



## **TRAITEMENT PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE DES EFFLUENTS PHYTOSANITAIRES ISSUS DU RINÇAGE DES PULVÉRISATEURS : CAS DE LA SIMAZINE**

### **PHOTOCHEMICAL TREATMENT OF PHYTOSANITARY EFFLUENTS FROM THE SPRAYERS RINSE: CASE OF SIMAZINE**

*DIARRA M.<sup>1</sup>, KOUADIO D. L.<sup>1</sup>, SORO D.B.<sup>2</sup>, ABOUA K.N.<sup>2</sup>, MEITE L.<sup>2</sup>,  
MAMADOU K.<sup>2</sup>, TRAORE K. S.<sup>2</sup>, DEMBELE A.<sup>3</sup>,*

<sup>1</sup> UFR Environnement, Université Jean Lorougnon GUEDE  
BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire

<sup>2</sup> Laboratoire des Sciences de l'Environnement, UFR Sciences et Gestion de  
l'Environnement, Université Nangui Abrogoua 08 BP 801 Abidjan 08.  
Côte d'Ivoire.

<sup>3</sup> Laboratoire Central d'Agronomie et d'Écotoxicologie (LCAE) LANADA  
04 BP 612 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

*moussa\_diarra64@yahoo.fr*

### **RESUME**

La dégradation de la simazine par le processus de la photolyse a été étudiée en solution aqueuse. L'étude de la photolyse a concerné trois aspects à savoir la photolyse directe, la photolyse catalysée utilisant d'abord le TiO<sub>2</sub> puis le couplage TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme catalyseurs. Les expériences de la photolyse ont été réalisées sous différentes lampes à  $\lambda = 253,7$  nm et  $\lambda \geq 285$  nm. et les expériences de la photolyse catalysée ont été réalisées à  $\lambda \geq 285$  nm

L'étude a montré que la dégradation de la simazine par la photolyse directe est possible aussi bien avec une lampe monochromatique (254 nm) qu'avec une lampe polychromatique ( $\lambda \geq 285$  nm). La photolyse est plus importante sous la lumière monochromatique ( $\lambda = 254$  nm).

Les expériences ont aussi montré que la simazine se dégrade par photolyse catalysée. L'ajout du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) accélère très nettement la dégradation de la simazine comparé à la photolyse catalysée.

De toutes ces études, il ressort que la vitesse de la réaction de dégradation en présence de  $TiO_2$  et du couple ( $TiO_2/H_2O_2$ ) est bien supérieure à celle de la photolyse directe de la simazine.

**Mots clés :** simazine, photolyse, catalyseur

## **ABSTRACT**

The degradation of simazine in the process of photolysis has been studied in aqueous solution. The study of the photolysis concerned three aspects namely the direct photolysis, photolysis catalyzed first using  $TiO_2$  and the coupling  $TiO_2/H_2O_2$  as catalysts. Photolysis experiments were carried out under different lamps  $\lambda = 253.7$  nm and  $\lambda \geq 285$ nm. Experiences catalyzed photolysis were performed  $\lambda \geq 285$  nm.

The study showed that the degradation of simazine by direct photolysis is possible both with monochromatic light (254 nm) with a polychromatic light ( $\lambda \geq 285$  nm).

Photolysis is higher under monochromatic light ( $\lambda = 254$  nm). The experiments also showed that simazine degrades by photolysis catalyzed. The addition of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) greatly accelerated the degradation of simazine in the catalyzed compared photolysis.

In all these studies, it appears that the reaction rate of degradation in the presence of  $TiO_2$  and couple ( $TiO_2/H_2O_2$ ) is much higher than the direct photolysis of simazine.

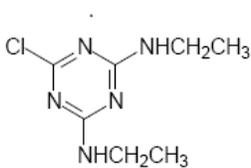
**Keywords:** simazine, photolysis, catalyst

## **INTRODUCTION**

La politique agricole de la Côte d'Ivoire a engendré une utilisation massive des produits phytosanitaires pour détruire les ravageurs et les plantes adventices. Ce qui a d'ailleurs permit d'améliorer les rendements agricoles sur les plans qualitatif, quantitatif et économique. C'est le cas du binôme banane-Ananas dont l'exportation a rapporté 81Milliards FCFA à la Côte d'Ivoire (bnetd.ci,

2009). Pour parvenir à une telle performance plusieurs produits phytosanitaires tels que l'atrazine ont été utilisés. Mais à cause de sa persistance dans l'environnement, de son effet cancérigène et perturbateur endocrinien (Arrêté N° 159/ MINIGRI. 2004), l'atrazine a été remplacée par d'autres molécules dont la simazine.

Connue sous la marque commerciale CALLYTRYNE PLUS SC, La simazine ou 2-chloro-4,6-diéthylamine-1, 3, 5-triazine (figure 1) est une substance active de produit phytosanitaire (produit phytopharmaceutique, ou pesticide), qui présente un effet herbicide sélectif et à action systémique utilisé dans l'agriculture (Dean J.R., et al, 1996). Elle est également utilisée contre les mauvaises herbes à feuille large et les graminées dans les plantations de bananier. Elle convient aussi comme herbicide dans les cultures de plantes à racines profondes (Directive EEC 91/414. Août 2010). Cette molécule fait partie de la liste des substances prioritaires car son utilisation assez remarquable dans le domaine agricole n'est pas sans conséquence sur l'environnement notamment les ressources en eau et la vie aquatique.



Formule brute :  $C_7H_{12}ClN_5$

Masse moléculaire :  $201,657 \text{ g.mol}^{-1}$

Solubilité de l'eau :  $6,2 \text{ mg.L}^{-1}$

**Figure 1 : Structure de la simazine**

En effet, l'utilisation de ce produit phytosanitaire est aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse et parfois accidentelle qui contamine tous les compartiments de l'environnement (Les éditions Inserm, 2013). Ces risques de pollution sont timidement pris en compte dans les secteurs de production agricole en Côte d'Ivoire par l'adaptation de pulvérisation pour réduire à la source les déchets de pesticides et la mise en place d'une gestion des reliquats. (Rochard J., *et al*, 1998 ; Rochard J., *et al*, 1999).

Cependant, une part non négligeable de cette pollution provient du nettoyage des instruments utilisés depuis la préparation des bouillies de pesticides jusqu'à leur pulvérisation et des rejets des fonds de cuve. Ce nettoyage se faisant souvent à proximité des points d'eau naturelle (rivières, fleuves, lac) et artificielle (barrages, puits) les plus proches, génère des effluents phytosanitaires pouvant être à l'origine de ces pollutions et source de problèmes environnementaux graves (Jamet P., 1999 ; Réal B., 2001 ; Doré *et al*. 2002).

Aussi, dans le cadre d'un projet pilote, des efforts importants ont-ils été portés vers la diminution des rejets polluants par la mise en place de technologies propres et la dépollution d'effluents issus des eaux de rinçage des pulvérisateurs avant leur rejet dans la nature.

Le processus de photodégradation est souvent utilisé pour atténuer l'impact de cette molécule sur l'environnement et peut même contribuer à leur minéralisation (Andreozzi R *et al.* 1999 ; Legrini O., *et al.*, 1993 ; Rodriguez M. *et al.* 2002). Durant ces dernières années, on a observé un intérêt croissant pour l'utilisation de la photocatalyse comme moyen alternatif dans l'élimination des résidus des substances phytosanitaires (Hermann J.M. *et al.*, 1999 ; Torimoto T. *et al.*, 1996 ; Kinkennon A.E., 1995).

La présente étude s'intéresse l'expérimentation du traitement de la simazine contenue dans les eaux de rinçage des pulvérisateurs et des fonds de cuve par des procédés d'oxydation avancés, notamment la photo catalyse hétérogène. Dans notre étude, elle est fondée sur l'absorption de rayonnement excitateur des ultraviolets, par le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) incorporé dans l'effluent à traiter. En retournant à son état initial, ce semi-conducteur fournit de l'énergie qui va permettre la dégradation du pesticide par oxydations successives (Litter M., 1999) Le TiO<sub>2</sub> est utilisé efficacement dans le traitement de l'eau potable depuis longtemps (Chiron S. *et al.*, 2000 ; Galze H. *et al.*, 1992 ; Neyens E. *et al.*, 2003 ; Pramuro E. *et al.*, 1993).

## **MATERIELS ET METHODE**

### **Description du photo réacteur**

Les expériences ont été réalisées à l'aide de mini-réacteurs de 20mL, en quartz, perméables au rayonnement UV et placés sous une rampe d'irradiation (figure.2.). Cette rampe est équipée d'une lampe présentant une répartition spectrale polychromatique, ou monochromatique. La distance entre la lampe et les mini-réacteurs est de 20 cm.

La lampe est allumée vingt (20) minutes avant de placer les mini-réacteurs. Les solutions exposées aux radiations UV sont homogénéisées à l'aide d'un agitateur magnétique.

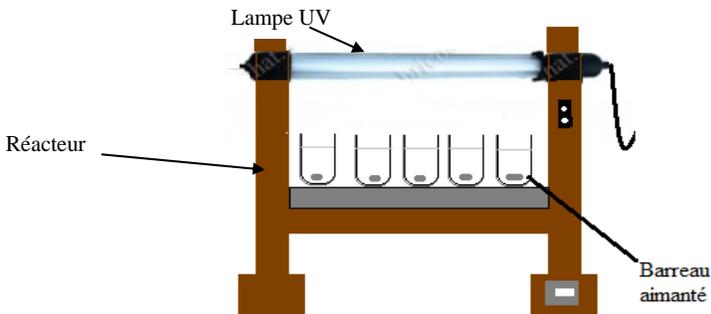


Figure 2 : Schéma du système d'irradiation.

Les Sources lumineuses utilisées sont de deux types :

- La première est une lampe T6C à vapeur de mercure basse pression de type Heraeus NN 40/20 avec une puissance électrique de 40 W et émettant un rayonnement monochromatique ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ )
- La seconde est une Source lumineuse polychromatique ( $\lambda \geq 285 \text{ nm}$ ). C'est une lampe Vilbert et Lourmat T6M d'une puissance électrique de 6W. L'émission de cette source commence à 285 nm (figure 3).

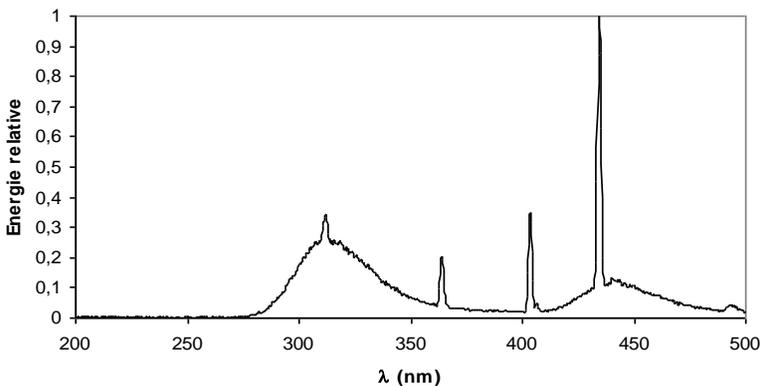


Figure 3 : Spectre d'émission de la lampe polychromatique (Vilbert et Lourmat T6M) à  $\lambda \geq 285 \text{ nm}$

## **Produits chimiques et réactifs**

La simazine étudiée est un produit de qualité analytique et de pureté 99,9 % provenant de la firme « SIGMA ALDRICH ».

Le catalyseur utilisé est le dioxyde de titane d'origine Degussa P25. Ce catalyseur à une structure anatase à 80 % et une surface spécifique de  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Les solvants utilisés en HPLC sont purs et fournis par « PROLABO » et « FLUKA ».

L'eau utilisée pour la préparation des solutions d'analyse est une eau ultra-pure produite par une unité Millipore (Milli-RO et Milli Q) ; elle présente une résistivité de  $18 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  et une teneur en carbone organique dissous (C.O.D.) inférieure ou égale à  $0,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'eau utilisée pour la préparation de la bouillie de pesticide et le nettoyage des pulvérisateurs provient des puits creusés dans les plantations.

## **Mode opératoire**

### ***Rinçage du pulvérisateur***

Le rinçage du pulvérisateur est effectué avec 10% en eau claire de la capacité du pulvérisateur soit 2L dans notre cas. Le pulvérisateur utilisé a une capacité de 20L et un volume de fond de cuve de 0,14L. Elle est faite en 3 étapes de dilution:

- Une première dilution par ajout d'un volume d'eau claire d'au moins 5 fois le volume du fond de cuve (5x 0,14L, soit 0,7L), que l'on pulvérise sur les parcelles traitées.
- Une deuxième dilution par ajout de la moitié de l'eau claire restante (environ 0,65L, pour 2L au départ) également pulvérisée sur les parcelles traitées.
- Enfin une dernière dilution avec l'eau restante (environ 0,65L) pour terminer le rinçage.

Cette procédure (3 dilutions) permet de diviser la concentration en simazine par 100 par rapport au fond de cuve initial. Cette dernière dilution déconcentrée est récupérée dans un bocal ambré de 1L et est conservée pour la dégradation.

### **Préparation des solutions à irradier.**

La solution ainsi obtenue du dernier rinçage a une concentration de 15,7 mg/L de simazine.

- **Cas de la photolyse directe (UV) :** Un volume de 20 mL de la solution est placé dans chaque mini réacteur.
- **Cas de la photocatalyse directe (procédé UV/TiO<sub>2</sub>) :** Un volume de 20 mL est placé alors dans chaque mini réacteur et mélangé avec 1.6 mg de TiO<sub>2</sub> en poudre (80mg/L). Le mélange est agité pendant 15 mn à l'obscurité avant de déclencher l'irradiation à partir de t = 0 mn (origine des temps).
- **Cas de la photocatalyse directe (procédé UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) :** Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub> (80mg/L) est le photosensibilisateur utilisé et l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (68mg/L) a été additionnée pour assurer la production des radicaux hydroxyles

Dans chacun des cas, des prélèvements à différents intervalles de temps sont réalisés à l'aide d'une seringue de 0,3 mL pour être analysés. Dans le cas de la photocatalyse, les échantillons sont filtrés sur un filtre (type Millipore) à 0.45µm, pour éliminer le TiO<sub>2</sub> en suspension, ensuite ils sont analysés.

### **Techniques d'analyse et paramètres analysés**

Les différentes déterminations analytiques ont été effectuées par chromatographie HPLC.

Le chromatographe utilisé pour suivre la cinétique de dégradation de la simazine est de marque WATERS. Cet équipement est constitué d'un passeur d'échantillons (WATERS 717), d'une pompe à gradient de type WATERS 600 E et d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrette de diodes (WATERS 996) permettant l'enregistrement des spectres d'absorption UV-visible des composés séparés par la colonne.

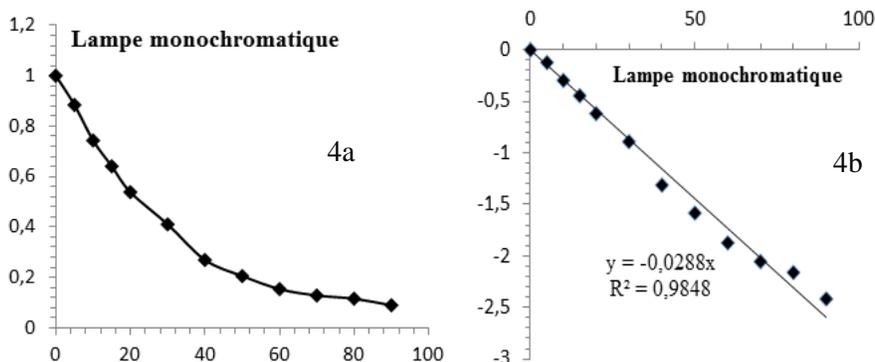
La colonne utilisée est une colonne SHIMADZU RX -C18 de type Shim-Pack (4 x250mm, 6 µm) munie d'une pré-colonne contenant la même phase. Elle est remplie d'une phase stationnaire greffée (chaîne alkyle linéaire à 18 atomes de carbone) non polaire.

Le solvant d'éluion utilisé est un mélange d'Acétonitrile et d'eau (40/60 v/v) avec un débit de 1 mL/min.

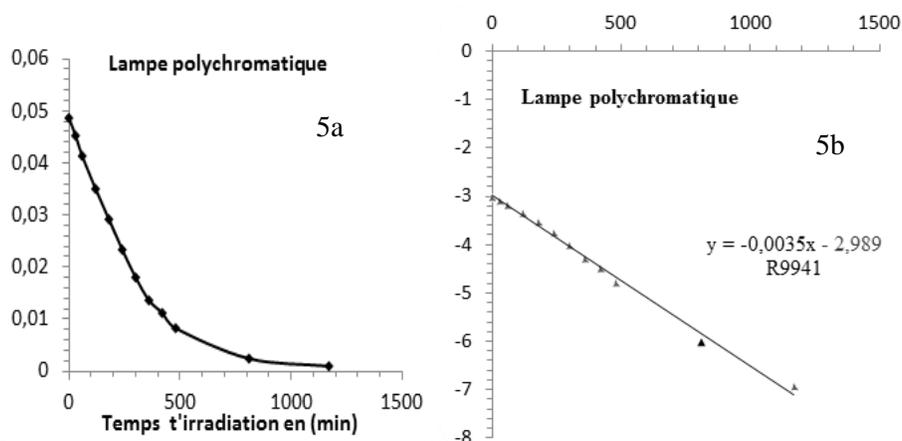
## RESULTATS ET DISCUSSION

### Photolyse directe (UV) de la simazine

L'étude des cinétiques de réaction de dégradation photochimique de la simazine contenue dans l'eau de rinçage des pulvérisateurs et des fonds de cuve en fonction de la nature de la source d'irradiation a été réalisée en substituant la lampe monochromatique ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) par la lampe polychromatique ( $\lambda \geq 285 \text{ nm}$ ) qui simule les radiations solaires.



**Figure 4 : courbes de dégradation de la simazine (Fig.4a) et sa représentation semi-logarithmique (Fig.4b)**



**Figure 5 : courbes de dégradation de la simazine (Fig.5a) et sa représentation semi-logarithmique (Fig.5b)**

Les figures 4a et 5a présentent les cinétiques de la photodégradation avec le temps. Elles montrent que le processus de dégradation à  $\lambda \geq 285$  nm pour nos conditions expérimentales a été beaucoup plus lent que celui obtenu à 254 nm. Ce fait pourrait être attribué au flux photonique incident émis par cette source monochromatique, plus énergétique comparativement à celui émis à  $\lambda \geq 285$  nm. La comparaison entre le processus de dégradation de la simazine par photolyse directe à  $\lambda \geq 285$  et  $\lambda = 254$  nm, permet de constater que les pourcentages de dégradation obtenus au bout de 60 minutes d'irradiation, à  $\lambda \geq 285$  nm et 254 nm sont respectivement de 15% et 84,7%.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par (Traoré et al, 2007) au cours de l'étude de la dégradation photochimique de l'endosulfane sous irradiation monochromatique et polychromatique.

Les figures 4b et 5b illustrent les tracés de  $\ln(C_0/C_t)$  en fonction du temps de la dégradation de la simazine sous les différentes irradiations. Ces résultats montrent que la dégradation photochimique suit une cinétique du premier ordre. Ceci est conforme à diverses études réalisées sur l'étude cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques (Mathew R., et al, 1996, Macounova K., et al, 2003) qui indiquent d'une manière générale que ces transformations suivent une cinétique d'ordre 1 pendant leur irradiation dont l'intégration de la vitesse se met sous la forme :

$$\ln(C_0/C_t) = k_{app}t$$

Les temps de demi-vie ( $t_{1/2} = \ln 2/k_{app}$ ) et les constantes apparentes de vitesse ( $k_{app}$ ) présentés dans le tableau 1.

**Tableau 1 : Temps de demi-vie et constantes de vitesse apparentes de la photolyse directe de la simazine sous irradiation monochromatique et polychromatique**

	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$T_{1/2}$ (min)
Lampe monochromatique ( $\lambda = 254$ nm).	0,0314 min <sup>-1</sup>	22 min
Lampe polychromatique ( $\lambda > 285$ nm)	0,2075 min <sup>-1</sup>	198 min

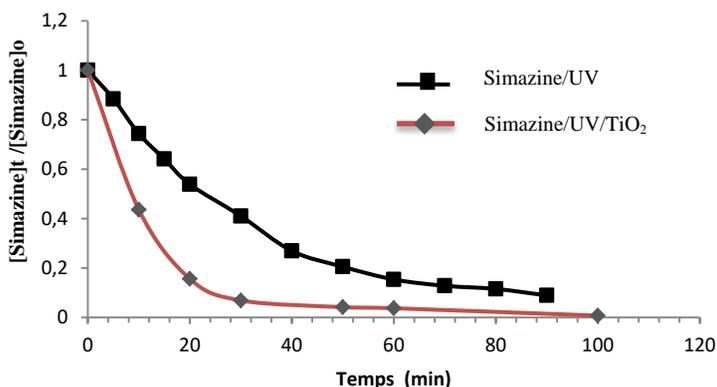
Il ressort de cette étude que la dégradation complète de la simazine par l'irradiation directe (UV seul) (figure 5a) nécessite une durée supérieure à 1200 minutes (soit 20h) avec la lampe polychromatique et plus de 100 minutes (soit plus de 1h30) avec la lampe monochromatique (figure 4a). La durée obtenue même avec la lampe monochromatique est une durée trop longue pour avoir une application efficace hors laboratoire. Elle présente également l'inconvénient de diminuer de façon significative la durée de vie de la lampe et d'augmenter ainsi

le coût de traitement. L'une des méthodes pour réduire ce temps en gardant le même taux de dégradation (ou en l'améliorant) est de pouvoir fournir un nombre important d'entités oxydantes pendant un temps court d'irradiation. Aussi avons-nous envisagé d'expérimenter sous irradiation ( $\lambda = 254\text{nm}$ ), la photocatalyse avec le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) comme catalyseur, puis avec le couplage dioxyde de titane et l'eau oxygénée  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ .

## Photocatalyse de la simazine

### Photocatalyse en présence de $\text{TiO}_2$

L'étude de la cinétique de dégradation photocatalytique de la simazine a été réalisée à pH 7 et à  $25^\circ\text{C}$  dans les mini-réacteurs (20mL) contenant la solution filtrée de simazine de concentration  $15,7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $7,8\cdot 10^{-2}\text{ mM}$ ). La solution à irradier est obtenue par dispersion de  $\text{TiO}_2$  de concentration  $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  dans la solution de simazine. La figure 6 rapporte les cinétiques de photodégradation de la simazine ( $15,7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) contenue dans l'eau de rinçage irradiée avec la lampe monochromatique et en présence de  $\text{TiO}_2$  (80 mg/L)



**Figure 6 : Cinétiques de dégradation de la simazine seule par la photolyse directe (254 nm) et en présence du  $\text{TiO}_2$  ( $[\text{TiO}_2]_0 = 80\text{ mg/L}$ )**

Les résultats représentés sur la figure 6 comparés à ceux obtenus par la photolyse directe UV (simazine/UV) dans les mêmes conditions utilisant la lampe monochromatique montrent que la présence du  $\text{TiO}_2$  a un effet sur la photodégradation de la simazine. En effet, le dioxyde de titane qui est un semi-conducteur en poudre, en présence de la lumière, en particulier dans la région spectrale solaire, se comporte comme un catalyseur d'oxydation. Son irradiation

entraîne la création d'un trou dans la bande de valence et l'arrivée d'un électron dans la bande de conduction de celui-ci. Ces deux espèces réactives peuvent se recombiner ou migrer à l'interface solide/solution en conduisant à des transferts de charge. Les trous peuvent réagir avec des espèces oxydables (par exemple,  $H_2O$  donnant des radicaux très réactifs qui vont attaquer et dégrader le substrat organique.

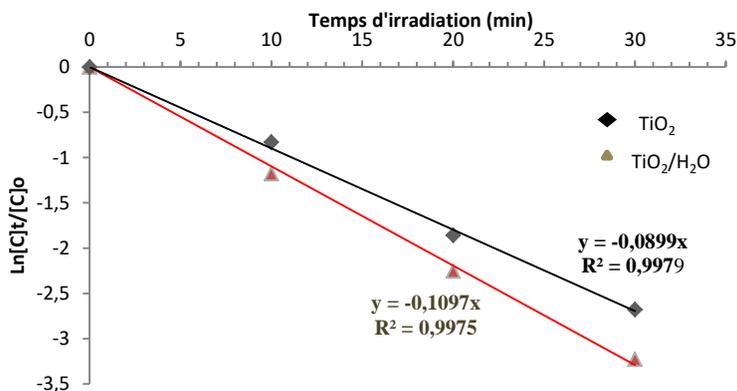
Le tableau 2 présente le taux de dégradation de la simazine après 60 min d'irradiation de la photolyse et la photocatalyse sous irradiation monochromatique.

**Tableau 2 : Taux de dégradation après 60 min d'irradiation de la photolyse et la photocatalyse sous irradiation monochromatique de la simazine**

	Taux de dégradation après 60 min d'irradiation	
	Photolyse directe : UV <sub>254nm</sub>	Photocatalyse : UV <sub>254nm</sub> /TiO <sub>2</sub>
<b>Simazine</b>	84,7%	96,28%

### Photocatalyse en présence de TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Cette fois la solution de simazine a été irradiée après la dispersion de TiO<sub>2</sub> (80 mg.L<sup>-1</sup>) en présence de peroxyde d'hydrogène de concentration 2mM. La figure 7 traduit l'apport de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le système [simazine/UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]



**Figure 7 : courbe semi-logarithmique de la photolyse en présence du TiO<sub>2</sub> et en présence du couple (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).**

On note que l'ajout du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) accélère la dégradation de la simazine comparé à la photocatalyse avec le TiO<sub>2</sub> seul (tableau 3).

**Tableau 3 : Taux de dégradation après 60 min d’irradiation de la photocatalyse sous irradiation monochromatique de la simazine en présence de TiO<sub>2</sub> et en et du couple H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>**

Taux de dégradation après 60 min d’irradiation		
	Photocatalyse :	Photocatalyse :
	UV <sub>254nm</sub> /TiO <sub>2</sub>	UV <sub>254nm</sub> /TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Simazine</b>	96.28%	98.2%

Bien qu’il soit souvent un oxydant faible vis-à-vis des composés organiques, le peroxyde d’hydrogène est un oxydant souvent préconisé dans le traitement des eaux résiduaires pour oxyder les polluants inorganiques, en particulier les cyanures et les sulfures. Il peut participer à de nombreuses réactions radicalaires. En effet, la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solution aqueuse à des longueurs d’ondes inférieures à 360 nm provoque une coupure homolytique de la liaison oxygène-oxygène donnant naissance à des radicaux hydroxyles qui initient une succession de réactions radicalaires (Pelizzetti, *et al*, 1991 ; 1992; Zawlotzki G. E., 2004). Ces radicaux hydroxyles ainsi formés présentent une très grande réactivité vis-à-vis des produits organiques (Simon J. C., Dauby B. et Nonet S., 2008. ; Weeks J. L., Matheson M. S., 1956 ; Anbar, M., Neta, P., 1967) à travers des mécanismes d’attaque radicalaire des (·OH) qui sont soit des réactions de substitution d’un atome d’hydrogène sur une chaîne carbonée, soit des réactions d’addition sur des liaisons insaturées, soit un transfert d’électron du groupement organique sur les radicaux (·OH) (Weeks J. L., Matheson M. S., (1956) ; Anbar, M., Neta, P., 1967).

### **Comparaison de performances des procédés photodégradatifs sur la simazine**

La figures 8 montre la dégradation de la simazine par l’application des systèmes UV/Simazine, UV/Simazine /TiO<sub>2</sub> et UV/Simazine/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.

On observe que l’ajout du peroxyde d’hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) accélère très nettement la dégradation de la simazine comparé à la photolyse et la photolyse catalysée. En effet, la vitesse initiale de disparition de la simazine en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est respectivement 3,49 et 1,2 fois plus importante que la photolyse directe et la photolyse en présence de TiO<sub>2</sub>

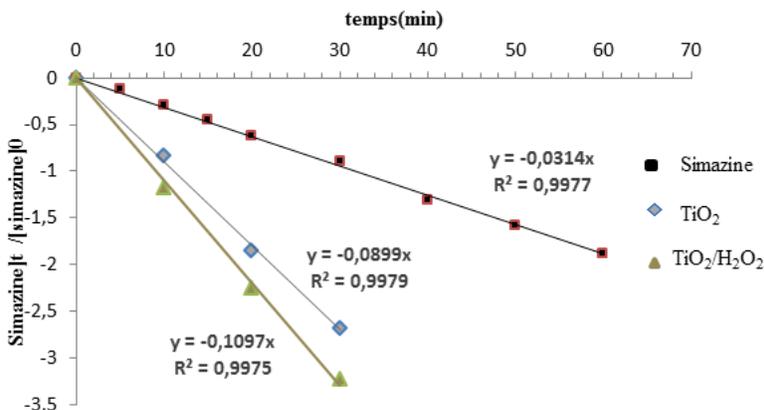


Figure 8 : Courbe semi-logarithmique de la photolyse de simazine seule, en présence du TiO<sub>2</sub> et en présence du couple (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

A l'analyse de ces courbes, il ressort que la vitesse de la réaction de dégradation en présence TiO<sub>2</sub> et du couple (TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est bien supérieure à celle de la photolyse directe de la simazine.

Ces résultats sont confirmés dans le tableau 4 par les valeurs des constantes cinétiques (k) de dégradation déterminées à partir des pentes des différentes droites (figure 8) et à par le temps de demi-vie (t<sub>1/2</sub>).

Tableau 4 : Paramètres cinétiques de la photolyse de simazine et en présence de TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

Expériences	R <sup>2</sup>	T <sub>1/2</sub> (min)	K (min <sup>-1</sup> )
Photolyse directe (λ = 254 nm)	0,9977	22	0,0314
Photolyse catalysée (TiO <sub>2</sub> )	0,9979	7,7	0,0899
Photolyse en présence du TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,9975	6,3	0,1097

Ces résultats peuvent être expliqués par une cinétique de formation des radicaux hydroxyles plus rapide dans le cas du système TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV que dans le système TiO<sub>2</sub>/UV, en raison, des diverses réactions d'oxydoréduction au niveau du TiO<sub>2</sub> qui permet d'engendrer les radicaux OH, O<sub>2</sub><sup>-</sup> très réactifs générés et d'autre part, d'une production directe des radicaux hydroxyles par photolyse de H<sub>2</sub>O. (Andreozzi R., et al, 1999).

## CONCLUSION

Cette étude, s'inscrivant dans la dépollution des effluents phytosanitaire, a eu pour objectif d'étudier la photodégradation de la simazine contenue dans les effluents phytosanitaires. Elle a permis de comparer les performances des procédés de différents systèmes photochimiques (systèmes UV seul, UV/ TiO<sub>2</sub>, et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub>) utilisés pour la minéralisation de polluants organiques.

Les résultats ont montré que la simazine peut être dégradée aussi bien par irradiation monochromatique à  $\lambda = 254$  nm que par irradiation polychromatique à  $\lambda \geq 285$  nm. Les résultats ont aussi montré que dans nos conditions de travail, La dégradation de cet herbicide suit une cinétique du premier ordre quel que soit le système d'oxydation utilisé.

L'étude cinétique par CLHP a mis en évidence la disparition progressive du pesticide étudié. En effet, le temps nécessaire pour une élimination de la simazine est très long (de l'ordre de 130 min) au cours du traitement par irradiation UV seul ( $\lambda = 254$  nm). Ce temps diminue d'avantage avec le système UV/TiO<sub>2</sub> et devient très court (de l'ordre de 100 min).

L'étude de la cinétique de dégradation photocatalytique de la simazine a également montré l'effet des catalyseurs sur la dégradation de cet herbicide. En effet, Le taux de dégradation en présence du TiO<sub>2</sub> a été de 96,28%. En présence du système [simazine/UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] et au bout de 60 min, la quasi-totalité du produit a été dégradée soit 98,2 %. Ces résultats ont permis de montrer que le procédé utilisant le système UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donne des rendements plus satisfaisants dans les processus de dégradation abiotiques naturels de la simazine.

## REFERENCES

- ANBAR M., NETA, P., (1967). *Int. J. Appl. Radiat. Isotop.* (18).pp. 493-523
- ANDREOZZI R., CAPRIO V., INSOLA A. and MAROTTA R., (1999). Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catal Today*, 53, 51-59.
- ANDREOZZI R., CAPRIO V., INSOLA A. and MAROTTA R., (1999) Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery *Catalysis Today*, Vol. 53, pp. 51 – 59.

- ARRETE N° 159/ Minigri., (2004). Interdiction de l'emploi en agriculture de substances actives entrant dans la fabrication des produits phytopharmaceutiques. 33p.
- CHIRON S., FERNANDEZ-ALBA A., RODRIGUEZ A. and GARCIA-CALVO E., (2000). Pesticide chemical oxidation: State of the art. *Wat Res*, , 34, 366-377.
- DEAN J.R., WADE G., BARNABAS I.J., (1996). Determination of triazine herbicides in environmental samples. *J. Chromatogr. A* 733, 295–335.
- DIRECTIVE EEC 91/414. (Août 2010). An herbicide used to control annual grasses and broad-leaved weeds in a variety of crops. Circa N°1965
- DORE T., LE BAIL M., et al. (2002). Pratiques agricoles et sécurité alimentaire des aliments en production végétale. *Cahiers Agricultures* 11: 177-185.
- GALZE H., BELTRAN F., TUHKANEN T. and KANG J.W., (1992) Chemical models of advanced oxidation processes. *Water Poll Res J Canada*, 27, 23-42.
- HERRMANN J.M., GUILLARD C., ARGUELLO M., AGUERA A., TEJEDOR A., PIEDRA L. and FERNANDEZ- ALBA A., (1999). Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catal today*, (54), 353-367
- JAMET P., (1999). Les polluants agricoles de l'eau. Les produits phytosanitaires. L'eau (Tome II). Usages et polluants. Paris, France G.Grosclaude, INRA Ed.127-142 pp.
- KINKENNON A.E., GREEN D.B. and HUTCHINSON B., (1995). The use of simulated or concentrated natural solar radiation for the TiO<sub>2</sub>-mediated photodecomposition of basagran, diquat and diuron. *Chemosphere*, 31, 3663-3671.
- LEGRINI O., OLIVEROS E. and BRAUN A.M., (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* (93): pp. 671-698.
- LES EDITIONS INSERM, (2013) Pesticides - Effets sur la santé,
- LITTER M. I., (1999). Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, 89-11
- MATHEW R. S.U. KHAN J., (1996). *Agric. Food Chem.* (44), 3996-4000.
- MACOUNOVA K. H., KRYSOVA J., LUDVIK J., JIRKOVSKY J., (2003). *Photochem. Photobiol. A: Chem.* (156) 273-282.
- NEYENS E., BAEYENS J., WEEMAES M. and DE HEYDER B., (2003). Pilote-scale peroxidation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) of sewage sludge. *J Hazard mater*, (98), 91-106.
- PELIZZETTI, E., CARLIN V., MINERO C., GRAETZEL M., (1991). Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO<sub>2</sub> of 2-chlorophenol, 2, 7-dichlorodibenodioxin and atrazine by inorganic oxidizing species. *New J. Chem.* (15): pp. 351-59.
- PELIZZETTI E., MINERO C., CARLIN V., VINCENTI M., PRAMAURO E., DOLCI M., (1992). Identification of photocatalytic degradation pathways of 2-Cl-s-triazine herbicides and detection of their decomposition intermediates. *Chemosphere* 24(7): pp. 891–910.

- PRAMURO E. and VICENTI M., (1993). Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions. *Environ Sci. Technol.* (27), 1790-1795.
- REAL B., (2001). Gestion et prévention de la contamination des eaux par les produits phytosanitaires : diagnostic CORPEN, des solutions adaptées aux différents types de pollution diffuse. *Perspectives agricoles* 268 : 24-27.
- ROCHARD J. et al, (1999). Gestion des effluents de pulvérisation, comment préserver l'environnement. *Phytoma* N° 514
- ROCHARD J. et al, (1999). Rinçage des pulvérisateurs, la propreté suisse, *La vigne* N°44.
- RODRIGUEZ M., TIMOKHIN V., MICHEL F., CONTRERAS S., GIMENEZ J. and ESPLUGAS S., (2002). The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. *Catal Today*.
- SIMON J. C., DAUBY B. et NONET S., (2008). Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue Scientifique des ISILF* (22): 25p. [Visité le 09/08/09].
- BNETD.C.I, (2009). Cadre National des priorités à moyen terme de la FAO en Côte d'Ivoire. 30p.
- TORIMOTO T., ITO S., KUWABATA S. and YONEYAMA H., (1996). Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propyzamide. *Environ Sci Technol*, 30, 1275-1281.
- TRAORE K. S., MAMADOU K., DEMBELE A., YAO K. V., BEKRO Y-A., MAZELLIER P., LEGUBE B. et HOUENOU P., (2007). Etude cinétique de la dégradation de l'Endosulfane en solution aqueuse par oxydation photocatalytique et par photolyse. *Afrique Science* 3 (3): pp. 362- 377.
- WEEKS J. L., MATHESON M. S., (1956). The primary quantum yield of hydrogen peroxide decomposition. *J. Amer. Chem. Soc.* 78(1): pp.1273-1279.
- ZAMY C. (2004). Contribution à l'étude de l'hydrolyse et de la photolyse de quelques pesticides organophosphorés et de type carbamate en milieu aqueux. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 156 pp.
- ZAWLOTZKI G. E., (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat. Université de Marne-La-Vallée. Paris, France. 234 p.