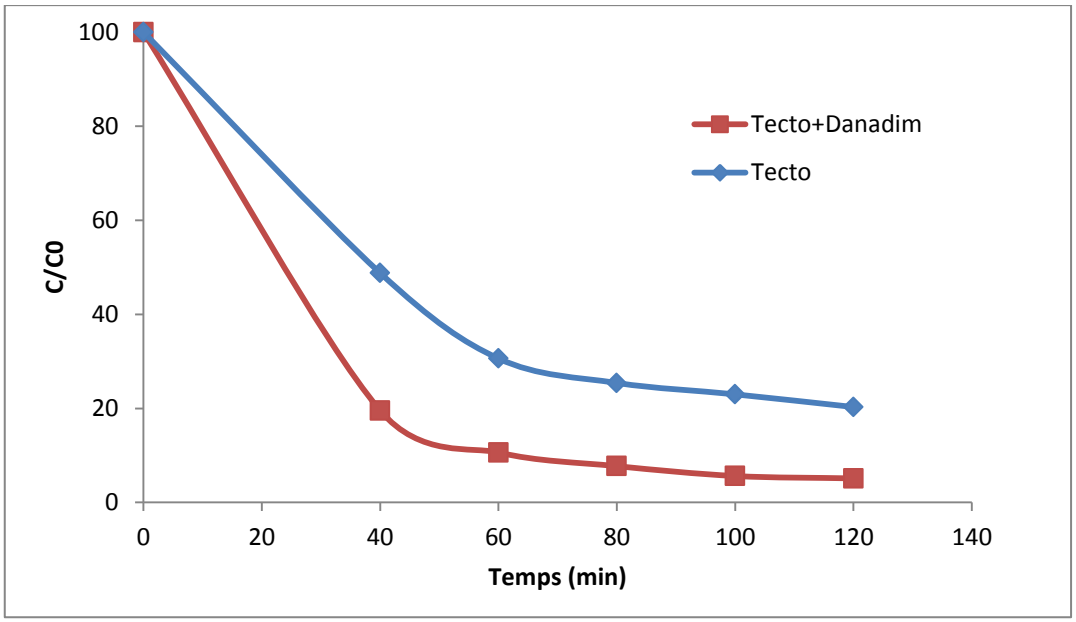


Fig IV.12 Variation de la concentration [THB] dans le Tecto et dans le mélange Tecto + Danadim pendant la dégradation par persulfate activée par la chaleur.

Condition opératoire : $[THB]_0$ = 0.5 mM, $[DIM]_0$ = 0.1 mM, $[PS]_0$ = 50mM, T=70 °C, V=500 mL.

D'après la figure IV.12, nous remarquons que le [THB] dans le mélange diminue plus rapidement que dans le Tecto, cela peut signifier que les radicaux sulfates sont plus sélectifs par rapport au THB que par rapport au DIM.

Le mélange n'influe pas sur la cinétique de la dégradation, elle reste en pseudo premier ordre (Figure IV.13).

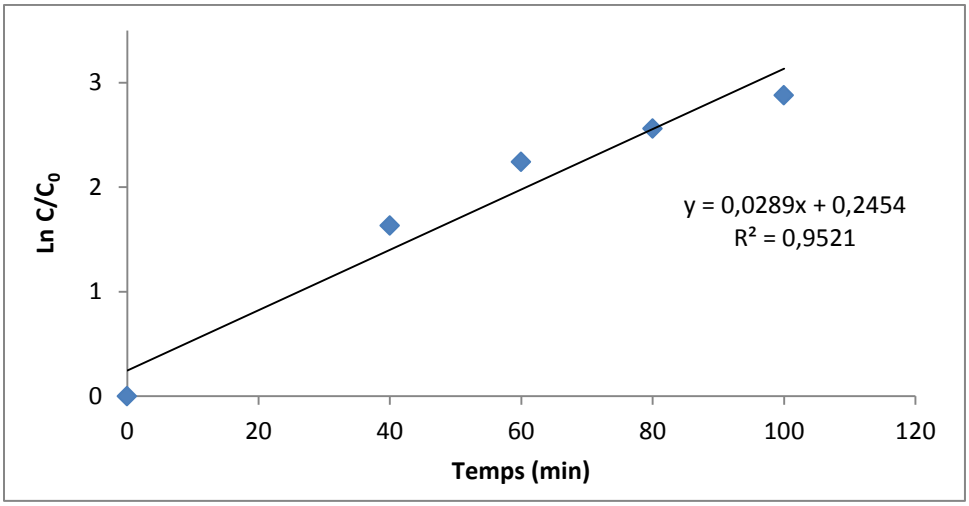


Fig IV.13 Pseudo-premier ordre d'élimination de THB dans le mélange Tecto + Danadim.

Condition opératoire : $[THB]_0$ = 0.5 mM, $[DIM]_0$ = 0.1 mM, $[PS]_0$ = 50mM, T=70 °C, V=500 mL.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre la dégradation des deux pesticides, Diméthoate et Thiabendazole par les radicaux sulfates activés thermiquement a été présenté, nous avons constaté que :

Pour le DIM, le taux de disparition dépend de la température et que sa dégradation a été adaptée à un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre, elle est bien corrélée avec le comportement d'Arrhenius et cette corrélation permet de déterminer l'énergie d'activation apparente qui est de 92,81 $kJ.mol^{-1}$. L'influence de la concentration en PS a été étudiée sur la minéralisation du DIM en mesurant l'IP, les résultats on montré que pour les rapports 1/10 et 1/150, l'abattement à attient plus de 80%, par contre pour des rapports intermédiaires, il n'a atteint que 50% et 67%.

Pour le Thiabendazole, le taux de dégradation dépend de la température et que cette élimination a été déterminée à l'aide d'un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre, sa disparition corrèle bien avec le comportement d'Arrhenius et que cette corrélation permet de déterminer l'énergie apparente d'activation qui est de 211.109 $kJ.mol^{-1}$. À 80 ° C, la quasi-disparition du THB a été atteinte après 120min, la variation du l'indice de permanganate en présence de PS en utilisant un rapport de $[DIM]_0/[PS]_0$= 1/100 a atteint 82%, ce résultat indique qu'une minéralisation presque totale a été atteinte.

La dégradation du la solution synthétique a été comparé par celle de la solution commerciale, nous avons déduit qu'elle est plus rapide dans le THB seul que celle dans le Tecto, et que les constituants présents dans la solution commerciale influent négativement sur cette dégradation.

Pour le mélange, le [THB] dans le mélange diminue plus rapidement que dans le Tecto, cela signifie que les radicaux sulfates sont plus sélectifs par rapport au THB que par rapport au DIM et que la cinétique de la dégradation n'est pas influencé, elle reste toujours en pseudo premier ordre.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été réalisé à l'Université de Saida en collaboration avec la Direction des Intérêts Agricoles de la province de Saida, à la fin de ce mémoire on peut conclure ceci :

La région de Saida est une région agro-pastorale, l'agriculture céréalière est la plus abondante mais en termes d'évaluation celle des légumes et arbres fruitiers reste un domaine très lucratif, pour cela des quantités importantes de pesticides sont employés chaque années pour assurer la qualité et surtout la quantité des récoltes.

Pour limiter l'effet de ces produits sur l'environnement, divers méthodes sont proposés pour leur élimination, surtout dans le stade amont c'est à dire au moment de leur préparation par les agriculteurs.

Dans ce travail, la dégradation de deux pesticides, largement utilisés, par les radicaux sulfates activés thermiquement a été étudié et les résultats reflètent ceci :

- Pour le DIM, le taux de disparition dépend de la température et que sa dégradation a été adaptée à un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre, elle est bien corrélée avec le comportement d'Arrhenius et cette corrélation permet de déterminer l'énergie d'activation apparente qui est de 92,81 $kJ.mol^{-1}$. L'influence de la concentration du PS a été étudiée sur la minéralisation du DIM par la mesure de l'IP qui atteint les 83%,80%,pour les rapports 1/10 et 1/50 et 67% , 50% pour 1/25 et 1/75 respectivement ce qui signifie l'inefficacité du traitement a dégrader la totalité des matières oxydables.

- Pour le Thiabendazole, le taux de dégradation dépend de la température et que cette élimination a été déterminée à l'aide d'un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre, sa disparition corrèle bien avec le comportement d'Arrhenius et que cette corrélation permet de déterminer l'énergie apparente d'activation qui est de 211.109 $kJ.mol^{-1}$. À 80 ° C, la quasi-disparition du THB a été atteinte après 120min, la variation du l'indice de permanganate en présence de PS a atteint 82%, ce résultat indique qu'une minéralisation presque totale a été atteinte.

- La dégradation du la solution synthétique a été comparé par celle de la solution commerciale, nous avons déduit que les constituants présents dans la solution commerciale influent négativement sur cette dégradation.
- Pour le mélange, les radicaux sulfates sont plus sélectifs par rapport au THB que par rapport au DIM et que la cinétique de la dégradation n'est pas influencé, elle reste toujours en pseudo premier ordre.

Les perspectives de cette étude sont :

- Estimer la toxicité de la solution étudiée par la mesure de la DCO et la DBO_5 et ainsi calculer le rapport de Biodégradabilité DBO_5/DCO durant le traitement pour évaluer le risque du procédé.

- Etudier des pesticides utilisés dans l'agriculture céréalière (la plus abondante dans la région de Saida).

- Mener une enquète auprès des agriculteurs, pour but de confirmer la qualité de la manutention des produits chimiques utilisés et ainsi le traitemet de leur déchets après cette utilisation.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Mateo Sagasta , J. ; MarjaniZadeh ,S. ; Turra ,H**. ;** water pollution from agriculture ; Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture Rome, l'Institut international de gestion des eaux au nom du programme de recherche sur les eaux, les terres et les écosystèmes du GCRAI, Colombo ; 2018; p :1

[2] Louise schriver-Mazzouli, « la gestion durable de l'eau », 55026-(I)-CSB 90°-EPR – MLN, P.59-70, Avril2012.

[3] VAILLANT J R, Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires: eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles, Edition, Eyrolles, Paris, 1974

[4] B. Bounour ; L'élimination des polluants industriels par l'adsorption sur charbon actif et par la dégradation photo catalytique (TiO2/UV); mémoire de master ; 2015.

[5] DESJARDINS R, Le traitement des eaux, 2éme édition, Ed. Ecole polytechnique de Montréal, Canada, 1997, p 303.

[6] GAUJOUS D. La pollution des milieux aquatique : aide-mémoire. Edition technique et Documentation Lavoisier, P 220. 1995.

[7] KHALFAOUI AMEL, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, thèse du doctorat en sciences en génie des procèdes , université de Constantine ,2012 , p 6-7 .

[8] http://sagascience.cnrs.fr/doseau/decouv/degradation/10pollution.htm .Consulté le 25 Mai 2019.

[9] T. P. Knepper, F. Sacher, F. T. Lange, H. J. Brauch, F. Karrenbrock, O. Roerden, et K.Lindner, « Detection of polar organic substances relevant for drinking water », WasteManag., vol. 19, no 2, p. 77-99, avr. 1999.

[10] A. Lazartigues, M. Thomas, D. Banas, J. Brun-Bellut, C. Cren-Olive, et C. Feidt,« Accumulation and half-lives of 13 pesticides in muscle tissue of freshwater fishes through food exposure », Chemosphere, vol. 91, no 4, p. 530-535, avr. 2013.

[11] T. Wang, Y. Wang, C. Liao, Y. Cai, et G. Jiang, « Perspectives on the Inclusion of

PerfluorooctaneSulfonate into the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants1 », Environ. Sci. Technol., vol. 43, no 14, p. 5171-5175, juil. 2009.

[12] N. Gunningham et D. Sinclair, « Policy instrument choice and diffuse source pollution», J.Environ. Law, vol. 17, no 1, p. 51-81, 2005.

[13] G. Moussavi, H. Hosseini, et A. Alahabadi, « The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH4Cl-induced activated carbon », Chem. Eng. J., vol. 214, p. 172-179, janv. 2013

[14] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, M. A. Hashib« Influence of paramètres on theheterogeneousphotocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review », J. Environ. Manage., vol. 92, no 3, p. 311-330, mars 2011.

[15] W. Mulbryet P. C. Kearney, « Degradation of pesticides by micro-organisms and thepotential for genetic manipulation », Crop Prot., vol. 10, no 5, p. 334-346, oct. 1991.

[16] Gondar,D., Lopez,R. Antelo,J., Fiol,S., etArce,F., « Effect of organicmatter and pH on the adsorption of metalaxyl and penconazole by soils », J. Hazard. Mater, vol 260 (2013)627-633.

[17] Baumont S, Camard J-P, Lefranc A, Franconi A. Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, 220p.2004.

[18] Claude CARDOT, « les traitements de l'eau pour l'ingénieur », n° : 10-2161, P: 173, juin .2010.

[19] P. Cherin, E. Voronska, N. Fraoucene, et C. de Jaeger, « Toxicité aiguë des pesticides chez l'homme », Médecine Longévité, vol. 4, no 2, p. 68-74, juin 2012.

[20] R. Fourche, « Contribution à l'histoire de la protection phytosanitaire dans l'agriculture Française, 1880-1970 », Rural. Sci. Soc. Mondes Ruraux Contemp., no 15, juil. 2004

[21] P. Cherin, E. Voronska, N. Fraoucene, et C. de Jaeger, « Toxicité aiguë des pesticides chez l'homme », Médecine Longévité, vol. 4, no 2, juin 2012 ; p. 68-74.

[22] Ministère du développement durable, PLF 2019.

[23] Ayad Mokhtari Nahida; Indentification et Dosage des Pesticides dans l'Agriculture et les Problèmes d'Environnement Lies ; Mémoire de Magister Université d'Oran ; Octobre2012.

[24] Fost at. http://www.fao.org/faostat/en/#data/RT ; 7 Aout, 2018

[25] Service statistiques douanes Algériennes2010.

[25] F. Ramade, « Introduction à l'écochimie: Les substances chimiques de l'écosphère àl'homme », Lavoisier, 2011.

[27] Zazou, H ; Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA) ; Thèse de Doctorat ; Université Paris-Est, 2015 ; juillet 2015.

[28] https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/40049/9242560456_fre_part2.pdf sequence=2&isAllowed=y. consulté le: 28 Mai 2019.

[29] Hadj-Sadok, Z. M., 1999 Modélisation et estimation dans les bioréacteurs ; prise en compte des incertitudes : application au traitement de l'eau. -Thèse : Faculté des sciences de l'ingénieur, Université de Nice – Sophia Antipolis, France.

[30] Alexandre, O, Boutin, C., Duchène, Ph., Lagrange C., Lakel, A., Liénard, A. and Orditz, D., 1998 Filières d'épuration adaptées aux petites collectivités. -Technique et documentation Lavoisier (FNDAE N22), Paris, France.

[31] Iwema, A., Raby, D., Lesavre, J. and Boutin, C., 2005 Epuration des eaux usées domestiques par filtres plantes de macrophytes : recommandations techniques pour la conception et la réalisation. Groupe macrophytes et traitement des eaux, Agence de l'eau, France.

[32] Bürger, R and Wendland, W., Sedimentation and suspension flows: Historical perspective and somerecentdevelopments. Journal of Engineering Mathematics, 2001, 41, 101-116.

[33] Norström, A., 2005 Treatment of domesticwastewaterusingmicrobiologicalprocesses and hydroponics in Sweden, Department of Biotechnology, Division of AppliedEnvironmentalMicrobiology, Royal Institute of Technology, AlbaNovaUniversity Center, Stockholm, Sweden, PrintedatIntellectaDocuSys AB, Nacka, Sweden.

[34] Berland, J. M., Boutin, C., Molle, P. and Cooper, P., 2001 Procédés extensifs d'épuration des eaux usées. -Office des publications des communautés européennes, Luxemburg

[35] Hu, P.; Long, M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-basedadvancedoxidation: A review on heterogeneouscatalysts and applications. Appl. Catal. B Environ. 2016, 181, 103–117.

[36] Glaze,W.H, Kwang, J.W.&Chapin,D.H.Ozone Science and Engineering 9(1987) 335-352.

[37] M.Litter. The HandbookEnvironmentalChemistry.2(2005) 325-366.

[38] Klavarioti,M., Mantzavinos,D.,Kassinos,D.Environment International 35(2009) 402-417.

[39] SadouDalhatou. Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries. Autre. Université de Grenoble, 2014.

[40] http://hmf.enseeiht.fr/travaux/bei/beiere/content/2012-g01/les-procedes-doxydation-avancee; 25 mai 2019.

[41] Miklos, D.B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K.G.; Drewes, J.E.; Hübner, U. Evaluation of advancedoxidationprocesses for water and wastewatertreatment—A criticalreview. Water Res. 2018, 139, 118–131.

[42] Wang, N.; Zheng, T.; Zhang, G.; Wang, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewatertreatment. J. Environ. Chem. Eng. 2016, 4, 762–787.

[43] Machulek, A.; Oliveira, S.; Osugi, M.; Ferreira, V.; Quina, F.; Dantas, R.; Oliveira, S.; Casagrande, G.; Anaissi, F.; Silva, V.; et al. Application of Different Advanced OxidationProcesses for the Degradation of OrganicPollutants; IntechOpen: London, UK, 2013.

[44] Babuponnusami, A.; Muthukumar, K.A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewatertreatment.J. Environ. Chem. Eng. 2014, 2, 557–572.

[45] Zhao, Q.; Mao, Q.; Zhou, Y.; Wei, J.; Liu, X.; Yang, J.; Luo, L.; Zhang, J.; Chen, H.; Chen, H.; et al. Metal free carbon materials catalyzed sulfate

radicalbasedadvancedoxidationprocesses: A review on heterogeneouscatalysts and applications. Chemosphere 2017, 189, 224–238.

[46] Liang, C.; Bruell, C.J. Thermallyactivatedpersulfate oxidation of trichloroethylene: Experimental investigation of reactionorders. Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 2912–2918.

[47] Deng, Y.; Ezyske, C.M. Sulfate radicaladvancedoxidation process (SR-AOP) for simultaneousremoval of refractoryorganiccontaminantsandammoniainlandfillleachate. WaterRes. 2011,45,6189–6194.

[48] Wacławek, S.; Lutze, H.V.; Grübel, K.; Padil, V.V.T.; Cerník, M.; Dionysiou, D.D. Chemistry of persulfates in water and wastewatertreatment: A review. Chem. Eng. J. 2017, 330, 44–62.

[49] Wang, J.; Wang, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. Chem. Eng. J. 2018, 334, 1502–1517.

[50] Rodríguez-Chueca, J.; Amor, C.; Silva, T.; Dionysiou, D.D.; Li puma, G.; Lucas, M.S.; Peres, J.A. Treatment of winerywastewater by sulphateradicals: HSO_5^-/transition metal/UV-A LEDs. Chem. Eng. J. 2017, 310, 473–483.

[51] Feng, Y.; Song, Q.; Lu, W.; Liu, G. Degradation of ketoprofen by sulfate radical-basedadvancedoxidationprocesses: Kinetics, mechanisms, and effects of natural water matrices. Chemosphere 2017, 189, 643–651. [CrossRef]

[52] Qian, Y.; Xue, G.; Chen, J.; Luo, J.; Zhou, X.; Gao, P.; Wang, Q. Oxidation of cefalexin by thermallyactivatedpersulfate: Kinetics, products, and antibacterialactivity change. J. Hazard. Mater. 2018, 354, 153–160.

[53] Jiang, C.; Ji, Y.; Shi, Y.; Chen, J.; Cai, T. Sulfate radical based oxidation of fluoroquinolone antibiotics: Kinetics, mechanisms and effects of natural water matrices. Water Res. 2016, 106, 507–517.

[54] Yin, R.; Guo, W.; Wang, H.; Du, J.; Zhou, X.; Wu, Q.; Zheng, H.; Chang, J.; Ren, N. Enhanced peroxymonosulfate activation for sulfamethazinedegradation by ultrasound irradiation: Performances and mechanisms. Chem. Eng. J. 2018, 335, 145–153.

[55] Zrinyi, N.; Pham, A.L. Oxidation of benzoicacid by heat-activated persulfate: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution. Water Res. 2017, 120, 43–51.

[56] Yang, J.; Yang, L.; Zhang, S.; Ou, L.H.; Liu, C.B.; Zheng, L.Y.; Yang, Y.F.; Ying, G.G.; Luo, S.L. Degradation of azolefungicidefluconazole in aqueous solution by thermallyactivatedpersulfate. Chem. Eng. J. 2017, 321, 113–122.

[57] Ji, Y.; Shi, Y.; Dong, W.; Wen, X.; Jiang, M.; Lu, J.Thermo-activated persulfate oxidation system for tetracycline antibiotics degradation in aqueous solution. Chem. Eng. J. 2016, 298, 225–233.

[58] Wang, S.; Wang, J. Degradation of carbamazepine by radiation-induced activation of peroxymonosulfate. Chem. Eng. J. 2018, 336, 595–601.

[59] Laura,W. Matzek, Kimberly E. Carter,Activatedpersulfate for organic chemical degradation: A Review,2016.

[60] R.T. Meijers, E.J. Oderwald-Muller, P.A.N.M. Nuhn, J.C. Kruithof, Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation, Ozone: Science and Engineering. 17 (1995) 673–686.

[61] Legrini,O., Oliveros,E., Braun, A.M., Photochemical processes for water treatment, Chemical reviews. 93 (2) (1993) 671–1398.

[62]Evgenidou,E., Fytianos,K., Poulios,I., Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 175 (2005) 29–38.

[63] Badawy,M.I., Ghaly,M.Y, Gad-Allah,T.A., Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater, Desalination. 194 (2006) 166–175.

[64] Soro D, B, Kouadio D, L, Aboua K, N, Diarra M, Meite L, Traore K,S, Dégradation photocatalytique du Thiabendazole en solution aqueuse, Afrique SCIENCE, 14(4) (2018) 55 – 63.

[65] Baddouh, A., Rguiti, M.M., Errami, M., El Ibrahimi, B., Bazzi, L., Hilali, M., Electrochemical degradation of Thiabendazole fungicide by anodic oxidation on the tin oxide electrode (SnO_2), Appl. J. Envir. Eng. Sci. 3 N°3(2017) 213-221.

[66] Guerra-Rodríguez, S; Rodríguez ,E; Singh,D;and Rodríguez-Chueca,J,Assessment of Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Review, 11 Dec 2018.

[67] https://www.meteoblue.com/fr,consulté le20 Juin 2019.

[68] DPSB de la wilaya annuaire 2013, ANDI 2013.

[69] Documents officiels de la Direction des intérêts agricoles de la province de Saida 2019.

[70] Ferrer C., Gomez M. J., Garcia-Reyes J. F., Ferrer I., Thurman E. M, Fernandez-Alba A. R., J. Chromatogr. A 1069 (2005) 183.

[71] Rastrelli L., Totaro K., De Simone F., Food Chemistry 79 (2002) 303–305.

[72]Babina K., Dollard M., Pilotto L., Edwards J.W., Environ. Int. 48 (2012) 109–120.

[73] Lozowicka B., Mojsak P., Jankowska M., Kaczynski P., Hrynko I., Rutkowska E., Szabunko J. Borusiewicz, A., Sci. Total Environ.t 566–567 (2016) 144.

[74] RodierJ., Bernard L., Nicole M., et coll.,«L'analyse de l'eau », 9émé édition; December 2014 Paris.

[75] Rafael EscribanoTorres , Spectroscopy of the Atmospheres, Editorial CSIC – CSIC Press, 1 déc. 2010.

[76] Jack Yarwood, Richard Douthwaite, Simon Duckett, Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Techniques, Materials and Applications, Royal Society of Chemistry, 1 juil. 2012.

[77] Challa S.S.R. Kumar, UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization, Springer Science & Business Media, 19 février 2013.

معالجةالمياهالمحملةبالمبيداتبواسطةجذورالكبريتات

ملخص:

تطور تمعاملات الصحة النباتية بشكل كبيرخلال العقود الماضية لضمان حماية أفضل للمحاصيل وذلك للتصدير أو التخزين. اليوم، تستخدم تونس والجزائرو المغرب ما بين 8000 إلى 15000 طن / عام من المبيدات، ومعظمها من المبيدات الحشرية ومبيدات الفطريات. تتدفق النفايات الناتجة عن الممارسات الزراعية (معالجات الصحة النباتية، وغسل الرشاشات) عبرمصفوفة التربة والوصول إلى المجاري المائية وحتى المياه الجوفية.

هذا الاستخدام المفرط للمبيدات له العديد من الآثار الضارة على البيئة (تلوث المياه،استنزاف الهواء والتربة) وأيضًاعل بصحة السكان.

في هذا السياق، تم إجراء دراسة حركية لدراسة أكسد ةجزيء نموذج (نوع دايميثوات و ثيابندازول) بواسطة جذور الكبريتات المفعلة حراريا.

وتم قياس اختفاء الجزيء العضوي وسيتم تقييم درجة تمعدن المحلول عن طريق قياس الإعداداتالشاملة مثلمؤشربرمنجنات. تمإجراءهذهالدراسةمعمحاليلتجاريةلدراسةتأثيرودرجةالتنافسبينالجزيءالنشطوالمكوناتالأخرى.

الكلمات المفتاحية:الأكسدةالكيميائية، معالجةالمياه، جذورالكبريتات،المبيدات.

Treatment of Water Loaded with Pesticides by Sulfate Radicals

Abstract:

Phytosanitary treatments have developed considerably during the last decades in order to ensure better protection of crops for export or storage. Today, Algeria, Tunisia and Morocco use 8,000 to 15,000 tons/year of pesticides, mostly insecticides, herbicides and fungicides. Effluents from agricultural practices (phytosanitary treatments, washing equipment and rinsing sprayers) circulate mostly through the soil matrix and reach watercourses and even groundwater. This excessive use of pesticides has many harmful effects on the environment (water pollution, air and soil depletion) and also on the health of populations.

In this context, a kinetic study is carried out to study the oxidation of a model molecule (Dimethoate and Thiabendazole type) by thermally activated sulfate radicals. The disappearance of the organic molecule is measured and the degree of mineralization of the solution is evaluated by the measurement of global parameters such as the permanganate index. This study is carried out with commercial solutions to study in particular the impact and the degree of competition between the active molecule and the other components.

Keywords: Chemical oxidation, water treatment, sulfate radicals, pesticide.