



HAL
open science

Photocatalyse supportée à base de TiO_2 : vers une meilleure compréhension de la dégradation du diuron en milieu aqueux

Cristian Yoel Quintero Castañeda

► To cite this version:

Cristian Yoel Quintero Castañeda. Photocatalyse supportée à base de TiO_2 : vers une meilleure compréhension de la dégradation du diuron en milieu aqueux. Génie chimique. Université de Toulouse, 2024. Français. NNT : 2024TLSES081 . tel-04716815

HAL Id: tel-04716815

<https://theses.hal.science/tel-04716815v1>

Submitted on 1 Oct 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Doctorat de l'Université de Toulouse

préparé à l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Photocatalyse supportée à base de TiO_2 : vers une meilleure compréhension de la dégradation du diuron en milieu aqueux

Thèse présentée et soutenue, le 11 juillet 2024 par
Cristian Yoel QUINTERO CASTAÑEDA

École doctorale

MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés

Spécialité

Génie des Procédés et de l'Environnement

Unité de recherche

LGC - Laboratoire de Génie Chimique

Thèse dirigée par

Caroline ANDRIANTSIFERANA

Composition du jury

Mme Claire ALBASI, Présidente, CNRS Occitanie Ouest

M. Gael PLANTARD, Rapporteur, Université de Perpignan Via Domitia

M. Stéphan BROSILLON, Rapporteur, Université de Montpellier

Mme Valérie HEQUET, Examinatrice, IMT Atlantique

Mme Caroline ANDRIANTSIFERANA, Directrice de thèse, Université Toulouse III - Paul Sabatier

Membres invités

M. Thibaut TRIQUET, Université Toulouse III - Paul Sabatier

Mme Claire TENDERO, Toulouse INP

Remerciements

Je tiens à remercier ma directrice de thèse Caroline Andriantsiferana de m'avoir accepté sous sa direction pour réaliser cette formation de recherche, je lui serai toujours reconnaissant pour les connaissances transmises, pour son dévouement afin que je puisse atteindre les compétences et les objectifs de la thèse, elle a été un pilier fondamental de ma vie professionnelle et personnelle.

De même, je tiens à remercier mes co-encadrants ; Claire Tendero pour la confiance accordée, pour toute la formation de haut niveau en matériaux et techniques analytiques qu'elle m'a transmise, pour l'implication et le dévouement dans ce projet. Thibaut Triquet, merci pour ton accueil qui m'a permis de bien m'intégrer dans la vie du laboratoire, ton soutien tout au long de ma thèse et pour la formation aux différentes techniques analytiques et manipulations.

À mes trois co-encadrants, je serai toujours reconnaissant pour la motivation, le soutien et la compréhension dans les moments difficiles, pour avoir toujours eu des mots de soutien pour me remonter le moral et pour m'avoir fait confiance. Ces années ont été très riches en apprentissage tant professionnel que personnel dans ma vie, je suis très heureuse d'avoir réalisé ma formation doctorale avec vous, une équipe au top en connaissance et aussi en qualité humaine.

Je remercie également les membres du jury qui ont consacré de leur temps à évaluer mon travail. Gaël Plantard et Stéphan Brosillon, merci d'avoir rapporté cette thèse, pour vos commentaires et observations très pertinents qui m'ont permis d'élargir ma vision du travail réalisé. Aux examinatrices de la thèse, Claire Albasi et Valérie Hequet, merci pour votre contribution et vos commentaires lors de la présentation de mes travaux.

Je remercie le projet ANR TRANSPRO porté par Hélène Budzinski [LGC (Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS), EPOC (Université de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, EPHE) et REVERSAAL (INRAE)] pour le soutien dans la réalisation des multiples analyses pendant ma thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire LGC, au personnel, aux techniciens, aux administratifs, aux doctorants et aux stagiaires qui ont été fondamentaux dans le développement du projet et ont apporté leur soutien pour surmonter les différentes difficultés que j'ai rencontrées. Laure Latapie et Marie-Line de Solan, merci pour votre soutien personnel et pour la formation que vous m'avez donnée aux techniques analytiques HPLC-MS et ICP-OES, j'ai bien apprécié de travailler à vos côtés.

Je remercie particulièrement mes parents Israel Quintero et Hilda Castañeda qui ont tout donné pour leurs enfants, ils sont notre exemple à suivre, notre pilier fondamental et notre amour inconditionnel. À ma sœur Adalys Yesenia et mon frère Daniel Esteban qui ont été mon inspiration et ma force, merci pour votre soutien et pour avoir cru toujours en moi.

A mon épouse Tatiana Esther, mon amour et ma partenaire de vie, merci pour ton soutien, ta compréhension et ta compagnie dans cette étape, avec toi les moments difficiles ont été plus doux, merci pour la patience et ténacité dans les moments où l'océan Atlantique était entre nous deux.

Productions Scientifiques :

Article scientifique :

Quintero-Castañeda, C.Y.; Tendero, C.; Triquet, T.; Acevedo, P.A.; Latapie, L.; Sierra-Carrillo, M.M.; Andriantsiferana, C. Towards a Better Understanding of the Back-Side Illumination Mode on Photocatalytic Metal–Organic Chemical Vapour Deposition Coatings Used for Treating Wastewater Polluted by Pesticides. *Water* 2024, 16, 1. <https://doi.org/10.3390/w16010001>

Présentation congrès international :

Cristian Yoel QUINTERO CASTANEDA ; Claire TENDERO ; Thibaut TRIQUET ; Maria Margarita SIERRA CARRILLO ; Claire ALBASI et Caroline ANDRIANTSIFERANA. Photocatalyse sous UVA avec TiO₂ supporté pour traiter de l'eau polluée en Diuron. *14ème Congrès International du Groupement de Recherche Universitaire sur les Techniques de Traitement et d'Épuration des Eaux (GRUTTEE)*, 2 au 4 mars 2022, Toulouse, France [Communication orale].

Présentation congrès national :

Cristian Yoel QUINTERO CASTANEDA ; Claire TENDERO ; Thibaut TRIQUET ; Claire ALBASI et Caroline ANDRIANTSIFERANA. Dégradation de Diuron et ses Produits de Transformation par un procédé de photocatalyse avec TiO₂ supporté. 18ème congrès de la Société Française de Génie de Procédés (SFGP 2022), 7 au 10 novembre 2022, Toulouse, France [Poster].

Sommaire

Listes des figures.....	i
Listes des Tableaux.....	vi
Listes des Annexes	vii
Nomenclature	vii
Résumé	xi
Abstract	xii
Introduction Générale.....	3
I. Contextualisation.....	3
II. Programme « Colombia Científica – Pasaporte a la Ciencia »	6
III. Présentation des chapitres	6
Références	8
Chapitre 1 : Etat de l’art.....	13
Introduction.....	17
1. L’eau : de ses usages à sa réutilisation	18
1.1. Généralités sur l’eau.....	18
1.2. Les polluants émergents : nouvelles cibles des traitements.....	20
1.3. Le traitement des eaux usées	23
1.4. La réutilisation des eaux usées	26
1.5. Conclusion partielle	29
2. Pollution de l’eau par les pesticides	30
2.1. Utilisation de pesticides	30
2.2. Pollution des milieux aquatiques par le diuron	32
2.3. Toxicité et impact environnemental du diuron	35
2.4. Règlementations actuelles pour l’usage de diuron	37
2.5. Conclusion partielle	39

3.	Les procédés de traitement complémentaires ou avancés	40
3.1.	Principes généraux de ces procédés.....	40
3.2.	Comparaison des procédés avancés pour l'élimination du diuron.....	42
3.3.	Conclusion partielle	44
4.	La photocatalyse hétérogène	46
4.1.	Principe	46
4.2.	Les photocatalyseurs.....	49
4.2.1.	Généralités.....	49
4.2.2.	Les photocatalyseurs dopés	51
4.2.3.	Les photocatalyseurs supportés	52
4.3.	Paramètres influençant la photocatalyse.....	53
4.3.1.	Paramètres classiques.....	53
4.3.2.	Autres paramètres influençant la photocatalyse	55
4.4.	Mode d'illumination pour photocatalyseurs supportées	57
4.4.1.	Mode d'illumination frontal (FSI)	57
4.4.2.	Mode d'illumination arrière (BSI).....	58
4.5.	Photocatalyse avec TiO ₂ – Application à la dégradation du diuron	59
4.5.1.	Le TiO ₂ : un semiconducteur historique pour la photocatalyse	59
4.5.2.	Dégradation de pesticides par photocatalyse hétérogène en présence de TiO ₂ – Cas du diuron.....	62
4.6.	Réacteurs photocatalytiques : de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle	64
4.6.1.	Réacteurs à échelle de laboratoire	64
4.6.2.	Réacteurs à échelle pilote semi-industriel.....	65
4.6.3.	Ecart réacteur laboratoire vs pilote et grande échelle	67
4.7.	Conclusion partielle photocatalyse	68

Conclusion Générale de l'état de l'art.....	70
Références	72
Chapitre 2 : Matériels et méthodes	101
Introduction.....	105
1. Produits chimiques	105
1.1. La molécule cible et ses produits de transformation.....	105
1.2. Autres produits chimiques	106
2. La technique MOCVD pour l'élaboration des revêtements photocatalytiques	107
2.1. Les dépôts de TiO ₂	107
2.2. Les dépôts de TiO ₂ @Ag-NPs.....	109
3. Expériences de dégradation photocatalytique	110
3.1. Le procédé photocatalytique	110
3.2. La source d'irradiation LED	111
3.3. Protocoles expérimentaux.....	113
4. Caractérisation des matériaux : techniques analytiques.....	115
4.1. Structure cristalline (diffraction des rayons X)	115
4.2. La morphologie (microscopie électronique à balayage)	116
4.3. Épaisseur du revêtement (microabrasion avec Calowear)	117
4.4. Rugosité arithmétique (Profilométrie mécanique).....	118
4.5. Spectrométrie UV-Vis	118
5. Techniques pour l'analyse du liquide.....	119
5.1. La concentration de diuron (HPLC-UV).....	119
5.2. Les produits de transformation (HPLC-MS).....	120
5.3. Suivi de la minéralisation (Carbone Organique Total - COT)	120
5.4. Suivi de fin de traitement - Chromatographie ionique haute performance (HPIC)	121

5.5. Suivi de la durabilité du revêtement de TiO ₂ (ICP-OES)	122
Références	123
Chapitre 3 : Dégradation du diuron par photocatalyse sous irradiation UV avec TiO₂ déposé par MOCVD	127
1. Preliminary studies on the influence of operating conditions.....	133
1.1. Influence of the initial concentration	133
1.2. Influence of flow rate	135
1.3. Influence of the temperature variation	137
1.4. Conclusion.....	138
2. Influence of the thickness of TiO ₂ coatings	139
2.1. Characterisation of TiO ₂ Coatings	140
2.1.1. Crystalline structure	140
2.1.2. Morphologies and roughness.....	141
2.1.3. The coating thickness	143
2.2. Photocatalytic Degradation and Kinetics Model	144
2.2.1. Photocatalytic degradation.....	144
2.2.2. Kinetics Model.....	147
2.2.3. Relationship of TiO ₂ Coatings with degradation kinetics	148
2.3. Mineralisation and TPs.....	150
2.3.1. Mineralisation and dehalogenisation	150
2.3.2. Produits of transformation (TPs) and reaction pathways	152
2.3.3. Quantifications of TPs.....	155
2.4. Reuse and Leaching.....	156
2.5. Additional study: reactive mechanisms.....	158
3. Influence of the surface and reactors configuration	159
3.1. Series and parallel configurations	159

3.2. Comparison of diuron degradation	160
3.3. Transformation products and TOC	161
Conclusions	164
References	166
Chapitre 4 : Dopage par des nanoparticules d'argent - Vers une activité photocatalytique sous irradiation solaire	173
Introduction.....	177
1. Stratégie expérimentale : dopage métallique pour une activation sous irradiation visible.....	178
2. Influence de la sous-couche d'adhérence sur la morphologie du revêtement TiO ₂ @Ag-NPs	180
3. Activité photocatalytique sous irradiation visible	184
Conclusion.....	187
Références	189
Conclusion générale.....	193
Perspectives.....	199
ANNEXES.....	201

Listes des figures

Chapitre 1 : Etat de l'art

Figure 1. Consommation d'eau par secteur dans le monde entre 1900 et 2018, en km ³ /an (UNESCO, 2023a).....	18
Figure 2. Volumes de production annuelle d'eaux usées par pays (ONU, 2021)	20
Figure 3. Classification des polluants émergents (Morin-Crini et al., 2022).....	22
Figure 4. Couverture (en %) du traitement sécurisé des eaux usées domestiques en Amérique du Sud et pour l'UE en 2022 (ONU, 2022a).	23
Figure 5. Schéma d'une station d'épuration simple à boues activées (SIVON-SAG, 2024)	24
Figure 6. Principales technologies de traitement des eaux usées utilisées dans les STEP des différents pays (Cárdenas-Talero et al., 2022).	25
Figure 7. Réutilisation des eaux usées traitées par secteurs d'application à l'échelle mondiale (a) et par continent (b) (FAO, 2010; González et al., 2016).	27
Figure 8. Réutilisations des eaux usées selon le type de traitement appliqué (Al-Hazmi et al., 2023).....	28
Figure 9. Consommation de pesticides en tonnes par continent en 2020 et tendance depuis 1999 (Fondation Heinrich Böll, 2023).....	30
Figure 10. Valeur des exportations de pesticides depuis l'Union européenne en 2020 (Fondation Heinrich Böll, 2023).	31
Figure 11. Utilisation de l'herbicide diuron en Colombie pour la période 2008-2022, données extraites de l'Institut agricole colombien (ICA) (ICA, s. d.).	32
Figure 12. Dispersion des pesticides au cours du cycle hydrologique (de Souza et al., 2020).	32
Figure 13. Pourcentage de risque causé par divers pesticides dans 22 effluents de la Grande Barrière de corail australienne (GBR) (Warne et al., 2023).	36
Figure 14. Tailles des composants des eaux usées et gamme de fonctionnement des procédés membranaires (González et al., 2016).....	41
Figure 15. (a) Schéma illustratif avec les étapes i – v et (b) schéma réaliste de photocatalyse hétérogène (Herrmann, 2010; Pawar & Lee, 2015).....	47
Figure 16. Potentiel redox des trous (h ⁺) photogénérés dans la bande de valence (BV) en bleu (en bas) et des électrons libres (e ⁻) dans la bande de conduction (CV) en rouge	

(en haut) pour certains photocatalyseurs classiques, et les potentiels redox de $O_2^{\bullet-}/O_2$ et les potentiels redox de $O_2^{\bullet-}/O_2$ et OH^{\bullet}/H_2O . Adapté de (Nahar et al., 2017; Xie et al., 2016)..... 50

Figure 17. Schéma illustratif de la photocatalyse hétérogène avec un semiconducteur dopé au métal. Adapté de (Pawar & Lee, 2015)..... 52

Figure 18. Influence des paramètres classiques sur la cinétique de réaction en photocatalyse : (A) la masse du photocatalyseur, (B) la longueur d'onde, (C) la concentration initiale de la molécule cible, (D) la température de réaction et (E) la puissance d'irradiation ou flux de photons (Herrmann, 2010)..... 54

Figure 19. Schéma du mode d'illumination arrière (BSI) et illumination frontal (FSI). Adapté de (da Costa Filho et al., 2019). 57

Figure 20. Modèle de Padoin et Soares, influence de l'épaisseur du revêtement photocatalytique sur la cinétique de dégradation sous le mode d'irradiation BSI (a) et FSI (b) (Padoin & Soares, 2017). 58

Figure 21. Structures cristallines du TiO_2 dans les conditions ambiantes (a) et caractéristiques de la réaction de photocatalyse dans la structure de l'anatase, du rutile et de l'homojonction (anatase/rutile) (b). Adapté de (Eddy et al., 2023). 60

Figure 22. Schémas de réacteurs photocatalytiques mis en œuvre à l'échelle du laboratoire : (a) annulaire simple (Boyjoo et al., 2013; Li puma, 2005), (b) annulaire recirculé (Boyjoo et al., 2013; Pareek et al., 2001), (c) plaque plate (Boyjoo et al., 2013), (d) cuvettes paraboliques (Boyjoo et al., 2013), (e) lit fixe (immobilised) (Boyjoo et al., 2013; Denny et al., 2009), (f) Suspension (Slurry) avec membrane et éclairage externe (Leong et al., 2014), (g) Suspension (Slurry) avec membrane et éclairage interne (Abd Rahman et al., 2023), (h) microcanal avec éclairage LED (Binjhade et al., 2022; Z. Wang et al., 2012). 65

Figure 23. Schéma des configurations typiques de réacteurs photocatalytiques à l'échelle pilote et à grande échelle. Adapté de (D. Wang et al., 2021)..... 66

Figure 24. Evolution des publications scientifiques entre 2010 et 2022 sur la synthèse de photocatalyseurs, les réacteurs photocatalytiques et les applications à grande échelle (Anaya-Rodríguez et al., 2023). 68

Chapitre 2: Matériels et méthodes

Figure 25. Transmission de la lumière sur le verre Quartz et Pyrex® (Lukes et al., 2008). 106

Figure 26. Schéma du réacteur MOCVD (Sarantopoulos, 2007).....	108
Figure 27. Photoréacteur en acier inoxydable avec fenêtre supérieure en verre Pyrex®	110
Figure 28. Schéma du pilote expérimental.	111
Figure 29. Pilote expérimental : (a) ordinateur pour le contrôle de l'irradiance, (b) panneau LED UV ($\lambda = 365 \pm 10$ nm) et photoréacteur avec fenêtre en verre Pyrex®, (c) pompes péristaltiques pour la recirculation, (d) bain thermostaté à 25 ± 1 °C et réservoir de stockage intermédiaire, (e) panneau LED visible Sunlike.	111
Figure 30. Panneau LED monochromatique UV 365 nm et interface du programme Labview pour contrôler la puissance d'irradiation (Triquet, 2021).....	112
Figure 31. Panneau de LED Sunlike Blanc Neutre 4000-5000k vue de dessous (a) et spectre (document technique DAYTIME) (b).	113
Figure 32. (a) Schéma du mode de réflexion en diffraction des rayons X (XRD) (A. K. Singh, 2016) et (b) fiche JCPDS n° 96-900-8214 pour TiO ₂ anatase (V. Mishra et al., 2019).	116
Figure 33. Configuration schématique de l'usure sphérique uniforme du dépôt et distances mesurables pour le calcul de l'épaisseur (Petrescu et al., 2017).	117
Figure 34. Diagramme illustratif de la rugosité arithmétique (Ra) sur une surface (Georgakopoulos-Soares et al., 2023).....	118
Figure 35. Spectre d'absorbance du diuron.....	119
Chapitre 3: Dégradation du diuron par photocatalyse sous irradiation UV avec TiO₂ déposé par MOCVD	
Figure 36. Influence of initial diuron concentration variation on degradation kinetics and apparent first order model with Kapp constant (T = 25°C).....	134
Figure 37. Influence of flow rate on degradation kinetics and apparent first order model with K _{app} constant (T=25°C).....	136
Figure 38. Influence of the temperature variation on photocatalytic degradation kinetics.....	138
Figure 39. X-ray diffraction (XRD) patterns of the TiO ₂ coatings.	140
Figure 40. Scanning electron microscopy (SEM) image showing the top view of TiO ₂ coatings on borosilicate glass substrates for C-3 (a), C-7 (b), C-10 (c), C-12 (d), C-27 (e) and arithmetic roughness (Ra) values (f).	142

Figure 41. Determination of the coating thickness(a) by calotest and (b) from the crater profile measured by mechanical profilometry. In this example, $\varnothing_1 = 354 \mu\text{m}$, $\varnothing_2 = 670 \mu\text{m}$ and $\varnothing_{\text{ball}} = 20 \text{ mm}$. The resulting thickness $t = 4 \mu\text{m}$, as confirmed by the profilometry measurement.....	143
Figure 42. Relationship between the thickness and mass of the coatings, with stable substrate surfaces.	144
Figure 43. Diuron degradation kinetics for different TiO_2 coatings formed by metal–organic chemical vapour deposition (MOCVD) (C-3, C-7, C-10, C-12 and C-27), TiO_2 –P25, photolysis, adsorption (without UV) and the Langmuir–Hinshelwood (L-H) model (black solid curves).....	145
Figure 44. Absorbance spectrum of diuron.....	146
Figure 45. Degradation performance vs. coating thickness and the model developed by Padoin and Soares (Padoin & Soares, 2017).	149
Figure 46. (a) Total organic carbon (TOC) content after 540 min of diuron degradation for different TiO_2 coatings formed by MOCVD. (b) Chloride concentrations measured at the end of the experiments and theoretically calculated from the percentage of diuron degradation.....	151
Figure 47. Reaction pathways proposed during photocatalytic degradation of diuron by coating C-12. Hydroxylation (+[OH]), demethylation (-[CH ₃]), dehalogenation (-[Cl]). Adapted from (Katsumata et al., 2009; Meephon et al., 2019; P. L. de Oliveira et al., 2020)	155
Figure 48. Kinetics of formation and elimination of the products TP-1, TP-2 and TP-6 during diuron degradation.....	156
Figure 49. Diuron degradation kinetics for different reuse cycles of the C-12 coating and the L-H model with K_{app} (min^{-1}).....	157
Figure 50. Photocatalytic degradation kinetics with the C-12 coating using scavengers and first order model with K_{app} constant. ($T=25^\circ\text{C}$).....	158
Figure 51. Schéma des réacteurs en série (a) et en parallèle (b).....	160
Figure 52. Photocatalytic degradation kinetics of diuron with a single reactor (C-12), two reactors in parallel (C-12 + C-12), two reactors in series (C-12 + C-12) and first-order model with K_{app}	161
Figure 53. Transformation products (TPs) detected by high-performance liquid chromatography (HPLC–MS/UV) during the degradation of diuron (DRN) with one	

reactor (C-12) and two reactors (C-12 + C-12). (a) TP-3, (b) TP-4, (c) TP-5, (d) TP-6.	163
Figure 54. Total organic carbon (TOC) content after 540 min of diuron degradation for different configuration reactors.	164
Chapitre 4: Dopage par des nanoparticules d'argent - Vers une activité photocatalytique sous irradiation solaire	
Figure 55. Cinétique de dégradation avec le revêtement C-12 sous irradiation solaire à Santa Marta (Colombie), Toulouse (France) et sous LED UV 365 nm fonction du temps d'irradiation (a) et de la quantité d'énergie cumulée (b).	178
Figure 56. Schéma de l'interface substrat / revêtement sans et avec sous-couche d'adhérence.	179
Figure 57: Rayure de scratch test - premières écailles de rupture adhesive	180
Figure 58: Diffractogrammes des revêtements de TiO ₂ seul (C-7b), TiO ₂ @Ag-NPs avec sous couche d'adhérence (C-Ag-3, 7,15) et sans sous couche (C-Ag-6)	181
Figure 59: Photos par microscopie électronique à balayage (SEM) montrant la vue de dessus des revêtements de TiO ₂ seul (C-7b), TiO ₂ @Ag-NPs avec sous couche d'adhérence (C-Ag-3, 7,15) et sans sous couche (C-Ag-6). Graphe de rugosité de surface obtenue par profilométrie mécanique.	182
Figure 60: Analyse EDS de l'échantillon C-Ag-6 qui confirme la présence de l'agent au sein du revêtement	183
Figure 61: Spectres UV-Visible enregistrés en transmission des revêtements de TiO ₂ seul (C-7b), TiO ₂ @Ag-NPs avec sous couche d'adhérence (C-Ag-3, 7,15) et sans sous couche (C-Ag-6)	184
Figure 62: Cinétiques de d'abattement du diuron par des revêtements de TiO ₂ seul (C- 7b), TiO ₂ @Ag-NPs avec sous couche d'adhérence (C-Ag-3, 7,15) et sans sous couche (C-Ag-6) sous rayonnement visible.	185
Figure 63. Carbone organique total (COT) après 480 minutes de dégradation du diuron pour les différents dépôts dopés TiO ₂ @Ag-NPs sous LED visibles.	186
Figure 64. Représentation de Tauc qui permet le calcul du bandgap superposée au spectre d'émission du panneau de LED visible.	187

Listes des Tableaux

Chapitre 1 : Etat de l'art

Tableau 1. Prélèvements d'eau par secteur en 2016 [1]	19
Tableau 2. Sources de micropolluants dans le milieu aquatique (Luo et al., 2014)..	22
Tableau 3. Présence de divers micropolluants en entrée et sortie de STEP (Triquet, 2021).	26
Tableau 4. Concentrations maximales de Diuron signalées à l'échelle mondiale dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux usées et l'eau potable.....	34
Tableau 5. Statut réglementaire du diuron par pays et limites maximales admissibles dans l'eau potable.	38
Tableau 6. Avantages et inconvénients des procédés.	42
Tableau 7. Développement de procédés innovants pour la dégradation du diuron dans l'eau.....	43
Tableau 8. Études rapportées dans la littérature sur la dégradation du diuron par photocatalyse hétérogène avec TiO ₂	63

Chapitre 2: Matériels et méthodes

Tableau 9. Formules chimiques du diuron et des produits de transformation quantifiables	105
Tableau 10. Conditions opératoires des différents dépôts MOCVD et masse déposée de TiO ₂	108
Tableau 11. Conditions opératoires des différents dépôts MOCVD et masse déposée de TiO ₂ @Ag-NPs.	109

Chapitre 3: Dégradation du diuron par photocatalyse sous irradiation UV avec TiO₂ déposé par MOCVD

Table 12. Reynolds number influence - Operating conditions	135
Table 13. Kinetic constants obtained for the Langmuir-Hinshelwood (L-H) model.	147
Table 14. Transformation products (TPs) detected by high-performance liquid chromatography–mass spectrometry (HPLC–MS) during the degradation of diuron (DRN) with the C-12 coating.....	152

Chapitre 4: Dopage par des nanoparticules d'argent - Vers une activité photocatalytique sous irradiation solaire

Tableau 15. Conditions opératoires pour les essais sous rayonnement solaire	177
---	-----

Listes des Annexes

Annexe 1. Réacteurs photocatalytiques pilotes et à grande échelle fonctionnant sous irradiation naturelle (solaire) et artificielle (lampes et LED).....	203
Annexe 2. Caractérisation du panneau de LED UV 365 nm : Profil d'irradiation en fonction de la distance du centre du panneau et de la distance du photo-réacteur.	206
Annexe 3. Caractérisation du panneau de LED Sunlike Blanc Neutre 4000-5000k - Irradiance à différentes distances du panneau.	207
Annexe 4. Droite de calibration pour le dosage du diuron par HPLC à 254 nm.....	207
Annexe 5. Droite de calibration pour le dosage des TPs du diuron (1,1-Diméthylurée, N-Méthylurée, N-Deméthoxylinuron) par LCMS.	208
Annexe 6. Droite de calibration pour la TOC : carbone totale – TC et carbone inorganique – IC.	209
Annexe 7. Droits d'étalonnage pour l'ion Cl ⁻ , formiate et acetate	210
Annexe 8. Code de modélisation Matlab pour le model L-H.....	211

Nomenclature

Abréviations :

AC	Charbon activée
AF	Formic acid / acide formique
Ag-NPs	Nanoparticules d'argent
AQUASTAT	Système mondial d'information de la FAO sur les ressources en eau et la gestion de l'eau agricole
BA	Boues activées
BRM	Bioréacteurs à membrane
BS	Bassins de stabilisation ou bassins à l'air libre
BSI	Back side irradiation / Mode d'illumination arrière
CB	Bande de conduction
CIRIMAT	Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux
COT	Carbone organique total
CT	Carbone total

CVD	Chemical vapor deposition / Deposition en phase vapeur
DLI	Dispositif d'injection directe de liquide
DRN	Diuron
DRX	Diffraction des rayons X
ETAP	Station de Traitement d'Eau Potable
FAO	Organisation pour l'alimentation et l'agriculture
FSI	Front side illumination / Mode d'illumination frontale
HPIC	Chromatographie ionique haute performance
HPLC	Chromatographie phase liquide haute performance
HPLC-MS	Chromatographie phase liquide haute performance couplée à un spectrophotomètre de masse
IC	Carbone inorganique
ICA	Institut agricole colombien
ICP	Spectrométrie à plasma à couplage inductif
ICP-OES	Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif
KOH	Hydroxyle de potassium
KOH	Hydroxyle de potassium
LED	Light-emitting diode / diodes électroluminescentes
LGC	Laboratoire de Génie Chimique
L-H	Langmuir-hinshelwood
MEB	Microscopie électronique à balayage (MEB)
MOCVD	Metalorganic chemical vapor deposition / Dépôt chimique en phase vapeur organométallique
ODD	Objectifs de Développement Durable
OI	Osmose inverse
ONU	Organisation des Nations unies
PA	Procédés d'adsorption
PM	Procédés membranaires
POA	Procédés d'oxydation avancée
PT	Produits de transformation
PTA	Produits de transformation aromatiques
PZC	Point de charge nulle
Ra	Rugosité arithmétique

STEP	Les stations d'épuration
TiO₂-P25	Poudre commerciale de TiO ₂
TTIP	Tetraisopropoxide de titane
UF	Ultrafiltration
UV	Rayonnement ultraviolet
VB	Bande de valence

Lettres latines :

A	Cross-sectional area / Aire transversale	m ²
C	Concentration au temps t	mg.L ⁻¹
C₀	Concentration initiale	mg.L ⁻¹
D_h	Hydraulic diameter / Diamètre hydraulique	m
e⁻	Electron libre	V
E_g	Energie de bande interdite	eV
h	Epaisseur des revêtements	µm
h⁺	Trou	V
I	Irradiance	W.m ⁻²
k	Constante cinétique de photodégradation	mg L ⁻¹ min ⁻¹
K_{ad}	Constante d'adsorption de Langmuir du micropolluant	L.mg ⁻¹
K_{app}	Constante de vitesse apparente	min ⁻¹
k_{photolysis}	Constante cinétique de photolyse du micropolluant	min ⁻¹
P	Wetted perimeter / Périmètre mouillé	m
r	Rayon bille rotative équipement Calowear	mm
Re	Reynolds number Re	-
t	Temps	s
T	Température	°C
T'	Pourcentage d'intensité lumineuse transmise	%
V	Average velocity	m.s ⁻¹
V_{final}	Volume final de la solution	mL
V_{initial}	Volume initial de la solution	mL
V_s	Volume de solution	mL
V_{sample}	Volume échantillonné de la solution	mL

Lettres grecques :

λ	Longueur d'onde	nm
θ	Angle dévié des rayons X	°
$h\nu$	Irradiation - photon	
ν	Kinematic viscosity / viscosité cinématique	$m^2.s$
ρ_a	Densité apparente d'un solide	$g.cm^{-3}$

Résumé

A l'horizon 2030, la plupart des projections sur la consommation mondiale en eau prévoit un déficit en eau douce de l'ordre de 40%. Dans ce contexte, les Objectifs de Développement Durable de l'agenda 2030 des Nations Unies ont ciblé les eaux usées comme nouvelle ressource en eau mais les eaux rejets de station d'épuration ne sont pas sans risques pour la santé et l'environnement. En effet, même dans les pays considérés comme les plus développés, des traitements complémentaires doivent être envisagés pour une utilisation sécurisée de cette ressource. Ce traitement plus poussé peut être obtenu grâce à des procédés d'oxydation avancée qui permettent une dégradation non sélective de tous les polluants présents dans l'eau. Parmi ces procédés, la photocatalyse se positionne comme une solution économiquement intéressante car elle ne nécessite pas d'ajout de réactifs, elle se produit dans les conditions de température ambiante, l'oxydation des polluants présents dans l'eau s'effectue par simple irradiation d'un photocatalyseur par des UV ou par le soleil. La majorité des recherches ont été menées avec des photocatalyseurs en poudre mais le coût élevé du processus de filtration final post-traitement est un frein au développement du procédé à échelle industrielle. Un procédé photocatalytique ne pourra donc être rentable à cette échelle que si le catalyseur est déposé durablement à l'intérieur du réacteur. Cette thèse vise d'abord à étudier un procédé photocatalytique en utilisant du dioxyde de titane déposé par MOCVD sur la fenêtre d'un photoréacteur irradié en face arrière ou mode BSI (Back Side Irradiation) par des LED à 365 nm. Le polluant visé est un pesticide, le diuron, présent dans les eaux de rejets de nombreux pays. La première partie de la thèse se concentrera sur l'effet de ce mode d'irradiation sur les performances de dégradation photocatalytique du diuron. Divers paramètres seront étudiés : l'impact de la concentration en diuron, du débit, de la quantité et de l'épaisseur du dépôt ou encore la surface de catalyseur. Ensuite, ce procédé sera mis en œuvre en utilisant du dioxyde de titane dopé à l'argent actif dans le domaine du visible en vue d'un fonctionnement sous irradiation solaire. Toutes ces études seront menées selon la même méthodologie : suivi du diuron et des produits de transformation en solution, mesure du COT et caractérisation détaillée du revêtement utilisé.

Abstract

By 2030, most of global water consumption projections predict a freshwater deficit of around 40%. Against this drawback, the Sustainable Development Goals of the United Nations' 2030 Agenda have targeted wastewater as a new water resource, but water discharged from wastewater treatment plants is not without risks to health and environment. Indeed, even in the countries considered to be the most developed, additional treatment is required to ensure the safe use of this resource. This advanced treatment can be achieved through advanced oxidation processes that enable non-selective degradation of all the organic pollutants present in water. Among these processes, photocatalysis is an economically attractive solution since it does not require additional reagents, occurs under ambient temperature conditions, and the pollutants present in the water are oxidised simply by a photocatalyst irradiation with UV light or sunlight. Most research has been carried out using powdered photocatalysts, but the high cost of the final post-treatment filtration process is an obstacle to the development of this process on an industrial scale. A photocatalytic process can only be suitable on this scale if the catalyst is coated sustainably inside the reactor. The first aim of this thesis is to study a photocatalytic process using titanium dioxide coated by MOCVD on the window of a photoreactor irradiated in BSI (Back Side Irradiation) mode by LED at 365 nm. The target pollutant is a pesticide, diuron, which is present in wastewater in many countries. The first part of the thesis will focus on the effect of this irradiation mode on the photocatalytic degradation performance of diuron. Various parameters will be studied: the impact of the diuron concentration, the flow rate, the quantity and thickness of the deposit and the surface area of the catalyst. The process will then be implemented using titanium dioxide doped with silver which is active in the visible range of light irradiation for the aim to operate under solar irradiation. All these studies will be carried out using the same methodology: monitoring of diuron and transformation products in solution, TOC's measurements and detailed characterisation of the coating.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

I. Contextualisation

L'eau douce est la seule ressource fondamentale pour la survie de l'homme et le maintien du mode de fonctionnement de nos sociétés : garantir sa disponibilité partout dans le monde est donc une priorité vitale (UNESCO, 2023a). Dans un contexte de croissance de la population mondiale et de déficit en ressources naturelles suite au dérèglement climatique, le recours à l'eau recyclée produite à partir des eaux usées est devenu inéluctable comme le rappelle Guy Rider, Président de l'ONU-Eau en 2017 (UNESCO, 2023b) : « Les eaux usées représentent une ressource précieuse dans un monde où l'eau douce disponible est limitée et la demande en hausse ». A l'échelle mondiale et en particulier dans les pays touchés par la pénurie en eau, d'importants efforts doivent donc être faits pour assurer une meilleure gestion de ces eaux chargées en polluants de tout type ainsi que leur réutilisation (ONU, 2021). Ce défi n'est pas facile à relever car peu d'eaux usées sont suffisamment traitées dans le monde, d'autant plus que le seul traitement conventionnel en station d'épuration ne suffit pas : des traitements complémentaires s'avèrent nécessaires pour atteindre la qualité requise (Alexa et al., 2022; Paijens et al., 2020). En effet, une réutilisation sécurisée de l'eau ne pourra être assurée que si les eaux traitées sont exemptes de contaminants biologiques et chimiques. Cet objectif est un réel challenge car de nombreuses molécules chimiques sont présentes dans les eaux de sortie de station d'épuration comme les médicaments, les détergents, les pesticides par exemple mais aussi leurs métabolites (Luo et al., 2014; Wu et al., 2023). Plus ou moins réfractaires aux traitements classiques, ces produits sont détectés à des concentrations très faibles, du ng.L^{-1} au $\mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui leur vaut le nom de « micropolluants » (Khan et al., 2022, p. 22). Ces niveaux de concentration peuvent paraître insignifiants mais la littérature abonde en études qui démontrent leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement (Rajmohan et al., 2020; Ramírez-Morales et al., 2021; Topaz et al., 2020). Un traitement d'affinage visant à les éliminer doit alors être mis en place pour réutiliser ces eaux en toute sécurité. Afin d'atteindre un niveau d'épuration suffisant, de nombreuses technologies ont vu le jour depuis quelques décennies dont les procédés d'oxydation avancée (POA) (Ahmed et al., 2011; Pham et al., 2020; Singh et al., 2023). Ils permettent la génération de puissants radicaux oxydants non sélectifs

pour la dégradation des contaminants visés et leurs produits de transformation via une série de réactions d'oxydation radicalaire. Parmi les POA, la photocatalyse hétérogène en milieu aqueux est un procédé économiquement intéressant car il fonctionne à température ambiante, sans ajout de produits chimiques et potentiellement sous irradiation solaire (Andriantsiferana et al., 2014; Sathishkumar et al., 2016; Weng et al., 2019).. Même si les procédés photocatalytiques ont fait leurs preuves à l'échelle du laboratoire, leur développement industriel demeure limité (Anaya-Rodríguez et al., 2023). En effet, bien que le choix d'un catalyseur commercial en poudre soit le plus adapté pour obtenir des cinétiques de dégradation rapides, à grande échelle ce type de procédé n'est pas retenu, notamment à cause du coût de l'opération de séparation de l'eau traitée et du catalyseur (Triquet et al., 2020). Pour réussir ce transfert il est donc impératif que le catalyseur soit déposé durablement. Pour la mise en œuvre de procédés photocatalytiques avec catalyseur supporté (Maury & Duminica, 2010; Wang et al., 2024), deux modes d'irradiation peuvent être envisagés : le mode d'illumination frontale (FSI : Front Side Illumination) et arrière (BSI : Back Side Illumination). En mode FSI, le rayonnement lumineux traverse d'abord le fluide, puis active le dépôt photocatalytique généralement situé au fond du réacteur (da Costa Filho et al., 2019). Pour le mode BSI, le revêtement photocatalytique est sur la fenêtre en verre du réacteur. La lumière traverse alors d'abord l'épaisseur de verre puis la couche de catalyseur pour l'activer du côté opposé à la source lumineuse (Vezzoli et al., 2013). Ce mode BSI, peu étudié dans la littérature, semble offrir plusieurs avantages pour une utilisation à grande échelle puisque ce mode d'irradiation permet de fonctionner avec de l'eau trouble sans limitation de profondeur, l'écoulement doit par contre être bien maîtrisé pour assurer le contact entre les micropolluants et le catalyseur. Ces travaux de thèse auront pour premier objectif d'étudier ce mode d'irradiation en photocatalyse supportée.

Le photocatalyseur le plus utilisé est le dioxyde de titane TiO_2 , actif sous une irradiation UV, à des longueurs d'onde inférieures à 390 nm (Abd Rahman et al., 2023; Gopalan et al., 2020). Sa mise en œuvre à échelle industrielle implique ainsi l'utilisation de sources d'illumination artificielles telles que des lampes ou des LED (diodes électroluminescentes). Dans ces conditions, le procédé peut ne pas être compétitif pour traiter des flux réalistes. Le rayonnement solaire est souvent présenté comme une alternative à faible coût mais seulement 6% du spectre total correspond aux

longueurs d'onde d'activation du TiO₂ (Ahmadpour et al., 2024; Wetchakun et al., 2019). Avec ce catalyseur, l'utilisation d'une irradiation solaire n'est donc performante que si le système est constitué de concentrateur de rayonnement solaire et/ou si les surfaces irradiées sont très élevées. C'est la mise en œuvre qui a été choisie depuis quelques décennies comme par exemple à Almería (Espagne) (Malato et al., 2002; Minero et al., 1993) mais le retour d'expérience n'a pas convaincu les industriels pour le déploiement de tels systèmes à grande échelle. Une autre solution consiste à utiliser des photocatalyseurs actifs dans un domaine de longueur d'onde plus large correspondant à la partie visible du spectre solaire ($\lambda > 400$ nm). Dans la littérature de nombreux travaux à l'échelle du laboratoire sont conduits pour développer ce type de catalyseur (Fkiri et al., 2023; Li et al., 2023; Singh et al., 2023). Néanmoins, bien que les performances de ces nouveaux matériaux soient démontrées, aucune étude ne débouche sur des essais à plus grande échelle car il n'est pas possible de produire les quantités nécessaires pour un scale-up. Une autre voie est alors de modifier le TiO₂ puisque sa synthèse est bien maîtrisée et la production en grande quantité envisageable. En effet, par des techniques de dopage (avec des éléments métalliques ou non métalliques), il est possible de le rendre actif à des longueurs d'onde plus élevées (Bensouici et al., 2015; Çifçi, 2016; de la Cruz et al., 2011; Horovitz et al., 2016; Luna-Sanguino et al., 2019; Wang et al., 2024). C'est cette voie qui a été choisie pour ces travaux de thèse : les revêtements photocatalytiques consistent ici en une dispersion de nanoparticules d'argent au sein de la matrice de dioxyde de titane élaborés Dépôt Chimique en phase Vapeur à partir d'un précurseur OrganoMétallique (MOCVD). Ces dépôts sont notés TiO₂@Ag-NPs.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'intéressent donc à l'étude d'un procédé photocatalytique sous le mode d'illumination BSI en utilisant deux catalyseurs et deux sources d'irradiation : TiO₂/LED à 365 nm et TiO₂@Ag-NPs/LED visible. L'objectif est de mieux comprendre l'influence des caractéristiques intrinsèques de chaque revêtement sur les performances du procédé pour dégrader les micropolluants et en particulier le pesticide modèle appelé diuron.

II. Programme « Colombia Científica – Pasaporte a la Ciencia »

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du programme Colombie Scientifique – Passeport pour la Science « Colombia Científica – Pasaporte a la Ciencia » qui a permis de financer une bourse de doctorat par l'Institut Colombien d'Etudes Techniques à l'Etranger (Instituto Colombiano de Crédito Educativo y Estudios Técnicos en el Exterior – ICETEX). Ce programme vise à promouvoir la formation universitaire et la recherche de haut niveau des colombiens dans des programmes qui favorisent le développement durable du pays à moyen et long terme. Ce programme bénéficie de la participation du Ministère de l'Éducation Nationale (Ministerio de Educación Nacional – MEN), du ministère du Commerce, Industrie et Tourisme (Ministerio de Comercio, Industria y Turismo – MinCIT), du Ministère de la Science, de la Technologie et de l'Innovation (Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación – MINCIENCIAS) et de l'Institut colombien d'études techniques à l'étranger (ICETEX).

La thèse réalisée s'inscrit dans l'axe agro-alimentaire « Foco Alimentos » et dans la thématique directrice utilisation des ressources du sol, de l'eau, de l'énergie, de la biodiversité et des services écosystémiques « Uso de los recursos suelo, agua, energía, biodiversidad y servicios ecosistémicos ». Dans ce contexte, ces travaux de thèse visent à développer de nouvelles technologies et des procédés de traitement avancés pour la dégradation des pesticides utilisés en Colombie et couramment détectés dans l'eau pour sa réutilisation. L'objectif est de s'assurer de la durabilité du système agroalimentaire colombien au niveau national tout en participant à la mise en place d'une gestion et une utilisation plus efficaces des ressources en eau. A terme cela permettra donc une réutilisation sûre de l'eau dans de multiples usages pour faire face au changement climatique.

III. Présentation des chapitres

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Le chapitre 1 présente une revue synthétique de la littérature qui positionne ces travaux à l'échelle mondiale tout en faisant un focus régulier sur les problématiques colombiennes. Il est divisé en quatre parties, la première aborde les usages de l'eau,

le traitement des eaux usées et leurs réutilisations, la seconde se concentre sur la contamination par les pesticides dans l'eau, les conséquences et la réglementation, la troisième compare les traitements avancés possibles pour produire une eau sécurisée et la dernière s'intéresse aux procédés photocatalytiques hétérogènes.

Le chapitre 2 présente le matériel et les méthodes mis en œuvre pour la réalisation de la thèse. Tout d'abord, il décrit les produits chimiques utilisés et la synthèse des revêtements purs et dopés. Par la suite, il présente les dispositifs expérimentaux et les protocoles opératoires des expériences réalisées. Enfin, il détaille les techniques analytiques pour la caractérisation des revêtements et l'analyse des échantillons liquides.

Le chapitre 3 comprend les résultats obtenus avec les dépôts de TiO_2 pur sans dopage sous irradiation par des LED UV de 365 nm en mode d'illumination BSI. Dans un premier temps, une étude préliminaire est réalisée pour étudier l'influence des paramètres opératoires (concentration initiale, débit et température). Ensuite, l'influence des caractéristiques intrinsèques des dépôts est abordée suivi d'une étude sur les mécanismes réactionnels radicalaires mis en jeu. Enfin, ce chapitre s'achève sur l'étude des performances obtenues avec deux réacteurs associés soit en série soit en parallèle.

Le chapitre 4 présente les résultats obtenus pour les dépôts de TiO_2 dopés avec des nanoparticules d'argent ($\text{TiO}_2@Ag\text{-NPs}$) sous LED visibles en mode BSI. Il traite d'abord de l'efficacité que le dopage métallique apporte au procédé, puis il aborde la problématique d'adhérence sur le support générée par la présence des particules métalliques à l'interface substrat / dépôt, en soulignant l'impact d'une sous-couche d'adhérence sur la morphologie du revêtement.

Enfin, le manuscrit se termine par les principales conclusions et perspectives des travaux réalisés.

Références

- Abd Rahman, N., Choong, C. E., Pichiah, S., Nah, I. W., Kim, J. R., Oh, S.-E., Yoon, Y., Choi, E. H., & Jang, M. (2023). Recent advances in the TiO₂ based photoreactors for removing contaminants of emerging concern in water. *Separation and Purification Technology*, 304, 122294. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122294>
- Ahmadpour, N., Nowrouzi, M., Madadi Avargani, V., Sayadi, M. H., & Zendejboudi, S. (2024). Design and optimization of TiO₂-based photocatalysts for efficient removal of pharmaceutical pollutants in water: Recent developments and challenges. *Journal of Water Process Engineering*, 57, 104597. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104597>
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R., & Hashib, M. A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 311-330. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>
- Alexa, E. T., Bernal-Romero del Hombre Bueno, M. de los Á., González, R., Sánchez, A. V., García, H., & Prats, D. (2022). Occurrence and Removal of Priority Substances and Contaminants of Emerging Concern at the WWTP of Benidorm (Spain). *Water*, 14(24), 24. <https://doi.org/10.3390/w14244129>
- Anaya-Rodríguez, F., Durán-Álvarez, J. C., Drisya, K. T., & Zanella, R. (2023). The Challenges of Integrating the Principles of Green Chemistry and Green Engineering to Heterogeneous Photocatalysis to Treat Water and Produce Green H₂. *Catalysts*, 13(1), 1. <https://doi.org/10.3390/catal13010154>
- Andriantsiferana, C., Mohamed, E. F., & Delmas, H. (2014). Photocatalytic degradation of an azo-dye on TiO₂/activated carbon composite material. *Environmental Technology*, 35(3), 355-363. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.828094>
- Bensouici, F., Souier, T., Dakhel, A. A., Iratni, A., Tala-Ighil, R., & Bououdina, M. (2015). Synthesis, characterization and photocatalytic behavior of Ag doped TiO₂ thin film. *Superlattices and Microstructures*, 85, 255-265. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.05.028>
- Çiğçi, D. İ. (2016). Decolorization of methylene blue and methyl orange with Ag doped TiO₂ under UV-A and UV-Visible conditions : Process optimization by response

- surface method and toxicity evaluation. *Global NEST Journal*, 18(2), 371-380. <https://doi.org/10.30955/gnj.001899>
- da Costa Filho, B. M., Araujo, A. L. P., Padrão, S. P., Boaventura, R. A. R., Dias, M. M., Lopes, J. C. B., & Vilar, V. J. P. (2019). Effect of catalyst coated surface, illumination mechanism and light source in heterogeneous TiO₂ photocatalysis using a milli-photoreactor for n-decane oxidation at gas phase. *Chemical Engineering Journal*, 366, 560-568. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.122>
- de la Cruz, D., Arévalo, J. C., Torres, G., Margulis, R. G. B., Ornelas, C., & Aguilar-Elguézabal, A. (2011). TiO₂ doped with Sm³⁺ by sol-gel: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light. *Catalysis Today*, 166(1), 152-158. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.08.023>
- Fkiri, A., Saidani, M. A., Chmangui, A., & Smiri, L. S. (2023). One-pot Synthesis of Copper-doped ZnO Nanorods photocatalysts : Degradation of Diuron Herbicide Under Simulated Solar Light. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33(8), 2523-2530. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02654-4>
- Gopalan, A.-I., Lee, J.-C., Saianand, G., Lee, K.-P., Sonar, P., Dharmarajan, R., Hou, Y., Ann, K.-Y., Kannan, V., & Kim, W.-J. (2020). Recent Progress in the Abatement of Hazardous Pollutants Using Photocatalytic TiO₂-Based Building Materials. *Nanomaterials*, 10(9), 9. <https://doi.org/10.3390/nano10091854>
- Horovitz, I., Avisar, D., Baker, M. A., Grilli, R., Lozzi, L., Di Camillo, D., & Mamane, H. (2016). Carbamazepine degradation using a N-doped TiO₂ coated photocatalytic membrane reactor : Influence of physical parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 310, 98-107. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.008>
- Khan, A., Ali, J., Jamil, S. U. U., Zahra, N., Tayaba, T. B., Iqbal, M. J., & Waseem, H. (2022). Chapter 22—Removal of micropollutants. In M. Z. Hashmi, S. Wang, & Z. Ahmed (Éds.), *Environmental Micropollutants* (p. 443-461). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90555-8.00012-X>
- Li, N., Gao, X., Su, J., Gao, Y., & Ge, L. (2023). Metallic WO₂-decorated g-C₃N₄ nanosheets as noble-metal-free photocatalysts for efficient photocatalysis. *Chinese Journal of Catalysis*, 47, 161-170. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(22\)64210-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(22)64210-4)
- Luna-Sanguino, G., Tolosana-Moranchel, A., Duran-Valle, C., Faraldos, M., & Bahamonde, A. (2019). Optimizing P25-rGO composites for pesticides

- degradation : Elucidation of photo-mechanism. *Catalysis Today*, 328, 172-177.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.025>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473-474, 619-641.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., & Richter, C. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale : An overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37(1), 1-15. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00315-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00315-0)
- Maury, F., & Duminica, F.-D. (2010). TiOxNy coatings grown by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 205(5), 1287-1293. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.112>
- Minero, C., Pelizzetti, E., Malato, S., & Blanco, J. (1993). Large solar plant photocatalytic water decontamination : Degradation of pentachlorophenol. *Chemosphere*, 26(12), 2103-2119. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90337-5](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90337-5)
- ONU. (2021). *Progress on Wastewater Treatment – 2021*. UN-Water. <https://www.unwater.org/publications/progress-wastewater-treatment-2021-update>
- Paijens, C., Frère, B., Caupos, E., Moilleron, R., & Bressy, A. (2020). Determination of 18 Biocides in Both the Dissolved and Particulate Fractions of Urban and Surface Waters by HPLC-MS/MS. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(5), 1-17. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04546-6>
- Pham, T. H., Bui, H. M., & Bui, T. X. (2020). Chapter 13—Advanced oxidation processes for the removal of pesticides. In S. Varjani, A. Pandey, R. D. Tyagi, H. H. Ngo, & C. Larroche (Éds.), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (p. 309-330). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819594-9.00013-9>
- Rajmohan, K. S., Chandrasekaran, R., & Varjani, S. (2020). A Review on Occurrence of Pesticides in Environment and Current Technologies for Their Remediation and Management. *Indian Journal of Microbiology*, 60(2), 125-138. <https://doi.org/10.1007/s12088-019-00841-x>

- Ramírez-Morales, D., Pérez-Villanueva, M. E., Chin-Pampillo, J. S., Aguilar-Mora, P., Arias-Mora, V., & Masís-Mora, M. (2021). Pesticide occurrence and water quality assessment from an agriculturally influenced Latin-American tropical region. *Chemosphere*, 262, 127851. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127851>
- Sathishkumar, P., Mangalaraja, R. V., & Anandan, S. (2016). Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes – A powerful tool for destruction of environmental contaminants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 426-454. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.139>
- Singh, A., Singh, J., Vasishth, A., Kumar, A., & Pattnaik, S. S. (2023). Emerging Materials in Advanced Oxidation Processes for Micropollutant Treatment Process. In *Advanced Oxidation Processes for Micropollutant Remediation* (p. 133-155). Scopus. <https://doi.org/10.1201/9781003247913-7>
- Topaz, T., Egozi, R., Suari, Y., Ben-Ari, J., Sade, T., Chefetz, B., & Yahel, G. (2020). Environmental risk dynamics of pesticides toxicity in a Mediterranean micro-estuary. *Environmental Pollution*, 265, 114941. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114941>
- Triquet, T., Tendero, C., Latapie, L., Manero, M.-H., Richard, R., & Andriantsiferana, C. (2020). TiO₂ MOCVD coating for photocatalytic degradation of ciprofloxacin using 365 nm UV LED—Kinetics and mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104544. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104544>
- UNESCO. (2023a). *The United Nations World Water Development Report 2023: Partnerships and cooperation for water—UNESCO Biblioteca Digital*. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000384655>
- UNESCO. (2023b, avril 20). *Les eaux usées : Nouvel or noir ? | UNESCO*. UNESCO. <https://www.unesco.org/fr/articles/les-eaux-usees-nouvel-or-noir>
- Vezzoli, M., Farrell, T., Baker, A., Psaltis, S., Martens, W. N., & Bell, J. M. (2013). Optimal catalyst thickness in titanium dioxide fixed film reactors : Mathematical modelling and experimental validation. *Chemical Engineering Journal*, 234, 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.049>
- Wang, Q., Tang, Z., Herout, R., Liu, C., Yu, K., Lange, D., Godin, R., Kizhakkedathu, J. N., Troczynski, T., & Wang, R. (2024). Axial suspension plasma sprayed Ag-

- TiO₂ coating for enhanced photocatalytic and antimicrobial properties. *Surfaces and Interfaces*, 45, 103856. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.103856>
- Weng, B., Qi, M.-Y., Han, C., Tang, Z.-R., & Xu, Y.-J. (2019). Photocorrosion Inhibition of Semiconductor-Based Photocatalysts: Basic Principle, Current Development, and Future Perspective. *ACS Catalysis*, 9(5), 4642-4687. Scopus. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00313>
- Wetchakun, K., Wetchakun, N., & Sakulsermsuk, S. (2019). An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 71, 19-49. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.025>
- Wu, K., Atasoy, M., Zweers, H., Rijnaarts, H., Langenhoff, A., & Fernandes, T. V. (2023). Impact of wastewater characteristics on the removal of organic micropollutants by *Chlorella sorokiniana*. *Journal of Hazardous Materials*, 453, 131451. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131451>

Chapitre 1 : Etat de l'art

Chapitre 1 : Etat de l'art

Introduction.....	17
1. L'eau : de ses usages à sa réutilisation	18
1.1. Généralités sur l'eau.....	18
1.2. Les polluants émergents : nouvelles cibles des traitements.....	20
1.3. Le traitement des eaux usées	23
1.4. La réutilisation des eaux usées	26
1.5. Conclusion partielle	29
2. Pollution de l'eau par les pesticides	30
2.1. Utilisation de pesticides	30
2.2. Pollution des milieux aquatiques par le diuron	32
2.3. Toxicité et impact environnemental du diuron	35
2.4. Règlementations actuelles pour l'usage de diuron	37
2.5. Conclusion partielle	39
3. Les procédés de traitement complémentaires ou avancés	40
3.1. Principes généraux de ces procédés.....	40
3.2. Comparaison des procédés avancés pour l'élimination du diuron.....	42
3.3. Conclusion partielle	44
4. La photocatalyse hétérogène	46
4.1. Principe	46
4.2. Les photocatalyseurs.....	49
4.2.1. Généralités.....	49
4.2.2. Les photocatalyseurs dopés	51
4.2.3. Les photocatalyseurs supportés	52
4.3. Paramètres influençant la photocatalyse	53
4.3.1. Paramètres classiques.....	53
4.3.2. Autres paramètres influençant la photocatalyse	55

4.4.	Mode d'illumination pour photocatalyseurs supportées	57
4.4.1.	Mode d'illumination frontal (FSI)	57
4.4.2.	Mode d'illumination arrière (BSI).....	58
4.5.	Photocatalyse avec TiO ₂ – Application à la dégradation du diuron	59
4.5.1.	Le TiO ₂ : un semiconducteur historique pour la photocatalyse	59
4.5.2.	Dégradation de pesticides par photocatalyse hétérogène en présence de TiO ₂ – Cas du diuron.....	62
4.6.	Réacteurs photocatalytiques : de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle	64
4.6.1.	Réacteurs à échelle de laboratoire	64
4.6.2.	Réacteurs à échelle pilote semi-industriel.....	65
4.6.3.	Ecart réacteur laboratoire vs pilote et grande échelle	67
4.7.	Conclusion partielle photocatalyse	68
	Conclusion Générale de l'état de l'art.....	70
	Références	72

Introduction

Dans le monde, à l'horizon 2030, on estime le déficit des ressources en eau douce à 40% (AQUASTAT, 2023; UNESCO, 2021, 2023a). Ce besoin est directement corrélé à la croissance de la population mondiale, il se retrouve donc dans tous les secteurs des usages de l'eau : agriculture, industrie, urbain et domestique. Pour faire face à cette augmentation de la consommation, les Objectifs de Développement Durable (ODD) N°6 de l'agenda 2030 des Nations Unies ont ciblé les eaux usées comme une nouvelle ressource. En effet, la réutilisation des eaux usées présente trois principaux avantages: (i) elle est une alternative au prélèvement dans les réserves naturelles en eau en particulier dans les zones géographiques sensibles soumises au stress hydrique (ii) elle permet de limiter les rejets d'eau traitée dans le milieu naturel souvent source de pollution et ainsi préserver les écosystèmes (iii) il est possible d'en extraire des composés d'intérêts comme des fertilisants, des métaux précieux ou simplement de l'énergie. Une valorisation de ce « nouvel or noir » comme le qualifie l'Unesco pourrait ainsi répondre aux besoins en eau à l'échelle mondiale mais aussi générer des bénéfices colossaux (UNESCO, 2021, 2023b). Dans ce contexte, le développement de procédés de traitement de l'eau produisant une eau réutilisable dans tous les secteurs constitue un des plus grands enjeux de cette décennie.

Ce chapitre abordera dans un premier temps la problématique générale de l'eau (utilisation et pollution) et fera un point sur la réutilisation des eaux usées traitées à l'échelle mondiale. Ensuite, un focus sera fait sur les pesticides et l'impact de leur présence dans tous les milieux aquatiques. Enfin, seront détaillés les traitements avancés existants pour produire une eau sécurisée à partir des eaux de sortie de station d'épuration, l'accent sera mis sur la photocatalyse, procédé sélectionné pour dégrader la molécule choisie dans ce travail de thèse : le diuron. Tout au long de ce chapitre, une attention particulière sera portée sur la situation dans les pays d'Amérique Latine afin de dégager **des évolutions envisageables en Colombie en réponse aux ODD des Nations Unis (thèse financée par l'état colombien).**

1. L'eau : de ses usages à sa réutilisation

Cette première partie a pour objectif de faire le bilan des différents usages de l'eau, des sources de pollution (polluants émergents), des traitements et des réutilisations existantes en mettant en évidence la disparité entre les différents pays.

1.1. Généralités sur l'eau

Comme le montre la Figure 1, entre 1960 et 2018 la consommation de l'eau dans tous les secteurs d'exploitation a plus que doublé selon les données du Système mondial d'information sur l'eau et l'agriculture de la FAO – AQUASTAT (UNESCO, 2023a).

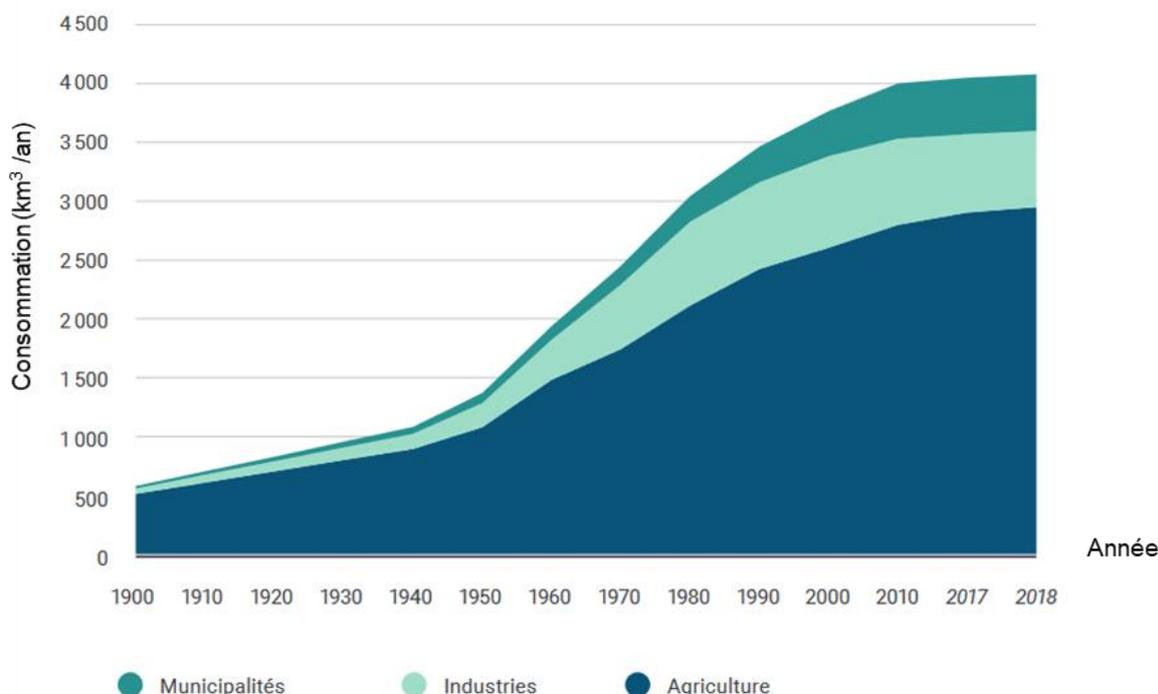


Figure 1. Consommation d'eau par secteur dans le monde entre 1900 et 2018, en km³/an (UNESCO, 2023a)

En moyenne, dans le monde, 69% de l'eau prélevée est destinée au secteur agricole, 19% au secteur industriel et 12% au secteur municipal (Tableau 1). Ces valeurs varient fortement selon les zones géographiques en raison de la disponibilité des ressources en eau, de l'utilisation des sols, du développement industriel, et des politiques nationales d'utilisation efficace de l'eau. A titre d'exemple, l'Europe utilise la

plus grande quantité d'eau pour un usage industriel (57%) et à l'inverse, l'Asie et l'Afrique en utilisent plus de 80% à des fins agricoles.

Tableau 1. Prélèvements d'eau par secteur en 2016 [1]

Continent Région	Prélèvements d'eau par secteur						Prélèvements d'eau total *
	Municipalités		Industriels		Agricoles		
<i>Sous-région</i>	km ³ /an	%	km ³ /an	%	km ³ /an	%	km ³ /an
Monde	464	12	768	19	2 769	69	4 001
Afrique	33	15	9	4	184	81	227
Afrique septentrionale	14	13	3	3	89	84	106
Afrique subsaharienne	19	16	6	5	96	79	121
<i>Soudano-sahélienne</i>	2.1	5	0.6	1	40.2	94	42.8
<i>Golfe de Guinée</i>	6.5	39	2.6	16	7.4	45	16.5
<i>Afrique centrale</i>	1.3	45	0.5	19	1.0	36	2.8
<i>Afrique orientale</i>	3.0	15	0.3	1	16.8	84	20.1
<i>Afrique australe</i>	5.5	22	2.1	9	16.9	69	24.6
<i>Îles de l'océan Indien</i>	0.6	4	0.2	1	13.5	94	14.3
Amériques	123	14	321	37	415	48	859
Amérique septentrionale	79	13	289	47	241	40	610
<i>Amérique septentrionale</i>	68.0	13	281.5	53	179.8	34	529.3
<i>Mexique</i>	11.4	14	7.3	9	61.6	77	80.3
Amérique centrale et Caraïbes	8	23	6	18	20	59	33
<i>Amérique centrale</i>	3.3	27	1.3	11	7.5	62	12.1
<i>Caraïbes - Grandes Antilles</i>	4.0	19	4.6	22	12.0	58	20.5
<i>Caraïbes - Petites Antilles et Bahamas</i>	0.4	60	0.1	23	0.1	18	0.6
Amérique du Sud	36	17	26	12	154	71	216
<i>Guyane</i>	0.1	5	0.2	8	1.8	87	2.1
<i>Andes</i>	10.9	18	3.9	7	45.2	75	60.1
<i>Brésil</i>	17.2	23	12.7	17	44.9	60	74.8
<i>Amérique australe</i>	7.9	10	9.0	11	62.4	79	79.3
Asie	234	9	253	10	2 069	81	2 556
Moyen orient	25	9	20	7	231	84	276
<i>Péninsule arabique</i>	3.9	11	0.9	3	29.5	86	34.3
<i>Caucase</i>	1.7	10	2.9	17	12.3	73	16.9
<i>Iran (République islamique d')</i>	6.2	7	1.1	1	86.0	92	93.3
<i>Proche orient</i>	13.6	10	14.9	11	103.3	78	131.8
Asie centrale	7	5	10	7	128	89	145
Asie méridionale et orientale	202	9	224	10	1 710	80	2 135
<i>Asie méridionale</i>	70.2	7	20.0	2	912.8	91	1003.1
<i>Asie orientale</i>	98.3	14	158.0	22	469.4	65	725.8
<i>Asie du Sud-Est continentale</i>	7.5	4	6.6	4	164.4	92	178.4
<i>Asie du Sud-Est maritime</i>	25.7	11	39.1	17	163.4	72	228.2
Europe	69	21	181	54	84	25	334
Europe occidentale et centrale	51	21	131	53	66	27	248
<i>Europe septentrionale</i>	2.7	31	4.9	55	1.2	14	8.8
<i>Europe occidentale</i>	21.0	21	73.5	74	4.9	5	99.4
<i>Europe centrale</i>	9.3	23	27.6	68	3.6	9	40.5
<i>Europe méditerranéenne</i>	17.9	18	25.0	25	55.9	57	98.8
Europe orientale	18	21	50	58	18	21	86
<i>Europe orientale</i>	4.3	22	10.6	53	5.1	25	20.0
<i>Fédération de Russie</i>	13.4	20	39.6	60	13.2	20	66.2
Océanie	5	20	4	15	16	65	25
Australie et Nouvelle Zélande	5	20	4	15	16	65	25
Îles pacifiques	0.03	30	0.01	11	0.05	59	0.1

En ce qui concerne les eaux usées, la quantité produite et le niveau de traitement avant rejet ne sont pas homogènes selon la localisation sur le globe terrestre (Figure 2). En 2015, année d'analyse du rapport de l'ONU de 2021 (ONU, 2021), le pays le plus générateur a été identifié comme étant le Brésil (avec 20 km³/an), les pays européens se plaçant en dessous (valeurs moyennes de 6-7 km³/an). En revanche d'autres pays comme la Colombie recensent des valeurs inférieures à 1 km³/an (ONU, 2021). Ces valeurs sous-estiment les quantités réellement rejetées à l'échelle mondiale car seulement 20% des pays ont fourni des données pour cette évaluation. Ce rapport reporte une projection de 500 km³/an d'eaux usées en 2050. Le même ordre de grandeur est proposé par Tariq et Mushtaq (Tariq & Mushtaq, 2023) qui ont estimé la production mondiale d'eaux usées de 380 km³/an en 2014 en prévoyant une augmentation de 24% en 2023 et de 51% en 2050 soit 450 km³/an. A l'heure actuelle, 80% des eaux usées industrielles et municipales produites sont rejetées dans le milieu naturel sans aucun traitement, si des efforts sont faits en termes de traitement à l'échelle mondiale, cette nouvelle source d'approvisionnement en eau pourrait donc répondre aux futurs besoins.

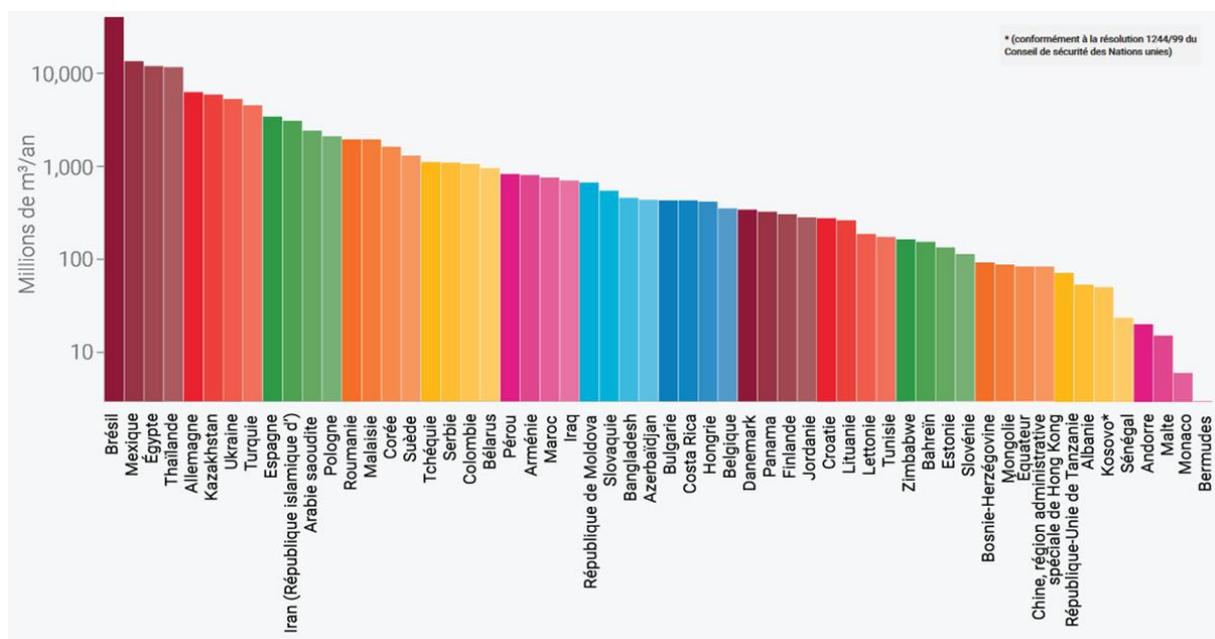


Figure 2. Volumes de production annuelle d'eaux usées par pays (ONU, 2021)

1.2. Les polluants émergents : nouvelles cibles des traitements

Les eaux usées municipales sont des matrices complexes chargées de multiples polluants parmi lesquels on trouve traditionnellement des matières organiques (MO),

de l'azote (N_2), de l'ammoniac (NH_4^+), des nitrates (NO_3^-), des phosphates (PO_4^{3-}), des agents pathogènes ... qui sont les cibles des traitements conventionnels. Avec le développement des industries pétrochimique, pharmaceutique, cosmétique, agricole et de l'élevage, entre autres, de nouveaux composés sont couramment utilisés par les humains dans les différentes activités quotidiennes, introduisant de nouvelles substances (composés et métabolites) à de très faibles concentrations (du $ng\ L^{-1}$ au $\mu g\ L^{-1}$) dans les eaux usées (A. Singh et al., 2023). Ces polluants, appelés polluants émergents ou micropolluants, sont dangereux pour l'environnement car ils agissent comme perturbateurs endocriniens et/ou peuvent être toxiques, même présents à de faibles concentrations. Selon leur nature, ils peuvent provoquer des altérations des cycles de reproduction des poissons, l'inhibition de la photosynthèse dans les herbiers marins, les coraux et le zooplancton, chez l'homme ils sont en plus cancérigènes et responsables de malformations (Wu et al., 2023). Plus préoccupant, on constate des phénomènes de résistance pour certaines bactéries à cause de la présence d'antibiotiques dans ces eaux (Morin-Crini et al., 2022). Ces micropolluants ont donc de forts impacts sur l'équilibre des écosystèmes aquatiques et sur la santé humaine (Calderón-Preciado, Jiménez-Cartagena, et al., 2011; Luo et al., 2014; Wu et al., 2023).

À l'heure actuelle, des milliers de polluants émergents peuvent se retrouver dans les eaux usées municipales. En effet les molécules de bases sont bien identifiées comme le montre la Figure 3, en revanche ces molécules peuvent se transformer en métabolites ou autres produits de transformation en fonction des traitements, leur identification et leur suivi reste actuellement très complexe (R. K. Mishra et al., 2023). En complément, le Tableau 2 recense les principales sources de ces polluants. Les eaux usées urbaines contiennent un très grand nombre de ces micropolluants et peuvent être ainsi considérées comme un milieu complexe difficile à traiter de manière sécurisée (Bunzel et al., 2013; Webb et al., 2021).

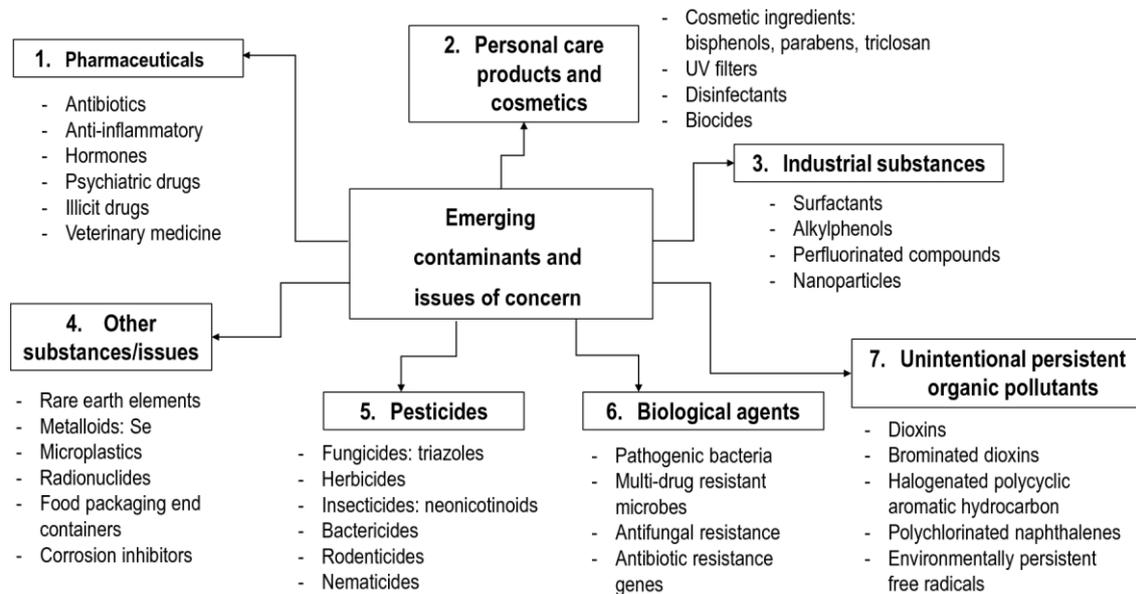


Figure 3. Classification des polluants émergents (Morin-Crini et al., 2022).

Tableau 2. Sources de micropolluants dans le milieu aquatique (Luo et al., 2014).

Classe	Type	Principales sources
Médicaments	Régulateurs lipidiques, antiépileptiques, antibiotiques, stimulants, Œstrogènes	Eaux usées domestiques (provenant des excréctions) Effluents hospitaliers. Alimentation animale et l'aquaculture.
Produits de soins personnels	Parfums, désinfectants, filtres UV et insectifuges	Eaux usées domestiques (du bain, du rasage, de la pulvérisation, de la natation)
Tensioactifs	Tensioactifs non ioniques	Eaux usées domestiques (du bain, de la lessive, de la vaisselle, etc.). Eaux usées industrielles (provenant des rejets de nettoyage industriel).
Produits chimiques industriels	Plastifiants, ignifuges	Eaux usées domestiques (par lessivage du matériau) Eaux usées industrielles (provenant des rejets de nettoyage industriel)
Pesticides	Insecticides, herbicides et fongicides	Eaux usées domestiques (dues au ruissellement des jardins, des pelouses et des routes, médicaments vétérinaires ...) Ruissellement agricole

1.3. Le traitement des eaux usées

D'après les données de la division statistique de l'ONU de 2015, uniquement 32% des eaux usées ont subi des traitements et seulement 17% ont été complètement traitées pour des rejets sans risque pour la santé et l'environnement (ONU, 2021). Plus récemment, les données présentées lors de la conférence des Nations Unies sur l'eau de 2023 ont fait état d'une augmentation à 58% des eaux usées avec traitement complet (ONU, 2022b). Cet état actuel de traitement montre que des efforts restent à faire même si des progrès ont été relevés. Ces déficits s'expliquent par des disparités en termes de traitements selon les pays comme le montre la Figure 4 pour les eaux usées provenant d'un usage domestique. Cette cartographie montre des différences selon la géolocalisation, par exemple en Amérique latine et aux caraïbes, la couverture moyenne du traitement sécurisé des eaux usées domestiques est inférieure à 50% en 2022. (ONU, 2022a). L'Europe et l'Amérique du Nord ont une couverture supérieure à 80% (Tariq & Mushtaq, 2023) mais l'utilisation de traitements plus poussés pour dégrader les polluants émergents et de leurs métabolites reste limitée (Wu et al., 2023).

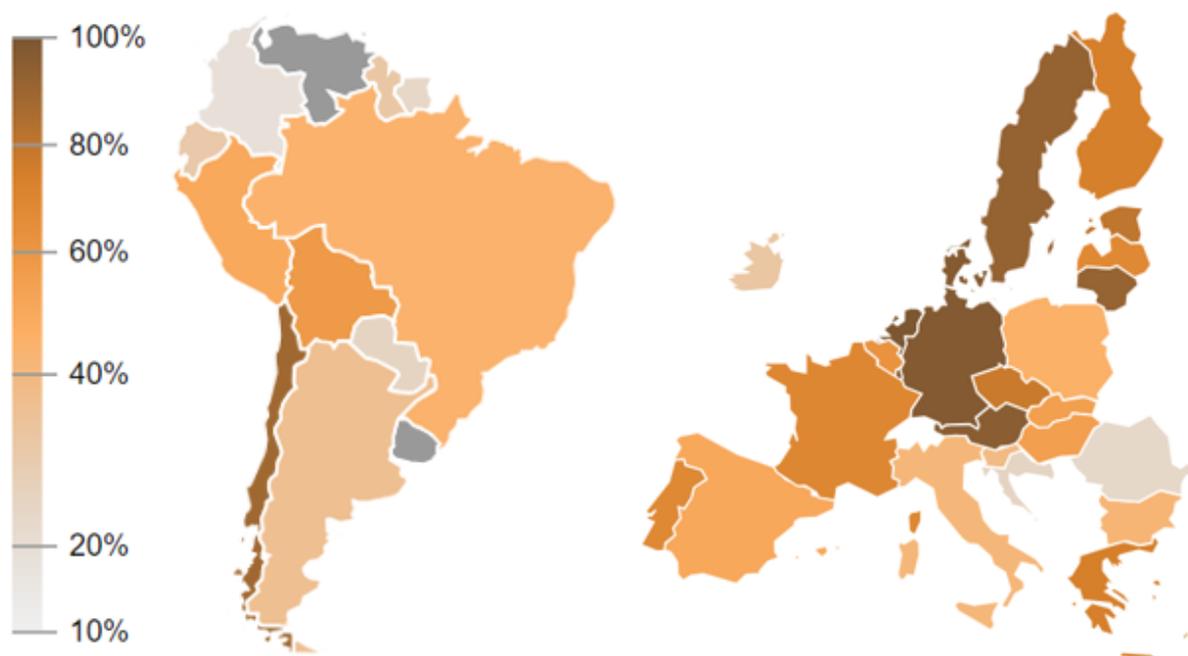


Figure 4. Couverture (en %) du traitement sécurisé des eaux usées domestiques en Amérique du Sud et pour l'UE en 2022 (ONU, 2022a).

Les stations d'épuration (STEP) les plus simples sont configurées pour fonctionner en deux grandes étapes : un prétraitement suivi d'un traitement biologique. La Figure 5 montre le schéma de fonctionnement d'une station d'épuration conventionnelle avec un processus biologique de boues activées.

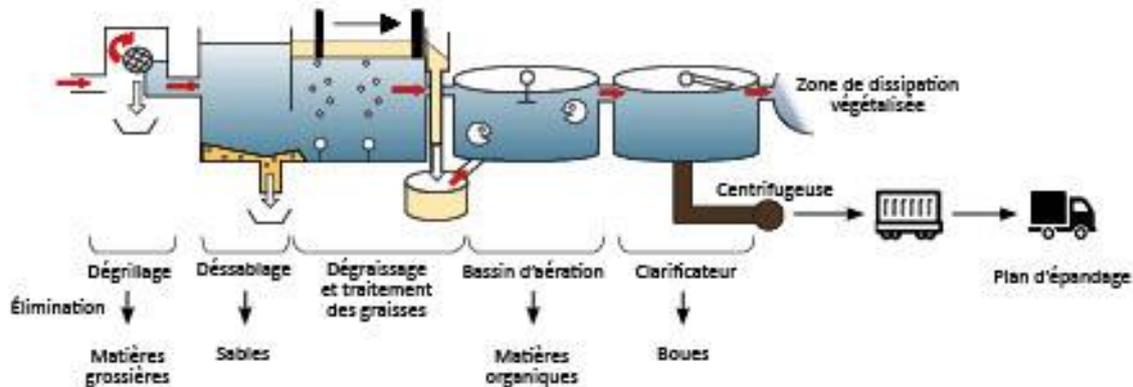


Figure 5. Schéma d'une station d'épuration simple à boues activées (SIVON-SAG, 2024)

Le prétraitement comprend le criblage, le déshuilage et le dessablage. Un traitement primaire peut être ajouté, c'est généralement un procédé physico-chimique de coagulation et/ou floculation suivi d'une décantation afin d'éliminer les matières organiques en suspension (MES). Le traitement secondaire est le procédé biologique, où des micro-organismes supportés (biofilms) ou en suspension (boues activées) dégradent la matière organique en solution. Dans le monde, les procédés secondaires utilisés dans les STEP sont les boues activées (BA) (Naşcu & Naşcu, 2016), les bassins de stabilisation ou bassins à l'air libre (BS) (Bartosiewicz et al., 2021), et au cours des 20 dernières années, les bioréacteurs à membrane (BRM) avec la plus forte croissance des unités installées (Al-Asheh et al., 2021). Les BRM sont des unités de faible taille qui combinent un traitement biologique et une filtration membranaire, ils permettent ainsi une intensification du traitement biologique et une élimination élevée des solides par micro ou nano-filtration (Judd, 2008). Dans certaines STEP un traitement tertiaire peut être effectué avant rejet, il a pour objectif une désinfection (oxydation à l'ozone et traitement aux UV) ou une élimination non destructive des micropolluants (adsorption sur charbon actif par exemple).

La Figure 6 montre la répartition des procédés utilisés pour le traitement des eaux usées dans différents pays du monde. Dans les pays les plus développés les réacteurs à boues activées représente environ 60% des traitements utilisés dans les STEP, suivi des bassins de stabilisation et des biofilms. Les Etats Unis sont les pays les plus

utilisateurs de réacteurs à boues activées (activated Sludge) avec 75% des installations. À l'inverse, dans les pays en voie de développement, on peut remarquer une tendance à une plus forte utilisation de bassins de stabilisation (stabilization ponds et aerated Ponds) en raison de leur faible coût d'investissement et d'utilisation.

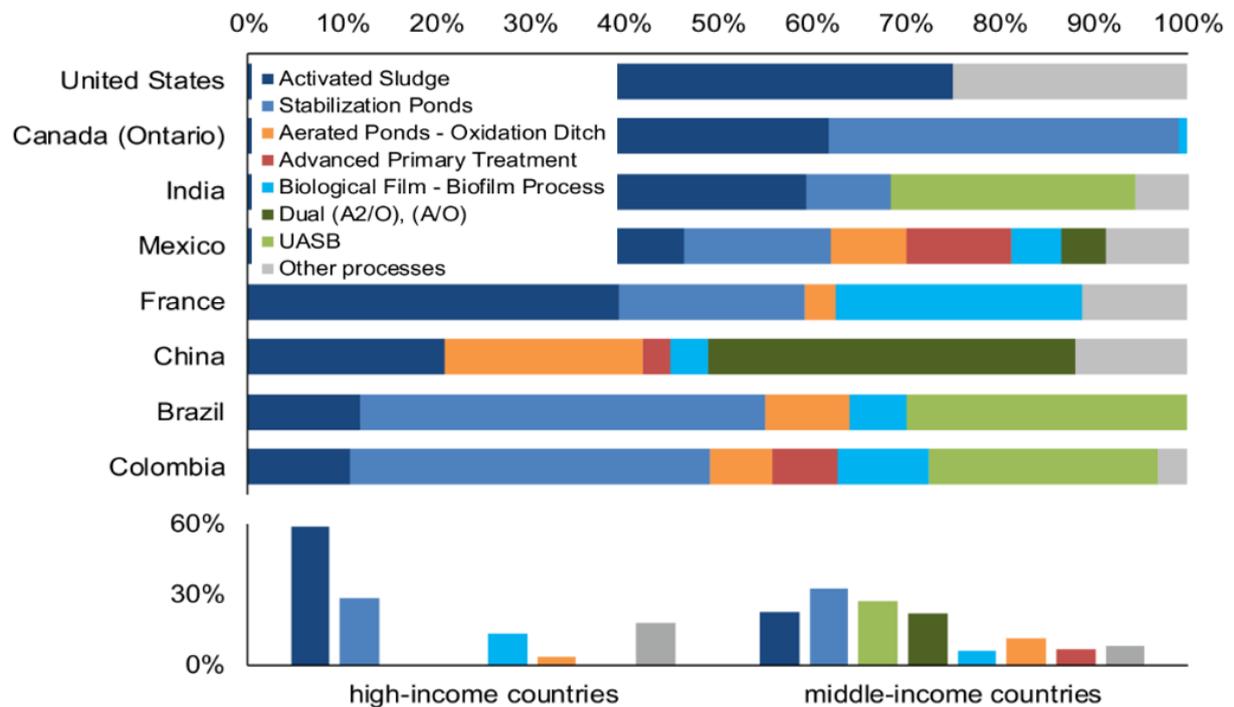


Figure 6. Principales technologies de traitement des eaux usées utilisées dans les STEP des différents pays (Cárdenas-Talero et al., 2022).

Les traitements classiques des eaux usées, bien que globalement efficaces, ne permettent pas une élimination ou dégradation complète de l'ensemble des composés et notamment des micropolluants dans les eaux (Blessing & Baran, 2022; Luo et al., 2014; Rajmohan et al., 2020). Le Tableau 3 regroupe des exemples de données entrantes et sortantes de STEP pour quelques médicaments et pesticides (Triquet, 2021). Ce tableau montre bien les limites des traitements classiques sur l'élimination de micropolluants, il est donc primordial de faire évoluer ces techniques et de proposer des procédés alternatifs pour l'élimination complète de ces molécules.

Tableau 3. Présence de divers micropolluants en entrée et sortie de STEP (Triquet, 2021).

Catégorie de micropolluant	Concentration en entrée de STEP (ng.L ⁻¹)	Concentration en sortie de STEP (ng.L ⁻¹)	Lieu de l'étude	Références	Concentration active* (ng.L ⁻¹)
Antibiotique					
Quinolone et fluoroquinolone					
- Ciprofloxacine	15-3350	10 120	France (rivière) Europe, Colombie, Quatar	(Lévi, 2020) (Krzeminski, et al., 2019; Botero-Coy, et al., 2018; Al-Maadheed, et al., 2019; Morasch, et al., 2010)	5000
- Enrofloxacin	3-100	2 - 40	Europe	(Krzeminski, et al., 2019)	14300
Sulfonamide					
- Sulfaméthoxazole	55-3100	71 - 860	Europe, Colombie	(Lévi, 2020; Morasch, et al., 2010; Göbel, et al., 2007)	26800
Autres					
- Triméthoprim	13 - 6000	68 - 520	Europe, Colombie	(Krzeminski, et al., 2019; Morasch, et al., 2010; Leung, et al., 2012)	1,1.10 ⁷
Produits pharmaceutiques					
- Diclofenac	50 – 4114	90 – 1680 10 – 100	Europe France (rivière)	(Krzeminski, et al., 2019; Yu, et al., 2006; Clara, et al., 2005) (Lévi, 2020)	7,5.10 ⁶ 1,0.10 ⁸
- Metformine	4000 - 219000	500 – 26000 100 – 10000	Europe France (rivière)	(Krzeminski, et al., 2019; Oertel, et al., 2018) (Lévi, 2020)	1,15.10 ⁷
- Carbamazépine	54 - 15780	90 – 1680	Europe	(Krzeminski, et al., 2019; Clara, et al., 2005; Fernández-López, et al., 2016)	
- Paracétamol		10 – 100	France (rivière)	(Lévi, 2020)	
Agent de traitement					
Biocide : Diuron	5 – 10784	43 – 681	Europe, Australie	(Gasperi, et al., 2013; Birch, et al., 2015; Launay, et al., 2016; Margot, et al., 2013)	25000
Pesticide : Carbendazime	3 – 2821	68 - 681	Europe, Australie	(Gasperi, et al., 2013) (Margot, et al., 2013) (Launay, et al., 2016)	

* Concentration active : concentration maximale avant d'observer des effets nocifs irréversibles sur la faune et la flore.

1.4. La réutilisation des eaux usées

La réutilisation des eaux usées vise à préserver les ressources naturelles en eau, à réduire la pollution et à économiser sur les coûts et l'énergie liés à la gestion de l'eau (Takeuchi & Tanaka, 2020). De nombreux pays se sont engagés dans cette voie depuis les années cinquante (Duong & Saphores, 2015; Partyka & Bond, 2022), par contre, pour d'autres, l'intérêt pour la réutilisation des eaux usées est très récent, pour la Colombie par exemple les premiers projets ne voient le jour que depuis quelques années (Rodríguez et al., 2022).

Parmi les principales voies de réutilisations des eaux usées traitées figurent l'irrigation agricole et des espaces verts, le lavage des zones municipales et industrielles, la recharge des aquifères, le lavage des voitures ou encore les sanitaires (Al-Hazmi et al., 2023). Les utilisations urbaines comprennent l'irrigation des espaces verts (terrains de golf, les parcs, les installations sportives ...), la maintenance des rues, le lavage des voitures, les fontaines décoratives, les étangs, la lutte contre les incendies et les utilisations résidentielles (WC et le jardinage) (J. A. Silva, 2023).

La Figure 7a montre que la principale réutilisation de l'eau usée municipale dans le monde est l'irrigation avec 52% de la réutilisation totale (32% agricoles et 20% paysagère). La Figure 7b montre que la réutilisation en milieu urbain est principalement

mise en œuvre dans les pays développés, en raison des meilleures performances des procédés de traitement qui permettent une plus grande diversité d'usages.

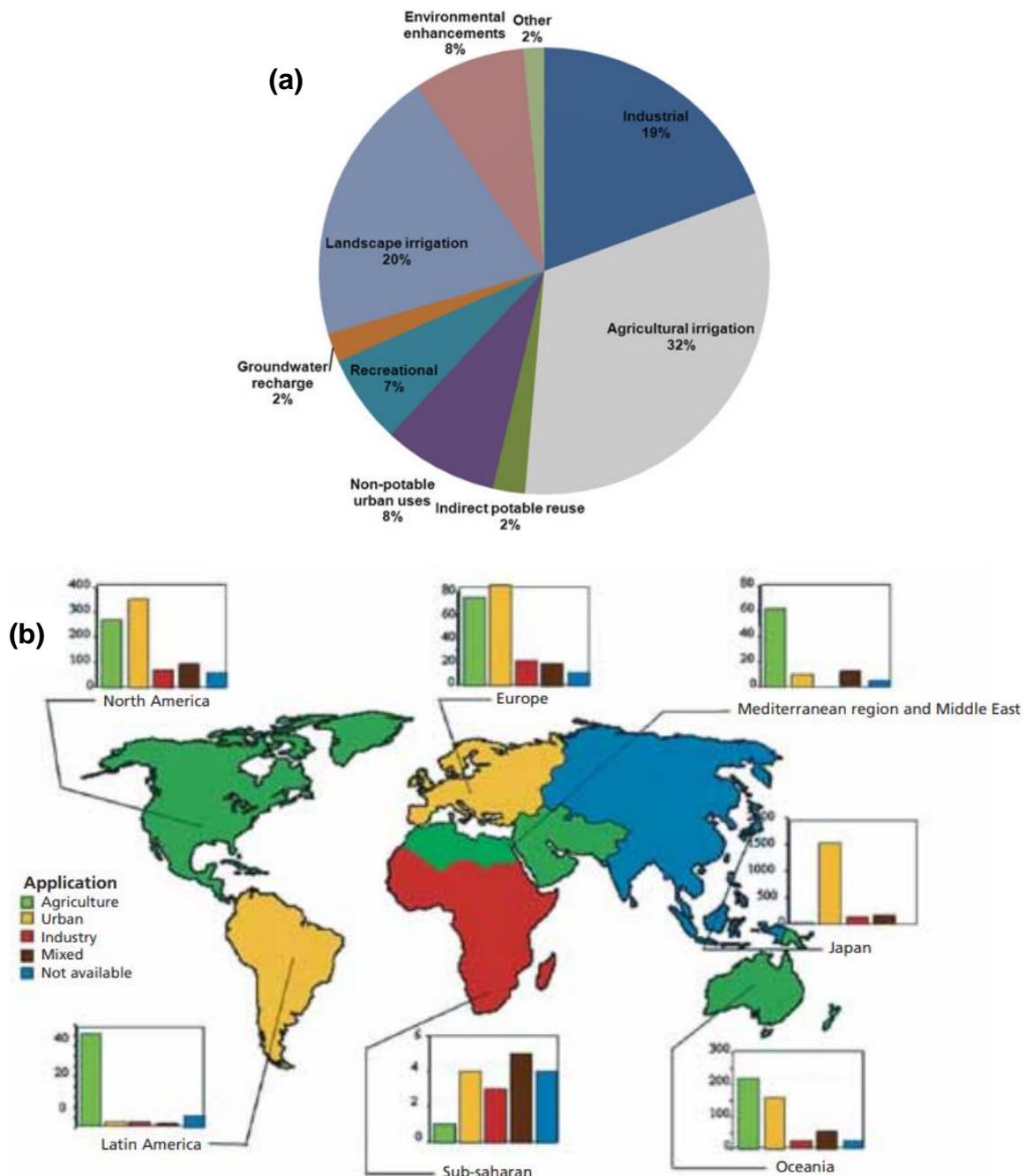


Figure 7. Réutilisation des eaux usées traitées par secteurs d'application à l'échelle mondiale (a) et par continent (b) (FAO, 2010; González et al., 2016).

En Europe la réutilisation des eaux usées se retrouve presque à part égale pour des utilisations agricoles et urbaines alors qu'en Amérique Latine presque 100% de la réutilisation est uniquement à usage agricole (eaux traitées et non traitées). Les pays d'Amérique latine ne disposent pas toujours d'infrastructures de traitement efficaces

pour mettre en œuvre la réutilisation à l'échelle urbaine plus exigeante. La réutilisation décentralisée des eaux grises est le principal secteur qui a été exploré à cette échelle en Amérique Latine, en raison de la facilité et de la simplicité des traitements mis en œuvre par rapport aux procédés de traitement des eaux usées, mais il n'existe pas à ce jour de retour de données sûres sur ce type de réutilisation (Rodríguez et al., 2022).

Depuis des décennies, l'absence de contrôle des eaux réutilisées a provoqué une contamination des sols et des efforts doivent être fait afin d'éviter une augmentation de ces contaminations. Par exemple, des études menées en Espagne ont détecté la présence de micropolluants dans l'eau d'irrigation agricole et l'entrée possible de polluants émergents dans la chaîne alimentaire par la consommation de fruits et légumes cultivés avec ces eaux contaminées (Calderón-Preciado, Jiménez-Cartagena, et al., 2011; Calderón-Preciado, Matamoros, et al., 2011). La réutilisation des eaux usées traitées doit donc se faire de façon sûre et sans risque pour la santé dans des applications d'utilisations directes et indirectes. Elle doit être organisée en fonction du type de traitement appliqué dans les stations d'épuration et de l'utilisation souhaitée. La Figure 8 montre différentes utilisations des eaux usées traitées selon le type de traitement appliqué : (i) les eaux usées issues d'un traitement biologique simple peuvent être utilisées pour irriguer les jardins, recharger les nappes souterraines ou utilisée en eau de refroidissement (ii) les eaux ayant subi un traitement tertiaire peuvent être utilisées pour l'irrigation, les WC ou le lavage de voitures (iii) enfin l'eau ne pourra être potable que si elle subit un traitement plus poussé dit « avancé » (POA, PA, filtration par osmose inverse).

Primary Treatment	Secondary Treatment	Tertiary Treatment	Advanced Treatment
Sedimentation Gravity Separation Filtration Septic Tank Screening Flotation Centrifugation	Oxidation Ditch Aerated Basins Trickling Filters Absorption Biodegradation Activated Sludge Membrane Bioreactors	Media Filtration Membrane Filtration Adsorption Precipitation Chemical Coagulation Managed Aquifer recharge	Advanced Oxidation Process Activated Carbon Reverse Osmosis
Treated Water used for: No uses suggested	Treated Water used for: Garden Irrigation Wetlands Groundwater recharge Manufacturing cooling Non-food crop Irrigation	Treated Water used for: Landscape Irrigation Food crop Irrigation Bathroom Flushing Automobile Washing	Treated Water used for: Drinking Water Recharge of Surface and Groundwater bodies

Figure 8. Réutilisations des eaux usées selon le type de traitement appliqué (Al-Hazmi et al., 2023).

1.5. Conclusion partielle

Pour répondre aux ODD de l'ONU face à l'augmentation de la demande en eau, une gestion durable des ressources en eau doit être organisée à l'échelle mondiale. Les ressources naturelles en eau étant de plus en plus sous pression, la réutilisation des eaux usées apparaît comme la solution pour répondre à ce défi. Ce traitement doit à la fois permettre de produire des eaux utilisables dans tous les secteurs mais aussi mettre fin à la contamination des milieux aquatiques par les micropolluants. Les procédés conventionnels de traitement des eaux usées ne sont pas conçus pour éliminer ces polluants, ils doivent donc être complétés par des traitements plus poussés qui dégradent cette pollution émergente et ainsi produire une eau sécurisée adaptée à l'ensemble des secteurs en demande.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse est de contribuer à la maturation d'un procédé innovant de dégradation des polluants émergents. La famille de micropolluants choisie dans le cadre de cette thèse est celle des pesticides largement utilisés en Colombie et en Amérique Latine. Ces molécules ne sont pas dégradées par les procédés conventionnels, génèrent de multiples produits de transformation toxiques (métabolites et produits de transformation suite aux traitements) et se retrouvent ensuite dans les milieux aquatiques. La prochaine section de ce premier chapitre se concentrera donc sur la contamination de l'eau par les pesticides.

2. Pollution de l'eau par les pesticides

2.1. Utilisation de pesticides

Les pesticides sont des composés chimiques avec un large champ d'utilisation, en agriculture ces composés agissent comme protecteurs et régulateurs des récoltes, conservent les aliments pendant le transport et le stockage, contrôlent les maladies et les ravageurs des élevages (Rajmohan et al., 2020) (Pham et al., 2020). Avec la croissance exponentielle de l'humanité et le développement des grands centres urbains, l'utilisation des pesticides s'est étendue aux utilisations non agricoles dans les villes : traitement des mauvaises herbes dans les espaces publics et chez les particuliers, lutte contre les parasites chez les animaux de compagnie, protection des surfaces, etc ... (Perkins et al., 2021; von Ameln Lovison et al., 2021). La Figure 9 montre l'utilisation de pesticides en tonnes dans le monde par continent en 2020.

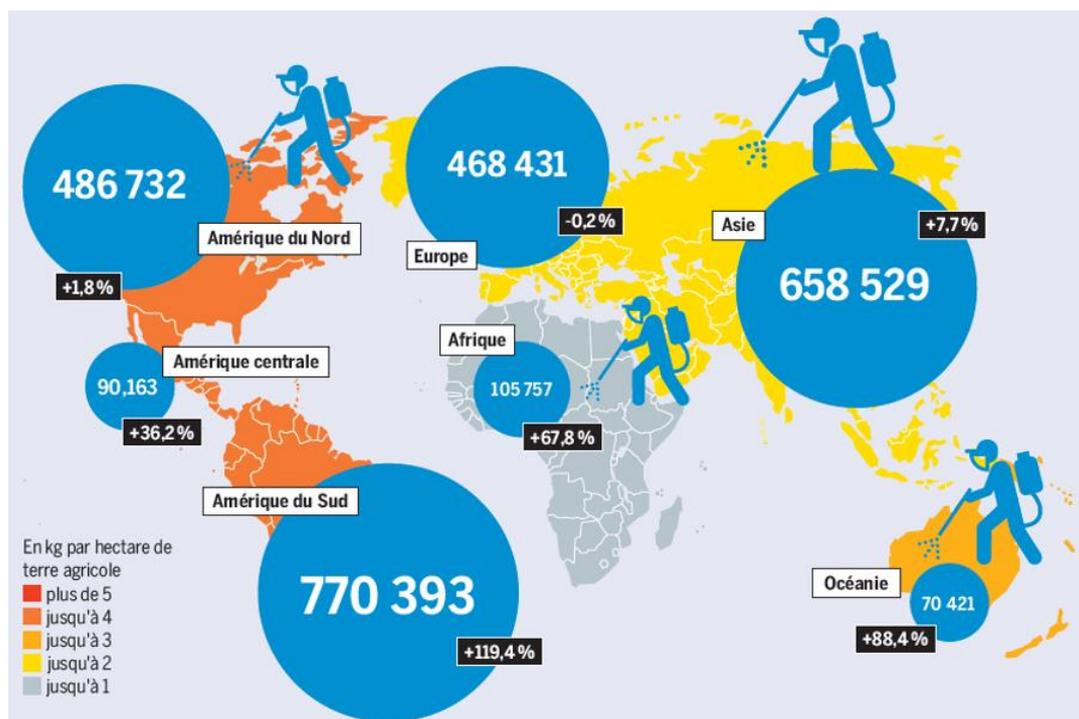


Figure 9. Consommation de pesticides en tonnes par continent en 2020 et tendance depuis 1999 (Fondation Heinrich Böll, 2023).

A l'exception de l'Union européenne (-0,2 %), l'utilisation des pesticides n'a cessé de croître au cours des 20 dernières années (Figure 9), (Fondation Heinrich Böll, 2023). Les pays d'Amérique du Sud, se positionnent comme la zone mondiale avec la plus forte consommation. Cette tendance est liée aux réglementations dans les pays

du Sud moins strictes qu'en Europe et Amérique du Nord. Paradoxalement, bien que de nombreux pesticides soient interdits dans ces pays, ce sont eux qui contrôlent 70% du marché mondial et les exportent vers les pays du Sud (Amérique latine, Asie, Afrique), avec une moyenne de 30% de leurs ventes totales générées par des pesticides classés comme extrêmement dangereux (Figure 10).

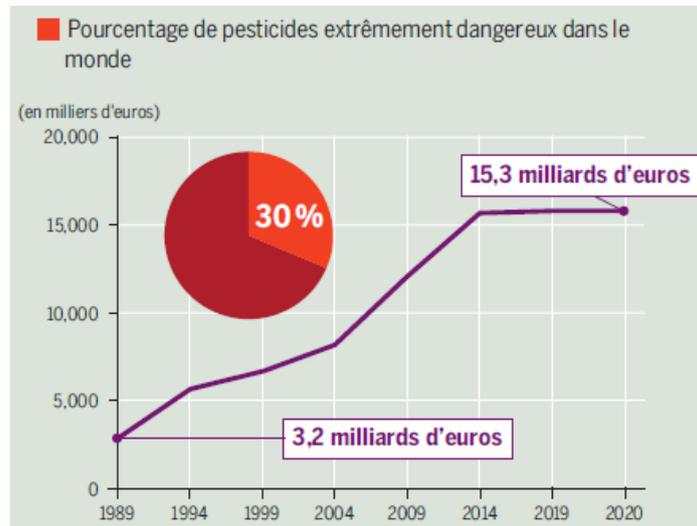


Figure 10. Valeur des exportations de pesticides depuis l'Union européenne en 2020 (Fondation Heinrich Böll, 2023).

Parmi les pesticides considérés comme extrêmement dangereux figure le diuron, un herbicide appartenant à la famille des phénylurées et figurant parmi les 5 herbicides les plus utilisés dans le monde (Lagunas-Basave et al., 2022). Dans le secteur agricole, il est utilisé pour contrôler les herbes dans les plantations, dans les zones urbaines, il est utilisé dans l'entretien des routes, dans le jardinage... Dans l'industrie de la construction navale, le diuron est utilisé comme antifouling marin, pour les revêtements sur les bateaux ... (Nam et al., 2023; Yun et al., 2023). Alors que dans la plupart des pays d'Amérique du Nord et d'Europe, l'utilisation du diuron est interdite, en Amérique du Sud son utilisation a explosé ces dernières années. En Colombie, c'est le quatrième herbicide le plus utilisé après le glyphosate, le Paraquat et le 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D) et selon les rapports statistiques de l'Institut agricole colombien (ICA), son utilisation a augmenté d'environ 300% au cours des 15 dernières années (ICA, s. d.). La Figure 11 montre que l'utilisation du diuron en Colombie est passée de 110,000 litres en 2008 à 460,000 litres en 2022 : ce pesticide apparaît donc comme une molécule problématique en Colombie.

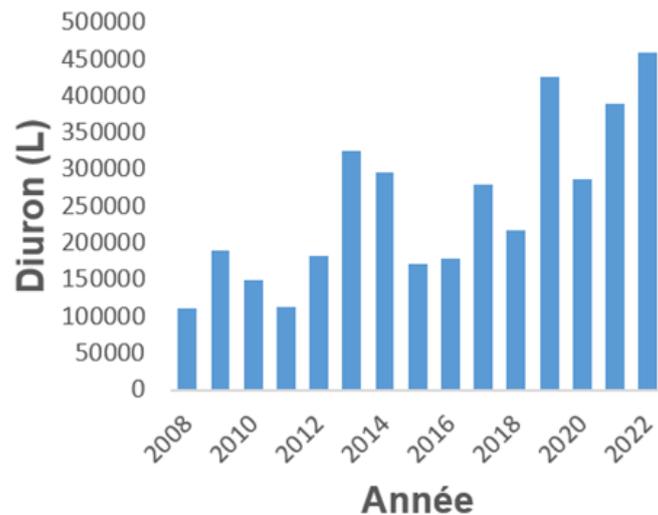


Figure 11. Utilisation de l'herbicide diuron en Colombie pour la période 2008-2022, données extraites de l'Institut agricole colombien (ICA) (ICA, s. d.).

2.2. Pollution des milieux aquatiques par le diuron

La pollution par les pesticides prend en compte les rejets, les lixiviats d'eaux usées industrielles et d'eaux usées urbaines mais aussi les déversements dans les zones industrielles pendant le stockage et le transport. Les pesticides et leurs produits de transformation persistent pendant des années dans l'environnement avec un degré élevé de toxicité, un faible pouvoir de dégradation et une capacité de bioaccumulation dans tous les organismes vivants (Mrema et al., 2013). Ces produits dit persistants peuvent se déplacer sur de vastes étendues de bassins versants agricoles et atteindre les eaux de surface et les eaux souterraines par ruissellement, infiltration ou évaporation (Figure 12). On considère qu'environ 10% des pesticides appliqués dans les zones agricoles passent directement dans l'environnement en tant que polluants, sans aucune utilisation agricole (de Souza et al., 2020; Schulz, 2004).

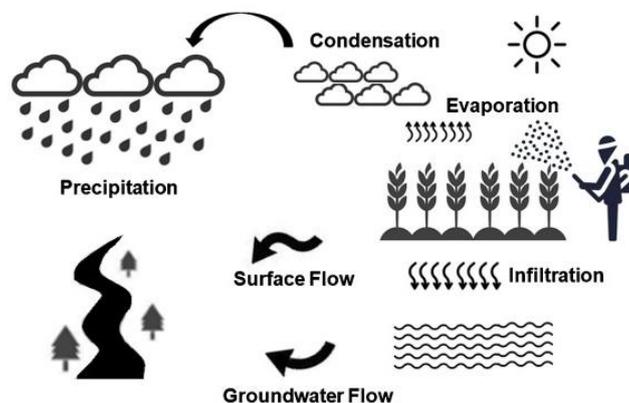


Figure 12. Dispersion des pesticides au cours du cycle hydrologique (de Souza et al., 2020).

Le pesticide diuron et certains de ses produits de transformation ont été détectés dans le monde entier à des concentrations allant de ng L^{-1} à mg L^{-1} dans les eaux de surface (Camenzuli et al., 2012), les eaux souterraines (Lagunas-Basave et al., 2022), les eaux usées (Alexa et al., 2022) et l'eau potable (Panis et al., 2022). Une augmentation des concentrations de diuron a également été détectée dans les zones côtières (Taucare et al., 2022) et les lacs (Lagunas-Basave et al., 2022) en raison de la stabilité chimique de la molécule et de la durée de sa demi-vie allant de 70 à plus de 1000 jours selon les conditions environnementales (Chin-Pampillo et al., 2021; Mercurio et al., 2016; T. S. Silva et al., 2022).

Le Tableau 4 rassemble les concentrations maximales en diuron mesurées dans tous les types d'eau pour différents pays. Pour les eaux de surface les pays comme l'Australie, la Chine, le Brésil et la Colombie présentent des concentrations très élevées contrairement à l'Allemagne et au Portugal par exemple. Les faibles concentrations dans ces pays sont liées à l'interdiction de l'utilisation du diuron comme biocide agricole depuis plus de 10 ans. L'Australie a imposé des restrictions sur l'utilisation du diuron il y a moins de 10 ans, par conséquent, il a encore des effets dans certaines zones en raison de sa stabilité dans l'environnement (Taucare et al., 2022). Pour les pays ayant de fortes restrictions sur l'utilisation du diuron, les concentrations détectées sont principalement liées aux rejets d'eaux usées urbaines, montrant la limitation des procédés de traitement de micropolluants aux nombreuses applications urbaines.

Tableau 4. Concentrations maximales de diuron signalées à l'échelle mondiale dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux usées et l'eau potable.

Type d'eau	Concentration maximale (ng L ⁻¹)	Pays	Année d'études	Référence
Eau superficielle	19000	Australie	2018	(Warne et al., 2023)
	100000	Chine	2022	(R. Wang et al., 2023)
	33	Népal	2017	(Acharya et al., 2023)
	147	Mexique	2022	(Lagunas-Basave et al., 2022)
	780	Australie	2018	(Taucare et al., 2022)
	55390	Israël	2018	(Topaz et al., 2020)
	148000	Colombie	2022	(Villa et al., 2023)
	90000	Brésil	2021	(Brovini et al., 2023)
	2221	Nigeria	2021	(Illatou et al., 2023)
	1000	Côte de d'Ivoire	2020	(N'dohou et al., 2023)
	70	Espagne	2020	(Tröger et al., 2021)
	10	Pays-Bas	2020	(Tröger et al., 2021)
	15	Vietnam	2020	(Tröger et al., 2021)
	7	Suisse	2020	(Tröger et al., 2021)
	37	Japon	2020	(Tröger et al., 2021)
	52	Portugal	2019	(Paíga et al., 2021)
	764	Espagne	2019	(Postigo et al., 2021)
	900	France	2019	(Paijens et al., 2020)
	200	France	2019	(Bressy et al., 2022)
	480	Australie	2018	(Skerratt et al., 2023)
	77	Pologne	2018	(Durak et al., 2021)
	65	Japon	2017	(Chidya et al., 2022)
	2.3	France	2016	(Munaron et al., 2023)
	285	Malaisie	2014	(Ali et al., 2014)
	2660	Costa Rica	2014	(Ramírez-Morales et al., 2021)
307	Japon	2014	(Kaonga et al., 2016)	
14	Allemagne	2008	(Wick et al., 2010)	
20	Suisse	2007	(Singer et al., 2010)	
Eau souterraine	402	Mexique	2022	(Lagunas-Basave et al., 2022)
	5200	Etats-Unis	2022	(Brown & Lohstroh, 2022)
	36	Espagne	2019	(Postigo et al., 2021)
	13	France	2012	(Amalric et al., 2013)
	7000000	Brésil	2008	(Di Bernardo Dantas et al., 2011)
	178	Espagne	2007	(Köck-Schulmeyer et al., 2014)
	470	Canada	2005	(Giroux et al., 2010)
	214	Angleterre	2004	(Lapworth et al., 2005)
Eaux usées	62	Espagne	2021	(Alexa et al., 2022)
	181	Portugal	2019	(Paíga et al., 2021)
	38	France	2019	(Paijens et al., 2020)
	90	Espagne	2017	(Lopez-Herguedas et al., 2022)
	42	France	2017	(Guillossou et al., 2019)
	235	Espagne	2016	(Campos-Mañas et al., 2017)
	24	Espagne	2015	(Westlund & Yargeau, 2017)
	39	Danemark	2014	(Bollmann et al., 2014)
	2526	Espagne	2011	(Campo et al., 2013)
	250	France	2010	(Martin Ruel et al., 2012)
	69	Suisse	2010	(Margot et al., 2013)
	452	Espagne	2009	(Köck-Schulmeyer et al., 2013)
	180	Allemagne	2008	(Wick et al., 2010)
60	Suisse	2007	(Singer et al., 2010)	
Eau potable	0.9	Espagne	2020	(Tröger et al., 2021)
	<0.19 (LDQ)	Chine	2020	(Tröger et al., 2021)
	<0.19 (LDQ)	Suisse	2020	(Tröger et al., 2021)
	<0.19 (LDQ)	Allemagne	2020	(Tröger et al., 2021)
	<0.19 (LDQ)	Japon	2020	(Tröger et al., 2021)
	5	Etats-Unis	2018	(Covert et al., 2020)
	200	Brésil	2017	(Rembischevski & Paumgarten, 2022)
	<400 (LDQ)	Colombie	2014	(Echeverry et al., 2015)
1780	Etats-Unis	2004	(Green & Young, 2006)	

Concernant les eaux souterraines, les études rapportées sur la contamination par le diuron sont plus limitées que pour les eaux de surface (Tableau 4) (Cahill et al., 2004; Stuart et al., 2012). De manière générale, les études reportent des concentrations plus faibles dans ce type d'eau, les auteurs l'expliquent par (i) l'action biologique de certains micro-organismes du sol (ii) la présence de matière organique favorisant les processus d'adsorption (iii) la filtration naturelle qui se produit dans le milieu poreux (Panis et al., 2022). Dans les eaux souterraines des zones agricoles au Brésil et au Mexique où le diuron est autorisé, des concentrations élevées de 7 mg L⁻¹ et 402 ng L⁻¹ respectivement ont été mesurées confirmant la persistance de ce pesticide et finalement une influence limitée de ces processus naturels d'élimination lors de l'infiltration à travers le sol.

Les STEP conventionnelles présentent de très mauvaises performances pour éliminer le diuron (<30%) c'est pourquoi il est régulièrement détecté dans les eaux usées (Martin Ruel et al., 2012). Les concentrations retrouvées dans diverses études référencées dans le Tableau 4 montrent des concentrations variables allant de 24 à 2526 ng L⁻¹, ces concentrations sont globalement inférieures à celles rapportées dans les eaux de surface. Des études réalisées à Paris (France) en 2022 ont reporté des concentrations de diuron dans les eaux usées de 38 ng L⁻¹ (Paijens et al., 2020), tandis que dans la Seine, des concentrations de 200 ng L⁻¹ ont été trouvées (Bressy et al., 2022). Cette augmentation de la concentration dans la rivière pourrait s'expliquer par l'apport de sources diffuses et d'eaux pluviales de la ville.

Enfin, en ce qui concerne l'eau potable, peu d'études sont reportées, ce qui peut s'expliquer par les difficultés analytiques de détection de concentrations aussi faibles de diuron (<1 ng L⁻¹). Dans la majorité de ces travaux (Tableau 4), les niveaux sont inférieurs à la limite de quantification des techniques analytiques (Tröger et al., 2021).

2.3. Toxicité et impact environnemental du diuron

Le diuron et ses produits de transformation (PT) sont des polluants émergents considérés comme des perturbateurs endocriniens, responsables d'altérations hormonales dans les organismes qui induisent des problèmes de fertilité, métaboliques et cancérigènes (Nguyen et al., 2023; Panis et al., 2022). Des études menées au Brésil (Panis et al., 2022), aux États-Unis (Nguyen et al., 2023) et

en Europe (Benavente et al., 2020) ont montré une relation directe entre l'augmentation des cas de cancer et la présence de diuron et de ses PT dans les réseaux d'eau potable, même à de très faibles concentrations. Présent dans les eaux de surface, il provoque des altérations des cycles de reproduction chez les poissons (Boscolo Pereira et al., 2016; Ibrahim et al., 2020; Kamarudin et al., 2020). Il est considéré comme l'herbicide le plus toxique dans les zones côtières en raison de son mode d'action inhibiteur du photosystème II, responsable du processus de respiration et de production d'oxygène pendant le processus de photosynthèse des coraux, des herbes, des microalgues marines, du plancton et du zooplancton. Des études menées en Australie dans 22 bassins versants d'affluents de la Grande Barrière de corail (GBR) ont montré que le plus grand risque pour les écosystèmes côtiers lié aux pesticides est associé à la présence de diuron (Figure 13) (Taucare et al., 2022; Warne et al., 2023).

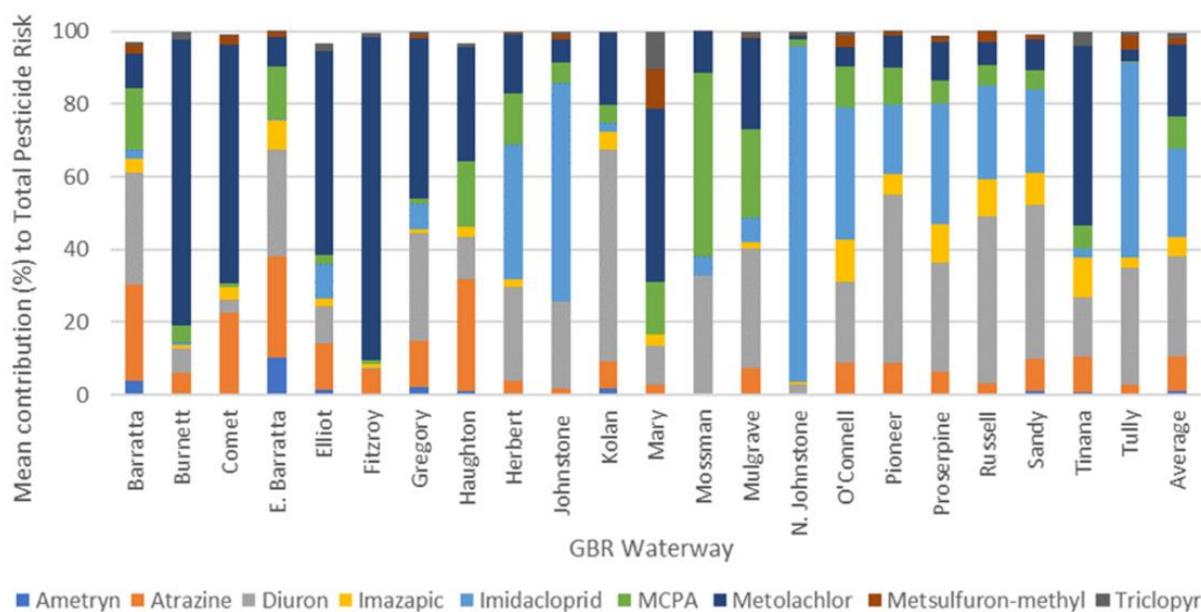


Figure 13. Pourcentage de risque causé par divers pesticides dans 22 effluents de la Grande Barrière de corail australienne (GBR) (Warne et al., 2023).

Plusieurs études ont défini des seuils maximaux pour les concentrations de diuron dans l'environnement afin de protéger les écosystèmes aquatiques, avec des concentrations de 80 ng L⁻¹ pour les eaux douces de surface, 430 ng L⁻¹ pour les eaux marines et 75 ng L⁻¹ pour les embouchures des rivières dans les zones côtières (King et al., 2018; Skerratt et al., 2023; Warne et al., 2021). Ces seuils sont bien inférieurs aux concentrations reportées dans plusieurs régions du monde : le diuron présente un

vrai risque pour les écosystèmes aquatiques et demande une révision plus stricte des technologies de traitement et de la réglementation actuelle à l'échelle mondiale.

2.4. Règlements actuelles pour l'usage de diuron

Actuellement, 32 pays ont interdit l'utilisation du diuron comme ingrédient actif dans toutes ses utilisations (Tableau 5). Cet herbicide a également été interdit par le Pesticide Action Network (PAN International) (PAN International, 2022) et l'Organisation maritime internationale (OMI) (Harino et al., 2023). L'Union européenne a été l'une des premières régions au monde à l'interdire. L'Australie, le Canada et les États-Unis ont fortement restreint les utilisations agricoles de cet herbicide : aux États-Unis, il est autorisé dans les cultures de coton (Brown & Lohstroh, 2022; Erickson, 2022) ; au Canada, il est utilisé dans les cultures du raisin (H. Canada, 2010; S. Canada, 2022) ; en Australie, il est principalement utilisé dans les cultures de canne à sucre avec de fortes restrictions pendant les saisons des pluies pour réduire sa présence dans les plans d'eau par le ruissellement (King et al., 2017; Lu, 2022).

La contamination par le diuron dans l'environnement est fortement liée à la réglementation sur son utilisation comme biocide agricole. Les pays d'Amérique du Sud qui n'ont pas de restrictions ou qui ont des réglementations locales très faibles ont les concentrations les plus élevées dans tous les types d'eau (Pérez-Villanueva et al., 2022), tandis que l'Union européenne avec des restrictions strictes présente de faibles concentrations. Dans le cas où la réglementation fixe des valeurs limites, les concentrations maximales admissibles sont très variables d'un pays à l'autre. Le Tableau 5 montre que la concentration en diuron ne doit pas dépasser $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ dans l'Union Européenne alors que les Etats Unis impose une limite de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. En ce qui concerne les eaux naturelles des recommandations sont parfois émises. Par contre, il n'existe aucun cadre réglementaire pour les eaux usées.

Tableau 5. Statut réglementaire du diuron par pays et limites maximales admissibles dans l'eau potable.

Pays	Statut réglementaire	Limite maximale admissible dans l'eau potable	Référence
Mexique	Utilisation sans restriction		(Navarrete-Rodríguez et al., 2023; Uc-Peraza et al., 2022)
Colombie	Utilisation sans restriction		(Villa et al., 2023)
Brésil	Utilisation sans restriction	20 µg L ⁻¹	(D. M. de Oliveira et al., 2023)
Japon	Utilisation sans restriction	20 µg L ⁻¹	(D. M. de Oliveira et al., 2023)
Etats-Unis	Utilisation restreinte, utilisation sur certaines cultures et utilisations non agricoles	100 µg L ⁻¹	(Brown & Lohstroh, 2022; Erickson, 2022)
Australie	Utilisation restreinte, utilisation par périodes de l'année sur certaines cultures et utilisations non agricoles	20 µg L ⁻¹	(King et al., 2017; Lu, 2022)
Nouvelle Zélande	Usage restreint, usage agricole et dans les peintures avec des concentrations inférieures à 20 g L ⁻¹ .		(EPA, 2023)
Canada	Utilisation restreinte, utilisation par périodes de l'année sur certaines cultures et utilisations non agricoles	30 µg L ⁻¹	(H. Canada, 2010; S. Canada, 2022)
Union européenne	Utilisation interdite (27 pays)	0,1 µg L ⁻¹	(Boucaud-Maitre et al., 2019; Maqueda et al., 2013)
Népal	Utilisation interdite		(Acharya et al., 2023)
Royaume-Uni	Utilisation interdite		(PAN International, 2022)
Mozambique	Utilisation interdite		(Mancini F, 2015)
Egypte	Utilisation interdite		(PAN International, 2022)
Arabie Saoudite	Utilisation interdite		(PAN International, 2022)

2.5. Conclusion partielle

Les pesticides sont des composés chimiques très utilisés à travers le monde à des fins agricoles, urbaines ou industrielles. Malgré les efforts visant à réduire leur utilisation, la consommation de pesticides a augmenté sur presque tous les continents, à l'exception de l'Europe dont la consommation est légèrement en décroissance. L'Asie et l'Amérique latine sont les plus gros consommateurs de pesticides interdits dans les pays développés et cette consommation ne cesse de croître. L'Afrique n'a pas encore atteint ce niveau d'utilisation mais elle est considérée comme un marché en pleine expansion. Pour ces trois dernières régions, la réglementation est inexistante ou faible en matière d'utilisation et de restrictions des pesticides et en particulier du diuron. Sa présence dans les eaux de sortie de STEP montre l'inefficacité des traitements conventionnels et la nécessité de développer à échelle industrielle des procédés complémentaires plus poussés.

3. Les procédés de traitement complémentaires ou avancés

3.1. Principes généraux de ces procédés

Des procédés complémentaires peuvent être mis en place afin de dégrader ou éliminer les micropolluants encore présents à de faibles concentrations dans les eaux de sortie des STEP (Luo et al., 2014). Les procédés de loin les plus utilisés actuellement pour effectuer cet affinage sont les procédés d'adsorption et certains procédés membranaires (Nure & Nkambule, 2023). Peu implantés à échelle industrielles, les Procédés d'Oxydation Avancée pourraient être une alternative intéressante à ces techniques non destructives ou simplement un traitement d'affinage efficace pour produire une eau sécurisée et réutilisable dans tous les secteurs (Arman et al., 2021; Kaleem et al., 2022; B. Mishra et al., 2022).

Les **procédés d'adsorption (PA)** sont des procédés d'élimination non destructifs de molécules d'intérêt (adsorbat) par l'utilisation d'un adsorbant. Les adsorbants les plus couramment utilisés dans le traitement des eaux usées sont de loin les charbons actifs (grains ou poudre) ; les zéolithes, les nanotubes de carbone, les argiles et certains déchets agricoles sont utilisés de manière plus marginale (Fu & Wang, 2011). Les PA atteignent des taux d'élimination importants (pouvant atteindre près de 100% d'élimination) sans génération de produits secondaires (produits de transformation ou intermédiaires réactionnaires) (Hassani et al., 2014; Kim et al., 2012). Ainsi les molécules sont éliminées et non dégradées, une fois l'adsorbant saturé il est nécessaire de le remplacer ou de le régénérer par une étape de désorption. La désorption est la plupart du temps un processus difficile à réaliser en raison des liaisons fortes entre les adsorbats et l'absorbant.

Les **procédés membranaires (PM)** appliquent un principe de séparation physique pour l'élimination de constituants de tailles diverses (solides ou molécules). En raison de la faible taille des micropolluants trois procédés membranaires peuvent être réalisés : l'osmose inverse, la nanofiltration et l'ultrafiltration (Figure 14). La nanofiltration et l'osmose inverse sont deux procédés qui ont montré des performances élevées dans la purification des effluents. Ces procédés membranaires permettent une élimination et non une dégradation des molécules.

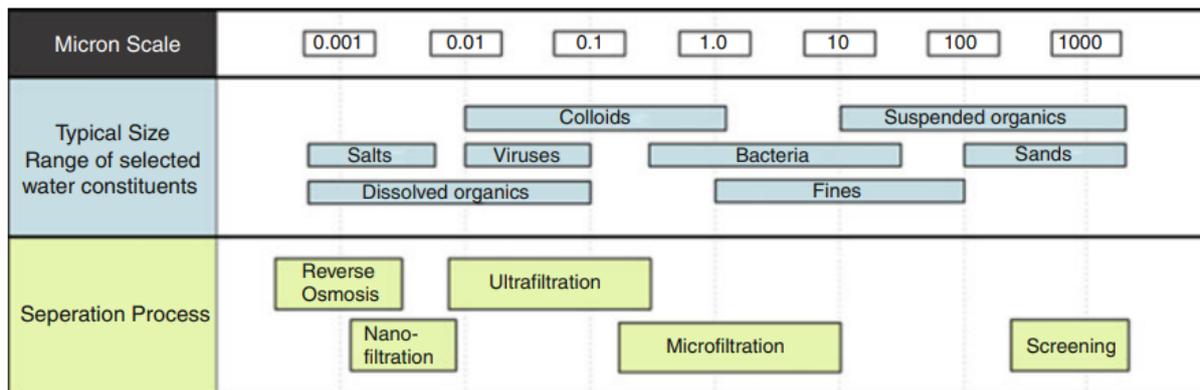


Figure 14. Tailles des composants des eaux usées et gamme de fonctionnement des procédés membranaires (González et al., 2016).

Les **procédés d'oxydation avancée (POA)** sont caractérisés par la production d'oxydants puissants capables de dégrader complètement ou partiellement des polluants organiques, inorganiques, métalliques et les pathogènes (Dewil et al., 2017). Ces oxydants sont principalement des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) ou des superoxydes (O_2^\bullet). Ces derniers génèrent des réactions en chaîne d'oxydoréduction produisant à leur tour d'autres radicaux oxydants. Les POA comprennent les procédés suivants : la photocatalyse hétérogène (solaire ou sous UV), les procédés de Fenton, photo-Fenton ou électro-Fenton, l'oxydation catalytique à l'ozone avec ou sans UV, l'oxydation électrochimique ou encore la cavitation ... (Deng & Zhao, 2015).

Les avantages et les inconvénients de ces différents procédés sont rassemblés dans le Tableau 6. Seuls les procédés d'oxydation avancée sont des procédés capables de dégrader les micropolluants : une minéralisation complète est possible à condition d'ajuster les conditions de fonctionnement. Par contre, ce sont des procédés plutôt énergivores et la mise en œuvre à grande échelle peut s'avérer complexe.

Tableau 6. Avantages et inconvénients des procédés.

Procédés	Avantages	Inconvénients
Procédés d'oxydation avancée	Procédés très efficaces et non sélectifs Molécules dégradées pouvant atteindre la minéralisation complète de l'effluent	Consommation énergétique parfois élevée (production de radicaux) sauf la photocatalyse Faible production, extrapolation industrielle complexe
Adsorption	Elimination totale de nombreux micropolluants (proche de 100%)	Molécules éliminées non dégradées Changement régulier de l'adsorbant Régénération difficile Si régénération alors production d'un autre flux de déchets à traiter contenant les micropolluants adsorbés
Membranaires	Forte efficacité de traitement	Débites de traitement pouvant être faibles Molécules éliminées non dégradées

3.2. Comparaison des procédés avancés pour l'élimination du diuron

Le Tableau 7 fait un bilan non exhaustif des différents procédés testés avec le diuron à différentes échelles : laboratoire, pilote ou réelle (STEP et Station de Traitement d'Eau Potable notée ETAP). A l'échelle pilote et à échelle réelle, on retrouve les procédés membranaires, les procédés d'adsorption couplés ou non à l'ozone ou les UV. Les procédés plus innovants comme la photocatalyse, le photo-Fenton ou l'électro-Fenton ont été étudiés principalement à l'échelle du laboratoire.

Tableau 7. Développement de procédés innovants pour la dégradation du diuron dans l'eau.

Procédé	Matériel / Technique	Echelle	Elimination du diuron	Minéralisation (Elimination du TOC)	Référence
PA	Charbon Actif	Laboratoire	90% (60 min)		(Al-Shaalan et al., 2019)
PA	Sepiolite	Laboratoire	100% (8 min)		(Hou et al., 2019)
PA	Charbon Actif	Pilote France	92%		(Guillossou et al., 2019)
PA	Charbon Actif	STEP France	>90%		(Ruel et al., 2011)
PA/PM	Charbon Actif /UF	Pilote Suisse	82%		(Margot et al., 2013)
PA/POA	Charbon Actif /TiO ₂	Laboratoire	99.8% (140 min)		(Amorós-Pérez et al., 2021)
PA/POA	Fibres de Charbon Actif /Plasma	Laboratoire	97.4% (30 min)		(Wardenier et al., 2019)
PA/POA	Charbon Actif /O ₃	ETAP Chine	>92%		(Tröger et al., 2021)
PA/POA	Charbon Actif /O ₃	ETAP Chine	>93%		(Tröger et al., 2021)
PA/UV	Charbon Actif /UV	ETAP Pays-Bas	>98%		(Tröger et al., 2021)
PA/POA	Charbon Actif /O ₃	ETAP Suisse	>97%		(Tröger et al., 2021)
PA/POA	Charbon Actif /O ₃	ETAP Italie	>81%		(Tröger et al., 2021)
PA/UV	Charbon Actif /UV	ETAP Belgique	>86%		(Tröger et al., 2021)
PA/POA	Charbon Actif /O ₃	ETAP Japon	>99%		(Tröger et al., 2021)
PA/POA/PM	Charbon Actif /O ₃ /UF/OI	STEP Espagne	98.7%		(Tröger et al., 2021)
PM	OI	STEP France	>90%		(Ruel et al., 2011)
POA	Electrofenton	Laboratoire	100% (10 min)	97% (5 h)	(M. A. Oturan et al., 2011)
PA	Electrochimique	Laboratoire	90% (100 s)	60% (100 s)	(Khongthong et al., 2016)
POA	Electrofenton	Laboratoire	100% (12 min)	90% (3 h)	(M. A. Oturan et al., 2010)
POA	Electrofenton	Laboratoire	100% (8 min)	96% (6 h)	(N. Oturan et al., 2008)
POA	Electrofenton	Laboratoire	100% (10 min)		(Edelahi et al., 2003)
POA	Pt-TiO ₂ poudre	Laboratoire	100% (20 min)	97% (8 h)	(Katsumata et al., 2009)
POA	TiO ₂ /β-SiC	Laboratoire	100% (780 min)	80% (780 min)	(Kouamé et al., 2012)
POA	ZnO poudre	Laboratoire	100% (180 min)		(Lopes & Salgado, 2021)
POA	O ₃	Laboratoire	100% (20 min)	25% (540 min)	(Solís et al., 2016)
POA	ZnO poudre	Laboratoire	80% (15 min)		(Meephon et al., 2019)
POA	Electrochimique	Laboratoire	90% (100 s)		(Khongthong et al., 2016)
POA	O ₃	STEP Suisse	84%		(Bourgin et al., 2018, p.)
POA	O ₃	Pilote Suisse	73%		(Margot et al., 2013)
POA	O ₃	STEP France	>90%		(Ruel et al., 2011)
POA	Photofenton	Pilote Espagne	100% (100 min)	80% (250 min)	(Farré et al., 2008)
POA	UV	Laboratoire	100% (20 min)	20% (240 min)	(Farkas et al., 2018)
POA	O ₃	Laboratoire	30% (20 min)	10% (240 min)	(Farkas et al., 2018)
POA	O ₃ /UV	Laboratoire	30% (10 min)	95% (180 min)	(Farkas et al., 2018)
POA	TiO ₂ Poudre	Laboratoire	100% (60 min)	100% (120 min)	(Farkas et al., 2018)
POA	O ₃	Laboratoire	100% (283 min)	10% (283 min)	(Kovács et al., 2016)
PA	UV	Laboratoire	100% (21 min)	20% (21 min)	(Kovács et al., 2016)
POA	TiO ₂ poudre	Laboratoire	100% (36 min)	70% (36 min)	(Kovács et al., 2016)
POA	TiO ₂ /O ₃	Laboratoire	100% (11 min)	50% (11 min)	(Kovács et al., 2016)
POA	O ₃ /UV	Laboratoire	100% (10 min)	20% (10 min)	(Kovács et al., 2016)

Les procédés PA (AC) et PM (UF, OI) présentent des rendements élevés pour l'élimination du diuron (> 80%). Ce sont des procédés très efficaces, même à échelle réelle, mais aucune dégradation n'est réalisée. Les procédés avec soit de l'ozone, soit des UV ont également de bonnes performances mais la minéralisation est limitée (élimination du TOC entre 10% et 25% pour O₃ et 20% pour les UV seuls). En effet, dans la plupart des études, on observe que l'ozonation permet une dégradation rapide du diuron, mais elle présente une cinétique lente pour la minéralisation des produits de transformation. Ces mauvaises performances pourraient s'expliquer par la sélectivité des réactions mises en jeu pour l'ozonation simple et la photolyse.

En ce qui concerne les POA, les procédés Fenton présentent des taux de minéralisation élevés (>80%) mais les cinétiques de dégradation sont lentes et l'inconvénient majeur est qu'ils génèrent des effluents acides chargés en fer qui seront ensuite rejetés dans le milieu naturel. A l'échelle du laboratoire, le couplage ozonation/UV a des performances intéressantes avec d'excellent taux de minéralisation mais à nouveau les cinétiques sont lentes : le taux d'élimination du COT varie entre 20% (10 min) et 95% (180 min) en fonction de la durée du traitement. Les procédés photocatalytiques avec des semi-conducteurs tels que TiO₂ présentent une cinétique de dégradation du diuron lente mais les taux de minéralisation peuvent atteindre 100% si le temps de réaction est suffisant. Plusieurs études comparatives positionnent la photocatalyse avec TiO₂ comme le procédé le plus efficace pour une minéralisation complète du diuron à faibles coûts d'exploitation (Farkas et al., 2018; Kovács et al., 2016; Solís et al., 2016).

3.3. Conclusion partielle

En comparaison aux procédés Fenton qui génèrent des effluents chargés en fer et à l'ozonation énergivore (seule ou couplée aux UV ou à l'adsorption), la photocatalyse avec TiO₂ est intéressante car moins coûteuse si elle est mise en œuvre sous irradiation solaire. A échelle du laboratoire, les catalyseurs le plus souvent utilisés sont des poudres nanométriques difficiles à séparer, les pilotes testés en reproduisant ces conditions ne permettent pas une mise en œuvre robuste et économiquement viable de ce procédé (Binjhade et al., 2022; Sundar & Kanmani, 2020). Le challenge actuel est donc de proposer des solutions technologiques pour une industrialisation autre qu'une simple extrapolation de ces réacteurs de laboratoire. La suite de cette étude

bibliographique se concentrera sur ce procédé avec pour objectif d'identifier les verrous qui freinent son développement à échelle réelle et des solutions technologiques envisageables pour y remédier.

4. La photocatalyse hétérogène

4.1. Principe

La photocatalyse hétérogène est l'initiation d'une réaction photochimique en présence d'un matériau semiconducteur photosensible (photocatalyseur) à l'état solide, qui absorbe le rayonnement sous forme de photons avec une énergie égale ou supérieure à sa bande interdite ($h\nu \geq E_g$) (Herrmann, 1999).

L'absorption de la lumière à la surface du photocatalyseur excite les électrons présents dans la bande de valence (VB) et les déplace vers la bande de conduction (CB). Le saut électronique génère des espaces libres appelés trous (h^+) à capacité oxydante qui migrent de la VB vers la surface, et des électrons libres (e^-) à capacité réductrice qui migrent de la CB vers la surface, cet ensemble de charges générées (e^-/h^+) est traditionnellement appelé en photocatalyse « paire électron-trou » et est responsable du déclenchement des réactions d'oxydo-réduction du procédé (Triquet et al., 2020). La Figure 15 schématise la réaction de photocatalyse avec ses différentes étapes (i – v) décrites ci-dessous :

- (i) Absorption de la lumière et excitation du semiconducteur pour la génération de charges.
- (ii) (ii) Séparation de charges (e^-/h^+), migration vers la surface et recombinaison interne.
- (iii) (iii) Réaction de réduction à la surface générée par l'électron (e^-).
- (iv) (iv) Réaction d'oxydation à la surface générée par le trou (h^+).
- (v) (v) Recombinaison possible de charges qui n'ont pas réagi avec les espèces en surface.

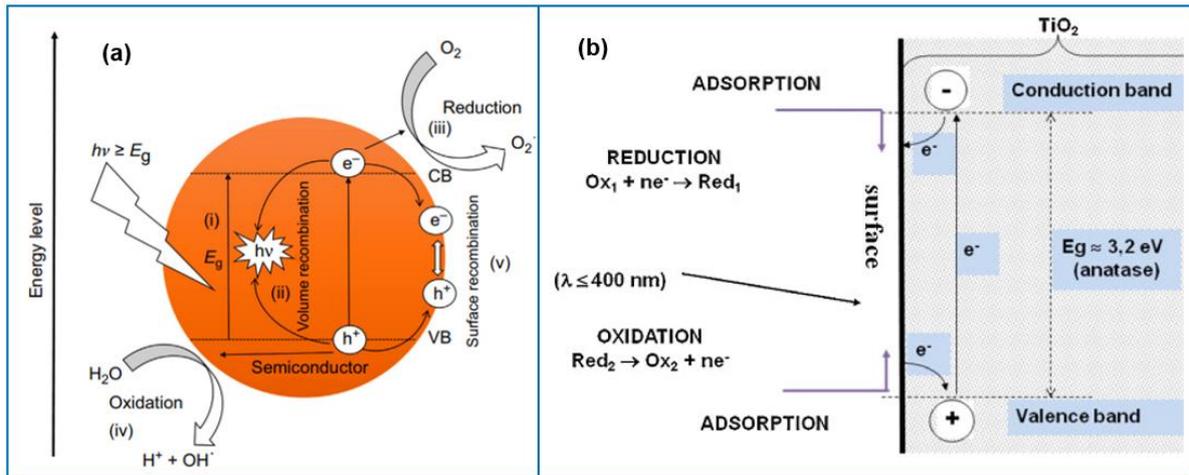
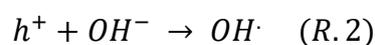
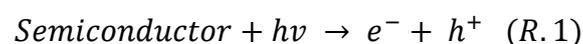
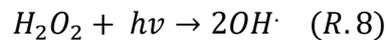
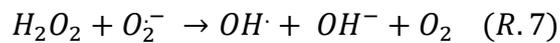
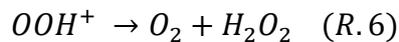
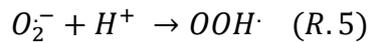
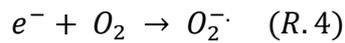


Figure 15. (a) Schéma illustratif avec les étapes i – v et (b) schéma réaliste de photocatalyse hétérogène (Herrmann, 2010; Pawar & Lee, 2015).

Dans l'étape (iv) de la réaction, on peut observer que les trous (h^+) sont capables de réagir avec l'eau/ OH^- pour générer des radicaux hydroxyles (OH^{\cdot}), à condition que l'énergie du trou soit supérieure à +2,27 eV (standard Potentiel d'oxydation OH^{\cdot}/H_2O) (Abedini et al., 2022). Les trous peuvent également oxyder directement les substances adsorbées à la surface du photocatalyseur (Deng & Zhao, 2015). Dans l'étape (iii), les électrons (e^-) vont réagir en surface avec l'oxygène pour générer des ions superoxydes ($O_2^{\cdot-}$) et ainsi réduire/empêcher la recombinaison avec les trous. Dans les étapes (ii) et (v), une recombinaison en volume ainsi qu'en surface des charges se produit, diminuant la photoefficacité du procédé (Pawar & Lee, 2015). La recombinaison interne se produit principalement en raison de l'action de forces électrostatiques qui cherchent à stabiliser le semiconducteur, ce qui rend difficile la migration d'un pourcentage de paires électron/trou vers la surface. La recombinaison de surface peut se produire en raison de la limitation ou de l'absence d'espèces acceptrices et donneuses qui interviennent dans les réactions d'oxydo-réduction, limitant la production de radicaux hydroxyles (OH^{\cdot}) (Herrmann, 1999).

Selon (Pawar & Lee, 2015), les principales réactions impliquées dans la réaction de photocatalyse hétérogène pour la génération de radicaux hydroxyles (OH^{\cdot}) sont les suivantes :





Les radicaux hydroxyles (OH^{\cdot}) sont les principaux oxydants de la photocatalyse, ils sont extrêmement réactifs, avec un potentiel d'oxydation plus élevé que d'autres agents oxydants (OH^{\cdot} : 2.8V, O_3 : 2.07V, H_2O_2 : 1.77V, ClO_2 : 1.57V, Cl_2 : 1.36 V) (Al-Mamun et al., 2019a; S.-Y. Lee & Park, 2013), ils ont des temps de demi-vie de l'ordre de la nanoseconde et des libres parcours moyens de l'ordre du nanomètre (Fulford et al., 2001; Newton & Milligan, 2006). Sachant que, dans la photocatalyse hétérogène, la réaction s'effectue à la surface du semiconducteur, il est obligatoire que les composés cibles à dégrader (par exemple les micropolluants) soient adsorbés ou très proches (distances nanométriques) du photocatalyseur pour être dégradés par les radicaux OH^{\cdot} . La capacité de diffusion et de transfert de masse des composés en solution vers le semiconducteur jouent donc un rôle déterminant dans l'efficacité de la dégradation, en favorisant ou limitant la cinétique de réaction (Triquet et al., 2020).

En effet, en considérant le procédé de manière plus globale, différents auteurs (Al-Mamun et al., 2019b; Herrmann, 1999; Pawar & Lee, 2015) rapportent la diffusion et le transfert de masse de la molécule à dégrader comme la première étape fondamentale pour initier le processus de dégradation, suivis de l'adsorption des molécules cibles à la surface du semiconducteur, de la production de radicaux hydroxyles pour dégrader les composés adsorbés ou proches de la surface, la désorption des sous-produits de la réaction et enfin la diffusion des sous-produits vers le milieu aqueux (Herrmann, 2010). Dans un procédé optimal, après la dégradation de la molécule cible, une minéralisation complète en CO_2 et H_2O est attendue (Sheikhmohammadi et al., 2021).

Pour finir, la photocatalyse hétérogène est considérée comme un procédé d'oxydation avancé efficace pour la dégradation des micropolluants organiques en phase aqueuse (Meephon et al., 2019; Solís et al., 2016; Triquet et al., 2020): il s'agit d'un procédé durable dans la mesure où il met en œuvre un photocatalyseur susceptible de

s'autorégénérer sans l'ajout de produits chimiques supplémentaires et peut exploiter le rayonnement solaire comme source d'énergie pour l'activation des photocatalyseurs absorbant la lumière dans le spectre UV-visible.

4.2. Les photocatalyseurs

Les semiconducteurs photosensibles impliqués dans le procédé de la photocatalyse hétérogène, appelés photocatalyseurs, sont principalement des oxydes métalliques purs ou dopés par d'autres éléments. Leur utilisation dans le procédé peut se faire sous forme de poudre (nanoparticules) ou fixée dans des matériaux supports par des techniques de revêtement de surface : on parle alors de photocatalyse supportée.

4.2.1. Généralités

Chaque semiconducteur présente une énergie d'activation (bande interdite entre la bande de valence (VB) et celle de conduction (CB)) qui nécessite des photons d'énergie au moins égale à cette bande interdite pour pouvoir être actif (Bamba, 2007; Triquet, 2021). La Figure 16 montre quelques semiconducteurs couramment utilisés avec leur bande interdite. Elle illustre également les potentiels redox des trous h^+ (VB) et des e^- (CB) nécessaires pour la génération de radicaux hydroxyles (OH^\bullet/H_2O) et de superoxydes ($O_2^\bullet^-/O_2$) respectivement. On observe que les semiconducteurs TiO_2 et ZnO ont une bande interdite de 3,2 et 3,3 eV, respectivement, c'est-à-dire qu'ils nécessitent pour être excités des photons à haute énergie avec des longueurs d'onde inférieures à 390 nm. $BiVO_4$ et CdS ont une bande interdite de 2,4 eV, s'activant avec des photons de puissance énergétique inférieure à 497 nm (spectre visible). De même, on peut observer que certains semiconducteurs (TiO_2 , ZnO , WO_3 ...) présentent l'énergie nécessaire en h^+ pour oxyder l'eau (Potentiel Redox : +2,27 V) (Abedini et al., 2022) et générer des radicaux OH^\bullet , tandis que, d'autres semiconducteurs tels que $TaNO$, CdS ou Fe_2O_3 ne génèrent pas de h^+ avec l'énergie nécessaire pour produire des radicaux OH^\bullet . Ces semi-conducteurs générant h^+ avec un potentiel redox inférieur à +2,27 V peuvent être utilisés pour des applications de désinfection par oxydation directe de la paroi cellulaire sans générer de radicaux OH^\bullet , puisque la paroi cellulaire a un potentiel redox de +0,7 V. C'est le cas de divers semi-conducteurs à base d'oxyde de fer présentant des potentiels redox autour de +2,1 V (Xu & Schoonen, 2000).

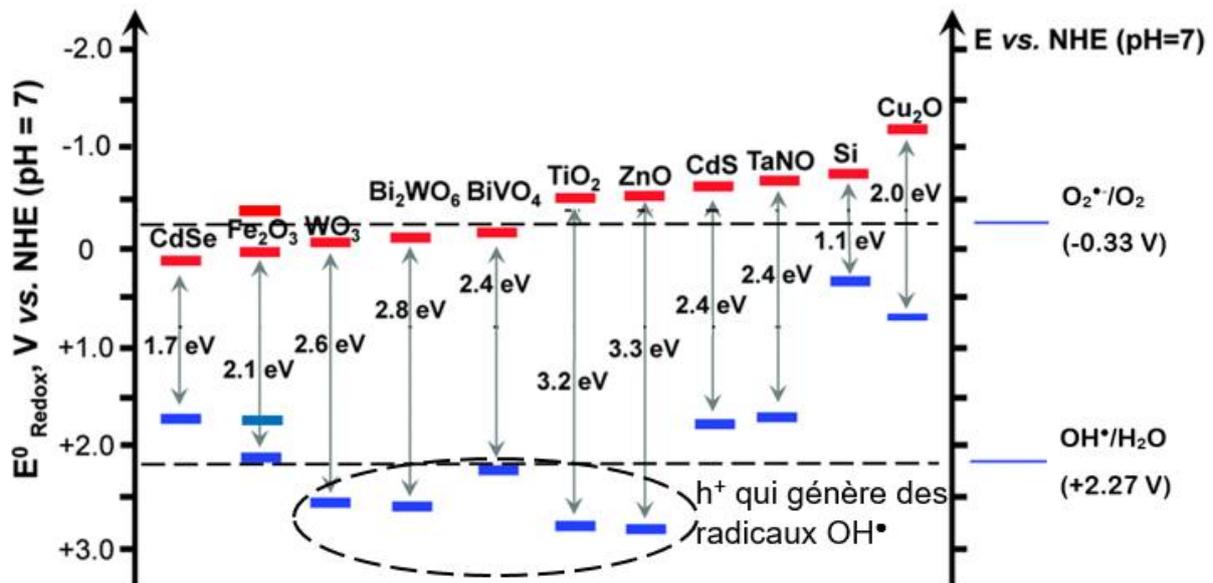


Figure 16. Potentiel redox des trous (h^+) photogénérés dans la bande de valence (VB) en bleu (en bas) et des électrons libres (e^-) dans la bande de conduction (CB) en rouge (en haut) pour certains photocatalyseurs classiques, et les potentiels redox de $O_2^{\bullet-}/O_2$ et les potentiels redox de $O_2^{\bullet-}/O_2$ et OH^{\bullet}/H_2O . Adapté de (Nahar et al., 2017; Xie et al., 2016).

D'autre part, on observe que certains semiconducteurs présentés dans la Figure 16 ont la capacité de réduire l' O_2 en $O_2^{\bullet-}$, puisque tous les électrons photogénérés n'ont pas des potentiels redox inférieurs à $-0,33$ V (potentiel redox $O_2^{\bullet-}/O_2$) (Andrés et al., 2023).

Dans les réactions de photocatalyse, les radicaux OH^{\bullet} peuvent être produits à partir d'une série de réactions initiées par le radical superoxyde, mais ils ne sont pas assez efficaces pour le procédé en raison de la succession de réactions qui doivent se produire, étant une contribution très faible par rapport à la production de radicaux OH^{\bullet} générés par la voie d'oxydation directe eau/ OH^- dans les trous (h^+) du BV. Ainsi, dans le cas de la dégradation de micropolluants organiques récalcitrants, afin de maximiser la génération de radicaux hydroxyles, les semiconducteurs présentant les caractéristiques suivantes sont privilégiés (Andriantsiferana et al., 2014; Sathishkumar et al., 2016; Weng et al., 2019) :

- Génération de trous (h^+) avec potentiel redox supérieur à $+2,27$ V
- Chimiquement stable dans les conditions ambiantes
- Résistance à la photocorrosion

- Haute capacité d'absorption des photons
- Capacité de surface spécifique élevée
- Faible taux de recombinaison des paires électron/trou
- Non toxique et bas coût

4.2.2. Les photocatalyseurs dopés

L'objectif du dopage des semiconducteurs est la réduction de la bande interdite pour permettre l'absorption des photons du spectre visible et ainsi l'exploitation du rayonnement solaire direct comme source d'énergie d'activation (Bhachu et al., 2017), sans compromettre la génération de h^+ avec des potentiels redox supérieure à +2,27 V. Par ailleurs, le dopage cherche également à réduire le taux de recombinaison interne des paires électron/trou, en facilitant la migration des charges vers la surface du catalyseur pour augmenter l'efficacité de génération de radicaux OH^\bullet (Pawar & Lee, 2015).

Le dopage s'effectue par couplage d'un même matériau (homojonction) ou de deux matériaux (hétérojonction). Les hétérojonctions peuvent être deux semiconducteurs aux caractéristiques différentes ou similaires (TiO_2/ZnO , CdS/TiO_2 , Cu_2O/ZnO ...), un semiconducteur avec un métal (Pt/TiO_2 , Ag/TiO_2 , Pt/ZnO ...), et un semiconducteur avec des éléments non métalliques (N/TiO_2 , N/ZnO , P/ZnO ...). Au contraire, les homojonctions sont réalisées avec différentes structures cristallines d'un même semiconducteur (anatase/rutile TiO_2 , anatase/brookite TiO_2 , zincblende/wurtzite ZnO ...) (Katsumata et al., 2009; S.-Y. Lee & Park, 2013; Pawar & Lee, 2015; Rajbongshi & Samdarshi, 2014).

Le cas du dopage semiconducteur/métal a été largement étudié : en plus de réduire la bande interdite et de permettre ainsi l'absorption de photons moins énergétiques (B.-S. Huang et al., 2010; Khan et al., 2013; A. Singh et al., 2023), le métal fonctionne comme un piège à électrons à la surface du semiconducteur, formant un champ électrique qui favorise la migration rapide des électrons vers la surface et empêche la recombinaison interne et superficielle des paires e^-/h^+ (Pawar & Lee, 2015). Ce phénomène permet à une plus grande quantité de h^+ libre de réagir avec l'eau/ OH^- et de générer des radicaux OH^\bullet (Figure 17).

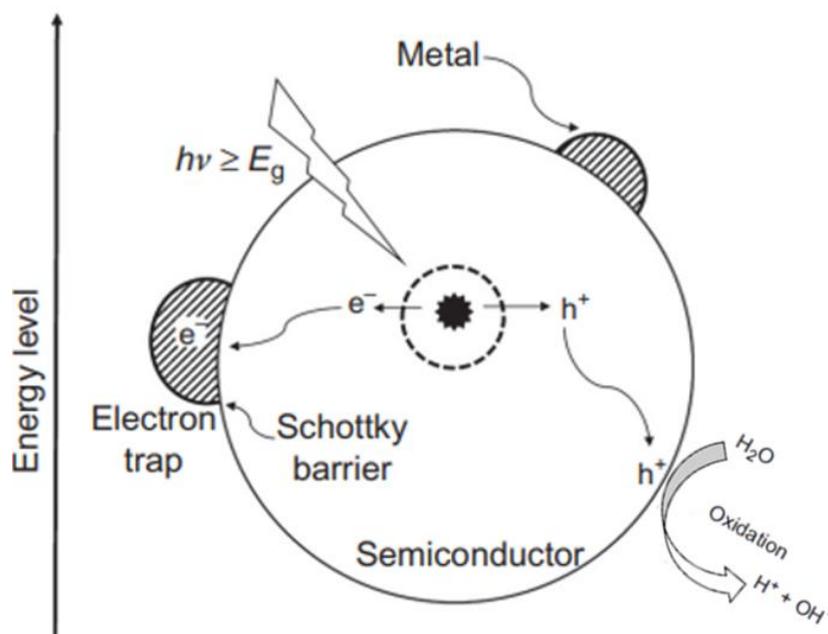


Figure 17. Schéma illustratif de la photocatalyse hétérogène avec un semiconducteur dopé au métal. Adapté de (Pawar & Lee, 2015).

4.2.3. Les photocatalyseurs supportés

Les photocatalyseurs se trouvent généralement sous forme de poudres (nanoparticules), ce qui rend difficile leur utilisation dans des procédés à grande échelle en raison de la difficulté pour les récupérer. Une étape supplémentaire de séparation par ultrafiltration serait nécessaire, ce qui rendrait le procédé coûteux et énergivore.

Pour éviter l'étape de récupération des nanoparticules et tenter de mettre en place le procédé à grande échelle et en continue, diverses recherches ont été menées sur l'immobilisation de photocatalyseurs sur une large gamme de supports, notamment des membranes (Schostag et al., 2022), des charbons actifs (Quiñones et al., 2014), des métaux (Galenda et al., 2022) ou du verre (Triquet et al., 2020). Cette immobilisation du photocatalyseur fait appel à des techniques de revêtement de surface telles que le dépôt chimique en phase vapeur organométallique (MOCVD) (Maury & Duminica, 2010), le revêtement assisté par plasma (Jung et al., 2022), le dépôt sol-gel (Arconada et al., 2009) ou l'imprégnation (He et al., 2019). La MOCVD et le plasma conduisent à une excellente couverture grâce au contrôle des paramètres de croissance des couches (Jung et al., 2022; Maury & Duminica, 2010). Le dépôt sol-gel offre un bon revêtement avec des procédures beaucoup moins complexes

(Quiñones et al., 2014). Enfin, l'imprégnation a de faibles coûts, mais de nombreuses questions demeurent quant à la qualité et la durabilité du revêtement (He et al., 2019).

4.3. Paramètres influençant la photocatalyse

Le procédé de photocatalyse hétérogène est influencé par différents paramètres qui peuvent favoriser ou dégrader la cinétique globale de la réaction. Dans ce qui suit, on distingue les paramètres classiques identifiés par différents auteurs depuis plus de 20 ans (Hassaan et al., 2023; Herrmann, 1999, 2010; Tran et al., s. d.), et d'autres paramètres tels que le pH, le type de photocatalyseur (nanopoudre ou revêtements), sa morphologie ou sa structure cristalline.

4.3.1. Paramètres classiques

Dans les paramètres classiques on distingue : (A) la masse du photocatalyseur, (B) la longueur d'onde d'activation, (C) la concentration initiale et la nature de la molécule cible, (D) la température de réaction et (E) la puissance d'irradiation ou le flux de photons. Sur la Figure 18A, on peut observer une augmentation du rendement en fonction de l'augmentation de la masse jusqu'à un point critique où la cinétique devient constante. Dans certains cas, pour les photocatalyseurs en poudre, la surcharge du système génère une ombre sur les mêmes particules et diminue l'efficacité. Pour les photocatalyseurs fixés sur des surfaces (revêtements), une tendance similaire a été observée, puisque l'augmentation de la masse augmente la surface de réaction jusqu'à atteindre un point critique : l'efficacité reste constante ou peut diminuer dans le cas des revêtements en colonnes, en raison de l'ombre générée par la même colonne sur les zones inférieures (Galenda et al., 2022; Gerbasi et al., 2009; Jung et al., 2005).

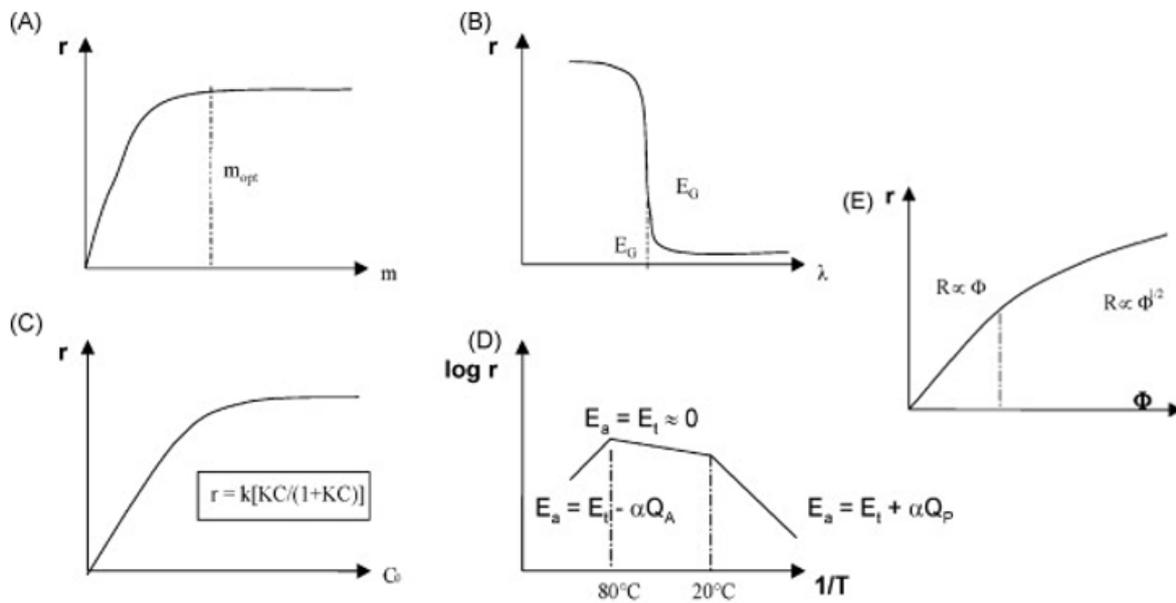


Figure 18. Influence des paramètres classiques sur la cinétique de réaction en photocatalyse : (A) la masse du photocatalyseur, (B) la longueur d'onde, (C) la concentration initiale de la molécule cible, (D) la température de réaction et (E) la puissance d'irradiation ou flux de photons (Herrmann, 2010).

Tous les photocatalyseurs ont une longueur d'onde d'activation dépendant de leur bande interdite (E_G). La Figure 18B montre que la cinétique de réaction sera maximale lorsque le photocatalyseur est exposé à des photons avec une puissance énergétique supérieure à celle nécessaire à son activation ($h\nu > E_G$). La Figure 18C représente le modèle cinétique de réaction de Langmuir-Hinshelwood (L-H) caractéristique de la photocatalyse hétérogène pour une seule molécule. Une approche plus rigoureuse tiendrait compte de l'ensemble des produits de transformation en utilisant un modèle multi-constituants (Eq. 0).

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{kK_{ad}C}{1 + K_{ad}C + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \quad (Eq. 0)$$

Dans la littérature, ce modèle est rarement utilisé car il est difficile de quantifier l'ensemble des produits de transformation. A la place la majorité des auteurs préfère le modèle mono-constituant (Eq. 1). Il en résulte que les constantes cinétiques calculées ne représentent pas exactement l'ensemble des phénomènes.

Dans de nombreuses études, le modèle équivalent à un pseudo-premier ordre est utilisé (Amorós-Pérez et al., 2021; Bamba et al., 2018; Hsuan-Fu & Chao-Wei, 2021; Kouamé et al., 2012; Murgolo et al., 2017; P. L. de Oliveira et al., 2020). Par rapport

au modèle mono-constituant les auteurs supposent que le produit $K_{ad}C$ est inférieur à 1 et que la constante de vitesse apparente (K_{app}) inclut les phénomènes de photodégradation (k) et adsorption (K_{ad}) simultanément (Amorós-Pérez et al., 2021) (Eq. 2). Pour compléter cette approche, dans le cas où la molécule cible est photosensible, le modèle est implémenté selon l'équation 3 (Herrmann, 2010; Triquet et al., 2020).

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{kK_{ad}C}{1 + K_{ad}C} = \frac{K_{app,LH} * C}{1 + K_{ad}C} \quad \text{avec } K_{app,LH} = kK_{ad} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app,LSH} * C \quad (\text{Eq. 2})$$

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{kK_{ad}C}{1 + K_{ad}C} + K_{photolysis} * C \quad (\text{Eq. 3})$$

L'influence du flux de photons (Φ) et de la température est présentée respectivement sur le Figure 18E et C. Pour l'irradiation, on observe une relation linéaire entre le flux de photons et l'augmentation de la cinétique de réaction dans une première zone de la courbe, ceci est dû à l'absorption maximale de photons qui se produit sur le photocatalyseur lorsqu'il commence à être irradié jusqu'à un point de rupture, où il y a un changement du rapport et la cinétique augmente en fonction de la racine carrée du flux de photons reçu jusqu'à atteindre un maximum où la cinétique reste constante (Herrmann, 1999). Pour la température, une forte influence n'est pas observée dans des conditions environnementales comprises entre 20°C et 80°C ; pour des températures inférieures à 20°C, une diminution de la cinétique commence à se produire en raison des processus d'adsorption et de désorption qui ont lieu à la surface du photocatalyseur, à basse température, la désorption des sous-produits sera plus difficile, maintenant des sites actifs inaccessibles en surface pour poursuivre la réaction en chaîne de nouvelles molécules cibles (Herrmann, 2010).

4.3.2. Autres paramètres influençant la photocatalyse

Le pH peut charger positivement ou négativement la surface du photocatalyseur en fonction de son point de charge nulle (PZC), influençant les processus d'adsorption et de désorption de la molécule cible qui, en fonction de son pK_a , sera également chargée ou neutre. Le semi-conducteur TiO_2 -Anatase a un $pH_{PZC} = 5,9$ (Kosmulski, 2002), tandis que le ZnO a un $pH_{PZC} = 8$ (El Golli et al., 2023). Ces photocatalyseurs très

courants, seront, dans des solutions neutres (par exemple, pH = 7), chargés négativement (TiO_2) et positivement (ZnO) en surface. Dans le cas de solutions acides (par exemple pH = 4), les deux semiconducteurs auront une charge positive et dans des solutions alcalines (par exemple pH = 10), les deux auront une charge négative. Ces types de charges de surface variables en fonction du pH provoqueront différentes interactions avec les molécules cibles présentes dans la solution, donc, les cinétiques de la réaction du procédé seront aussi affectées.

D'autre part, diverses études ont observé des cinétiques plus rapides avec des photocatalyseurs en nanopoudre par rapport au même type de photocatalyseurs supportés et soumis aux mêmes conditions expérimentales (Arconada et al., 2009; Triquet et al., 2020), mettant en évidence une influence directe du type de photocatalyseur utilisé sur la cinétique de réaction du procédé. Cela se produit principalement en raison de la dispersion homogène de la nanopoudre dans la solution, contrairement au comportement fixe de la fine couche de photocatalyseur immobilisé. Avec des nanopoudres naturellement dispersées, de meilleurs gradients de transfert de masse et de diffusion sont attendus, favorisant ainsi le contact de la molécule cible avec la surface du photocatalyseur.

Enfin, les semi-conducteurs peuvent être synthétisés avec différentes morphologies, structures cristallines et différentes orientations cristallines des plans préférentielles qui peuvent être plus ou moins adsorbants et réactives. Par exemple, pour les semiconducteurs TiO_2 anatase, certains auteurs ont montré une plus grande réactivité, une grande efficacité dans la génération, la séparation et le transport des paires e^-/h^+ dans les orientations préférentielles du plan (001) (Gu et al., 2021; J.-R. Huang et al., 2014), alors que les orientations du plan (101) semblent être moins réactives, favorisant la recombinaison de charges (Yang et al., 2008). De même, Miquelot et al. (Miquelot et al., 2021) ont montré dans les revêtements TiO_2 une augmentation de la résistivité électrique pour les morphologies de couches colonnaires par rapport aux couches compactes. Cette plus faible résistivité dans les revêtements compacts pourrait favoriser la migration des électrons vers la surface du photocatalyseur et donc sa réaction avec l'oxygène du milieu, diminuant la probabilité de recombinaison des paires électron-trou et augmentant la cinétique de la réaction.

4.4. Mode d'illumination pour photocatalyseurs supportées

La mise en œuvre d'un procédé photocatalytique avec photocatalyseurs supportés à grande échelle est fortement limitée par le faible rendement photonique lié principalement aux difficultés d'éclairage correct du photocatalyseur (Padoin & Soares, 2017). Il existe deux modes d'éclairage selon le support utilisé et la configuration du réacteur mis en œuvre pour le procédé, ce sont : le mode d'illumination frontal (FSI : Front-side illumination) et le mode d'illumination arrière (BSI : Back-side illumination) (da Costa Filho et al., 2019), qui sont illustrés sur la Figure 19. Le mode d'éclairage FSI est le plus étudié et utilisé à l'échelle du laboratoire pour la recherche sur des nouveaux photocatalyseurs, tandis que le mode d'éclairage BSI présente un plus grand intérêt pour les applications industrielles, mais il est moins étudié (Vezzoli et al., 2013).

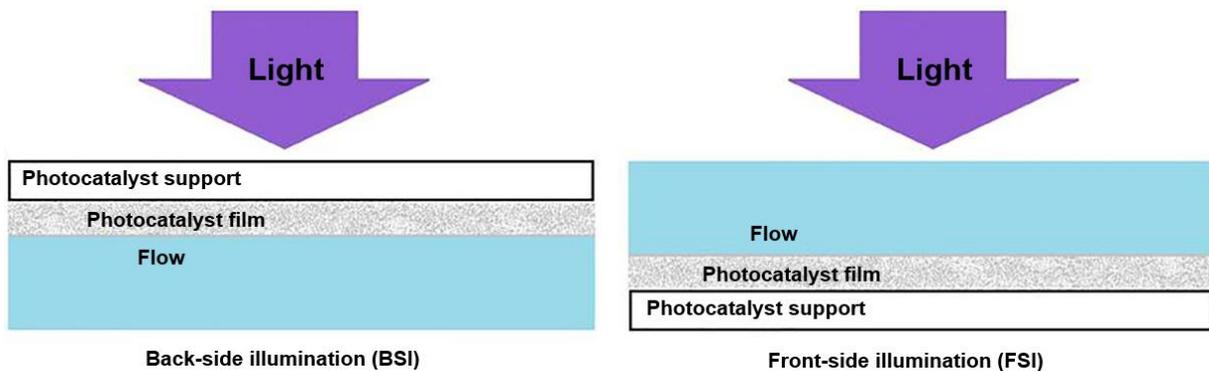


Figure 19. Schéma du mode d'illumination arrière (BSI) et illumination frontal (FSI). Adapté de (da Costa Filho et al., 2019).

4.4.1. Mode d'illumination frontal (FSI)

Dans les réacteurs photocatalytiques en configuration FSI, le rayonnement traverse d'abord le fluide, puis irradie frontalement la surface du revêtement photocatalytique pour l'activer et enfin peut traverser le revêtement et atteindre le support (da Costa Filho et al., 2019). Cette configuration génère les limitations suivantes : utilisation d'eau sans turbidité dans les procédés et mise en œuvre de réacteurs peu profonds pour éviter l'absorption de la lumière dans le matériau colloïdal et l'atténuation dans l'eau, ce qui permet de maintenir l'efficacité photonique du système. L'avantage de ce mode d'irradiation réside principalement dans la diversité des supports pouvant être utilisés

pour la fixation du photocatalyseur et aussi la facilité de localisation au sein du réacteur, puisqu'il n'est pas nécessaire que la lumière traverse le matériau support.

Les revêtements photocatalytiques de TiO₂ fonctionnant sous irradiation FSI ont été largement étudiés avec différentes techniques de dépôt telles que le MOCVD, le plasma, le sol-gel ou l'imprégnation (Amorós-Pérez et al., 2021; Galenda et al., 2022; Gerbasi et al., 2009; Jung et al., 2022; Kouamé et al., 2012; Rico-Santacruz et al., 2019). L'influence entre les caractéristiques du revêtement et l'activité photocatalytique semble converger vers les faits suivants : (i) en augmentant la masse et/ou l'épaisseur du revêtement, il est possible d'accélérer la cinétique de dégradation jusqu'à une valeur optimale, au-dessus de laquelle ils restent constants (Figure 20b). (ii) L'efficacité photocatalytique diminue lorsque le plan d'orientation (101) du réseau cristallin anatase prédomine. (iii) La morphologie est étroitement liée à l'épaisseur et à la cristallinité, ce qui rend difficile de voir leur influence indépendamment (Galenda et al., 2022).

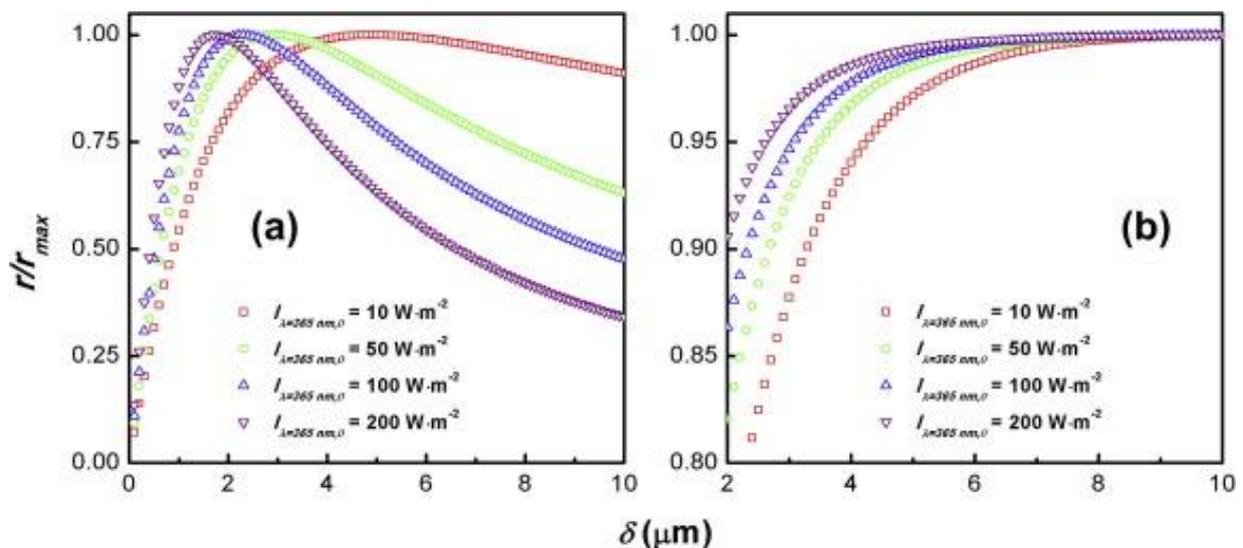


Figure 20. Modèle de Padoin et Soares, influence de l'épaisseur du revêtement photocatalytique sur la cinétique de dégradation sous le mode d'irradiation BSI (a) et FSI (b) (Padoin & Soares, 2017).

4.4.2. Mode d'illumination arrière (BSI)

Dans la configuration BSI, le rayonnement traverse d'abord le matériau support, puis irradie l'arrière du revêtement photocatalytique (interface support/revêtement) et atteint enfin l'interface revêtement/fluide [50]. Cela résout les limitations du mode FSI,

permettant l'utilisation à la fois d'eau réelle avec turbidité et de réacteurs plus profonds (Vezzoli et al., 2013), à condition que les réacteurs garantissent une hydrodynamique qui évite les court-circuit et les zones mortes. L'inconvénient de ce mode d'illumination réside dans l'utilisation uniquement de supports qui laissent passer la lumière, tout en résistant à des températures de 400°C à 600°C susceptibles d'être atteintes lors de la synthèse du revêtement photocatalytique. Actuellement, les matériaux utilisés sont les verres Pyrex® ou Quartz, le Pyrex® ayant une plus grande applicabilité future dans un procédé à grande échelle en raison de coûts inférieurs. De plus, au-dessus de l'épaisseur optimale comme le montre la Figure 20a, l'efficacité de dégradation diminue car l'épaisseur du catalyseur atténue la lumière, diminuant la production de paires e^-/h^+ à proximité de l'interface liquide/revêtement.

Les principes de base de la photocatalyse hétérogène supportée étant rappelés, nous allons à présent dresser une courte synthèse à propos (i) des résultats présents dans la littérature sur la dégradation photocatalytique du pesticide d'étude, le diuron, par TiO_2 , (ii) des réacteurs photocatalytiques existants depuis l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle

4.5. Photocatalyse avec TiO_2 – Application à la dégradation du diuron

4.5.1. Le TiO_2 : un semiconducteur historique pour la photocatalyse

Parmi les différents semiconducteurs largement étudiés dans la littérature, le dioxyde de titane est présenté comme un excellent semiconducteur photocatalytique avec des multiples applications telles que la purification de l'eau, la séparation de l'eau (water splitting), la purification de l'air ou encore la conversion d'énergie (batterie solaire) (Kaswan & Kaur, 2023).

Le TiO_2 est une poudre blanche qui se trouve de manière stable dans les conditions ambiantes dans trois structures cristallines différentes ; anatase, brookite et rutile, et peut être produit à partir du minéral ilménite ($FeOTiO_2$). La structure cristalline du TiO_2 est constituée d'une unité de base qui est un octaèdre de formule TiO_6^{2-} , chaque atome de Ti est au centre d'un octaèdre dont les six sommets sont occupés par des atomes d'oxygène (Figure 21a). La synthèse de l'anatase s'effectue entre 400 et 500°C, tandis

que le rutile nécessite des températures supérieures à 600°C et la brookite est difficile à synthétiser (Eddy et al., 2023). La présentation commerciale la plus courante est une nanopoudre d'anatase/rutile appelée TiO₂-P25 (photocatalyseur de référence). Pour une grande majorité des études sur les nanoparticules ou les revêtements photocatalytiques développées en laboratoire, l'anatase est principalement synthétisée (Bhachu et al., 2017; Duminica et al., 2007; Jung et al., 2005; Triquet et al., 2020; Yang et al., 2008), car elle est produite à des températures plus basses que le rutile.

Sous sa forme anatase (densité (ρ_a) de 3,89 g cm⁻³), TiO₂ est activé par le rayonnement UV ($\lambda = 388$ nm) tandis que sous sa forme rutile (densité (ρ_a) de 4,25 g cm⁻³), il est activé par le rayonnement de la lumière visible ($\lambda = 414$ nm). La forme brookite de densité 4,12 g cm⁻³ ne présente pas d'activation par rayonnement (Eddy et al., 2023; Opra et al., 2019).

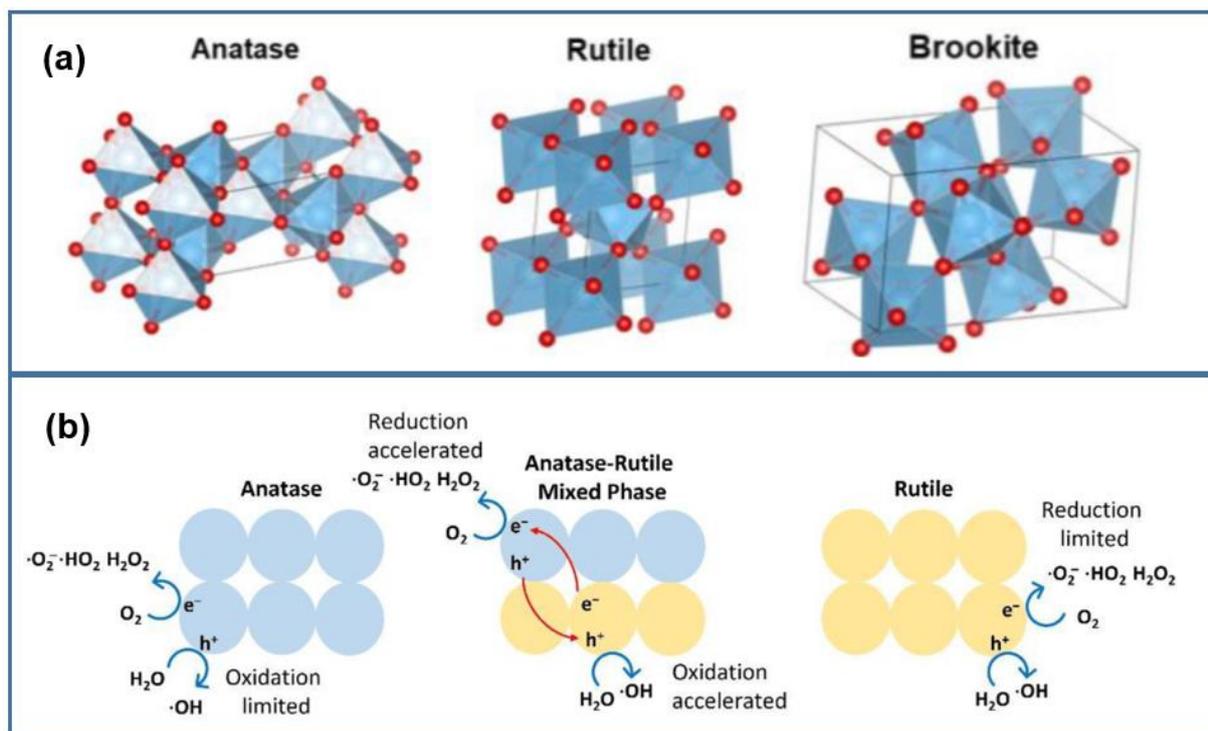


Figure 21. Structures cristallines du TiO₂ dans les conditions ambiantes (a) et caractéristiques de la réaction de photocatalyse dans la structure de l'anatase, du rutile et de l'homojonction (anatase/rutile) (b). Adapté de (Eddy et al., 2023).

Le TiO₂ est d'un grand intérêt en raison de ses excellentes caractéristiques en tant que photocatalyseur : son efficacité la plus élevée est enregistrée avec l'homojonction TiO₂ anatase/rutile (Figure 21b). La forme anatase quant à elle nécessite pour être activée

des photons de haute énergie, car elle présente une bande interdite moyenne de 3,2 eV (Figure 16), limitant son utilisation sous rayonnement solaire. Des études réalisées avec des dopants platine (B.-S. Huang et al., 2010), or (Khan et al., 2013) et argent (J. Singh et al., 2019) montrent une diminution allant jusqu'à 2,76 (Pt-TiO₂), 2,4 (Au-TiO₂) et 2,53 (Ag-TiO₂) eV de la bande interdite globale du TiO₂ dopé, permettant d'une part, l'absorption des photons dans le spectre visible (400 – 500 nm) et d'autre part, le potentiel rédox nécessaire en h⁺ pour produire des radicaux OH• par oxydation directe de l'eau/OH⁻. Les dopants contenant des nanoparticules d'argent semblent prometteurs car ils sont moins coûteux que l'or ou le platine, avec un faible niveau d'énergie fermi et une anomalie du sous-niveau d'énergie d10 dans leur configuration électronique qui facilite l'échange électronique (Shi et al., 2022).

Par ailleurs, plusieurs chercheurs ont attiré l'attention sur la faisabilité de développer un procédé avec du TiO₂ prenant en compte les questionnements liés aux éventuels effets toxiques de ce semiconducteur (S.-W. Lee et al., 2009; Nogueira et al., 2015; Rueda-Marquez et al., 2020, p.; Shabbir et al., 2021). En effet, des effets toxicologiques ont été mis en évidence en raison de l'exposition au TiO₂, principalement par inhalation, contact cutané ou ingestion (Liu & Yang, 2013; Shabbir et al., 2021; Shakeel et al., 2016). Parmi les effets possibles rapportés figurent l'inflammation des poumons, les problèmes de foie et de flore intestinale, les altérations de la structure génétique des cellules, la mort cellulaire, le déséquilibre entre les antioxydants naturels de l'organisme et les radicaux libres externes générés par le TiO₂ (stress oxydant) (Ayorinde & Sayes, 2023; Shabbir et al., 2021; Shakeel et al., 2016). En revanche, Pulido-Reyes (Pulido-Reyes et al., 2024) n'a pas montré de toxicité du TiO₂ pour les poissons, mais il a trouvé une toxicité pour le ZnO en raison de sa dissolution dans la phase aqueuse. Les études rapportées dans la littérature se concentrent sur les nanoparticules de TiO₂, mais aucune étude n'a été trouvée concernant l'effet toxique possible des revêtements photocatalytiques de TiO₂.

Ce qui précède montre une limite claire pour l'utilisation de nanoparticules de TiO₂ dans un procédé de traitement photocatalytique de l'eau, car techniquement et économiquement, il serait très difficile et coûteux de récupérer 100% des nanoparticules du milieu aqueux (Rueda-Marquez et al., 2020). Compte tenu de cette limitation, la possibilité d'un procédé photocatalytique avec des revêtements TiO₂ reste

valable, à condition de garantir un revêtement qui dure dans le temps sans problèmes de lixiviation et/ou de dissolution.

4.5.2. Dégradation de pesticides par photocatalyse hétérogène en présence de TiO₂ – Cas du diuron

La dégradation de l'herbicide diuron par photocatalyse hétérogène a été bien étudiée (Tableau 8) et semble être l'une des POA les plus optimales pour la minéralisation complète de l'herbicide et de ses PT. Plusieurs études comparatives entre POA dégradant le diuron (Farkas et al., 2018; Kovács et al., 2016; Solís et al., 2016) ont montré une minéralisation en carbone organique total (COT) supérieure à 70 % pour la photocatalyse hétérogène avec TiO₂ ($C_{\text{photocatalyseur}} = 0,5 - 1 \text{ g L}^{-1}$ de P25), tandis que pour la photolyse UV (A-C) et l'ozonation, des rendements inférieurs à 20 % ont été observés. Ces études ont montré la dégradation complète du diuron ($C_0 = 10 - 40 \text{ mg L}^{-1}$) et de ses TP en 120 minutes environ. D'autres études réalisées en mode d'illumination FSI ont démontré des efficacités de dégradation de 100% du diuron ($C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$) à des temps d'irradiation allant de 20 minutes pour un photocatalyseur granulaire supporté TiO₂-AC par la méthode Sol-Gel (Amorós-Pérez et al., 2021), 120 minutes pour une mousse TiO₂/β-SiC par imprégnation (Rico-Santacruz et al., 2019), jusqu'à 14 heures pour la mousse TiO₂/β-SiC par Sol-Gel (Kouamé et al., 2012). Aucune étude de dégradation du diuron n'a été trouvée avec les revêtements TiO₂ MOCVD en mode d'illumination BSI.

Tableau 8. Études rapportées dans la littérature sur la dégradation du diuron par photocatalyse hétérogène avec TiO₂.

Photocatalyseur, concentration	Réacteur, Illumination	C0 diuron, dégradation	TPs générés, dégradation	Date, Reference
TiO ₂ P25 (200 mg/L)	CPC de 40 mL, illumination solaire	22 mg/L, 100% (50 min)	7 TPs, 100% TPs (70 min)	2003, (Malato et al., 2003)
Q-TiO ₂ en poudre (80 mg/L)	Bac agité de 70 mL, Lamp Hg UV	11,6 mg/L, 100% (180 min)	6 TPs, 4 TPs dégradés (240 min)	2003, (Macounová et al., 2003)
TNB (TiO ₂) en poudre (0.1 g/L)	Bac agité de 10 mL, illumination solaire	10 mg/L, 100% (360 min)	TPs et TOC non étudiés	2005, (Klongdee et al., 2005)
TiO ₂ supporté en papier Ahlstrom (0.6 g/L)	Bac agité de 300 mL, Lamp UV, modo FSI	20 mg/L, 100% (210 min)	TPs et TOC non étudiés	2006, (Madani et al., 2006)
TiO ₂ P25 (0.1 – 2 mg/L)	Bac agité de 500 mL, Lamp Xe UV	10 mg/L, 97% (20 min)	TPs et TOC non étudiés	2007, (Bamba et al., 2008)
Pt-TiO ₂ en poudre (0.8 g/L)	Bac agité de 50 mL, Lamp Xe UV	10 mg/L, 100% (20 min)	4 TPs, 100% TOC (480 min)	2009, (Katsumata et al., 2009)
TiO ₂ P25 (0.6 g/L)	Bac agité de 20 mL, Lamp Hg UV	40 mg/L, 100% (90 min)	7 TPs, 95% TOC (490 min)	2009, (Carrier et al., 2009)
Sm ³⁺ -TiO ₂ en poudre (0.5 g/L)	Bac agité de 70 mL, illumination solar	40 mg/L, 75% (180 min)	TPs et TOC non étudiés	2011, (de la Cruz et al., 2011)
TiO ₂ /β-SiC-foam supporté (9.5 g/L)	Canal et bac de 1 L en recirculation 4 mL/s, Lamp UVA, mode FSI	10 mg/L, 100% (840 min)	TPs non identifiés, 80% TOC (780 min)	2012, (Kouamé et al., 2012)
TiO ₂ P25 (1 g/L)	Bac airé de 60 mL, Lamp Xe sun-light	1 mg/L, 100% (90 min)	8 TPs, 77% TOC (540 min)	2014, (Eissa et al., 2015)
B-TiO ₂ en poudre (0.33 g/L)	Bac airé de 250 mL, Lamp Xe UV	5 mg/L, 70% (120 min)	TPs non identifiés, 38% TOC (120 min)	2015, (Quiñones et al., 2015)
N-TiO ₂ en poudre (0.5 g/L)	Bac agité de 1 L, Lamp UV	10 mg/L, 85% (20 min)	5 TPs, 30% TOC (120 min)	2016, (Solís et al., 2016)
W-TiO ₂ en poudre (0.5 g/L)	Bac agité de 300 mL, Lamp Xe Sun-light	10 mg/L, 100% (120 min)	TPs et TOC non étudiés	2016, (Foura et al., 2016)
TiO ₂ :CoFe ₂ O ₄ en poudre (0.5 g/L)	Bac agité de 150 mL, Lamp Hg UV	40 mg/L, 99% (120 min)	3 TPs, 38% TOC (300 min)	2020, (P. L. de Oliveira et al., 2020)
TiO ₂ -AC en grains (1 g/L)	Bac agité de 100 mL, Lamp Xe Sun-light	10 mg/L, 100% (120 min Ads, 20 min photocat)	TPs et TOC non étudiés	2021, (Amorós-Pérez et al., 2021)

4.6. Réacteurs photocatalytiques : de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle

Les réacteurs photocatalytiques sont les unités où a lieu la réaction de photocatalyse pour la dégradation des molécules cibles (Alalm et al., 2021), ils peuvent être classés selon la source d'irradiation, la forme du photocatalyseur et le type de réacteur (Sundar & Kanmani, 2020; Triquet, 2021), ou selon l'échelle (laboratoire ou pilote semi-industriel) (Bamba, 2007). Selon (Sundar & Kanmani, 2020; Triquet, 2021), la source d'irradiation peut être artificielle (lampes conventionnelles ou LED) ou naturelle (rayonnement solaire), la forme du catalyseur peut être des nanopoudres en suspension (Slurry) ou des revêtements photocatalytiques sur supports (immobilised), et le type de réacteur fait référence au mode de fonctionnement (Batch, piston...) et au mode de débit (débit continu ou recirculation).

4.6.1. Réacteurs à échelle de laboratoire

A l'échelle du laboratoire, différentes configurations de réacteurs ont été mises en œuvre en fonction de l'objectif de l'étude : le réacteur batch en mode annulaire simple (Boyjoo et al., 2013; Li puma, 2005) et en mode annulaire recirculé (Boyjoo et al., 2013; Pareek et al., 2001), tous deux avec irradiation radiale de lampes UV, ou simplement un bac agité (bécher de laboratoire) sous une lampe UV sont les réacteurs traditionnels pour tester de nouveaux photocatalyseurs dans le traitement de l'eau. Pour les essais en laboratoire sous rayonnement solaire, des réacteurs à plaques plates et à cuvettes paraboliques sont plus utilisés (Boyjoo et al., 2013). Ces configurations traditionnelles au laboratoire peuvent fonctionner avec des photocatalyseurs en suspension (Slurry) ou supportés (immobilised) sur les parois des réacteurs ou sur un support placé au fond du réacteur ou en suspension dans la solution. De même, ces réacteurs ont été adaptés pour fonctionner en flux continu ou en recirculation selon l'essai réalisé. D'autre part, avec le développement des techniques de fixation des semiconducteurs, de l'irradiation LED et de la mise en œuvre de membranes à grande échelle dans les eaux usées, une nouvelle série de réacteurs ont été implémentés : notamment les lits fluidisés ou fixes (Binjhade et al., 2022; Denny et al., 2009), des réacteurs à canaux et à microcanaux (Binjhade et al., 2022; Z. Wang et al., 2012), et réacteurs avec

ultrafiltration (Leong et al., 2014). Cela a permis d'optimiser la cinétique de dégradation du procédé photocatalytique, la récupération du photocatalyseur lorsqu'il est utilisé en suspension et la mise en œuvre de procédés avec photocatalyseurs supportés ne nécessitant pas l'étape d'ultrafiltration en flux continu. La Figure 22 montre des schémas de différents réacteurs mis en œuvre à l'échelle de laboratoire sous irradiation UV et solaire.

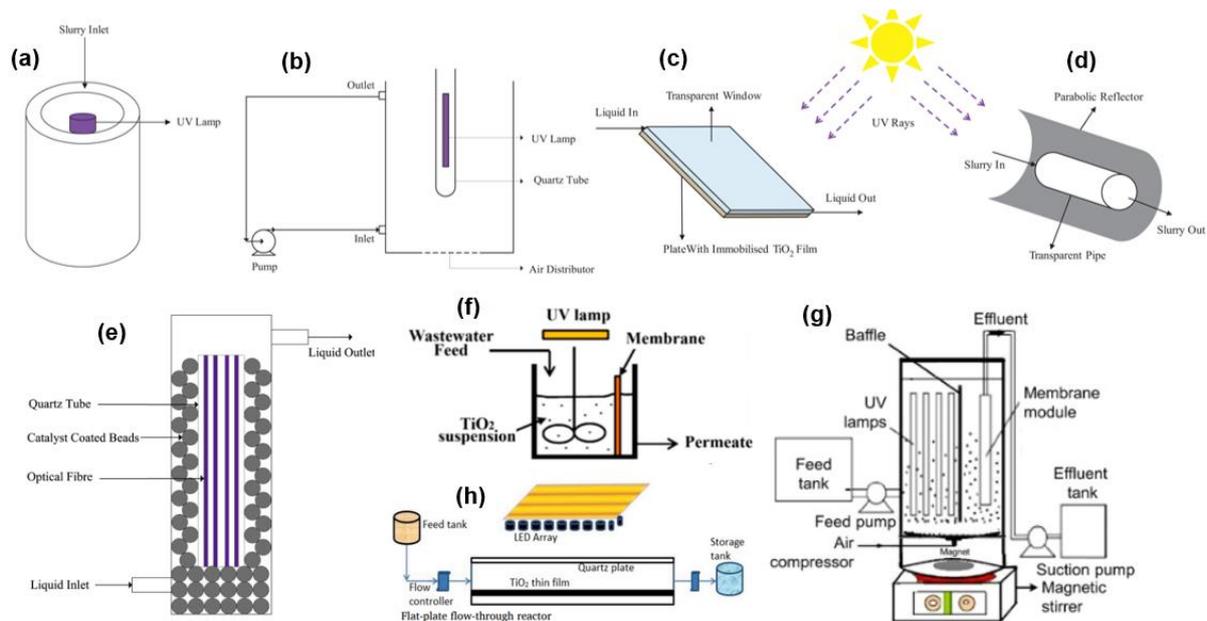


Figure 22. Schémas de réacteurs photocatalytiques mis en œuvre à l'échelle du laboratoire : (a) annulaire simple (Boyjoo et al., 2013; Li puma, 2005), (b) annulaire recirculé (Boyjoo et al., 2013; Pareek et al., 2001), (c) plaque plate (Boyjoo et al., 2013), (d) cuvettes paraboliques (Boyjoo et al., 2013), (e) lit fixe (immobilisé) (Boyjoo et al., 2013; Denny et al., 2009), (f) Suspension (Slurry) avec membrane et éclairage externe (Leong et al., 2014), (g) Suspension (Slurry) avec membrane et éclairage interne (Abd Rahman et al., 2023), (h) microcanal avec éclairage LED (Binjhade et al., 2022; Z. Wang et al., 2012).

4.6.2. Réacteurs à échelle pilote semi-industriel

A échelle pilote et à grande échelle, des réacteurs photocatalytiques ont été développés dans certains cas à partir de prototypes de laboratoire (par exemple réacteur annulaire simple ou recirculé) ou en développant une nouvelle configuration. Dans tous les cas la configuration du réacteur cherche à optimiser les rendements du procédé en garantissant la meilleure absorption de photons selon le mode

d'illumination utilisé pour activer le photocatalyseur, car l'irradiation naturelle (solaire) ou artificielle (lampes ou LED) est un paramètre déterminant (D. Wang et al., 2021).

Certaines configurations typiques de réacteurs pilotes et à grande échelle sont présentées à la Figure 23. S'ils tendent à exploiter au maximum le rayonnement solaire direct et diffus, permettant de bons rendements même durant le temps nuageux (D. Wang et al., 2021), ils conservent la limitation d'une utilisation non continue pendant la nuit.

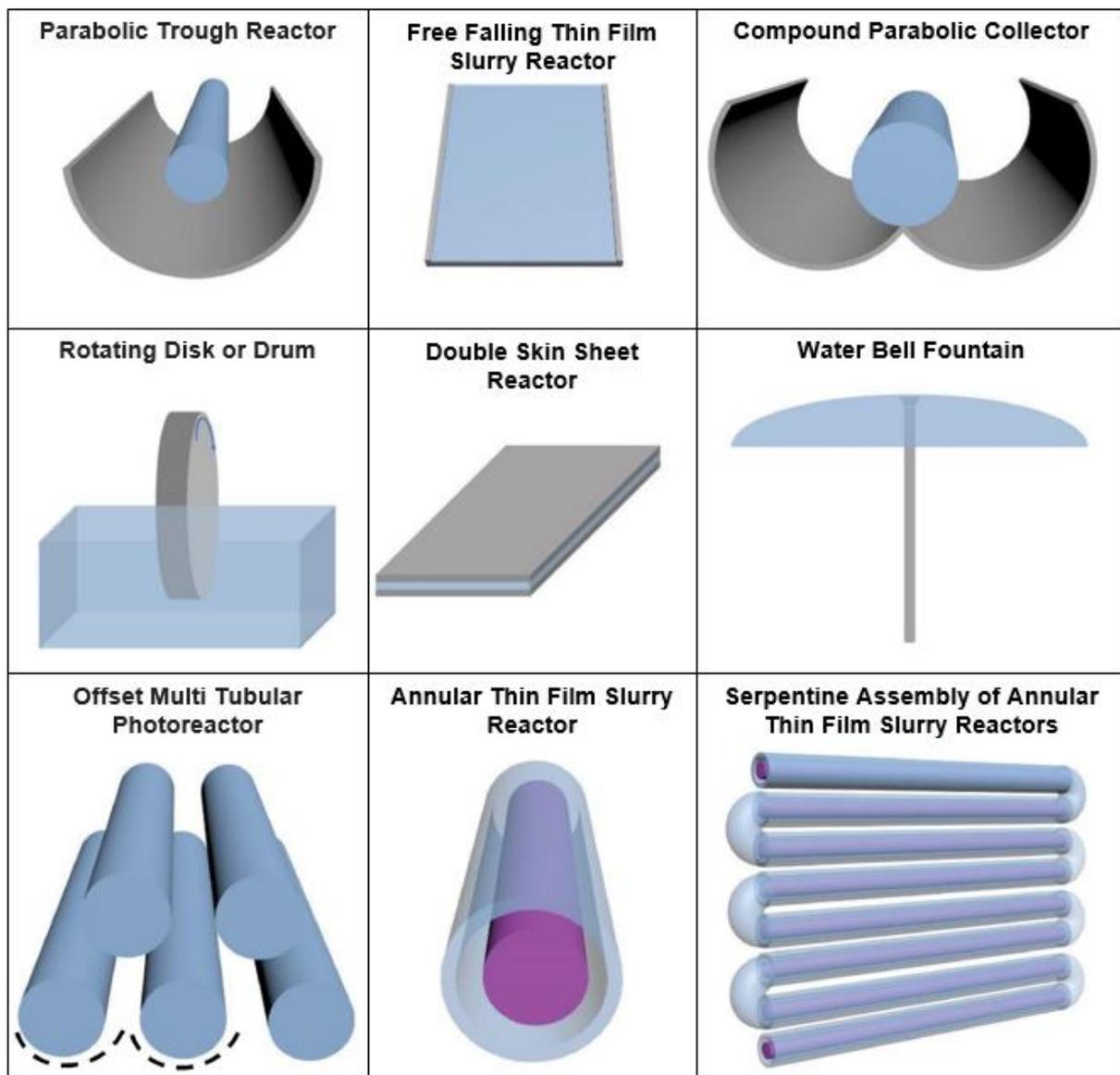


Figure 23. Schéma des configurations typiques de réacteurs photocatalytiques à l'échelle pilote et à grande échelle. Adapté de (D. Wang et al., 2021).

Sous rayonnement artificiel avec des lampes UV, des efforts ont été déployés pour développer des réacteurs fonctionnant en continu jour/nuit, éliminant ainsi les limites du rayonnement naturel. Le développement de la technologie des LED-UV a permis le développement de photoréacteurs compacts offrant la possibilité de sélectionner une longueur d'onde spécifique en fonction du semiconducteur utilisé (Casado et al., 2017; Martín-Sómer et al., 2017).. Quelques exemples de réacteurs photocatalytiques pilotes et à grande échelle fonctionnant sous irradiation naturelle (solaire) et artificielle (lampes et LED) figurent en **Annexe 1**.

4.6.3. Ecart réacteur laboratoire vs pilote et grande échelle

Le contexte actuel de photocatalyse hétérogène montre qu'à l'échelle du laboratoire, la plupart des études se sont concentrées sur le développement de nouveaux photocatalyseurs, avec très peu d'attention sur le procédé lui-même et l'application à grande échelle (Anaya-Rodríguez et al., 2023; D. Wang et al., 2021). La Figure 24 montre une recherche croissante en synthèse de photocatalyseurs, passant de 400 publications en 2010 à 2844 en 2022. A l'inverse, les études sur les réacteurs et les applications à grande échelle ont à peine doublé au cours des 12 dernières années, passant de 162 publications en 2010 à 294 en 2022 sur les réacteurs photocatalytiques et de 26 à 62 publications dans la même période sur les réacteurs à grande échelle. Ce contexte a créé un écart entre la recherche académique et l'application industrielle du procédé : en 2010 32% correspondaient à des recherches sur des réacteurs et des procédés à grande échelle, alors qu'en 2022 ils ont diminué à 11%. Par ailleurs, (D. Wang et al., 2021) rapportent que parmi les brevets délivrés sur des réacteurs photocatalytiques pour le traitement de l'eau entre 1999 et 2020, 85 % correspondaient à des universités et seulement 15 % à des industriels. Ce qui précède montre un réel besoin de mieux comprendre le procédé de la photocatalyse hétérogène dans sa globalité pour permettre le développement à grande échelle de cette technologie particulièrement prometteuse, pour le traitement de l'eau.

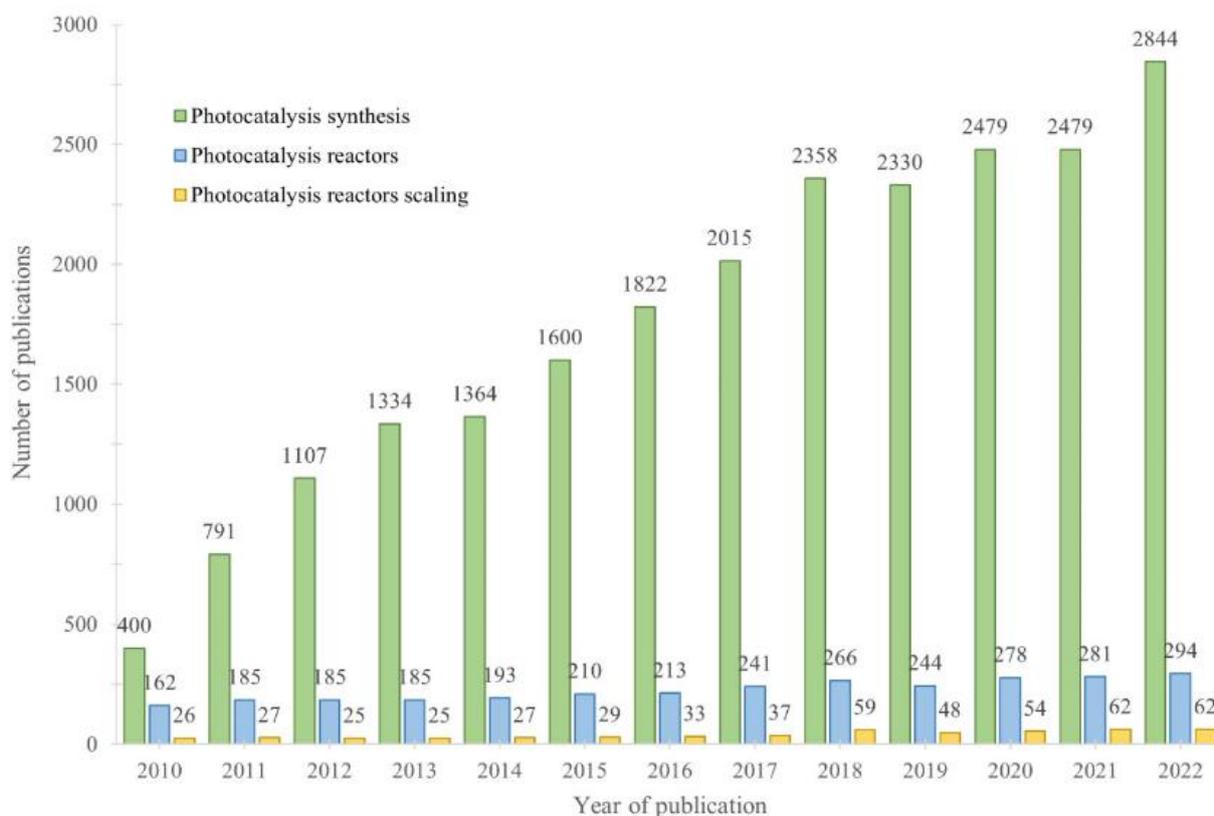


Figure 24. Evolution des publications scientifiques entre 2010 et 2022 sur la synthèse de photocatalyseurs, les réacteurs photocatalytiques et les applications à grande échelle (Anaya-Rodríguez et al., 2023).

4.7. Conclusion partielle photocatalyse

La photocatalyse hétérogène s'est avérée être un processus optimal pour la génération de radicaux OH^\bullet hautement oxydants qui détruisent de manière non sélective les contaminants organiques récalcitrants aux processus conventionnels de traitement de l'eau. Ce procédé a plus de 20 ans de développement de recherche, ce qui nous a permis de largement comprendre les mécanismes réactionnels impliqués dans le procédé, les paramètres qui l'influencent, la diversité de photocatalyseurs purs/dopés possibles à mettre en œuvre, les méthodes de revêtements photocatalytiques, les technologies et les formes d'irradiation pour activer les semi-conducteurs.

Mais malgré ces développements, la photocatalyse hétérogène n'a pas encore réussi à se positionner à grande échelle comme procédé tertiaire dans les STEP. Tout d'abord, en raison de la présentation sous forme de nanopoudres des semi-conducteurs, ce qui nécessite une étape d'ultrafiltration coûteuse dans le procédé.

Deuxièmement, le faible transfert de masse dans les photocatalyseurs fixés sur des supports, affecté par la perte de la zone spécifique de réaction et par une hydrodynamique inefficace dans les réacteurs (par exemple régime laminaire). Troisièmement, les faibles performances d'absorption des photons dans les pilotes à grande échelle, fortement influencées par le mode d'éclairage (FSI ou BSI) qui diminue l'efficacité globale de la réaction. Enfin, de nouvelles technologies d'éclairage LED capables de réduire les coûts énergétiques et d'ouvrir la possibilité de processus continus avec des semi-conducteurs dopés fonctionnant sous rayonnement naturel (jour) et artificiel (nuit) ont été mises en œuvre principalement en laboratoire et non à grande échelle.

La photocatalyse hétérogène a été affectée par l'écart créé au fil du temps entre la recherche de nouveaux semi-conducteurs et leur applicabilité réelle dans un procédé de traitement. La recherche axée sur les procédés, les réacteurs et applications à grande échelle a été assez limitée au cours des 15 dernières années, ce qui a créé un besoin d'approfondir et de mieux comprendre cette technologie avec une approche plus procédée qui mène réellement la photocatalyse hétérogène vers des applications industrielles à grande échelle. D'autant plus que les nouvelles technologies d'éclairage LED ouvrent la possibilité de processus continus avec des semi-conducteurs dopés fonctionnant sous rayonnement naturel (jour) et artificiel (nuit)

Conclusion Générale de l'état de l'art

Ce chapitre fournit un état de l'art sur la réutilisation des eaux usées, sur les origines et conséquences de la pollution et sur les moyens existants pour produire une eau exempte de contaminants chimiques. Il ressort que même après avoir subi des traitements conventionnels, les eaux usées traitées ne peuvent pas être réutilisées car elles contiennent des micropolluants d'origines multiples. Ces traitements classiques ne sont donc pas suffisants pour produire une eau réutilisable, sans danger pour les humains et l'environnement : des traitements complémentaires ou tertiaires plus poussés doivent être mis en place. Dans la littérature de nombreuses techniques ont été étudiées, dont les procédés d'oxydation avancée (POA) capables de dégrader de manière non sélective l'ensemble de ces contaminants et leurs produits de transformation. Cette analyse bibliographique met en avant les procédés photocatalytiques car ils s'avèrent efficaces à température ambiante sans ajout de produits chimiques et sont susceptibles de fonctionner sous irradiation solaire. Pour être économiquement compétitif et robuste, le catalyseur doit être déposé durablement dans le réacteur afin d'éviter une opération de séparation membranaire coûteuse dans le cas où le catalyseur est sous la forme de nanoparticules. Dans ces conditions la mise en œuvre n'est pas simple. La profondeur d'irradiation doit alors être faible pour permettre aux photons d'atteindre le catalyseur et l'effluent traité doit être transparent, les flux traités sont alors limités. Ces verrous complexifient le scale-up, c'est pourquoi aucune installation industrielle traitant des flux réalistes n'est à ce jour en fonctionnement. Dans ce contexte, ces travaux vont donc s'attacher à étudier les performances d'un procédé photocatalytique en tenant compte des contraintes soulevées :

- Le réacteur sera un module parallélépipédique de forme plane et irradié par des LED pour (i) assurer une irradiation homogène de l'intérieur du réacteur (ii) mettre en œuvre une source d'irradiation moins coûteuse que les lampes classiques ;
- Le catalyseur utilisé dans ces travaux sera sous la forme de revêtement déposé pour éviter une séparation liquide/solide par membrane. Le catalyseur choisi sera le TiO_2 car la synthèse et le dépôt de ce catalyseur sont bien maîtrisés à échelle industrielle. La technique de dépôt par MetalOrganic Chemical Vapor

Deposition (MOCVD) a été choisie pour produire des revêtements de TiO₂ dopé ou non à l'argent, d'épaisseur homogène et fixés durablement.

- Afin d'éviter les contraintes de profondeur d'irradiation et de turbidité de l'eau à traiter, le catalyseur sera déposé sur la fenêtre du réacteur, le mode de fonctionnement choisi sera donc une irradiation arrière (BSI).
- Plusieurs modules seront associés pour étudier les performances d'un système de surface plus grande (première brique pour une extrapolation).

Cet état de l'art a enfin permis de faire le bilan des micropolluants présents dans les eaux de sortie de station d'épuration et de sélectionner la molécule modèle utilisée dans ces travaux pour évaluer les performances du procédé photocatalytique. La molécule cible sera le diuron, herbicide très répandu en Colombie qui finance cette thèse.

Références

- Abd Rahman, N., Choong, C. E., Pichiah, S., Nah, I. W., Kim, J. R., Oh, S.-E., Yoon, Y., Choi, E. H., & Jang, M. (2023). Recent advances in the TiO₂ based photoreactors for removing contaminants of emerging concern in water. *Separation and Purification Technology*, 304, 122294. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122294>
- Abedini, F., Allahyari, S., & Rahemi, N. (2022). One-step oxidative-adsorptive desulfurization of DBT on simulated solar light-driven nano photocatalyst of MoS₂-C₃N₄-BiOBr @MCM-41. *Advanced Powder Technology*, 33(6), 103611. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103611>
- Acharya, S., Upadhyay, H. R., Houbraken, M., Bajracharya, R. M., & Spanoghe, P. (2023). Occurrence of Unapproved Pesticides and their Ecotoxicological Significance for an Agriculturally Influenced Reservoir and its Tributaries in Nepal. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(9), 565. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06570-8>
- Alalm, M. G., Djellabi, R., Meroni, D., Pirola, C., Bianchi, C. L., & Boffito, D. C. (2021). Toward Scaling-Up Photocatalytic Process for Multiphase Environmental Applications. *Catalysts*, 11(5), 5. <https://doi.org/10.3390/catal11050562>
- Al-Asheh, S., Bagheri, M., & Aidan, A. (2021). Membrane bioreactor for wastewater treatment : A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4, 100109. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100109>
- Alexa, E. T., Bernal-Romero del Hombre Bueno, M. de los Á., González, R., Sánchez, A. V., García, H., & Prats, D. (2022). Occurrence and Removal of Priority Substances and Contaminants of Emerging Concern at the WWTP of Benidorm (Spain). *Water*, 14(24), 24. <https://doi.org/10.3390/w14244129>
- Al-Hazmi, H. E., Mohammadi, A., Hejna, A., Majtacz, J., Esmaeili, A., Habibzadeh, S., Saeb, M. R., Badawi, M., Lima, E. C., & Mañkinia, J. (2023). Wastewater reuse in agriculture : Prospects and challenges. *Environmental Research*, 236, 116711. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116711>
- Ali, H. R., Arifin, M. M., Sheikh, M. A., Shazili, N. A. M., Bakari, S. S., & Bachok, Z. (2014). Contamination of diuron in coastal waters around Malaysian Peninsular. *Marine Pollution Bulletin*, 85(1), 287-291. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.05.049>

- Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S., & Khan, M. Z. H. (2019a). Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
- Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S., & Khan, M. Z. H. (2019b). Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
- Al-Shaalan, N. H., Ali, I., AlOthman, Z. A., Al-Wahaibi, L. H., & Alabdulmonem, H. (2019). High performance removal and simulation studies of diuron pesticide in water on MWCNTs. *Journal of Molecular Liquids*, 289, 111039. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111039>
- Amalric, L., Baran, N., Coureau, C., Maingot, L., Buron, F., & Routier, S. (2013). Analytical developments for 47 pesticides: First identification of neutral chloroacetanilide derivatives in French groundwater. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 93(15), 1660-1675. <https://doi.org/10.1080/03067319.2013.853758>
- Amorós-Pérez, A., Lillo-Ródenas, M. Á., Román-Martínez, M. del C., García-Muñoz, P., & Keller, N. (2021). TiO₂ and TiO₂-Carbon Hybrid Photocatalysts for Diuron Removal from Water. *Catalysts*, 11(4), 4. <https://doi.org/10.3390/catal11040457>
- Anaya-Rodríguez, F., Durán-Álvarez, J. C., Drisya, K. T., & Zanella, R. (2023). The Challenges of Integrating the Principles of Green Chemistry and Green Engineering to Heterogeneous Photocatalysis to Treat Water and Produce Green H₂. *Catalysts*, 13(1), 1. <https://doi.org/10.3390/catal13010154>
- Andrés, C. M. C., Pérez de la Lastra, J. M., Andrés Juan, C., Plou, F. J., & Pérez-Lebeña, E. (2023). Superoxide Anion Chemistry—Its Role at the Core of the Innate Immunity. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(3), 3. <https://doi.org/10.3390/ijms24031841>
- Andriantsiferana, C., Mohamed, E. F., & Delmas, H. (2014). Photocatalytic degradation of an azo-dye on TiO₂/activated carbon composite material. *Environmental Technology*, 35(3), 355-363. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.828094>
- AQUASTAT. (2023). *AQUASTAT - Système d'information mondial de la FAO sur l'eau et l'agriculture*. <https://www.fao.org/aquastat/fr/overview/methodology/water-use/>

- Arconada, N., Durán, A., Suárez, S., Portela, R., Coronado, J. M., Sánchez, B., & Castro, Y. (2009). Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂-anatase thin films prepared by sol–gel. *Applied Catalysis B: Environmental*, 86(1), 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.021>
- Arman, N. Z., Salmiati, S., Aris, A., Salim, M. R., Nazifa, T. H., Muhamad, M. S., & Marpongahtun, M. (2021). A Review on Emerging Pollutants in the Water Environment: Existences, Health Effects and Treatment Processes. *Water*, 13(22), 22. <https://doi.org/10.3390/w13223258>
- Ayorinde, T., & Sayes, C. M. (2023). An updated review of industrially relevant titanium dioxide and its environmental health effects. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 4, 100085. <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2023.100085>
- Bamba, D. (2007). *L'élimination du diuron dans l'eau à partir des ressources naturelles de la côte d'Ivoire : Photocatalyse solaire et adsorbants carbonés à base de coques de noix de coco* [These de doctorat, Metz]. <https://www.theses.fr/2007METZ048S>
- Bamba, D., Atheba, P., Robert, D., Trokourey, A., & Dongui, B. (2008). Photocatalytic degradation of the diuron pesticide. *Environmental Chemistry Letters*, 6(3), 163-167. <https://doi.org/10.1007/s10311-007-0118-x>
- Bamba, D., Zoro, E. G., Coulibaly, M., Konan, L. K., Dongui, B., Andji-Yapi, J. Y., & Robert, D. (2018). Etudes Comparatives De L'activite Photocatalytique De Differents Materiaux: Effet De Parametres Physicochimiques. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 25(1), 283-293.
- Bartosiewicz, M., Coggins, L. X., Glaz, P., Cortés, A., Bourget, S., Reichwaldt, E. S., MacIntyre, S., Ghadouani, A., & Laurion, I. (2021). Integrated approach towards quantifying carbon dioxide and methane release from waste stabilization ponds. *Water Research*, 202, 117389. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117389>
- Benavente, Y., Costas, L., Rodríguez-Suarez, M. M., Alguacil, J., Santibáñez, M., Vila, J., Robles, C., Alonso, E., de la Banda, E., Gonzalez-Barca, E., Dierssen-Sotos, T., Gimeno Vazquez, E., Aymerich, M., Campo, E., Jiménez-Moleón, J. J., Marcos-Gragera, R., Castaño-Vinyals, G., Aragonés, N., Pollan, M., ... Casabonne, D. (2020). Occupational Exposure to Pesticides and Chronic Lymphocytic Leukaemia in the MCC-Spain Study. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(14), 14. <https://doi.org/10.3390/ijerph17145174>

- Bhachu, D. S., Egdell, R. G., Sankar, G., Carmalt, C. J., & Parkin, I. P. (2017). Electronic properties of antimony-doped anatase TiO₂ thin films prepared by aerosol assisted chemical vapour deposition. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(37), 9694-9701. <https://doi.org/10.1039/C6TC04462J>
- Binjhade, R., Mondal, R., & Mondal, S. (2022). Continuous photocatalytic reactor: Critical review on the design and performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 107746. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107746>
- Blessing, M., & Baran, N. (2022). A review on environmental isotope analysis of aquatic micropollutants: Recent advances, pitfalls and perspectives. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 157. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116730>
- Bollmann, U. E., Tang, C., Eriksson, E., Jönsson, K., Vollertsen, J., & Bester, K. (2014). Biocides in urban wastewater treatment plant influent at dry and wet weather: Concentrations, mass flows and possible sources. *Water Research*, 60, 64-74. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.014>
- Boscolo Pereira, T. S., Pereira Boscolo, C. N., Felício, A. A., Batlouni, S. R., Schlenk, D., & Alves de Almeida, E. (2016). Estrogenic activities of diuron metabolites in female Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Chemosphere*, 146, 497-502. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.073>
- Boucaud-Maitre, D., Rambourg, M.-O., Sinno-Tellier, S., Puskarczyk, E., Pineau, X., Kammerer, M., Bloch, J., & Langrand, J. (2019). Human exposure to banned pesticides reported to the French Poison Control Centers: 2012–2016. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 69, 51-56. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.03.017>
- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H., & McArdell, C. S. (2018). Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research*, 129, 486-498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>
- Boyjoo, Y., Ang, M., & Pareek, V. (2013). Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science*, 101, 764-784. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.035>

- Bressy, A., Pajens, C., Tedoldi, D., Frèf, B., Mailler, R., Rocher, V., & Moilleron, R. (2022). Biocide transfer from the city to the aquatic environment : The example of the Paris conurbation. *Techniques - Sciences - Methodes*, 166(12), 47-92. Scopus.
- Brovini, E. M., Quadra, G. R., Paranaíba, J. R., Carvalho, L., Pereira, R. de O., & de Aquino, S. F. (2023). Occurrence and environmental risk assessment of 22 pesticides in Brazilian freshwaters. *Aquatic Toxicology*, 260, 106566. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2023.106566>
- Brown, B., & Lohstroh, P. (2022). *Risks from Human Exposure to Diuron Residues in Groundwater*. California Department of Pesticide Regulation. https://www.cdpr.ca.gov/docs/hha/memos/diuron_ground_water.pdf
- Bunzel, K., Kattwinkel, M., & Liess, M. (2013). Effects of organic pollutants from wastewater treatment plants on aquatic invertebrate communities. *Water Research*, 47(2), 597-606. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.031>
- Cahill, J. D., Furlong, E. T., Burkhardt, M. R., Kolpin, D., & Anderson, L. G. (2004). Determination of pharmaceutical compounds in surface- and ground-water samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1041(1), 171-180. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.04.005>
- Calderón-Preciado, D., Jiménez-Cartagena, C., Matamoros, V., & Bayona, J. M. (2011). Screening of 47 organic microcontaminants in agricultural irrigation waters and their soil loading. *Water Research*, 45(1), 221-231. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.050>
- Calderón-Preciado, D., Matamoros, V., & Bayona, J. M. (2011). Occurrence and potential crop uptake of emerging contaminants and related compounds in an agricultural irrigation network. *Science of The Total Environment*, 412-413, 14-19. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.057>
- Camenzuli, L., Scheringer, M., Gaus, C., Ng, C. A., & Hungerbühler, K. (2012). Describing the environmental fate of diuron in a tropical river catchment. *Science of The Total Environment*, 440, 178-185. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.037>

- Campo, J., Masiá, A., Blasco, C., & Picó, Y. (2013). Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 146-157. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.061>
- Campos-Mañas, M. C., Plaza-Bolaños, P., Sánchez-Pérez, J. A., Malato, S., & Agüera, A. (2017). Fast determination of pesticides and other contaminants of emerging concern in treated wastewater using direct injection coupled to highly sensitive ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1507, 84-94. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.05.053>
- Canada, H. (2010, juin 25). *Urea, N'-(3,4-dichlorophenyl)-N,N-dimethyl- (Diuron)* [Frequently asked questions]. <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/chemical-substances/challenge/batch-10/diuron.html>
- Canada, S. (2022, janvier 1). *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : Document technique – le diuron* [Recherche;lignes directrices]. <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/publications/vie-saine/recommandations-pour-qualite-eau-potable-canada-document-technique-diuron.html>
- Cárdenas-Talero, J. L., Silva-Leal, J. A., Pérez-Vidal, A., & Torres-Lozada, P. (2022). The Influence of Municipal Wastewater Treatment Technologies on the Biological Stabilization of Sewage Sludge : A Systematic Review. *Sustainability*, 14(10), 10. <https://doi.org/10.3390/su14105910>
- Carrier, M., Guillard, C., Besson, M., Bordes, C., & Chermette, H. (2009). Photocatalytic Degradation of Diuron : Experimental Analyses and Simulation of HO° Radical Attacks by Density Functional Theory Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(22), 6365-6374. <https://doi.org/10.1021/jp810146v>
- Casado, C., Timmers, R., Sergejevs, A., Clarke, C. T., Allsopp, D. W. E., Bowen, C. R., van Grieken, R., & Marugán, J. (2017). Design and validation of a LED-based high intensity photocatalytic reactor for quantifying activity measurements. *Chemical Engineering Journal*, 327, 1043-1055. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.167>
- Chidya, R., Derbalah, A., Abdel-Dayem, S., Kaonga, C., Tsuji, H., Takeda, K., & Sakugawa, H. (2022). Contamination, dynamics, and health risk assessment of

- pesticides in seawater and marine samples from the Seto Inland Sea, Japan. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(45), 67894-67907. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20617-z>
- Chin-Pampillo, J. S., Perez-Villanueva, M., Masis-Mora, M., Mora-Dittel, T., Carazo-Rojas, E., Alcañiz, J. M., Chinchilla-Soto, C., & Domene, X. (2021). Amendments with pyrolyzed agrowastes change bromacil and diuron's sorption and persistence in a tropical soil without modifying their environmental risk. *Science of The Total Environment*, 772, 145515. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145515>
- Covert, S. Alex., Shoda, M. E., Stackpoole, S. M., & Stone, W. W. (2020). Pesticide mixtures show potential toxicity to aquatic life in U.S. streams, water years 2013–2017. *Science of The Total Environment*, 745, 141285. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141285>
- da Costa Filho, B. M., Araujo, A. L. P., Padrão, S. P., Boaventura, R. A. R., Dias, M. M., Lopes, J. C. B., & Vilar, V. J. P. (2019). Effect of catalyst coated surface, illumination mechanism and light source in heterogeneous TiO₂ photocatalysis using a mili-photoreactor for n-decane oxidation at gas phase. *Chemical Engineering Journal*, 366, 560-568. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.122>
- de la Cruz, D., Arévalo, J. C., Torres, G., Margulis, R. G. B., Ornelas, C., & Aguilar-Elguézabal, A. (2011). TiO₂ doped with Sm³⁺ by sol–gel: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light. *Catalysis Today*, 166(1), 152-158. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.08.023>
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167-176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- Denny, F., Scott, J., Pareek, V., Ding Peng, G., & Amal, R. (2009). CFD modelling for a TiO₂-coated glass-bead photoreactor irradiated by optical fibres: Photocatalytic degradation of oxalic acid. *Chemical Engineering Science*, 64(8), 1695-1706. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.12.021>
- de Oliveira, D. M., Agostinetto, L., & Sieglloch, A. E. (2023). Comparison of the drinking water standard for pesticides of the Brazil with other countries. *Heliyon*, 9(3), e13783. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13783>
- de Souza, R. M., Seibert, D., Quesada, H. B., de Jesus Bassetti, F., Fagundes-Klen, M. R., & Bergamasco, R. (2020). Occurrence, impacts and general aspects of

- pesticides in surface water : A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 135, 22-37. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.035>
- Dewil, R., Mantzavinos, D., Poullos, I., & Rodrigo, M. A. (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, 195, 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>
- Di Bernardo Dantas, A., Paschoalato, C. F. R., Martinez, M. S., Ballejo, R. R., & Di Bernardo, L. (2011). Removal of diuron and hexazinone from guarany aquifer groundwater. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 415-424. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000300007>
- Duminica, F.-D., Maury, F., & Hausbrand, R. (2007). Growth of TiO₂ thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications. *Surface and Coatings Technology*, 201(22), 9304-9308. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.011>
- Duong, K., & Saphores, J.-D. M. (2015). Obstacles to wastewater reuse : An overview. *WIREs Water*, 2(3), 199-214. <https://doi.org/10.1002/wat2.1074>
- Durak, J., Rokoszak, T., Skiba, A., Furman, P., & Styszko, K. (2021). Environmental risk assessment of priority biocidal substances on Polish surface water sample. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(1), 1254-1266. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11581-7>
- Echeverry, G., Zapata, A. M., Paéz, M. I., Méndez, F., & Peña, M. (2015). Evaluation of human health risk for a population from Cali, Colombia, by exposure to lead, cadmium, mercury, 2,4-dichloro-phenoxyacetic acid and diuron associated with water and food consumption. *Biomédica*, 35, 110-119. <https://doi.org/10.7705/biomedica.v35i0.2464>
- Eddy, D. R., Permana, M. D., Sakti, L. K., Sheha, G. A. N., Solihudin, Hidayat, S., Takei, T., Kumada, N., & Rahayu, I. (2023). Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst : Fabrication and Activity. *Nanomaterials*, 13(4), 4. <https://doi.org/10.3390/nano13040704>
- Edelahi, M. C., Oturan, N., Oturan, M. A., Padellec, Y., Bermond, A., & El Kacemi, K. (2003). Degradation of diuron by the electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*, 1(4), 233-236. <https://doi.org/10.1007/s10311-003-0052-5>

- Eissa, F., Zidan, N. E.-H., & Sakugawa, H. (2015). Photodegradation of the herbicide diuron in water under simulated sunlight. *Geochemical Journal*, 49(3), 309-318. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0358>
- El Golli, A., Contreras, S., & Dridi, C. (2023). Bio-synthesized ZnO nanoparticles and sunlight-driven photocatalysis for environmentally-friendly and sustainable route of synthetic petroleum refinery wastewater treatment. *Scientific Reports*, 13(1), 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-47554-2>
- EPA. (2023). *Antifouling paints you can no longer use from 1 August 2023 | EPA*. Environmental Protection Authority. <https://www.epa.govt.nz/industry-areas/hazardous-substances/rules-for-hazardous-substances/high-profile-substances/antifouling-paints/>
- Erickson, B. E. (2022). EPA proposes banning diuron herbicide on food. *Chemical & Engineering News*. <https://doi.org/10.1021/cen-10016-polcon2>
- FAO. (2010). *The Wealth of Waste : The Economics of Wastewater Use in Agriculture* (Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)). <https://www.fao.org/sustainable-food-value-chains/library/details/fr/c/266045/>
- Farkas, J., Náfrádi, M., Hlogyik, T., Pravda, B. C., Schrantz, K., Hernádi, K., & Alapi, T. (2018). Comparison of advanced oxidation processes in the decomposition of diuron and monuron – efficiency, intermediates, electrical energy per order and the effect of various matrices. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4(9), 1345-1360. <https://doi.org/10.1039/C8EW00202A>
- Farré, M. J., Maldonado, M. I., Gernjak, W., Oller, I., Malato, S., Domènech, X., & Peral, J. (2008). Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale. *Chemosphere*, 72(4), 622-629. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.043>
- Fondation Heinrich Böll. (2023, juin 30). *Atlas des pesticides*. Creseb Bretagne. <https://www.creseb.fr/atlas-des-pesticides/>
- Foura, G., Soualah, A., & Robert, D. (2016). Effect of W doping level on TiO₂ on the photocatalytic degradation of Diuron. *Water Science and Technology*, 75(1), 20-27. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.472>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters : A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

- Fulford, J., Nikjoo, H., Goodhead, D. T., & O'Neill, P. (2001). Yields of SSB and DSB induced in DNA by AIK ultrasoft X-rays and α -particles: Comparison of experimental and simulated yields. *International Journal of Radiation Biology*, 77(10), 1053-1066. Scopus. <https://doi.org/10.1080/09553000110069308>
- Galenda, A., Natile, M. M., & El Habra, N. (2022). Large-Scale MOCVD Deposition of Nanostructured TiO₂ on Stainless Steel Woven: A Systematic Investigation of Photoactivity as a Function of Film Thickness. *Nanomaterials*, 12(6), 6. <https://doi.org/10.3390/nano12060992>
- Gerbasì, R., Bolzan, M., Habra, N. E., Rossetto, G., Schiavi, L., Strini, A., & Barison, S. (2009). Photocatalytic Activity Dependence on the Structural Orientation of MOCVD TiO₂ Anatase Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(12), K233. <https://doi.org/10.1149/1.3236502>
- Giroux, I., Roy, N., & Lamontagne, C. (2010). Présence de Pesticides dans l'Eau Souterraine en Milieu Agricole: Étude Pilote du Bassin Versant de la Rivière Châteauguay. *Canadian Water Resources Journal / Revue canadienne des ressources hydriques*, 35(4), 527-542. <https://doi.org/10.4296/cwrj3504527>
- González, O., Bayarri, B., Aceña, J., Pérez, S., & Barceló, D. (2016). Treatment Technologies for Wastewater Reuse: Fate of Contaminants of Emerging Concern. In D. Fatta-Kassinos, D. D. Dionysiou, & K. Kümmerer (Éds.), *Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse* (p. 5-37). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/698_2015_363
- Green, P. G., & Young, T. M. (2006). Loading of the Herbicide Diuron into the California Water System. *Environmental Engineering Science*, 23(3), 545-551. <https://doi.org/10.1089/ees.2006.23.545>
- Gu, X., Qin, N., Wei, G., Hu, Y., Zhang, Y., & Zhao, G. (2021). Efficient photocatalytic removal of phthalates easily implemented over a bi-functional {001}TiO₂ surface. *Chemosphere*, 263, 128257. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128257>
- Guillossou, R., Le Roux, J., Mailler, R., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Gasperi, J., & Rocher, V. (2019). Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment? *Chemosphere*, 218, 1050-1060. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.182>

- Harino, H., Ohji, M., Kono, K., Onduka, T., Hano, T., & Mochida, K. (2023). Current Status of Antifouling Biocides Contamination in the Seto Inland Sea, Japan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *85*(4), 333-348. <https://doi.org/10.1007/s00244-023-01036-8>
- Hassaan, M. A., El-Nemr, M. A., Elkatory, M. R., Ragab, S., Niculescu, V.-C., & El Nemr, A. (2023). Principles of Photocatalysts and Their Different Applications : A Review. *Topics in Current Chemistry*, *381*(6), 31. <https://doi.org/10.1007/s41061-023-00444-7>
- Hassani, A., Vafaei, F., Karaca, S., & Khataee, A. R. (2014). Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using Turkish lignite: Kinetic, isotherm, thermodynamic studies and neural network modeling. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *20*(4), 2615-2624. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.049>
- He, J., Burt, S. P., Ball, M. R., Hermans, I., Dumesic, J. A., & Huber, G. W. (2019). Catalytic C-O bond hydrogenolysis of tetrahydrofuran-dimethanol over metal supported W_Ox/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *258*. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117945>
- Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, *53*(1), 115-129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- Herrmann, J.-M. (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, *99*(3), 461-468. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>
- Hou, K., Wang, G., Zhu, Y., Ezzatahmedi, N., Fu, L., Tang, A., Yang, H., & Xi, Y. (2019). Sepiolite/Fe₃O₄ composite for effective degradation of diuron. *Applied Clay Science*, *181*, 105243. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105243>
- Hsuan-Fu, Y., & Chao-Wei, C. (2021). Enhancing photocatalytic ability of TiO₂ films using gel-derived P/Si-TiO₂ powder. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *97*(2), 259-270. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05450-5>
- Huang, B.-S., Chang, F.-Y., & Wey, M.-Y. (2010). Photocatalytic properties of redox-treated Pt/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from an aqueous methanol solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, *35*(15), 7699-7705. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.103>

- Huang, J.-R., Tan, X., Yu, T., Zhao, L., & Hu, W.-L. (2014). Enhanced Photoelectrocatalytic and Photoelectrochemical Properties by High-Reactive TiO₂/SrTiO₃ Hetero-Structured Nanotubes with dominant {001} Facet of Anatase TiO₂. *Electrochimica Acta*, 146, 278-287. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.043>
- Ibrahim, M. A., Zulkifli, S. Z., Azmai, M. N. A., Mohamat-Yusuff, F., & Ismail, A. (2020). Embryonic toxicity of 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA) on Javanese medaka (*Oryzias javanicus* Bleeker, 1854). *Toxicology Reports*, 7, 1039-1045. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2020.08.011>
- ICA. (s. d.). *Boletín de Estadísticas de comercialización de Plaguicidas*. Instituto Colombiano Agropecuario. Consulté 5 novembre 2023, à l'adresse <https://www.ica.gov.co/getdoc/1908eb2c-254f-44de-8e21-c322cc2a7e91/estadisticas.aspx>
- Illatou, O. E. F. M., Spinelli, S., Avezac, M., Bertrand, M., Gonzalez, C., & Vinches, M. (2023). Occurrences, distribution and risk assessment of polar pesticides in Niger River valley and its tributary the Mekrou River (Niger Republic). *Environmental Science and Pollution Research*, 30(8), 20804-20820. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23526-3>
- Judd, S. (2008). The status of membrane bioreactor technology. *Trends in Biotechnology*, 26(2), 109-116. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2007.11.005>
- Jung, S.-C., Bang, H.-J., Lee, H., Ha, H.-H., Yu, Y. H., Kim, S.-J., & Park, Y.-K. (2022). Assessing the photocatalytic activity of europium doped TiO₂ using liquid phase plasma process on acetylsalicylic acid. *Catalysis Today*, 388-389, 365-371. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.004>
- Jung, S.-C., Kim, S.-J., Imaishi, N., & Cho, Y.-I. (2005). Effect of TiO₂ thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities. *Applied Catalysis B: Environmental*, 55(4), 253-257. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.08.009>
- Kaleem, M., Ahmad, A., Ahmad, W., Nur, S. M., & Tabrez, S. (2022). Chapter 18— Membrane bioreactor as an advanced wastewater treatment technology. In M. Shah, S. Rodriguez-Couto, & J. Biswas (Éds.), *Development in Wastewater Treatment Research and Processes* (p. 401-434). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85583-9.00002-8>

- Kamarudin, N. A., Zulkifli, S. Z., Azmai, M. N. A., Abdul Aziz, F. Z., & Ismail, A. (2020). Herbicide Diuron as Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) through Histopathological Analysis in Gonads of Javanese Medaka (*Oryzias javanicus*, Bleeker 1854). *Animals*, *10*(3), 3. <https://doi.org/10.3390/ani10030525>
- Kaonga, C. C., Takeda, K., & Sakugawa, H. (2016). Concentration and degradation of alternative biocides and an insecticide in surface waters and their major sinks in a semi-enclosed sea, Japan. *Chemosphere*, *145*, 256-264. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.100>
- Kaswan, V., & Kaur, H. (2023). A comparative study of advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Water Practice and Technology*, *18*(5), 1233-1254. <https://doi.org/10.2166/wpt.2023.061>
- Katsumata, H., Sada, M., Nakaoka, Y., Kaneco, S., Suzuki, T., & Ohta, K. (2009). Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, *171*(1), 1081-1087. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.110>
- Khan, M. M., Ansari, S. A., Lee, J., & Cho, M. H. (2013). Enhanced optical, visible light catalytic and electrochemical properties of Au@TiO₂ nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *19*(6), 1845-1850. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.02.030>
- Khongthon, W., Jovanovic, G., Yokochi, A., Sangvanich, P., & Pavarajarn, V. (2016). Degradation of diuron via an electrochemical advanced oxidation process in a microscale-based reactor. *Chemical Engineering Journal*, *292*, 298-307. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.042>
- Kim, T.-Y., Park, S.-S., & Cho, S.-Y. (2012). Adsorption characteristics of Reactive Black 5 onto chitosan beads cross-linked with epichlorohydrin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *18*(4), 1458-1464. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.02.006>
- King, O. C., Smith, R. A., Mann, R. M., & Warne, M. St. J. (2018). *Proposed guideline values for 27 pesticides commonly used in the GBR catchment area*. [Text]. The State of Queensland. <https://www.publications.qld.gov.au/dataset/proposed-guideline-values-27-pesticides-used-in-the-gbr-catchment>
- King, O. C., Smith, R. A., & Warne, M. St. J. (2017). *Proposed default guideline values for the protection of aquatic ecosystems: Diuron – marine* (p. 39) [Text]. The State of Queensland. <https://www.publications.qld.gov.au/dataset/diuron-in->

freshwater-and-marine-ecosystems/resource/577a8be6-f976-4d9b-91f2-6a1e4b2d5288

- Klongdee, J., Petchkroh, W., Phuempoosathaporn, K., Prasertdam, P., Vangnai, A. S., & Pavarajarn, V. (2005). Activity of nanosized titania synthesized from thermal decomposition of titanium (IV) n-butoxide for the photocatalytic degradation of diuron. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(3-4), 290. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.02.007>
- Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., Postigo, C., Garrido, T., Fraile, J., López de Alda, M., & Barceló, D. (2014). Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). *Science of The Total Environment*, 470-471, 1087-1098. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.079>
- Köck-Schulmeyer, M., Postigo, C., Farré, M., Barceló, D., & López de Alda, M. (2019). Medium to highly polar pesticides in seawater: Analysis and fate in coastal areas of Catalonia (NE Spain). *Chemosphere*, 215, 515-523. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.049>
- Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., & Barceló, D. (2013). Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Science of The Total Environment*, 458-460, 466-476. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.010>
- Kosmulski, M. (2002). The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. *Advances in Colloid and Interface Science*, 99(3), 255-264. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00080-5](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00080-5)
- Kouamé, N. A., Robert, D., Keller, V., Keller, N., Pham, C., & Nguyen, P. (2012). TiO₂/[beta]-SiC foam-structured photoreactor for continuous wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research International*, 19(9), 3727-3734. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0719-6>
- Kovács, K., Farkas, J., Veréb, G., Arany, E., Simon, G., Schrantz, K., Dombi, A., Hernádi, K., & Alapi, T. (2016). Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of phenylurea herbicides. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 51(4), 205-214. Scopus. <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.1120597>

- Lagunas-Basave, B., Brito-Hernández, A., Saldarriaga-Noreña, H. A., Romero-Aguilar, M., Vergara-Sánchez, J., Moeller-Chávez, G. E., Díaz-Torres, J. de J., Rosales-Rivera, M., & Murillo-Tovar, M. A. (2022). Occurrence and Risk Assessment of Atrazine and Diuron in Well and Surface Water of a Cornfield Rural Region. *Water*, 14(22), 22. <https://doi.org/10.3390/w14223790>
- Lapworth, D., Goody, D., Harrison, I., & Hookey, J. (2005). *Pesticides and their metabolites in groundwater: Diuron in the Isle of Thanet aquifer of southeast England* (IR/05/049). British Geological Survey. <https://www.semanticscholar.org/paper/Pesticides-and-their-metabolites-in-groundwater-%3A-Lapworth-Goody/1adfa863ef33e6d644ef024eca9467ea8b21b8ca>
- Lee, S.-W., Kim, S.-M., & Choi, J. (2009). Genotoxicity and ecotoxicity assays using the freshwater crustacean *Daphnia magna* and the larva of the aquatic midge *Chironomus riparius* to screen the ecological risks of nanoparticle exposure. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 28(1), 86-91. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2009.03.001>
- Lee, S.-Y., & Park, S.-J. (2013). TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), 1761-1769. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.012>
- Leong, S., Razmjou, A., Wang, K., Hapgood, K., Zhang, X., & Wang, H. (2014). TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, 472, 167-184. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.016>
- Li puma, G. (2005). Dimensionless Analysis of Photocatalytic Reactors Using Suspended Solid Photocatalysts. *Chemical Engineering Research and Design*, 83(7), 820-826. <https://doi.org/10.1205/cherd.04336>
- Liu, S., & Yang, Z. (2013). Evaluation of the Effect of Acute and Subacute Exposure to TiO₂ Nanoparticles on Oxidative Stress. In D. Armstrong & D. J. Bharali (Éds.), *Oxidative Stress and Nanotechnology: Methods and Protocols* (p. 135-145). Humana Press. https://doi.org/10.1007/978-1-62703-475-3_8
- Lopes, J. Q., & Salgado, B. C. B. (2021). Photocatalytic performance of titanium and zinc oxides in diuron degradation. *Environmental Challenges*, 4, 100186. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100186>
- Lopez-Herguedas, N., González-Gaya, B., Castelblanco-Boyacá, N., Rico, A., Etxebarria, N., Olivares, M., Prieto, A., & Zuloaga, O. (2022). Characterization

- of the contamination fingerprint of wastewater treatment plant effluents in the Henares River Basin (central Spain) based on target and suspect screening analysis. *Science of The Total Environment*, 806, 151262. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151262>
- Lu, A. D. y D. (2022). *The dirty dozen : 12 pesticides that are banned elsewhere but still used in Australia*. the Guardian. <https://www.theguardian.com/australia-news/ng-interactive/2022/sep/27/12-pesticides-banned-elsewhere-but-still-used-legal-in-australia-what-is-paraquat-atrazine-fiprinol-pesticide-chemicals-food-crops-animals>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 473-474, 619-641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Macounová, K., Krýsová, H., Ludvík, J., & Jirkovský, J. (2003). Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO₂ particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156(1), 273-282. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00091-6](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00091-6)
- Madani, M. E., Guillard, C., Pérol, N., Chovelon, J. M., Azzouzi, M. E., Zrineh, A., & Herrmann, J. M. (2006). Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65(1), 70-76. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.005>
- Malato, S., Cáceres, J., Fernández-Alba, A. R., Piedra, L., Hernando, M. D., Agüera, A., & Vial, J. (2003). Photocatalytic Treatment of Diuron by Solar Photocatalysis : Evaluation of Main Intermediates and Toxicity. *Environmental Science & Technology*, 37(11), 2516-2524. <https://doi.org/10.1021/es0261170>
- Mancini F, V. D. V. H. (2015). *Addressing Highly Hazardous Pesticides in Mozambique*. FAO. <https://www.fao.org/documents/card/es/c/4bf666a3-a130-4c00-9184-824033417fe5/>
- Maqueda, C., dos Santos Afonso, M., Morillo, E., Torres Sánchez, R. M., Perez-Sayago, M., & Undabeytia, T. (2013). Adsorption of diuron on mechanically and

- thermally treated montmorillonite and sepiolite. *Applied Clay Science*, 72, 175-183. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.017>
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L. F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., & Barry, D. A. (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater : Ozone or powdered activated carbon? *Science of The Total Environment*, 461-462, 480-498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>
- Martin Ruel, S., Choubert, J.-M., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., & Coquery, M. (2012). Occurrence and fate of relevant substances in wastewater treatment plants regarding Water Framework Directive and future legislations. *Water Science and Technology*, 65(7), 1179-1189. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.943>
- Martín-Sómer, M., Pablos, C., van Grieken, R., & Marugán, J. (2017). Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors : LED vs mercury lamps. *Applied Catalysis B: Environmental*, 215, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.048>
- Maury, F., & Duminica, F.-D. (2010). TiOxNy coatings grown by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 205(5), 1287-1293. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.112>
- Meephon, S., Rungrotmongkol, T., Puttamat, S., Prasertdam, S., & Pavarajarn, V. (2019). Heterogeneous photocatalytic degradation of diuron on zinc oxide : Influence of surface-dependent adsorption on kinetics, degradation pathway, and toxicity of intermediates. *Journal of Environmental Sciences*, 84, 97-111. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.04.016>
- Mercurio, P., Mueller, J. F., Eaglesham, G., O'Brien, J., Flores, F., & Negri, A. P. (2016). Degradation of Herbicides in the Tropical Marine Environment : Influence of Light and Sediment. *PLOS ONE*, 11(11), e0165890. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0165890>
- Miquelot, A., Youssef, L., Villeneuve-Faure, C., Prud'homme, N., Dragoe, N., Nada, A., Rouessac, V., Roualdes, S., Bassil, J., Zakhour, M., Nakhl, M., & Vahlas, C. (2021). In- and out-plane transport properties of chemical vapor deposited TiO₂ anatase films. *Journal of Materials Science*, 56(17), 10458-10476. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05955-6>

- Mishra, B., Mukherjee, A., Mullick, A., Bhandari, V. M., & Moulik, S. (2022). Design of hydrodynamic cavitation assisted intensified tertiary treatment unit for effective degradation of organic micropollutants in pharmaceutical industrial effluent : A Case study with triclosan. *Journal of Water Process Engineering*, 49. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103132>
- Mishra, R. K., Mentha, S. S., Misra, Y., & Dwivedi, N. (2023). Emerging pollutants of severe environmental concern in water and wastewater : A comprehensive review on current developments and future research. *Water-Energy Nexus*, 6, 74-95. <https://doi.org/10.1016/j.wen.2023.08.002>
- Montes, R., Méndez, S., Cobas, J., Carro, N., Neuparth, T., Alves, N., Santos, M. M., Quintana, J. B., & Rodil, R. (2023). Occurrence of persistent and mobile chemicals and other contaminants of emerging concern in Spanish and Portuguese wastewater treatment plants, transnational river basins and coastal water. *Science of The Total Environment*, 885, 163737. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163737>
- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A. R. L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Teixeira, M. R., Picos-Corrales, L. A., Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., Li, C., Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., & Crini, G. (2022). Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants : A review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(4), 2311-2338. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4>
- Mrema, E. J., Rubino, F. M., Brambilla, G., Moretto, A., Tsatsakis, A. M., & Colosio, C. (2013). Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity. *Toxicology*, 307, 74-88. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2012.11.015>
- Munaron, D., Mérigot, B., Derolez, V., Tapie, N., Budzinski, H., & Fiandrino, A. (2023). Evaluating pesticide mixture risks in French Mediterranean coastal lagoons waters. *Science of The Total Environment*, 867, 161303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161303>
- Murgolo, S., Yargeau, V., Gerbasi, R., Visentin, F., El Habra, N., Ricco, G., Lacchetti, I., Carere, M., Curri, M. L., & Mascolo, G. (2017). A new supported TiO₂ film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern. *Chemical Engineering Journal*, 318, 103-111. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.125>

- Nahar, S., Zain, M. F. M., Kadhum, A. A. H., Hasan, H. A., & Hasan, M. R. (2017). Advances in Photocatalytic CO₂ Reduction with Water : A Review. *Materials*, 10(6), 6. <https://doi.org/10.3390/ma10060629>
- Nam, S.-E., Haque, Md. N., Do, S. D., & Rhee, J.-S. (2023). Chronic effects of environmental concentrations of antifoulant diuron on two marine fish : Assessment of hormone levels, immunity, and antioxidant defense system. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 263, 109510. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2022.109510>
- Naşcu, I., & Naşcu, I. (2016). Modelling and optimization of an activated sludge wastewater treatment process. In Z. Kravanja & M. Bogataj (Éds.), *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 38, p. 1159-1164). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50198-3>
- Navarrete-Rodríguez, G., Castañeda-Chávez, M. del R., Lango-Reynoso, F., Gil-Díaz, D., Navarrete-Rodríguez, G., Castañeda-Chávez, M. del R., Lango-Reynoso, F., & Gil-Díaz, D. (2023). *Use and Management of Herbicides in Agricultural Crops in the Central Area of the Gulf of Mexico*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1002862>
- N'dohou, E. H. N., Gervais, N. 'zi K., Paul, G. U., Marius, K. T., Marcellin, Y. K., & Paul, K. E. (2023). Spatial and seasonal distribution of pesticides in the waters of Azagny area (Grand Lahou, Cote d'Ivoire). *Environmental Monitoring and Assessment*, 195(5), 626. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11179-9>
- Newton, G. L., & Milligan, J. R. (2006). Fluorescence detection of hydroxyl radicals. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(4), 473-478. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2005.10.011>
- Nguyen, T., Appiah Nsiah, G., Crowder, E., Garland, S., Williams, C. F., & Conroy-Ben, O. (2023). Predicted Endocrine Disrupting Activity of Unregulated Drinking Water Contaminants. *ACS ES&T Water*. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.3c00156>
- Nogueira, V., Lopes, I., Rocha-Santos, T., Gonçalves, F., & Pereira, R. (2015). Toxicity of solid residues resulting from wastewater treatment with nanomaterials. *Aquatic Toxicology*, 165, 172-178. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2015.05.021>
- Oliveira, P. L. de, Lima, N. S., Costa, A. C. F. de M., Cavalcanti, E. B., & Conrado, L. de S. (2020). Obtaining TiO₂:CoFe₂O₄ nanocatalyst by Pechini method for

- diuron degradation and mineralization. *Ceramics International*, 46(7), 9421-9435. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.203>
- ONU. (2021). *Progress on Wastewater Treatment – 2021*. UN-Water. <https://www.unwater.org/publications/progress-wastewater-treatment-2021-update>
- ONU. (2022a). *UNSD - Data Commons for the SDGs*. https://unstats.un.org/UNSDWebsite/undatacommons/sdgs/countries?p=undata-geo%2FG00134000&v=dc%2Ftopic%2Fsdg_6.3.1
- ONU. (2022b). *Water and Sanitation*. United Nations Sustainable Development. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/water-and-sanitation/>
- Opra, D. P., Gnedenkov, S. V., & Sinebryukhov, S. L. (2019). Recent efforts in design of TiO₂(B) anodes for high-rate lithium-ion batteries : A review. *Journal of Power Sources*, 442, 227225. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227225>
- Oturan, M. A., Edelahe, M. C., Oturan, N., El kacemi, K., & Aaron, J.-J. (2010). Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97(1), 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.026>
- Oturan, M. A., Oturan, N., Edelahe, M. C., Podvorica, F. I., & Kacemi, K. E. (2011). Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 127-135. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.072>
- Oturan, N., Trajkovska, S., Oturan, M. A., Couderchet, M., & Aaron, J.-J. (2008). Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton". *Chemosphere*, 73(9), 1550-1556. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.082>
- Padoin, N., & Soares, C. (2017). An explicit correlation for optimal TiO₂ film thickness in immobilized photocatalytic reaction systems. *Chemical Engineering Journal*, 310, 381-388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.013>
- Paíga, P., Sousa, S., Vera, J., Bitencourt, L., Vieira, J., Jorge, S., Silva, J. G., Correia, M., Domingues, V. F., & Delerue-Matos, C. (2021). Multi-residue analysis of fifty pesticides in river waters and in wastewaters. *Environmental Science and*

- Pollution Research*, 28(47), 66787-66803. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15134-4>
- Paijens, C., Frère, B., Caupos, E., Moilleron, R., & Bressy, A. (2020). Determination of 18 Biocides in Both the Dissolved and Particulate Fractions of Urban and Surface Waters by HPLC-MS/MS. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(5), 1-17. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04546-6>
- Paijens, C., Tedoldi, D., Frère, B., Mailler, R., Rocher, V., Moilleron, R., & Bressy, A. (2022). Biocidal substances in the Seine River: Contribution from urban sources in the Paris megacity. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 8(10), 2358-2372. Scopus. <https://doi.org/10.1039/d2ew00253a>
- PAN International. (2022). *Consolidated List of Banned Pesticides*. PAN International. <https://pan-international.org/pan-international-consolidated-list-of-banned-pesticides/>
- Panis, C., Candioto, L. Z. P., Gaboardi, S. C., Gurzenda, S., Cruz, J., Castro, M., & Lemos, B. (2022). Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil. *Environment International*, 165. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107321>
- Pareek, V. K., Brungs, M. P., & Adesina, A. A. (2001). Continuous Process for Photodegradation of Industrial Bayer Liquor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(23), 5120-5125. <https://doi.org/10.1021/ie0010058>
- Partyka, M. L., & Bond, R. F. (2022). Wastewater reuse for irrigation of produce: A review of research, regulations, and risks. *Science of The Total Environment*, 828, 154385. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154385>
- Pawar, R. C., & Lee, C. S. (2015). Chapter 1—Basics of Photocatalysis. In R. C. Pawar & C. S. Lee (Éds.), *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification* (p. 1-23). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39310-2.00001-1>
- Pérez-Villanueva, M. E., Chin-Pampillo, J. S., Aguilar-Mora, P., Guzmán, A. P., Masís-Mora, M., Arias-Mora, V., & Ramírez-Morales, D. (2022). An integrative water quality evaluation in two surface water bodies from a tropical agricultural region in Cartago, Costa Rica. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(15), 21968-21980. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17283-y>
- Perkins, R., Whitehead, M., Civil, W., & Goulson, D. (2021). Potential role of veterinary flea products in widespread pesticide contamination of English rivers. *Science*

- of the *Total Environment*, 755. Scopus.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143560>
- Pham, T. H., Bui, H. M., & Bui, T. X. (2020). Chapter 13—Advanced oxidation processes for the removal of pesticides. In S. Varjani, A. Pandey, R. D. Tyagi, H. H. Ngo, & C. Larroche (Éds.), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (p. 309-330). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819594-9.00013-9>
- Postigo, C., Ginebreda, A., Barbieri, M. V., Barceló, D., Martín-Alonso, J., de la Cal, A., Boleda, M. R., Otero, N., Carrey, R., Solà, V., Queralt, E., Isla, E., Casanovas, A., Frances, G., & López de Alda, M. (2021). Investigative monitoring of pesticide and nitrogen pollution sources in a complex multi-stressed catchment: The lower Llobregat River basin case study (Barcelona, Spain). *Science of The Total Environment*, 755, 142377. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142377>
- Pulido-Reyes, G., Moreno-Martín, G., Gómez-Gómez, B., Navas, J. M., Madrid, Y., & Fernández-Cruz, M. L. (2024). Fish acute toxicity of nine nanomaterials: Need of pre-tests to ensure comparability and reuse of data. *Environmental Research*, 245. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.118072>
- Quiñones, D. H., Rey, A., Álvarez, P. M., Beltrán, F. J., & Li Puma, G. (2015). Boron doped TiO₂ catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbuthylazine. *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.036>
- Quiñones, D. H., Rey, A., Álvarez, P. M., Beltrán, F. J., & Plucinski, P. K. (2014). Enhanced activity and reusability of TiO₂ loaded magnetic activated carbon for solar photocatalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144(1), 96-106. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.005>
- Rajbongshi, B. M., & Samdarshi, S. K. (2014). Cobalt-doped zincblende–wurtzite mixed-phase ZnO photocatalyst nanoparticles with high activity in visible spectrum. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 435-441. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.048>
- Rajmohan, K. S., Chandrasekaran, R., & Varjani, S. (2020). A Review on Occurrence of Pesticides in Environment and Current Technologies for Their Remediation

- and Management. *Indian Journal of Microbiology*, 60(2), 125-138. <https://doi.org/10.1007/s12088-019-00841-x>
- Ramírez-Morales, D., Pérez-Villanueva, M. E., Chin-Pampillo, J. S., Aguilar-Mora, P., Arias-Mora, V., & Masís-Mora, M. (2021). Pesticide occurrence and water quality assessment from an agriculturally influenced Latin-American tropical region. *Chemosphere*, 262, 127851. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127851>
- Rembischevski, P., & Paumgartten, F. J. R. (2022). On the excess of cancer cases attributable to drinking water contamination by pesticides in Brazil (Comment on Panis et al. 2022. Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil. *Environ. Int.* 165: 107321). *Environment International*, 169, 107539. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107539>
- Rico-Santacruz, M., García-Muñoz, P., Keller, V., Batail, N., Pham, C., Robert, D., & Keller, N. (2019). Alveolar TiO₂ -β-SiC photocatalytic composite foams with tunable properties for water treatment. *Catalysis Today*, 328, 235-242. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.059>
- Rodríguez, C., García, B., Pinto, C., Sánchez, R., Serrano, J., & Leiva, E. (2022). Water Context in Latin America and the Caribbean : Distribution, Regulations and Prospects for Water Reuse and Reclamation. *Water*, 14(21), 21. <https://doi.org/10.3390/w14213589>
- Rueda-Marquez, J. J., Levchuk, I., Fernández Ibañez, P., & Sillanpää, M. (2020). A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120694. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>
- Ruel, S. M., Choubert, J. M., Esperanza, M., Miège, C., Navalón Madrigal, P., Budzinski, H., Le Ménach, K., Lazarova, V., & Coquery, M. (2011). On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. *Water Science and Technology*, 63(11), 2486-2497. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.470>
- Sathishkumar, P., Mangalaraja, R. V., & Anandan, S. (2016). Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes – A powerful tool for destruction of environmental contaminants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 426-454. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.139>

- Schostag, M. D., Gobbi, A., Fini, M. N., Ellegaard-Jensen, L., Aamand, J., Hansen, L. H., Muff, J., & Albers, C. N. (2022). Combining reverse osmosis and microbial degradation for remediation of drinking water contaminated with recalcitrant pesticide residue. *Water Research*, 216. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118352>
- Schulz, R. (2004). Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: A review. *Journal of Environmental Quality*, 33(2), 419-448. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.4190>
- Shabbir, S., Kulyar, M. F.-A., Bhutta, Z. A., Boruah, P., & Asif, M. (2021). Toxicological Consequences of Titanium Dioxide Nanoparticles (TiO₂NPs) and Their Jeopardy to Human Population. *BioNanoScience*, 11(2), 621-632. <https://doi.org/10.1007/s12668-021-00836-3>
- Shakeel, M., Jabeen, F., Shabbir, S., Asghar, M. S., Khan, M. S., & Chaudhry, A. S. (2016). Toxicity of Nano-Titanium Dioxide (TiO₂-NP) Through Various Routes of Exposure: A Review. *Biological Trace Element Research*, 172(1), 1-36. <https://doi.org/10.1007/s12011-015-0550-x>
- Sheikhmohammadi, A., Asgari, E., Nourmoradi, H., Fazli, M. M., & Yeganeh, M. (2021). Ultrasound-assisted decomposition of metronidazole by synthesized TiO₂/Fe₃O₄ nanocatalyst: Influencing factors and mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5). Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105844>
- Shi, Y., Ma, J., Chen, Y., Qian, Y., Xu, B., Chu, W., & An, D. (2022). Recent progress of silver-containing photocatalysts for water disinfection under visible light irradiation: A review. *Science of The Total Environment*, 804, 150024. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150024>
- Silva, J. A. (2023). Wastewater Treatment and Reuse for Sustainable Water Resources Management: A Systematic Literature Review. *Sustainability*, 15(14), 14. <https://doi.org/10.3390/su151410940>
- Silva, T. S., Araújo de Medeiros, R. C., Silva, D. V., de Freitas Souza, M., das Chagas, P. S. F., Lins, H. A., da Silva, C. C., Souza, C. M. M., & Mendonça, V. (2022). Interaction between herbicides applied in mixtures alters the conception of its environmental impact. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(10), 15127-15143. Scopus. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16644-x>

- Singer, H., Jaus, S., Hanke, I., Lück, A., Hollender, J., & Alder, A. C. (2010). Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. *Environmental Pollution*, 158(10), 3054-3064. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.06.013>
- Singh, A., Singh, J., Vasishth, A., Kumar, A., & Pattnaik, S. S. (2023). Emerging Materials in Advanced Oxidation Processes for Micropollutant Treatment Process. In *Advanced Oxidation Processes for Micropollutant Remediation* (p. 133-155). Scopus. <https://doi.org/10.1201/9781003247913-7>
- Singh, J., Sahu, K., Singh, R., Som, T., Kotnala, R. K., & Mohapatra, S. (2019). Thermal annealing induced strong photoluminescence enhancement in Ag-TiO₂ plasmonic nanocomposite thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 786, 750-757. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.322>
- SIVON-SAG. (2024). *Station d'épuration de Saint Clar de Rivière*. <https://www.sivom-sag.fr/fr/nos-infrastructures/domaine-de-l-assainissement/station-d-epuration-de-st-clar-de-riviere-1-1-1-1-1.html>
- Skerratt, J., Baird, M. E., Mongin, M., Ellis, R., Smith, R. A., Shaw, M., & Steven, A. D. L. (2023). Dispersal of the pesticide diuron in the Great Barrier Reef. *Science of The Total Environment*, 879, 163041. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163041>
- Solís, R. R., Rivas, F. J., Martínez-Piernas, A., & Agüera, A. (2016). Ozonation, photocatalysis and photocatalytic ozonation of diuron. Intermediates identification. *Chemical Engineering Journal*, 292, 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.005>
- Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., & Hart, A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of The Total Environment*, 416, 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>
- Sundar, K. P., & Kanmani, S. (2020). Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison : A Review. *Chemical Engineering Research and Design*, 154, 135-150. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.035>
- Takeuchi, H., & Tanaka, H. (2020). Water reuse and recycling in Japan—History, current situation, and future perspectives. *Water Cycle*, 1, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.watcyc.2020.05.001>

- Tariq, A., & Mushtaq, A. (2023). Untreated Wastewater Reasons and Causes: A Review of Most Affected Areas and Cities. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 23(1), 121-143. Scopus.
- Taucare, G., Bignert, A., Kaserzon, S., Thai, P., Mann, R. M., Gallen, C., & Mueller, J. (2022). Detecting long temporal trends of photosystem II herbicides (PSII) in the Great Barrier Reef lagoon. *Marine Pollution Bulletin*, 177, 113490. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113490>
- Topaz, T., Egozi, R., Suari, Y., Ben-Ari, J., Sade, T., Chefetz, B., & Yahel, G. (2020). Environmental risk dynamics of pesticides toxicity in a Mediterranean micro-estuary. *Environmental Pollution*, 265, 114941. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114941>
- Tran, H. D., Nguyen, D. Q., Do, P. T., & Tran, U. N. P. (s. d.). Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: A mini-review and new approach. *RSC Advances*, 13(25), 16915-16925. <https://doi.org/10.1039/d3ra01970e>
- Triquet, T. (2021). *Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse pour le traitement de l'eau: Élimination de la ciprofloxacine par des fibres de charbon actif fonctionnalisées avec du TiO2* [These de doctorat, Toulouse, INPT]. <https://www.theses.fr/2021INPT0069>
- Triquet, T., Tendero, C., Latapie, L., Manero, M.-H., Richard, R., & Andriantsiferana, C. (2020). TiO₂ MOCVD coating for photocatalytic degradation of ciprofloxacin using 365 nm UV LED—Kinetics and mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104544. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104544>
- Tröger, R., Ren, H., Yin, D., Postigo, C., Nguyen, P. D., Baduel, C., Golovko, O., Been, F., Joerss, H., Boleda, M. R., Polesello, S., Roncoroni, M., Taniyasu, S., Menger, F., Ahrens, L., Yin Lai, F., & Wiberg, K. (2021). What's in the water? – Target and suspect screening of contaminants of emerging concern in raw water and drinking water from Europe and Asia. *Water Research*, 198, 117099. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117099>
- Uc-Peraza, R. G., Delgado-Blas, V. H., Rendón-von Osten, J., Castro, Í. B., Proietti, M. C., & Fillmann, G. (2022). Mexican paradise under threat: The impact of antifouling biocides along the Yucatán Peninsula. *Journal of Hazardous Materials*, 427, 128162. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128162>

- UNESCO. (2021). *Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2021 : La valeur de l'eau—UNESCO Biblioteca Digital*. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000375725>
- UNESCO. (2023a). *The United Nations World Water Development Report 2023 : Partnerships and cooperation for water—UNESCO Biblioteca Digital*. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000384655>
- UNESCO. (2023b, avril 20). *Les eaux usées : Nouvel or noir ? | UNESCO*. UNESCO. <https://www.unesco.org/fr/articles/les-eaux-usees-nouvel-or-noir>
- Vezzoli, M., Farrell, T., Baker, A., Psaltis, S., Martens, W. N., & Bell, J. M. (2013). Optimal catalyst thickness in titanium dioxide fixed film reactors : Mathematical modelling and experimental validation. *Chemical Engineering Journal*, 234, 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.049>
- Villa, R. A. S., Corredor, J. A. G., & Tobar, Y. (2023). Estudio de las mejores condiciones para determinar plaguicidas en aguas y sedimentos del Río Cauca-Colombia : Condiciones para determinar plaguicidas en aguas y sedimentos. *Revista EIA*, 20(39), 39. <https://doi.org/10.24050/reia.v20i39.1608>
- von Ameln Lovison, O., Jank, L., de Souza, W. M., Ramalho Guerra, R., Lamas, A. E., da Costa Ballestrin, R. A., da Silva Morais Hein, C., da Silva, T. C. B., Corção, G., & Martins, A. F. (2021). Identification of pesticides in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry. *Water Environment Research*, 93(11), 2670-2680. Scopus. <https://doi.org/10.1002/wer.1621>
- Wang, D., Mueses, M. A., Márquez, J. A. C., Machuca-Martínez, F., Grčić, I., Peralta Muniz Moreira, R., & Li Puma, G. (2021). Engineering and modeling perspectives on photocatalytic reactors for water treatment. *Water Research*, 202, 117421. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117421>
- Wang, R., Yan, Y., Liu, H., Li, Y., Jin, M., Li, Y., Tao, R., Chen, Q., Wang, X., Zhao, B., & Xie, D. (2023). Integrating data dependent and data independent non-target screening methods for monitoring emerging contaminants in the Pearl River of Guangdong Province, China. *Science of The Total Environment*, 891, 164445. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164445>
- Wang, Z., Liu, J., Dai, Y., Dong, W., Zhang, S., & Chen, J. (2012). CFD modeling of a UV-LED photocatalytic odor abatement process in a continuous reactor. *Journal*

- of *Hazardous Materials*, 215-216, 25-31.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.021>
- Wardenier, N., Vanraes, P., Nikiforov, A., Van Hulle, S. W. H., & Leys, C. (2019). Removal of micropollutants from water in a continuous-flow electrical discharge reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 362, 238-245. Scopus.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.095>
- Warne, M. S. J., Neelamraju, C., Strauss, J., Smith, R. A., Turner, R. D. R., & Mann, R. M. (2021). *Development of a Method for Estimating the Toxicity of Pesticide Mixtures and a Pesticide Risk Baseline for the Reef 2050 Water Quality Improvement Plan* (p. 261). State of Queensland.
<https://www.publications.qld.gov.au/dataset/method-development-pesticide-risk-metric-baseline-condition-of-waterways-to-gbr/resource/c65858f9-d7ba-4aef-aa4f-e148f950220f>
- Warne, M. St. J., Neelamraju, C., Strauss, J., Turner, R. D. R., Smith, R. A., & Mann, R. M. (2023). Estimating the aquatic risk from exposure to up to twenty-two pesticide active ingredients in waterways discharging to the Great Barrier Reef. *Science of The Total Environment*, 892, 164632.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164632>
- Webb, D. T., Zhi, H., Kolpin, D. W., Klaper, R. D., Iwanowicz, L. R., & LeFevre, G. H. (2021). Emerging investigator series : Municipal wastewater as a year-round point source of neonicotinoid insecticides that persist in an effluent-dominated stream. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 23(5), 678-688.
<https://doi.org/10.1039/d1em00065a>
- Weng, B., Qi, M.-Y., Han, C., Tang, Z.-R., & Xu, Y.-J. (2019). Photocorrosion Inhibition of Semiconductor-Based Photocatalysts : Basic Principle, Current Development, and Future Perspective. *ACS Catalysis*, 9(5), 4642-4687. Scopus. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00313>
- Westlund, P., & Yargeau, V. (2017). Investigation of the presence and endocrine activities of pesticides found in wastewater effluent using yeast-based bioassays. *Science of The Total Environment*, 607-608, 744-751.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.032>
- Wick, A., Fink, G., & Ternes, T. A. (2010). Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by

- liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217(14), 2088-2103. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.079>
- Wu, K., Atasoy, M., Zweers, H., Rijnaarts, H., Langenhoff, A., & Fernandes, T. V. (2023). Impact of wastewater characteristics on the removal of organic micropollutants by *Chlorella sorokiniana*. *Journal of Hazardous Materials*, 453, 131451. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131451>
- Xie, S., Zhang, Q., Liu, G., & Wang, Y. (2016). Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. *Chemical Communications*, 52(1), 35-59. <https://doi.org/10.1039/C5CC07613G>
- Xu, Y., & Schoonen, M. A. A. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85(3-4), 543-556. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>
- Yang, H. G., Sun, C. H., Qiao, S. Z., Zou, J., Liu, G., Smith, S. C., Cheng, H. M., & Lu, G. Q. (2008). Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature*, 453(7195), 638-641. Scopus. <https://doi.org/10.1038/nature06964>
- Yun, Y.-J., Kim, S.-A., Kim, J., & Rhee, J.-S. (2023). Acute and Chronic Effects of the Antifouling Booster Biocide Diuron on the Harpacticoid Copepod *Tigriopus japonicus* Revealed through Multi-Biomarker Determination. *Journal of Marine Science and Engineering*, 11(10), 10. <https://doi.org/10.3390/jmse11101861>

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Chapitre 2 : Matériel et Méthodes

Introduction.....	105
1. Produits chimiques	105
1.1. La molécule cible et ses produits de transformation.....	105
1.2. Autres produits chimiques	106
2. La technique MOCVD pour l'élaboration des revêtements photocatalytiques	107
2.1. Les dépôts de TiO ₂	107
2.2. Les dépôts de TiO ₂ @Ag-NPs.....	109
3. Expériences de dégradation photocatalytique	110
3.1. Le procédé photocatalytique	110
3.2. La source d'irradiation LED	111
3.3. Protocoles expérimentaux.....	113
4. Caractérisation des matériaux : techniques analytiques.....	115
4.1. Structure cristalline (diffraction des rayons X)	115
4.2. La morphologie (microscopie électronique à balayage)	116
4.3. Épaisseur du revêtement (microabrasion avec Calowear)	117
4.4. Rugosité arithmétique (Profilométrie mécanique).....	118
4.5. Spectrométrie UV-Vis.....	118
5. Techniques pour l'analyse du liquide.....	119
5.1. La concentration de diuron (HPLC-UV).....	119
5.2. Les produits de transformation (HPLC-MS).....	120
5.3. Suivi de la minéralisation (Carbone Organique Total - COT)	120
5.4. Suivi de fin de traitement - Chromatographie ionique haute performance (HPIC)	121
5.5. Suivi de la durabilité du revêtement de TiO ₂ (ICP-OES)	122
Références	123

Introduction

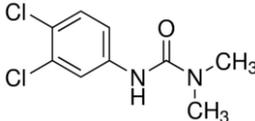
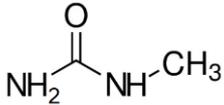
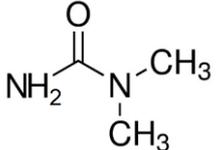
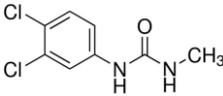
Ce chapitre fait la synthèse du matériel utilisé dans ce travail de thèse et des méthodes suivies. Ce bilan est présenté en quatre parties : (i) les produits chimiques, (ii) l'équipement et les méthodes de synthèse des photocatalyseurs, (iii) les dispositifs expérimentaux et les protocoles opératoires, (iv) les techniques analytiques de caractérisation des revêtements et du milieu réactionnel.

1. Produits chimiques

1.1. La molécule cible et ses produits de transformation

Quatre produits chimiques majoritaires ont été utilisés lors de ces travaux de thèse (Tableau 9), le pesticide diuron (≥ 98 w%) et trois étalons certifiés pour l'identification des produits de transformation : N-déméthoxylinuron (95 w%), 1-méthylurée (97 w%), 1,1-diméthylurée (99 w%). Ces produits ont été achetés auprès de la société Sigma Aldrich (Allemagne).

Tableau 9. Formules chimiques du diuron et des produits de transformation quantifiables

Nom	No CAS	Structure chimique	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
Diuron	330-54-1		C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233,09
1-méthylurée	598-50-5		C ₂ H ₆ N ₂ O	74,08
1,1-diméthylurée	598-94-7		C ₃ H ₈ N ₂ O	88,11
N-déméthoxylinuron	3567-62-2		C ₈ H ₈ Cl ₂ N ₂ O	219,07

1.2. Autres produits chimiques

Afin de réaliser le travail de dégradation photocatalytique du diuron, différents autres produits ont été utilisés : (i) le dioxyde de titane P25 DAGUSSA n° CAS 13463-67-7 (TiO_2 P25), (ii) le tétraisopropoxyde de titane (TTIP, 99,999 w%, précurseur pour la MOCVD du TiO_2), (iii) le pivalate d'argent (précurseur pour la DLI-CVD des nanoparticules d'argent) synthétisé par Stephane Daniele, CPE Lyon.

Le matériau de support choisi pour les revêtements photocatalytiques est du verre borosilicaté (Pyrex®) sous forme de plaque de dimensions 138 x 18 x 3 mm, il permet la transmission de plus de 95% de la lumière reçue pour des longueurs d'onde supérieures à 350 nm comme le montre la Figure 25. Les plaques de verre ont été fournies par la Société Verre Vagner (France).

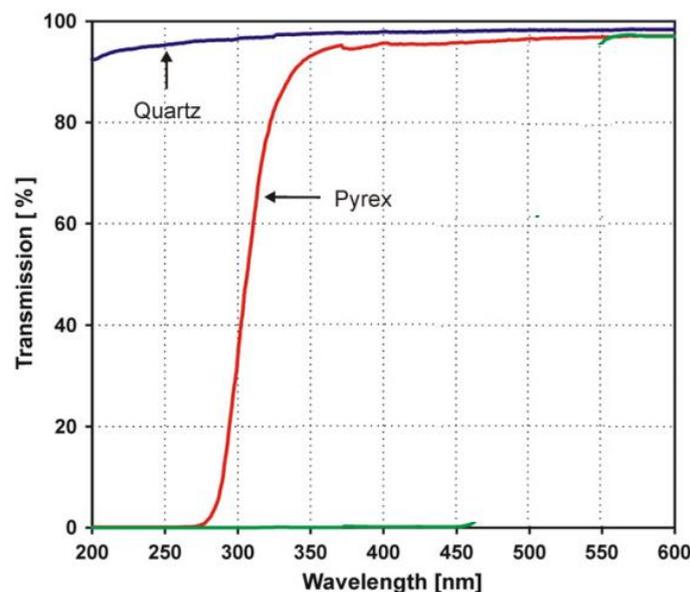


Figure 25. Transmission de la lumière sur le verre Quartz et Pyrex® (Lukes et al., 2008).

Pour étudier le mécanisme réactionnel des photocatalyseurs synthétisés, différents piègeurs à radicaux et porteurs de charge ont été utilisés selon (Luna-Sanguino et al., 2019) :

- Le méthanol (> 99,9%) a été mis en œuvre comme piège à radicaux OH^\bullet .
- L'acide formique (> 98%) comme piège aux trous (h^+) générés dans la bande de valence.

- Le nitrate de cuivre hydraté (> 99,99%) comme piège à électrons (e^-), il a été préparé en solution aqueuse à la concentration de 2 g L^{-1} .

Les analyses des échantillons liquides (HPLC, HPLC-MS, ICP, COT ...) ont été réalisées avec de l'acide formique (>99 w%) et de l'acétonitrile (>99 w%).

Tous ces produits chimiques ont été achetés auprès de la société Sigma Aldrich (Allemagne).

2. La technique MOCVD pour l'élaboration des revêtements photocatalytiques

La MOCVD (Depôt Chimique en phase Vapeur à partir d'un précurseur OragnoMétallique) a permis d'élaborer deux types revêtements photocatalytiques.

2.1. Les dépôts de TiO_2

Les dépôts de TiO_2 ont été synthétisés dans un réacteur tubulaire horizontal à parois chaudes comme décrit sur la Figure 26, en suivant le protocole développé lors de travaux antérieurs menés par Sarantopoulos et al et détaillés dans (Sarantopoulos, 2007). Le précurseur organométallique de titane (TTIP : tetra-isopropoxide de titane), liquide dans les conditions normales de température et de pression, est placé dans un bulleur, sous pression réduite, dans un bain thermostaté. Le gaz vecteur, de l'azote pur à 99,999 %, circule dans le bulleur et entraîne la vapeur de précurseur jusqu'à la zone de dépôt. Le gaz de dilution, de l'azote également, permet de d'affiner le contrôle de la fraction molaire de précurseur dans le réacteur et donc celui du mode de croissance du dépôt. Le Tableau 10 rassemble les conditions opératoires choisies pour synthétiser les différents revêtements. La fraction molaire du précurseur entrant a été déduite de la pression de vapeur TTIP comme détaillé dans (Duminica et al., 2004).

Chaque revêtement a été réalisé en deux étapes, en faisant tourner l'échantillon de 180° entre chaque étape, pour améliorer l'homogénéité du dépôt : cette précaution réduit l'influence de l'appauvrissement des précurseurs dans la phase gazeuse conduisant à un gradient de vitesse de dépôt.

Chaque échantillon a été identifié comme suit : C-X où C représente le dépôt et X la valeur arrondie de la masse de TiO₂ (exprimée en mg) déposée sur le verre. Les échantillons ont été pesés avant et après dépôt, permettant de déterminer la masse de revêtement déposé.

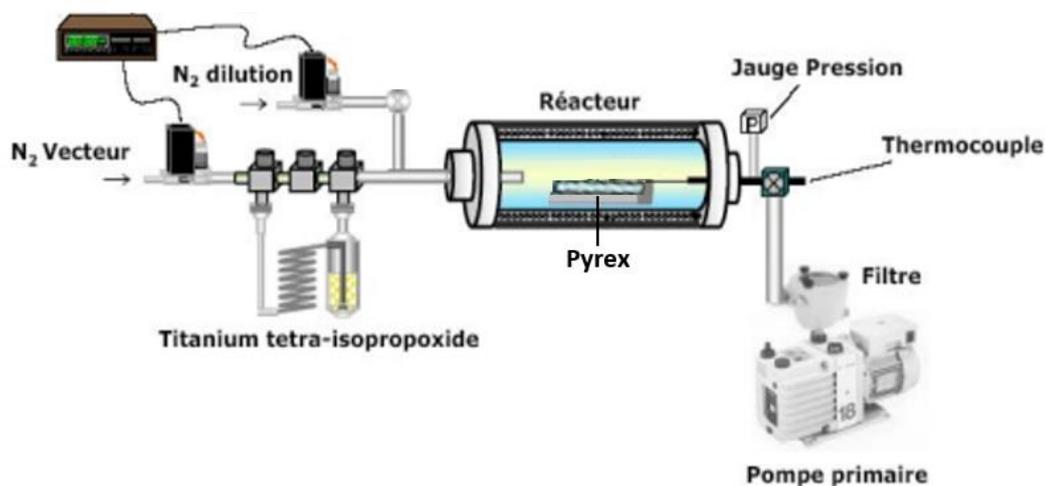


Figure 26. Schéma du réacteur MOCVD (Sarantopoulos, 2007).

Tableau 10. Conditions opératoires des différents dépôts MOCVD et masse déposée de TiO₂.

Conditions opératoires	Dépôts				
	C-3	C-7	C-10	C-12	C-27
Durée de dépôt (min)	2*20	2*60	2*60	2*75	2*100
Température du bain thermostaté du bulleur (°C)	37			34	
Température de dépôt (°C)	475				
Débit de gaz vecteur (N ₂) (cm ³ .min ⁻¹)	8	8	12	8	8
Débit de gaz de dilution (N ₂) (cm ³ .min ⁻¹)	530				
Pression de dépôt (Torr)	5				
Fraction molaire du précurseur	3,4×10 ⁻⁴	3,4×10 ⁻⁴	5,1×10 ⁻⁴	2,8×10 ⁻⁴	2,8×10 ⁻⁴
Masse déposée (mg)	2,8±0,2	7,5±0,2	10,0±0,2	12,1±0,2	26,6±0,2

2.2. Les dépôts de TiO₂@Ag-NPs

Les revêtements composés d'une dispersion de nanoparticules d'argent au sein d'une matrice de TiO₂ résultent du dépôt simultané (ou co-dépôt) des nanoparticules d'argent et du TiO₂. Le dépôt de TiO₂ a été détaillé dans le paragraphe précédent.

Pour l'argent, le précurseur (solution injectable de pivalate d'argent dissout dans un mélange de mesitylène/dipropylamine ((Sigma Aldrich) (90/10 vol. respectivement)) est tout d'abord nébulisé par des injecteurs (semblables à des injecteurs de voitures) montés à l'extrémité de la ligne de précurseur liquide pressurisée par de l'azote. Cet aerosol est ensuite vaporisé : on parle de dispositif d'injection directe de liquide (DLI). Pour ce faire, une ligne d'injection liquide (dispositif Vapbox ®, Kemstream, France) a été implémentée sur le dispositif CVD décrit sur la Figure 26. Les conditions de dépôts sont rassemblées dans le Tableau 11.

Tableau 11. Conditions opératoires des différents dépôts MOCVD et masse déposée de TiO₂@Ag-NPs (Mungkalasiri et al., 2010).

Conditions opératoires	Dépôts				
	C-7b	C-Ag-3	C-Ag-6	C-Ag-7	C-Ag-15
Durée de dépôt (min) **(sous couche d'adhérence de TiO ₂)	2x80	** (2x10 min TiO ₂) + 2x35mn	2x80	** (2x10 min TiO ₂) + 2x60mn	** (2x10 min TiO ₂) + 2x90mn
Température du bain thermostaté du bulleur TTIP (°C)	37				
Température de dépôt (°C)	475				
Pression de dépôt (Torr)	5				
Débit de gaz vecteur (N ₂) de la ligne TTIP (cm ³ .min ⁻¹)	8				
Débit de gaz de dilution (N ₂) (cm ³ .min ⁻¹)	320 (ligne de dilution de l'injecteur Kemstream) + 210 (ligne de dilution classique TiO ₂) = 530				
Pression de dépôt (Torr)	5				
Fréquence injecteur (Hz)	-	1,5			
Durée d'ouverture de l'injecteur tON (ms)	-	1			
Composition de la solution injectable	-	Pivalate d'argent à 0,012 M dans un mélange mesitylène / dipropylamine 90/10 vol.			
Masse déposée (mg)	7,7±0,2	2,9±0,2	5,9±0,2	6,5±0,2	15,3±0,2

3. Expériences de dégradation photocatalytique

3.1. Le procédé photocatalytique

Le réacteur étudié est un canal en acier inoxydable de 16 mL (12 X 10 X 130 mm) équipé d'une fenêtre en verre Pyrex® sur le dessus (Figure 27) et placé directement sous un éclairage LED choisi en fonction du catalyseur étudié : (i) panneau de LED UVA monochromatique à 365 nm ou (ii) un panneau de LED visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 720 \text{ nm}$).



Figure 27. Photoréacteur en acier inoxydable avec fenêtre supérieure en verre Pyrex®

Pour chaque expérience, un volume total de 100 mL de solution est traité. Le procédé peut être décrit de la manière suivante : la solution est mise en circulation depuis un réservoir de stockage intermédiaire vers le photoréacteur avec un débit de 200 mL min^{-1} à l'aide d'une pompe péristaltique (Figure 28). Puis le liquide en sortie du photoréacteur est renvoyé au réservoir intermédiaire afin de pouvoir fonctionner en boucle fermée (mode batch). Les 100 mL de solution sont donc répartis entre le réservoir intermédiaire et le photoréacteur. Pour contrôler la température à $25 \pm 1^\circ\text{C}$, le réservoir de stockage a été immergé dans un bain thermostatique à 25°C et le réacteur/LED du dispositif a été placé dans une enceinte ventilée en continu. La Figure 29 montre le dispositif réel utilisé.

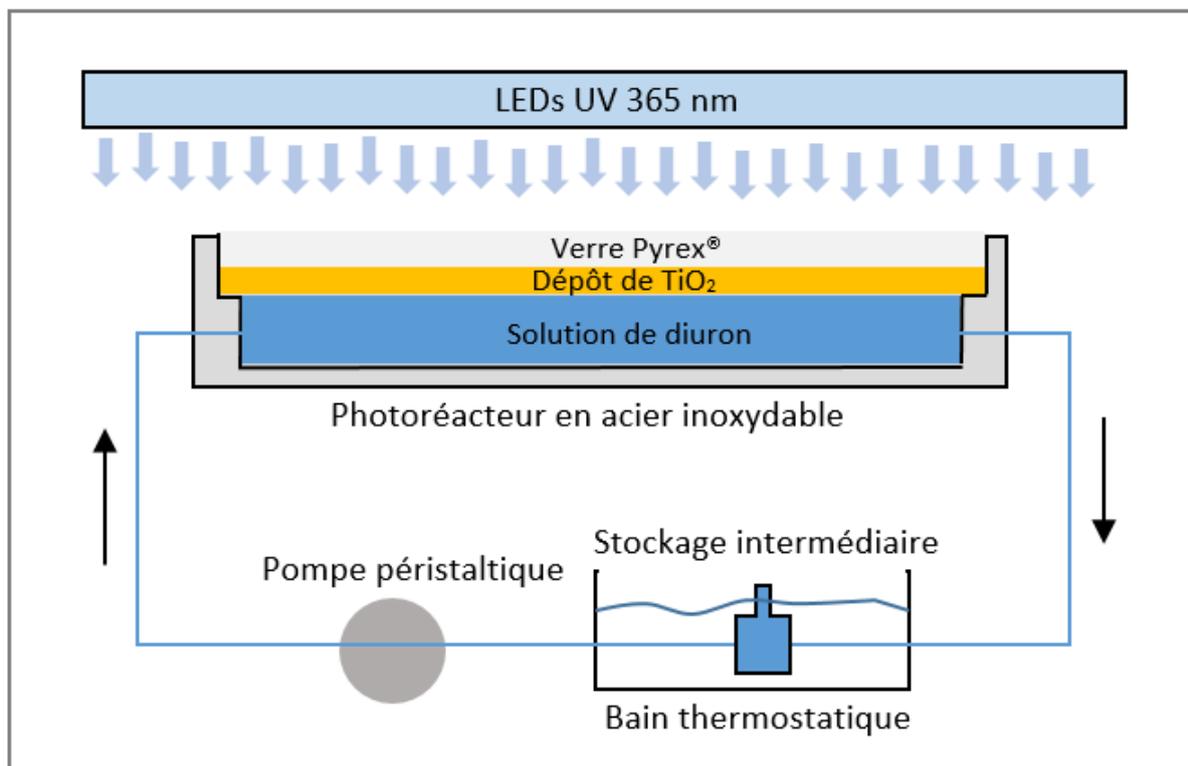


Figure 28. Schéma du pilote expérimental.

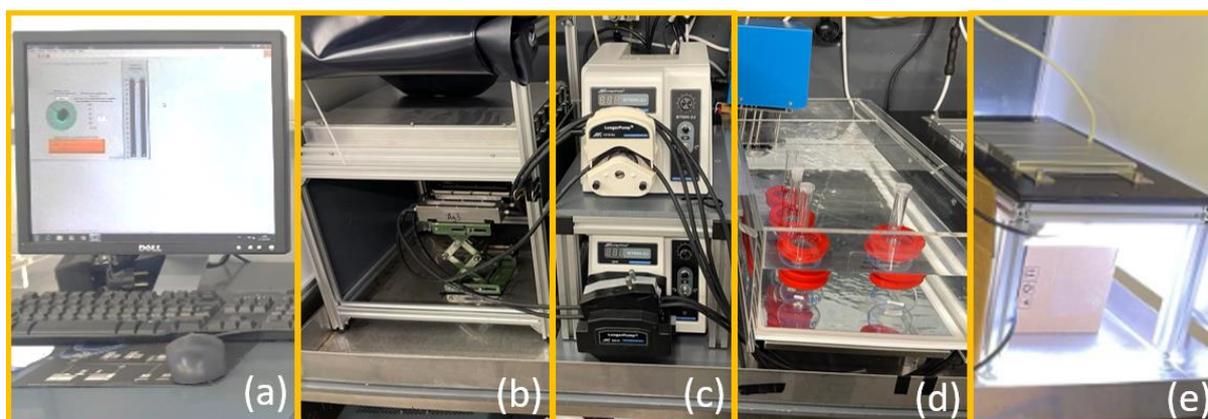


Figure 29. Pilote expérimental : (a) ordinateur pour le contrôle de l'irradiance, (b) panneau LED UV ($\lambda = 365 \pm 10$ nm) et photoréacteur avec fenêtre en verre Pyrex®, (c) pompes péristaltiques pour la recirculation, (d) bain thermostaté à 25 ± 1 °C et réservoir de stockage intermédiaire, (e) panneau LED visible Sunlike.

3.2. La source d'irradiation LED

Les sources d'irradiation utilisées sont deux panneaux de LED. Le panneau à 365 nm a été construit par la société LED Engineering Development (Montauban, France). Le

panneau visible Sunlike est commercialisé par la société Aquavital (Azay sur Cher, France).

Un panneau monochromatique LED UV 365 nm MUV01 référencé ITE141024v05 décrit dans la précédente thèse du sujet (Triquet, 2021). Le panneau a une superficie de 625 cm^2 ($25 \times 25 \text{ cm}^2$), composé d'une série de LED irradiant à une seule longueur d'onde ($365 \pm 10 \text{ nm}$). La valeur de l'irradiance est ajustée grâce à une interface logiciel Labview (Figure 30). L'irradiance maximale émise par ce panneau est de 1000 W m^{-2} lorsqu'il est réglé à 100% avec l'interface. Le panneau de LED a été entièrement caractérisé dans la thèse précédente (Triquet, 2021), les caractéristiques principales sont présentées en **Annexe 2**. Les résultats avaient montré l'importance du positionnement du réacteur par rapport au panneau de LED afin d'avoir une irradiation homogène le long du réacteur. Pour l'ensemble des manipulations réalisées avec ce panneau de LED, la distance a été fixée à 12 cm en fixant une puissance de 20% sur l'interface correspondant ainsi à une irradiance de $100 \pm 0,6 \text{ W m}^{-2}$. Dans ces conditions, les effets thermiques de chauffe des LED sont limités. Ces valeurs d'irradiance ont été régulièrement vérifiées au cours de cette étude.



Figure 30. Panneau LED monochromatique UV 365 nm et interface du programme Labview pour contrôler la puissance d'irradiation (Triquet, 2021).

Un **panneau de LED Sunlight (module matrix sunlike neutre Daytime commercialisé par la société Ledaqua)** de dimension $19 \text{ cm} \times 22 \text{ cm} \times 1,7 \text{ cm}$ a été utilisé pour l'étude de photocatalyse dans le domaine du visible. La photographie du panneau et le spectre d'émission sont présentés dans la Figure 31. Le panneau a été

caractérisé à l'aide d'un radiomètre LI-COR (**Annexe 3**). Le photoréacteur a été placé à 4,5 cm du panneau afin d'obtenir une irradiance maximale. Au niveau de la fenêtre en Pyrex®, l'irradiance varie ainsi entre 98 W m^{-2} (au centre) et environ 60 W m^{-2} (sur les bords).

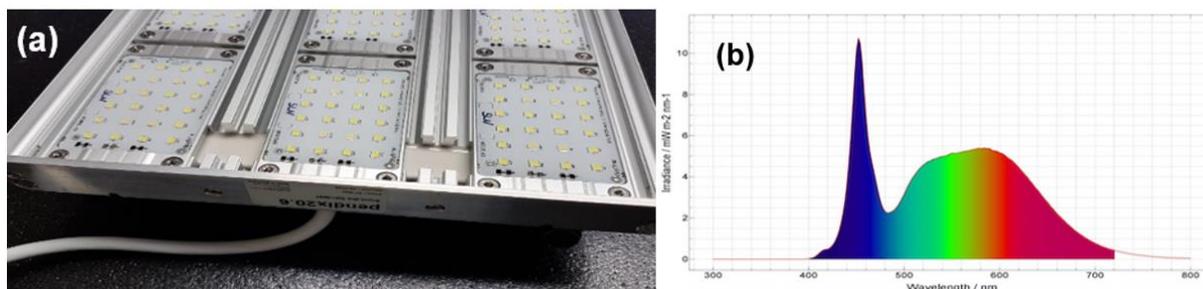


Figure 31. Panneau de LED Sunlike Blanc Neutre 4000-5000k vue de dessous (a) et spectre (document technique DAYTIME) (b).

3.3. Protocoles expérimentaux

Toutes les expériences ont été réalisées dans le dispositif expérimental représenté sur la Figure 29. L'ensemble des expérimentations décrites ci-dessous sont réalisées avec une solution initiale (C_0) de diuron de 10 mg L^{-1} , un débit de 200 mL min^{-1} et un volume de 100 mL de solution à traiter.

Expérimentation – Blanc : Une solution de diuron est mise en circulation dans l'ensemble du procédé pendant 540 minutes dans l'obscurité (UV-OFF). Ces expériences permettront de quantifier les phénomènes d'adsorption dans le système.

Expérimentation – Photolyse : Une première phase de 60 minutes dite d'adsorption (UV-OFF) est tout d'abord effectuée, puis une irradiation de 480 minutes est mise en place sous irradiation constante (100 W m^{-2}). Ces expérimentations sont effectuées sans catalyseur avec une vitre en Pyrex® simple. Ces essais permettront de quantifier l'élimination de diuron par photolyse.

Expérimentation – Photocatalyse : Une première phase de 60 minutes d'adsorption est réalisée (UV-OFF) avant de mettre en fonctionnement l'irradiation constante (100 W m^{-2}) pendant 480 minutes. Ces expérimentations sont réalisées en présence de photocatalyseur : $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ($0,12 \text{ g.L}^{-1}$) ou dépôts de TiO_2 non-dopé ou dopé à l'argent. Une fenêtre en Pyrex® simple est utilisée lors de l'utilisation de $\text{TiO}_2\text{-P25}$, les fenêtres avec revêtement sont utilisées pour les manipulations avec dépôts. Les plaques non-

dopés seront annotés C-X avec le X représentant la masse de TiO_2 déposé à la surface, et les plaques dopés à l'argent seront annotés C-Ag-X. Suivant le catalyseur utilisée le panneau de LED adéquat a été utilisé : panneau de LED à 365 nm pour toutes les manipulations et panneau de LED Sunlike pour les dépôts dopés à l'argent. Ces expérimentations permettront de quantifier l'élimination du diuron ainsi que ces intermédiaires réactionnels par photocatalyse et photocatalyse solaire.

Expérimentation – Réutilisation (REUSE) : Le protocole opératoire de ces expériences est identique à celui de la photocatalyse. Un seul revêtement est utilisé pour ces manipulations, le revêtement C-12 (TiO_2 non dopé). Une solution de 10 mg L^{-1} de diuron est traitée une première fois dans le système suivant le protocole de photocatalyse. Puis le système est rincé pendant 30 minutes avec 100 mL d'eau déminéralisée avant de faire un nouveau cycle de traitement d'une nouvelle solution à 10 mg L^{-1} et ce jusqu'à obtenir une diminution de l'activité photocatalytique du catalyseur. Ces expérimentations permettront ainsi de quantifier le nombre de cycles d'utilisation d'un revêtement sans qu'il y ait de changement d'activité photocatalytique du TiO_2 en surface.

Expérimentation – Mécanismes radicalaires : En début de réaction, un piège à radicaux ou à porteur de charge est ajouté dans la solution initiale puis la dégradation du diuron est suivi de manière identique aux protocoles de photocatalyse décrit précédemment. Trois piègeurs différents ont été utilisés et sélectionnés en fonction du mécanisme réactionnel visé : 1 mL de méthanol est ajouté pour le test de piège à radicaux hydroxyle (HO^\bullet), 0,02 mL d'acide formique pour le test de piège des trous (h^+) ou 2 mL de nitrate de cuivre à 2 g L^{-1} pour le test de piège des électrons (e^-). Ces tests permettront d'identifier le ou les mécanisme(s) radicalaire(s) à l'origine de la dégradation du diuron par photocatalyse.

Expérimentation – Optimisation du procédé : Le protocole utilisé est le même que celui en photocatalyse. Le changement réside dans le procédé en lui-même ou différentes configurations de réacteur sont étudiés : (i) deux réacteurs en série, (ii) deux réacteurs en parallèle. Quelle que soit la configuration, l'ensemble des réacteurs utilisés sont tous identiques à celui présenté dans la section 3.1 Figure 27.

Toutes les 60 ou 120 minutes, un échantillon de 2 mL de la solution est prélevé dans le réservoir de stockage et filtré avec un filtre en nylon de $0,45 \mu\text{m}$ pour analyse par

HPLC-UV ou HPLC-MS. La solution finale des expériences est utilisée pour les analyses COT et ICP-OES.

La concentration initiale de diuron a été définie à partir d'études similaires dans la littérature (Amorós-Pérez et al., 2021; Bamba et al., 2008; Foura et al., 2016; Katsumata et al., 2009; Klongdee et al., 2005; Kouamé et al., 2012; Solís et al., 2016). Le domaine d'étude est bien supérieur aux concentrations rapportées dans les eaux usées traitées, ce choix a été réalisé pour plusieurs raisons : (i) les appareils analytiques disponibles au laboratoire ne permettent pas d'atteindre un domaine de concentrations plus faible (ng L^{-1} à $\mu\text{g L}^{-1}$) ; (ii) une diminution du domaine de concentration impliquerait une part importante d'adsorption/élimination à l'intérieur du système difficilement quantifiable (tubes, réacteur ...).

4. Caractérisation des matériaux : techniques analytiques

4.1. Structure cristalline (diffraction des rayons X)

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour identifier la structure cristalline des dépôts : le balayage angulaire a été réalisé avec un diffractomètre à rayons X GI-XRD D8 Bruker équipé d'une source $\text{Cu K}\alpha$ ($1,54060 \text{ \AA}$), sous incidence rasante de 2° , en mode 2θ , de 20° à 80° avec un pas de $0,02^\circ$ et 2s comme temps d'intégration.

Les rayons X incidents interagissent avec les atomes de l'échantillon analysé et sont déviés (Figure 32a). Si cet échantillon est cristallisé, les atomes sont organisés de façon périodique dans les trois directions de l'espace selon des plans dits cristallins : les rayons X sont alors déviés dans des directions privilégiées de l'espace qui vérifient la loi de Bragg : $2d\sin \theta = n\lambda$ où d est la distance entre les plans d'atomes, θ l'angle de déviation, λ la longueur d'onde du rayon X incident, et n l'ordre de diffraction (pris égal à 1). Le résultat de cette analyse est un diffractogramme qui représente l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction. Chaque pic positionné en θ correspond à un plan d'atomes, la signature de la structure cristalline étant constituée de cet ensemble de pics. L'identification de la structure cristalline résulte de la comparaison de l'ensemble des pics du diffractogramme avec les standards référencés dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction

Standards). La feuille JCPDS n° 96-900-8214 pour TiO₂ anatase est présentée à la Figure 32b.

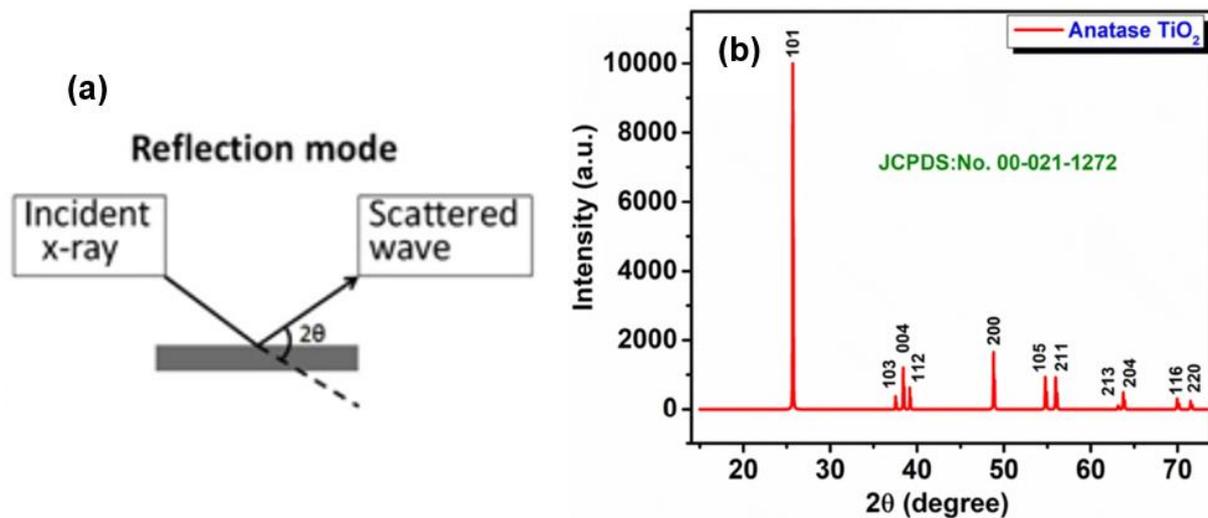


Figure 32. (a) Schéma du mode de réflexion en diffraction des rayons X (XRD) (A. K. Singh, 2016) et (b) fiche JCPDS n° 96-900-8214 pour TiO₂ anatase (V. Mishra et al., 2019).

4.2. La morphologie (microscopie électronique à balayage)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images haute résolution de la surface à l'aide d'un faisceau d'électrons avec lequel la surface de l'échantillon est balayée (Vlasov et al., 2023). Le balayage s'effectue point par point et par lignes successives sur l'échantillon, ainsi à l'aide de différents détecteurs il est possible de récupérer le signal émis puis de réaliser l'image de contraste. Le principe est basé sur l'excitation à l'aide d'un faisceau d'électrons des atomes de surface de l'échantillon qui émettent des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés en se désexcitant (A. K. Singh, 2016, p. 4) ainsi que des rayonnements X caractéristiques de désexcitation. Le relief de l'échantillons peut ainsi être imagé en nuance de gris en récoltant les électrons secondaires, les pics de l'échantillon émettant plus d'électrons que les aspérités. La composition chimique peut quant à elle être déduite de l'analyse des rayonnements X de désexcitation par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Pour identifier la morphologie des revêtements photocatalytiques, le microscope électronique à balayage SEM, QUANTA450, FEI équipé d'un détecteur EDS a été

utilisé avec une tension d'accélération du faisceau de 15 kV, à une distance de travail de 9,9 mm, sous vide secondaire.

4.3. Épaisseur du revêtement (microabrasion avec Calowear)

Pour estimer l'épaisseur des dépôts, un équipement Calowear (CSEM Calotest, Dephis) a été utilisé avec une bille rotative en acier inoxydable de 10 mm de rayon (r) qui génère une usure sphérique uniformément sur le revêtement jusqu'à atteindre le substrat (Figure 33). La mesure de l'épaisseur des revêtements (h) peut être déterminée par géométrie en appliquant l'équation 4 (Petrescu et al., 2017) et en mesurant les distances x , y , a , b et r présentées dans le schéma de la Figure 33 où a est le diamètre du cercle à la surface supérieure du dépôt, b est le diamètre à l'interface dépôt/substrat, x est la moitié de la différence entre les deux diamètres et y est le diamètre à la surface du dépôt moins x .

$$h = \sqrt{r^2 - \frac{b^2}{4}} - \sqrt{r^2 - \frac{a^2}{4}} \approx \frac{x * y}{2r} \quad (Eq. 4)$$

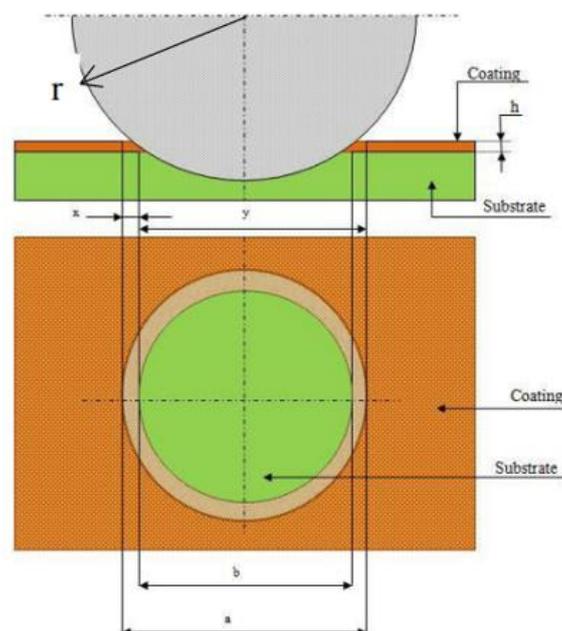


Figure 33. Configuration schématique de l'usure sphérique uniforme du dépôt et distances mesurables pour le calcul de l'épaisseur (Petrescu et al., 2017).

4.4. Rugosité arithmétique (Profilométrie mécanique)

La rugosité arithmétique (R_a) est un paramètre utilisé pour vérifier la rugosité des dépôts, elle peut être exprimée comme la moyenne des distances entre les creux et les sommets de la surface (Figure 34) (Georgakopoulos-Soares et al., 2023). Ce paramètre est en corrélation avec la morphologie observée à partir des images MEB.

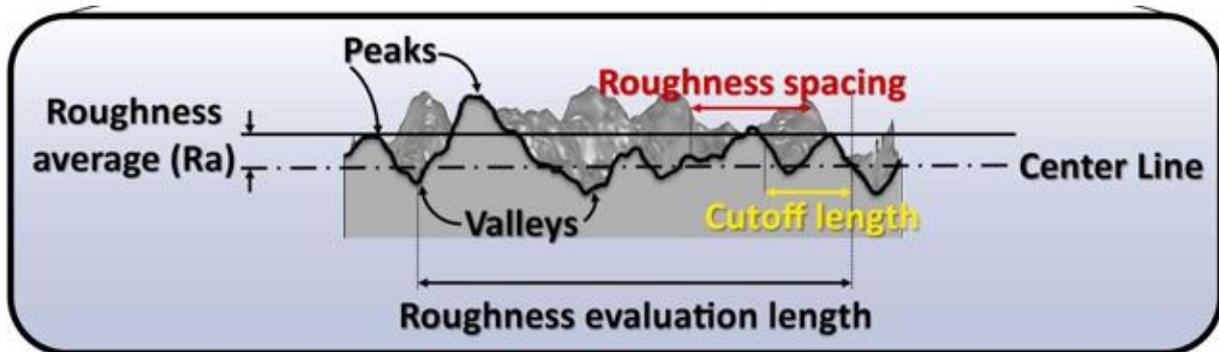


Figure 34. Diagramme illustratif de la rugosité arithmétique (R_a) sur une surface (Georgakopoulos-Soares et al., 2023).

Pour les dépôts photocatalytiques, la rugosité arithmétique a été déduite de l'analyse de profilométrie mécanique à l'aide de l'équipe Dektak XT Bruker, dix analyses de 10 mm de long avec une pointe de 2 μm de rayon de courbure ont été réalisées sur chaque échantillon.

4.5. Spectrométrie UV-Vis

Le spectrophotomètre Perkin-Elmer LAMBDA 19 (Norwalk, CT, USA) a été utilisé en transmission et en absorption pour déterminer :

i/ la transmission du rayonnement incident par les revêtements photocatalytiques et de pouvoir en déduire la valeur de la bande interdite par la représentation de T_{auc} comme détaillé par Miquelot et al. dans (Miquelot et al., 2021).

ii/ l'absorbance du diuron. Le spectre d'absorbance a été mesuré entre 200 et 600 nm par pas de 1 nm et est présenté dans la Figure 35.

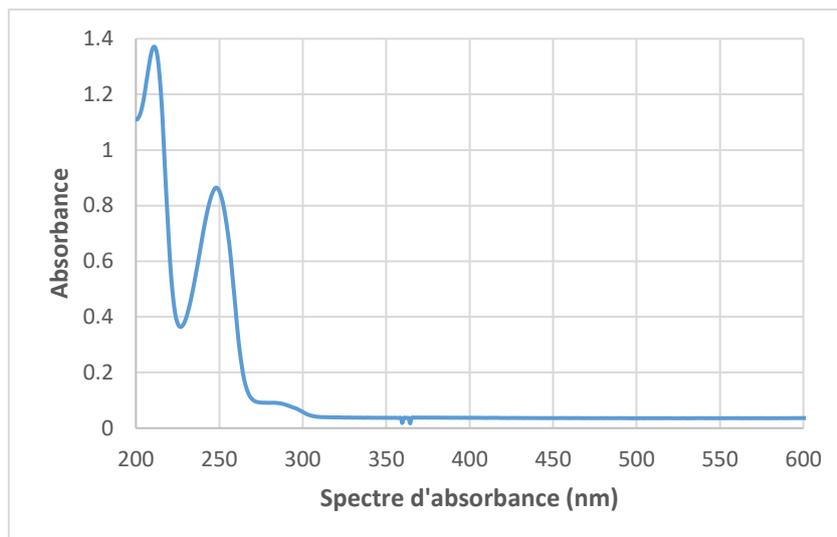


Figure 35. Spectre d'absorbance du diuron

5. Techniques pour l'analyse du liquide

5.1. La concentration de diuron (HPLC-UV)

Les concentrations de diuron ont été déterminées par chromatographie liquide à haute performance (HPLC-UV) grâce à une HPLC-PDA Thermo Accela (Simadzu, Japon) équipée d'une colonne C-18 Thermo Acclaim PA2 (2,2 mm, 2,1 mm, 150 mm). Des échantillons de 10 µL sont injectés et la détection UV est réglée à 254 nm.

Une méthode de gradient est utilisée utilisant une phase mobile mixte (A/B) composée d'acétonitrile (A) et d'eau ultra pure acidifiée avec 0,1% d'acide formique (B). Au démarrage la phase mobile est composée d'un ratio 20/80. Puis le ratio augmente jusqu'à atteindre un rapport de 75/25 à 20 minutes. Ce rapport (75/25) reste constant pendant 2 minutes puis une rampe décroissante est réalisée pendant 3 minutes jusqu'au rapport initial (20/80), ce rapport est maintenu pendant 3 minutes. L'analyse totale dure 28 minutes avec un débit et une température constante de 0,3 mL min⁻¹ et 30°C respectivement.

La courbe d'étalonnage (**Annexe 4**) montre une excellente corrélation entre les concentrations de diuron injectées et l'aire du pic correspondant du diuron ($r^2 = 0,999$).

5.2. Les produits de transformation (HPLC-MS)

Une HPLC-MS Thermofisher UltiMate 3000 UHPLC, connectée à un spectromètre de masse haute résolution Orbitrap (HRMS - Exactive) a été utilisée afin de détecter les produits de transformation. La source d'ionisation par électrospray (ESI) est programmée en mode positif avec une tension capillaire, lentille tubulaire et écumeur de 35,00 volts, température capillaire de 300 °C et tension de pulvérisation de 5,00 kV. La même colonne C-18 et la même méthode de gradient que celles utilisées dans les analyses HPLC-UV ont été mises en œuvre. L'identification des produits de transformation a été réalisée par **Laure Latapie**, responsable du pôle HPLC-MS au LGC Toulouse.

La relation masse/charge (m/z) a été calculée pour plus de 30 produits de transformation de diuron rapportés dans la littérature (de Matos et al., 2020; Farkas et al., 2018; Katsumata et al., 2009; Meephon et al., 2019; P. L. de Oliveira et al., 2020) et elle a été comparée à celle mesurée dans notre procédé pour identifier les molécules présentes. Des formules moléculaires ont été générées à l'aide de la bibliothèque du logiciel Xcalibur, puis des formules développées ont été proposées.

Sur l'ensemble des produits de transformation détectés, trois d'entre eux ont pu être confirmés avec des étalons certifiés, et une quantification des concentrations a pu être réalisée. Les courbes d'étalonnage (**Annexe 5**) montrent une excellente corrélation entre les concentrations injectées de chaque molécule et l'intensité du détecteur MS. Le coefficient de corrélation (r^2) était de 0,999 pour la 1,1-diméthylurée, de 0,994 pour le N-déméthoxylinuron et de 0,984 pour la 1-méthylurée.

5.3. Suivi de la minéralisation (Carbone Organique Total - COT)

Le suivi de la teneur en carbone organique totale permet de suivre le taux de minéralisation d'un effluent au cours de son traitement. Ainsi une valeur de concentration proche de zéro indique une minéralisation totale en CO₂ et H₂O montrant ainsi une élimination totale de la molécule cible et de l'ensemble de ces produits de transformation.

Ces mesures de COT sont réalisées à l'aide de l'analyseur direct TOC-L (Total Organic Carbon Analyser, Shimadzu, Japon). Le principe de fonctionnement consiste à oxyder complètement la matière organique en dioxyde de carbone (CO₂) grâce à un

catalyseur au platine travaillant à 680°C, puis l'échantillon transporté par un flux d'air comprimé est analysé avec un détecteur à absorption infrarouge non dispersif (NDIR) (Shetty & Goyal, 2022).

Pour chaque expérience, deux échantillons sont analysés : la solution initiale et la solution finale. Pour chaque échantillon deux mesures sont réalisées pour déterminer la concentration en carbone organique total. La première mesure permet de connaître la concentration en carbone total (CT) dans l'effluent en injectant 20 µL de solution. La seconde mesure permet la détermination de la concentration en carbone inorganique (CI) en injectant 50µL et en ajoutant une fraction d'acide chlorhydrique de 1,5%. La concentration de carbone organique total (COT) en solution a été déterminée par différence entre la valeur de CT et celle de CI. Pour le calcul du CT, l'échantillon a été analysé trois fois et pour les valeurs CI, l'échantillon a été analysé quatre à cinq fois jusqu'à ce qu'une minimisation de l'écart soit obtenue. Les courbes d'étalonnage CI et TC sont présentées en **Annexe 6**, montrant un coefficient de corrélation (r^2) de 0,999.

5.4. Suivi de fin de traitement - Chromatographie ionique haute performance (HPIC)

Les ions chlorure Cl^- et les acides carboxyliques (formique et acétique) ont été quantifiés par chromatographie ionique haute performance (HPIC). Les analyses HPIC ont été réalisées par **Laure Latapie** sur le site du LGC Ranguel, les flacons ont été réfrigérés à 4°C et analysés environ 24 heures après l'expérience.

L'équipement utilisé est un chromatographe ionique Thermo Scientific ICS 5000+ équipé d'un capteur conductimétrique et d'une colonne d'anions AS19 (4 µm, 2 x 250 mm). Une solution de KOH 5 mmol L⁻¹ a été utilisée comme phase mobile pendant 10 minutes, suivie d'une rampe de 15 minutes pour atteindre une concentration de 45 mmol L⁻¹ qui est maintenue pendant 10 minutes. Enfin une seconde rampe est effectuée pour revenir à l'état initial de KOH en 2 minutes. Le temps total d'analyse est de 37 minutes avec un débit constant de 0,25 mL min⁻¹ et une température constante de 25°C.

Les courbes d'étalonnage pour Cl^- , Acétate ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$) et formiate (HCO_2^-) sont présentées à l'**Annexe 7**, avec un coefficient de corrélation (r^2) de 0,999.

5.5. Suivi de la durabilité du revêtement de TiO₂ (ICP-OES)

Le Spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) est une technique largement utilisée pour la détection des éléments traces métalliques, dont le titane (Ti). Le principe est basé sur l'excitation d'éléments dans un plasma d'argon qui génère le passage d'électrons entre différents niveaux d'énergie, libérant des photons avec une longueur d'onde donnée qui est mesurée par un détecteur UV-visible (Douvris et al., 2023). Les intensités mesurées sont directement proportionnelles aux concentrations présentes dans la substance injectée à l'équipement (Wright & Stuczynski, 1996).

Pour les analyses, le spectromètre ICP-OES Ultima2 d'Horiba a été utilisé pour mesurer la concentration de titane dans la solution finale des expériences réalisées avec les dépôts de TiO₂ sur verre Pyrex®. En quantifiant la quantité de TiO₂ présent dans l'effluent, ces analyses permettent d'étudier la résistance du revêtement en milieu aqueux.

Les paramètres de fonctionnement sont rassemblés ci-après :

- Nébuliseur en verre concentrique
- Chambre de nébulisation cyclonique en verre
- Puissance : 1100 watts
- Débit de gaz plasma (Ar) : 12 L min⁻¹
- Débit de gaz de gainage : 0,2 L min⁻¹
- Vitesse de la pompe péristaltique : 15 rpm
- Limite de détection du titane : 10 µg L⁻¹

Les analyses ICP ont été réalisées avec le soutien de **Marie-Line de Solan**, responsable de l'équipement ICP-OES au sein du Service d'Analyses de Procédés du Laboratoire d'Ingénierie Chimique (SAP-LGC).

Références

- Amorós-Pérez, A., Lillo-Ródenas, M. Á., Román-Martínez, M. del C., García-Muñoz, P., & Keller, N. (2021). TiO₂ and TiO₂-Carbon Hybrid Photocatalysts for Diuron Removal from Water. *Catalysts*, 11(4), 4. <https://doi.org/10.3390/catal11040457>
- Bamba, D., Atheba, P., Robert, D., Trokourey, A., & Dongui, B. (2008). Photocatalytic degradation of the diuron pesticide. *Environmental Chemistry Letters*, 6(3), 163-167. <https://doi.org/10.1007/s10311-007-0118-x>
- de Matos, D. B., Barbosa, M. P. R., Leite, O. M., Steter, J. R., Lima, N. S., Torres, N. H., Marques, M. N., de Alsina, O. L. S., & Cavalcanti, E. B. (2020). Characterization of a tubular electrochemical reactor for the degradation of the commercial diuron herbicide. *Environmental Technology*, 41(10), 1307-1321. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1531941>
- Douvrís, C., Vaughan, T., Bussan, D., Bartzas, G., & Thomas, R. (2023). How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. *Science of The Total Environment*, 905, 167242. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167242>
- Duminica, F.-D., Maury, F., & Senocq, F. (2004). Atmospheric pressure MOCVD of TiO₂ thin films using various reactive gas mixtures. *Surface and Coatings Technology*, 188-189, 255-259. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.038>
- Farkas, J., Náfrádi, M., Hlogyik, T., Pravda, B. C., Schrantz, K., Hernádi, K., & Alapi, T. (2018). Comparison of advanced oxidation processes in the decomposition of diuron and monuron – efficiency, intermediates, electrical energy per order and the effect of various matrices. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4(9), 1345-1360. <https://doi.org/10.1039/C8EW00202A>
- Foura, G., Soualah, A., & Robert, D. (2016). Effect of W doping level on TiO₂ on the photocatalytic degradation of Diuron. *Water Science and Technology*, 75(1), 20-27. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.472>
- Georgakopoulos-Soares, I., Papazoglou, E. L., Karmiris-Obratański, P., Karkalos, N. E., & Markopoulos, A. P. (2023). Surface antibacterial properties enhanced through engineered textures and surface roughness: A review. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 231, 113584. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2023.113584>

- Katsumata, H., Sada, M., Nakaoka, Y., Kaneco, S., Suzuki, T., & Ohta, K. (2009). Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1), 1081-1087. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.110>
- Klongdee, J., Petchkroh, W., Phuempoonsathaporn, K., Praserttham, P., Vangnai, A. S., & Pavarajarn, V. (2005). Activity of nanosized titania synthesized from thermal decomposition of titanium (IV) n-butoxide for the photocatalytic degradation of diuron. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(3-4), 290. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.02.007>
- Kouamé, N. A., Robert, D., Keller, V., Keller, N., Pham, C., & Nguyen, P. (2012). TiO₂/[beta]-SiC foam-structured photoreactor for continuous wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research International*, 19(9), 3727-3734. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0719-6>
- Lukes, P., Clupek, M., Babicky, V., & Sunka, P. (2008). Ultraviolet radiation from the pulsed corona discharge in water. *Plasma Sources Science and Technology*, 17(2), 024012. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/17/2/024012>
- Luna-Sanguino, G., Tolosana-Moranchel, A., Duran-Valle, C., Faraldos, M., & Bahamonde, A. (2019). Optimizing P25-rGO composites for pesticides degradation : Elucidation of photo-mechanism. *Catalysis Today*, 328, 172-177. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.025>
- Meephon, S., Rungrotmongkol, T., Puttamat, S., Praserttham, S., & Pavarajarn, V. (2019). Heterogeneous photocatalytic degradation of diuron on zinc oxide : Influence of surface-dependent adsorption on kinetics, degradation pathway, and toxicity of intermediates. *Journal of Environmental Sciences*, 84, 97-111. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.04.016>
- Mishra, V., Warshi, M. K., Sati, A., Kumar, A., Mishra, V., Kumar, R., & Sagdeo, P. R. (2019). Investigation of temperature-dependent optical properties of TiO₂ using diffuse reflectance spectroscopy. *SN Applied Sciences*, 1(3), 241. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0253-6>
- Miquelot, A., Youssef, L., Villeneuve-Faure, C., Prud'homme, N., Dragoe, N., Nada, A., Rouessac, V., Roualdes, S., Bassil, J., Zakhour, M., Nakhl, M., & Vahlas, C. (2021). In- and out-plane transport properties of chemical vapor deposited TiO₂ anatase films. *Journal of Materials Science*, 56(17), 10458-10476. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05955-6>

- Oliveira, P. L. de, Lima, N. S., Costa, A. C. F. de M., Cavalcanti, E. B., & Conrado, L. de S. (2020). Obtaining TiO₂:CoFe₂O₄ nanocatalyst by Pechini method for diuron degradation and mineralization. *Ceramics International*, *46*(7), 9421-9435. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.203>
- Petrescu, A. M., Tudor, A., Chişiu, G., Stoica, N. A., & Bayr, U. C. (2017). The determination of the thickness of the layers deposited on the electronic circuit boards through tribological methods. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *174*(1), 012026. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/174/1/012026>
- Sarantopoulos, C. (2007). *Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreuse* [These de doctorat, Toulouse, INPT]. <https://www.theses.fr/2007INPT041G>
- Shetty, A., & Goyal, A. (2022). Total organic carbon analysis in water – A review of current methods. *Materials Today: Proceedings*, *65*, 3881-3886. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.173>
- Singh, A. K. (2016). Chapter 4—Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles. In A. K. Singh (Éd.), *Engineered Nanoparticles* (p. 125-170). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801406-6.00004-2>
- Solís, R. R., Rivas, F. J., Martínez-Piernas, A., & Agüera, A. (2016). Ozonation, photocatalysis and photocatalytic ozonation of diuron. Intermediates identification. *Chemical Engineering Journal*, *292*, 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.005>
- Triquet, T. (2021). *Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse pour le traitement de l'eau : Élimination de la ciprofloxacine par des fibres de charbon actif fonctionnalisées avec du TiO₂* [These de doctorat, Toulouse, INPT]. <https://www.theses.fr/2021INPT0069>
- Vlasov, E., Denisov, N., & Verbeeck, J. (2023). Low-cost electron detector for scanning electron microscope. *HardwareX*, *14*, e00413. <https://doi.org/10.1016/j.ohx.2023.e00413>
- Wright, R. J., & Stuczynski, T. (1996). Atomic Absorption and Flame Emission Spectrometry. In *Methods of Soil Analysis* (p. 65-90). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c4>

**Chapitre 3 : Dégradation du diuron par
photocatalyse sous irradiation UV
avec TiO₂ déposé par MOCVD**

L'analyse bibliographique a montré que les pesticides sont des contaminants émergents qui présentent de multiples risques pour la santé humaine et les écosystèmes aquatiques or à l'échelle mondiale ce sont des produits dont l'utilisation est croissante. Les eaux usées domestiques sont devenues la principale source de contamination car ces polluants sont particulièrement difficiles à dégrader par les traitements conventionnels, ils se retrouvent alors en grande quantité en sortie de station d'épuration. Avant rejet dans le milieu naturel, il apparait ainsi nécessaire de proposer un traitement complémentaire pour éliminer totalement ces dernières traces de polluants. Parmi les procédés les plus performants, la photocatalyse hétérogène avec TiO_2 supporté se positionne comme un excellent traitement final mais sa maturité et son utilisation à grande échelle sont encore limitées. Dans ce contexte, ce travail a pour objectif de mettre en œuvre un procédé photocatalytique fonctionnant selon un mode d'irradiation non classique : l'illumination arrière ou back-side illumination (BSI) en opposition avec le mode d'irradiation frontale ou front-side illumination (FSI). Le réacteur utilisé a été décrit dans le chapitre 2 (section 3.1), dans cette configuration le revêtement se situe à l'intérieur du réacteur, directement sur la fenêtre en verre, et l'irradiation se fait de l'autre côté par l'extérieur. Ce mode d'irradiation semble le plus prometteur pour une mise en œuvre à grande échelle mais peu de travaux sont reportées dans la littérature. Pour cette étude, le diuron a été considéré comme molécule modèle de pesticide.

Dans la première partie de ce chapitre, sont présentées des travaux préliminaires sur l'influence des différents paramètres du procédé : concentration initiale, température et débit dans la boucle de recirculation. Ensuite, une étude plus approfondie sur les performances de 5 revêtements de TiO_2 est présentée. Après avoir été caractérisés (structure cristalline, morphologie et épaisseur), leurs capacités à minéraliser le diuron ont été comparés, les principaux produits de transformation ont été identifiés et les voies réactionnelles possibles ont été déterminées. Enfin, la durabilité et la réutilisation du procédé ont été étudiées, en s'intéressant au détachement du revêtement. Ces travaux sont présentés dans la publication « *Quintero-Castañeda, C.Y.; Tendero, C.; Triquet, T.; Acevedo, P.A.; Latapie, L.; Sierra-Carrillo, M.M.; Andriantsiferana, C. Towards a Better Understanding of the Back-Side Illumination Mode on Photocatalytic Metal–Organic Chemical Vapour Deposition Coatings Used for Treating Wastewater Polluted by Pesticides. Water 2024, 16, 1. <https://doi.org/10.3390/w16010001> » qui*

sera reproduite intégralement dans ce manuscrit. Ce chapitre se termine par des études complémentaires non publiées dans l'article sur les mécanismes réactionnels radicalaires et sur l'influence de la surface de catalyseur irradiée. Par soucis d'homogénéité, l'ensemble de ce chapitre est rédigé en anglais.

Chapitre 3 : Dégradation du diuron par photocatalyse sous irradiation UV avec TiO₂ déposé par MOCVD

1. Preliminary studies on the influence of operating conditions.....	133
1.1. Influence of the initial concentration	133
1.2. Influence of flow rate	135
1.3. Influence of the temperature variation	137
1.4. Conclusion.....	138
2. Influence of the thickness of TiO ₂ coatings	139
2.1. Characterisation of TiO ₂ Coatings	140
2.1.1. Crystalline structure	140
2.1.2. Morphologies and roughness.....	141
2.1.3. The coating thickness	143
2.2. Photocatalytic Degradation and Kinetics Model	144
2.2.1. Photocatalytic degradation.....	144
2.2.2. Kinetics Model.....	147
2.2.3. Relationship of TiO ₂ Coatings with degradation kinetics.....	148
2.3. Mineralisation and TPs.....	150
2.3.1. Mineralisation and dehalogenisation.....	150
2.3.2. Produits of transformation (TPs) and reaction pathways	152
2.3.3. Quantifications of TPs.....	155
2.4. Reuse and Leaching.....	156
2.5. Additional study: reactive mechanisms.....	158
3. Influence of the surface and reactors configuration	159
3.1. Series and parallel configurations	159
3.2. Comparison of diuron degradation	160
3.3. Transformation products and TOC	161
Conclusions.....	164
References	166

1. Preliminary studies on the influence of operating conditions

The influence of the operating parameters on the photocatalytic treatment process was studied by using the C-12 coating corresponding to a 12 mg TiO₂ coating on the Pyrex® glass. This mass coating corresponds to experimental conditions selected and validated during the previous thesis on this subject (Triquet, 2021). These preliminary works studied the influences of the initial diuron concentration, the flow rate and the temperature on photocatalytic performances to select the better conditions for further studies. All the experiments were performed under constant irradiation ($I = 100 \text{ W m}^{-2}$). It must be noticed that the same C-12 coating was used for several experiments and, between each use, the glass with TiO₂ coating was cleaned with ultra-pure water (water circulation during 30 minutes). At the end of each preliminary studies, the first experiment was repeated to verify the conservation of the photocatalytic properties of the catalyst (experiment with $C_0=10 \text{ mg L}^{-1}$).

1.1. Influence of the initial concentration

To study the influence of the initial concentration, three experiments were performed using different diuron concentrations of 1, 5 and 10 mg L⁻¹. The procedure was described in Chapter 2 section 3.3, pH was not controlled to avoid the addition of chemicals in the photocatalytic process, but was monitored. For all of these experiments, the pH remains in the same range (between 6.8 ± 0.1 and 6.6 ± 0.1). Under these conditions, we assume that the photocatalytic elimination of diuron and kinetic constants are weakly affected by the pH variation. Figure 36 shows the degradation kinetics, the first order model and the K_{app} constant for each concentration. The model curves perfectly fit the diuron degradation kinetics experiments for the three concentrations studied with correlation coefficients of the model (r^2) greater than 0.98.

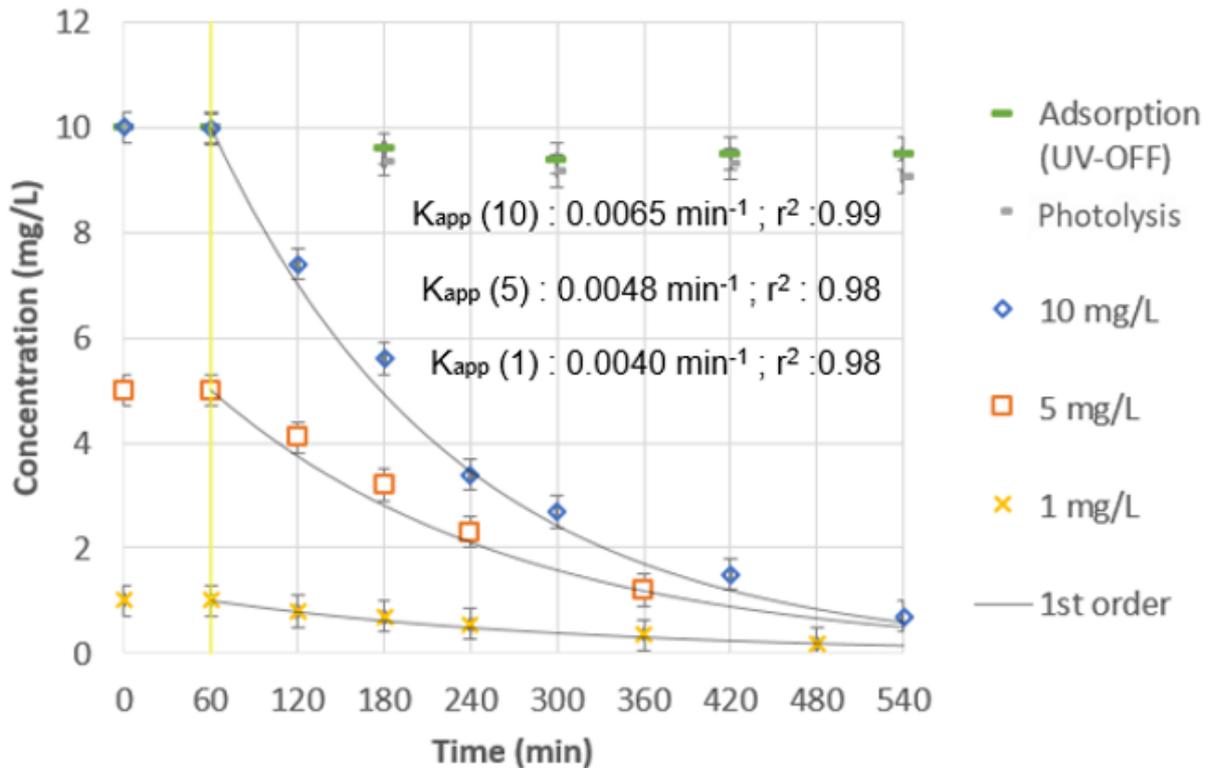


Figure 36. Influence of initial diuron concentration variation on degradation kinetics and apparent first order model with K_{app} constant ($T = 25^{\circ}\text{C}$).

The first order kinetic constant K_{app} were 0.0065 min^{-1} (10 mg L^{-1}), 0.0048 min^{-1} (5 mg L^{-1}) and 0.0040 min^{-1} (1 mg L^{-1}), showing a decrease of reaction rate with initial diuron concentration which contradicts the first order kinetic principle. Thus, this model should only be considered to compare catalysts in the same initial conditions (C_0 , irradiance, temperature...).

Some authors have reported that, up to a maximum, the kinetic constants increase with increasing initial concentration (Ahmed et al., 2011; Bahnemann et al., 2007). These constants are then strongly affected by the amount of matter present in solution and begin to decrease, as the maximum generation of OH^{\bullet} radicals is reached as a function of the capacity of the photocatalyst and constant irradiation. Thus, the concentrations used in this study ($C_0 \leq 10 \text{ mg L}^{-1}$) seem to be below this maximum degradation capacity of the generation of OH^{\bullet} radicals during the activation of the photocatalytic coating. Moreover, BSI mode allows degradation even at relatively high concentrations on the surface of the photocatalyst. Indeed, with classic FSI mode, irradiation must pass through the thickness of the liquid before reaching the coating.

For high concentration of contaminants, the light attenuation could be too significant and thus prevent optimum activation of the catalyst. This brings up another advantage of BSI irradiation, the fact that it can be used in conditions where the liquid phase is not limiting for photon absorption or attenuation. So it will be possible with this irradiation mode to use charged fluids: with high turbidity, higher concentration or greater reactor depth.

1.2. Influence of flow rate

The diuron elimination was experimented at different flow rates for an initial concentration C_0 of 10 mg L⁻¹ (Table 12). The Reynolds number Re was calculated using equation 1.

$$Re = \frac{V * D_h}{\nu} \quad (eq. 5)$$

where Re is Reynolds number, V is average velocity (m s⁻¹), D_h is hydraulic diameter (m). D_h corresponds to the fourth times cross-sectional area (A) of the flow divided by the wetted perimeter (P) as follows:

$$D_h = \frac{4A}{P} = 0.0109 \text{ m} \quad (eq. 6)$$

In this study, kinematic viscosity (ν) is equal to 8.928.10⁻⁷ m² s⁻¹ at 25°C (Kestin et al., 1978). The calculated values of the Reynolds number are shown in the Table 12.

Table 12. Reynolds number influence - Operating conditions

Flow rate (mL.min ⁻¹)	Average velocity V (m.s ⁻¹)	Re
200	0.0277	339
300	0.0416	509
400	0.0694	849

As expressed by Re values, in each studied case, a laminar flow was obtained. Due to the limitation of the experimental system, turbulent flow could not be studied. As shown in Figure 37, a low influence of the flow rate on degradation kinetics was observed in the studied range. Thus, minor differences were obtained when the apparent kinetic constants K_{app} were compared: 0.0070 min⁻¹ for the flow rate of 500 mL min⁻¹, 0.0068 min⁻¹ for 300 mL min⁻¹ and 0.0065 min⁻¹ at 200 mL min⁻¹.

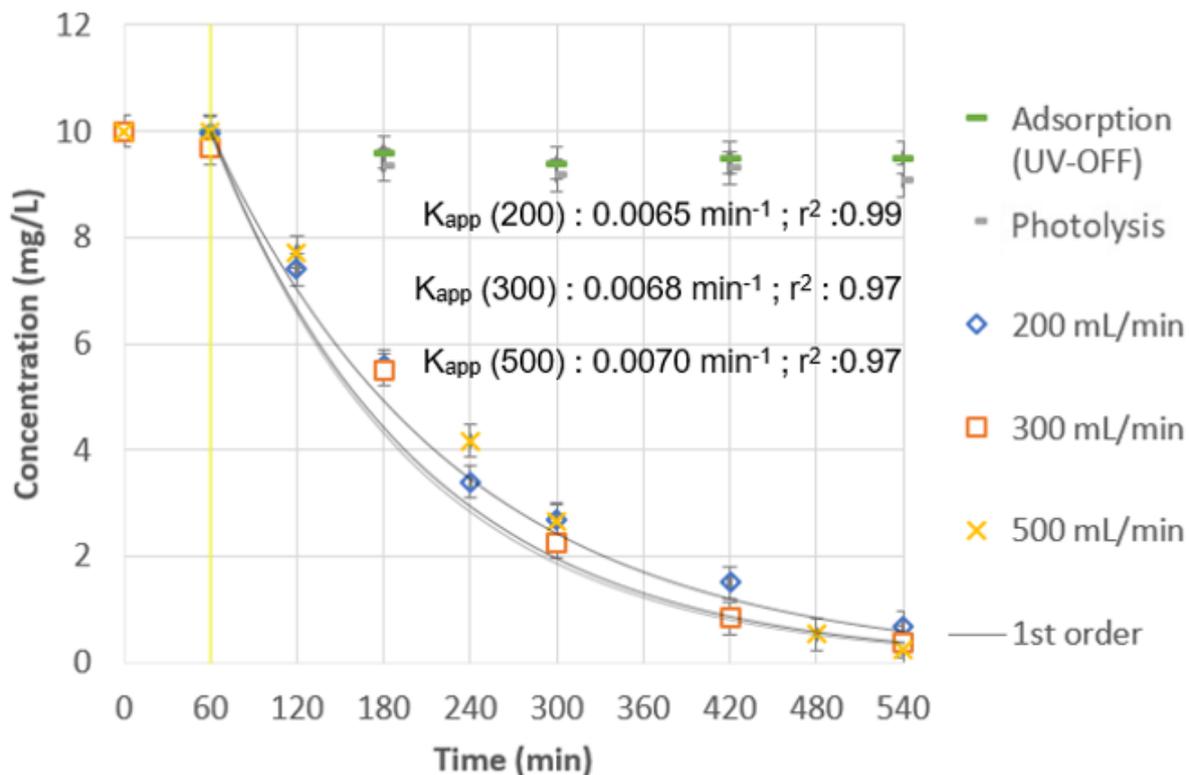


Figure 37. Influence of flow rate on degradation kinetics and apparent first order model with K_{app} constant ($T=25^{\circ}\text{C}$).

Regarding the influence of flow regime on K_{app} , some authors have demonstrated a correlation between the flow rate and the apparent kinetic constant (García-Prieto et al., 2022; Timmerhuis et al., 2021; Zhan et al., 2020). First K_{app} increases with Re : in these conditions, the process is governed by an external diffusion regime, limiting the transfer of mass of the solution to the surface. From a limit value of Re , the regime becomes a chemical regime, limited by the reaction performances of the photocatalytic catalyst: increasing Re does not influence the K_{app} value. For the degradation of salicylic acid with TiO_2 layers supported by impregnation on glass plates working in BSI mode, (Balestrin et al., 2024) reported K_{app} constants of 0.0020, 0.0035, 0.0043 and 0.0042 min^{-1} for Re of 1500, 3000, 5000 and 7000, respectively. In this study, K_{app} becomes constant at Re of 5000. For the degradation of benzoic acid with TiO_2 layers, Mehrotra et al. (Mehrotra et al., 2005) have shown an increase of the reaction rate for Reynolds between 100 and 200, while between 200 and 320 kinetics were rather the same. These investigations show that limit point of Re depends on the system conditions. Therefore, it is clearly observed that for our flow variation range ($339 < Re$

< 849) there is no influence of Re on degradation kinetics. The system could be above the Re limit point as reported by these authors but this conclusion is debatable as better performances can be expected in turbulent flow. It can also be assumed that in the system of this study, the Reynold's variation is not significant enough to observe changes in performance. Further studies were not carried out since the system used did not allow sufficiently high Reynolds numbers to be reached. However, even if this was not the objective of this work, further investigation would be necessary to address better these issues.

1.3. Influence of the temperature variation

In this section, an attempt was made to study the influence of possible temperature variations during a process by working at three different temperatures: 10°C, 25°C and 40°C, the other operating parameters were kept constant to those presented in Chapter 2 (200 mL min⁻¹ and C₀=10 mg L⁻¹). The objective of this study was to estimate the influence of a temperature modification during the experiments due to the heat released by the LED. Figure 38 presents the photocatalysis kinetics for the three temperatures studied. It can be seen that temperature has only a moderate influence on the kinetics in this temperature range. The initial kinetics are similar overall, but the performance of the photocatalytic reactions is lower at 40°C, with a slight difference of 10% over 240 minutes. This result is in adequation with literature, the maximum reaction rate is obtained between 20°C and 80°C (Herrmann, 1999), therefore working at room temperature would correspond to better operating conditions for the present study. Note that the rate constant k in photocatalysis is independent of temperature but only depends on light intensity, the dependance of K_{app} (corresponding to approximately k*K_{ad} for L-H model) is due to adsorption constant K_{ad}, which is temperature dependent. The amount of adsorbed molecules on catalyst surface decrease with temperature, this is why temperature has an influence on photoactivity (Herrmann, 2010).

For the experiment at 40°C, an increase in concentrations compared to the test from 240 minutes at 25°C may be due to increased evaporation of the solution, which would affect the volume and increase the concentrations detected ($V_{\text{initial}} = 100 \text{ mL}$; $V_{\text{final}} = 80 \text{ mL}$; $V_{\text{sample}} \approx 10 \text{ mL}$).

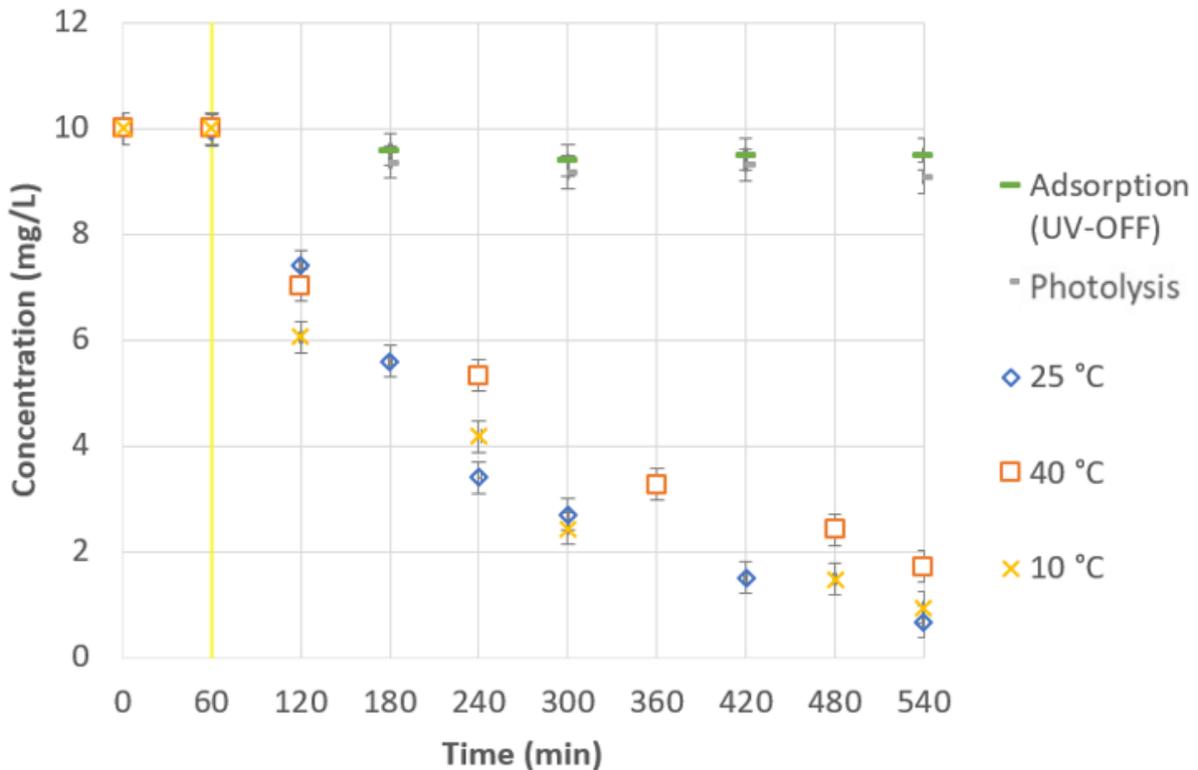


Figure 38. Influence of the temperature variation on photocatalytic degradation kinetics.

1.4. Conclusion

This study showed that this TiO₂ coating obtained by MOCVD has interesting photocatalytic properties. First order model perfectly fits with experimental kinetics and adsorption step appears as the limiting step. As a remainder of this study, the concentration of 10 mg/L was selected because (i) the diuron is almost completely degraded after 8 hours of irradiation (ii) this concentration is high enough to follow the evolution of the concentration of both target molecule and his transformation products using our analytical techniques. These preliminary studies showed that the flow regime in the range of flow rates used had a minor influence on the elimination performance of diuron, with very similar kinetics and constants. Thus, the flow rate chosen for the following study will be 200 mL min⁻¹ to avoid any solution leakage during the operation. Finally, the temperature had a slight influence on catalyst performances provided it did not exceed 40°C. During the rest of the study, the temperature will be controlled so as not to deviate from the set conditions (25°C).

2. Influence of the thickness of TiO₂ coatings

In this section, the performance of 5 TiO₂ coatings was compared to degrade diuron in solution under constant irradiation of UV LED (365 nm - 100 W m⁻²). All the results obtained have been published and the manuscript is reproduced here in its entirety. The coatings were labelled C-3, C-7, C-10, C-12 and C-27 in relation to the mass of catalyst deposited on the Pyrex® window of the reactor: 3 mg, 7 mg, 10 mg, 12 mg and 27 mg.

Publication: Towards a Better Understanding of the Back-Side Illumination Mode on Photocatalytic Metal–Organic Chemical Vapour Deposition Coatings Used for Treating Wastewater Polluted by Pesticides

Pesticides are emerging contaminants that pose various risks for human health and aquatic ecosystems. They are particularly difficult to degrade by conventional water treatments. In this work, diuron was considered as a contaminant model to investigate the influence of the back-side illumination mode (BSI) on the photocatalytic activity of TiO₂ coatings grown on Pyrex® plates by metal–organic chemical vapour deposition (MOCVD).

Diuron (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea) belongs to the group of herbicides composed of ureas with substituted chemical groups (Pham et al., 2020). It has been identified as a compound with carcinogenic effects (Panis et al., 2022). Owing to its transport capacity in the aquatic environment and inhibitory action on photosystem II, it is one of the most toxic herbicides found in coastal areas, affecting the development of corals, grasses and marine microalgae (Taucare et al., 2022; Wilkinson et al., 2015). The degradation of diuron by heterogeneous photocatalysis with TiO₂ has been studied (Katsumata et al., 2009; Lopes et al., 2021; Lopes & Salgado, 2021; P. L. de Oliveira et al., 2020) and seems to be one of the most optimal AOPs for the complete mineralization of the herbicide and its TPs (Farkas et al., 2018; Kovács et al., 2016; Solís et al., 2016). As far as we know, no studies have reported the degradation of diuron with TiO₂ MOCVD coatings in the BSI mode.

Hence, with regard to photocatalytic coatings in the BSI mode, there is a lack of information on their application for water treatment and there is the need for insight into the role of the intrinsic characteristics of the coating in determining the degradation

rate. In this context, the primary objective of this work was to study different TiO₂ coatings deposited via MOVCD and the relationship of the morphology, crystallinity and mass/thickness of the coatings with their photocatalytic activity in the BSI mode for degrading diuron present in water. After exploring these aspects, a comprehensive study was performed using the most efficient coating to explore the long-term reuse of the material, mineralization of the pesticide and possible reaction pathways.

2.1. Characterisation of TiO₂ Coatings

The coatings were characterised in terms of their crystalline structure, morphology, thickness and roughness by XRD, SEM, calotest and profilometry analysis, respectively, as described in Section 2.4.

2.1.1. Crystalline structure

Figure 39 shows the XRD patterns of C-3, C-7, C-10, C-12 and C-27, indicating the crystalline structure of pure anatase TiO₂ for all coatings. Representative peaks were observed at 2θ values of 25.3°, 38.61°, 48.09°, 55.11°, 62.17°, 62.75°, 68.82°, 70.36°, 75.10° and 76.09° corresponding to (101), (112), (200), (211), (213), (204), (116), (220), (215) and (301) crystalline planes, respectively, in agreement with JCPDS card # 00-021-1272. The patterns did not show any peaks originating from rutile or brookite, which are the forms of TiO₂ that exhibit less photocatalytic activity compared to anatase (Al-Mamun et al., 2019b; Galenda et al., 2022).

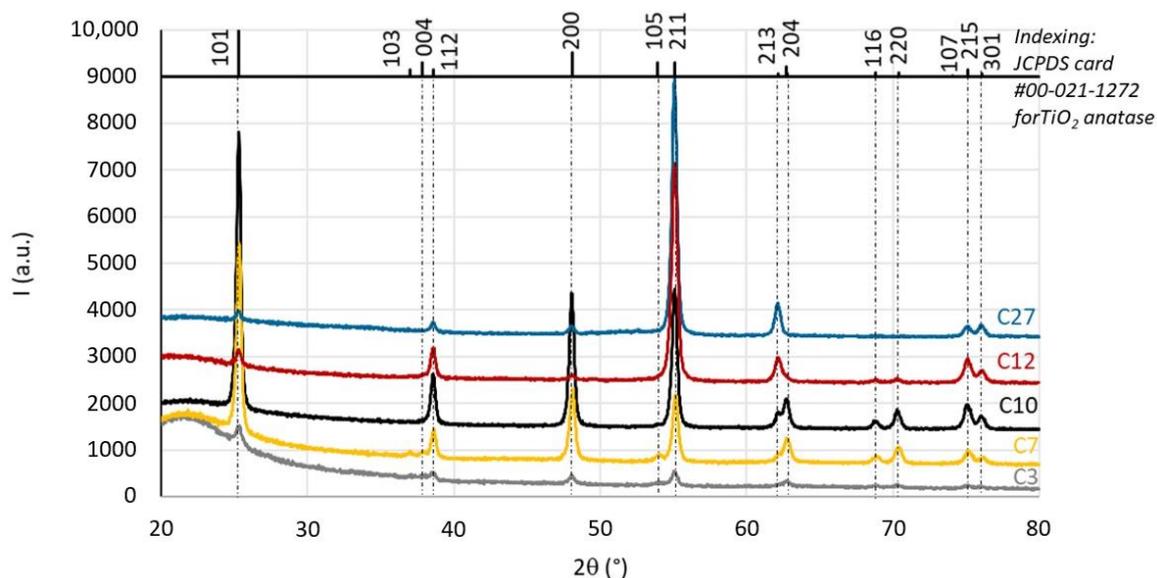


Figure 39. X-ray diffraction (XRD) patterns of the TiO₂ coatings.

The C-3 diffractogram presents an important background signal originating from a strong contribution of the substrate (in spite of the grazing incidence of the X-ray source) because of the low coating thickness. The relative intensities of the diffraction lines for C-10 and C-7 coatings are rather close to the ones that are referenced in the JCPDS card #00-021-1272: i.e., the (101) line being the most intense, followed by the (200), (211) and (004) lines. For the C-3 coating, a slight (211) texturation is starting to appear as (211) and (101) have similar intensities. Finally, coatings C-12 and C-27 clearly present a (211) preferential orientation and an inversion of the relative intensities of the (213) and (204) peaks.

2.1.2. Morphologies and roughness

Figure 40 shows the SEM images and roughness values of the coatings. Although all the samples are completely covered by a crack-free and uniform layer, they reveal different morphologies. C-3 presented the finest morphology with small prismatic grains because of its short deposition time and the low mass of TiO₂ deposited (2.8 ± 0.2 mg and 2×20 min), which limit the growth of the grains. In contrast, C-10 presents the coarsest, most angular and lamellar morphology, likely because of its higher TTIP mole fraction (5.1×10^{-4}) that causes rapid nucleation with small grains that agglomerate into larger crystallised structures owing to the constant availability of the precursor. This peculiar morphology results in an apparent inhomogeneity of the crystalline growth that is in contrast with the growth of C-3, C-12 and C-27.

C-7 also shows an apparent disorganisation with a smaller grain size. C-12 and C-27 exhibit a morphology similar to that of C-3, with evenly textured grains that become larger as the deposition time increases. Roughness values ranging from 1.4 ± 0.1 nm to 19.7 ± 0.6 nm confirm this evolution of morphology: the finest morphology corresponds to the lowest roughness and vice versa. These two types of morphology (evenly textured and apparent inhomogeneity) can be correlated with the XRD responses that show that the evenly textured grains seen in Figure 40d,e correspond to the preferential orientation of (211).

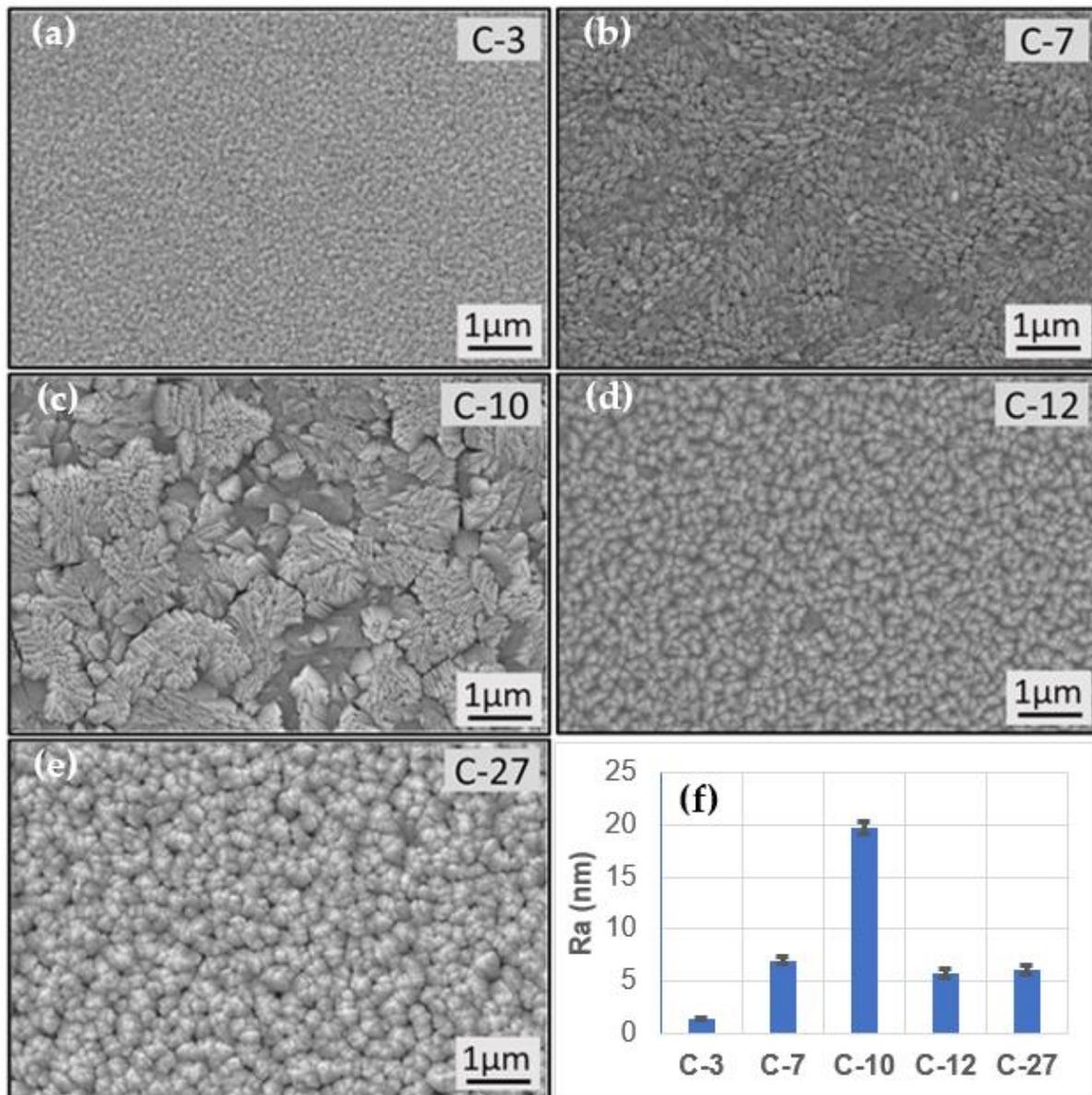


Figure 40. Scanning electron microscopy (SEM) image showing the top view of TiO_2 coatings on borosilicate glass substrates for C-3 (a), C-7 (b), C-10 (c), C-12 (d), C-27 (e) and arithmetic roughness (Ra) values (f).

These observations are in agreement with the literature: it was previously reported that the deposition temperature ($475\text{ }^\circ\text{C}$) is in the range that favours the columnar growth of the coating (Miquelot et al., 2021). The grains seen in Figure 40a–e are, therefore, the heads of the columns. From the Arrhenius plot (Xu & Yan, 2010), we see that the growth is no longer controlled by surface reaction but by mass transfer. Therefore, the precursor mole fraction plays a major part in determining the growth. The column size and growth mode directly depend on the precursor concentration: the higher the

precursor concentration, the wider are the columns (Duminica et al., 2007). This concentration also influences the column orientation.

2.1.3. The coating thickness

To further highlight the influence of different morphologies on the resulting characteristics and properties of the coatings, the apparent densities were examined on the basis of thickness measurements (via the calotest, see Figure 41a) versus the mass. The results are shown in Figure 42. The plots (thickness vs. mass) of C-3, C-7 and C-12 are linearly distributed; the plot of C-27 is also linearly distributed but has a higher deviation due to higher deposition time. In a similar range of deposition time, C-10 seems slightly less dense (or more porous) than the other coatings. This deviation takes into account both measurement uncertainty and thickness gradient.

This latter gradient is highlighted by the analysis of the calotest crater by mechanical profilometry (see Figure 41b): the profile reveals the influence of the depletion of the precursor (TTIP) concentration in the gas phase that flows along the horizontal axis of the cylindrical CVD reactor, as highlighted in the literature (Topka et al., 2020). For the example shown in Figure 41b, measurement was performed at the extremity of the substrate, where the influence of depletion of TTIP is high: in step one, the extremity is the zone farthest from the precursor introduction, whereas in step two (after the 180° rotation), it is the closest one.

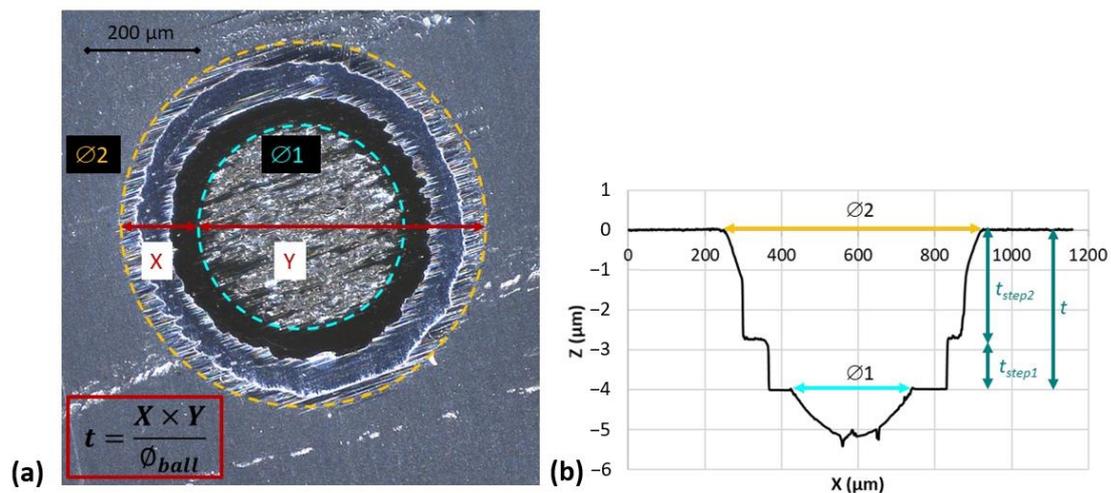


Figure 41. Determination of the coating thickness(a) by calotest and (b) from the crater profile measured by mechanical profilometry. In this example, $\varnothing 1 = 354 \mu\text{m}$, $\varnothing 2 = 670 \mu\text{m}$ and $\varnothing_{ball} = 20 \text{ mm}$. The resulting thickness $t = 4 \mu\text{m}$, as confirmed by the profilometry measurement.

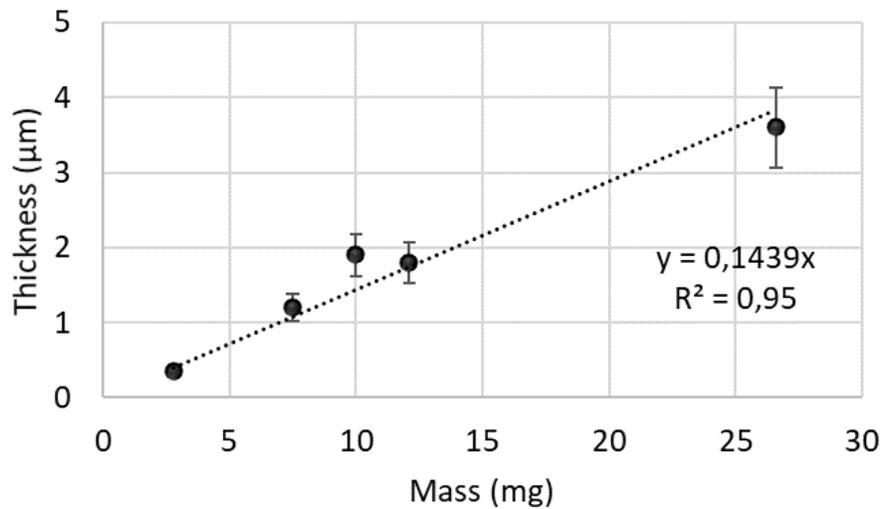


Figure 42. Relationship between the thickness and mass of the coatings, with stable substrate surfaces.

2.2. Photocatalytic Degradation and Kinetics Model

2.2.1. Photocatalytic degradation

Figure 43 depicts (i) diuron adsorption inside the system, (ii) diuron photolysis (without TiO₂) and (iii) diuron photocatalytic degradation with TiO₂ (both coatings and P25 powder). Diuron elimination in the dark, without any catalyst, was 5% after 540 min. As expected, a small amount of diuron was adsorbed on the system (reactor, tubes and glass) and diuron evaporation was negligible under these experimental conditions (Chin-Pampillo et al., 2021). In addition, degradation by photolysis under LED (UVA 365 nm) without the catalyst was low (<10% after 540 min). This result confirms that diuron is a very stable molecule and thus a problematic EC in water because it absorbs mainly in the UVC wavelength range (Figure 44). Indeed, several studies reported that the diuron half-life time (DT50) is greater than 70 days in the environment (Chin-Pampillo et al., 2021; Mercurio et al., 2016; T. S. Silva et al., 2022). Therefore, diuron is a reliable target for photocatalytic tests with TiO₂ coatings.

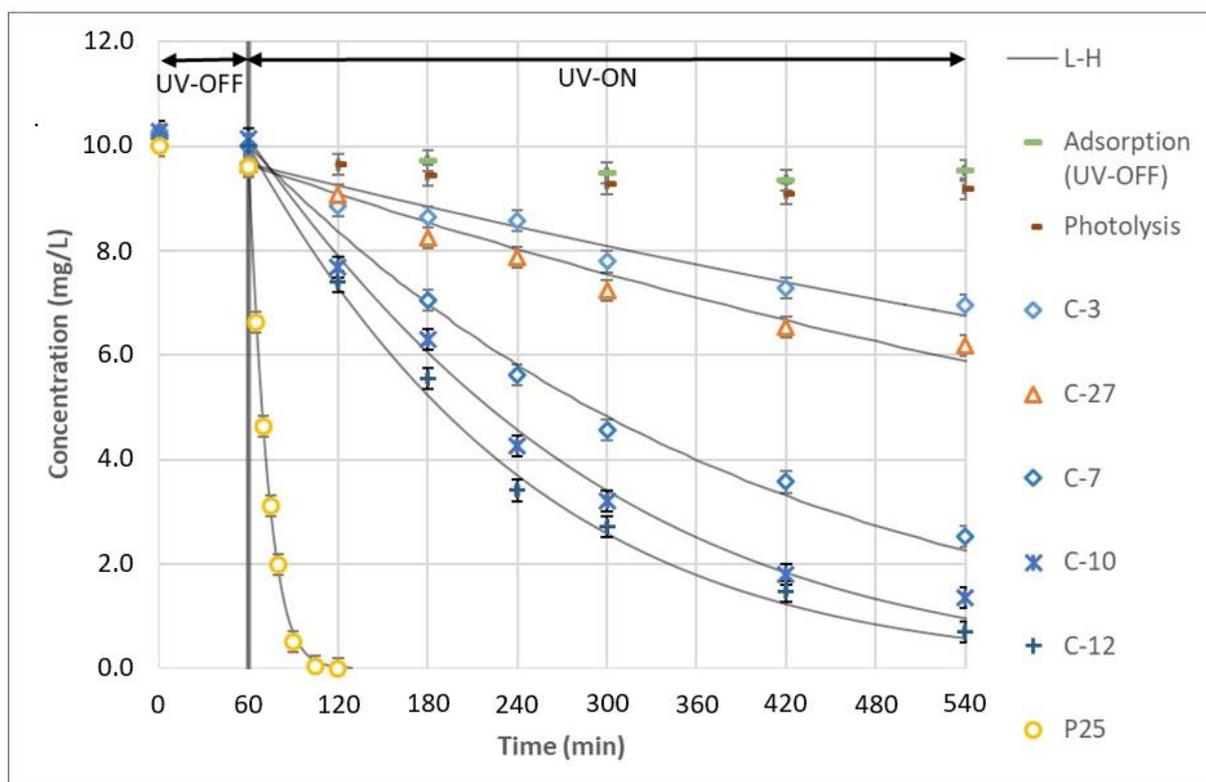


Figure 43. Diuron degradation kinetics for different TiO_2 coatings formed by metal–organic chemical vapour deposition (MOCVD) (C-3, C-7, C-10, C-12 and C-27), TiO_2 –P25, photolysis, adsorption (without UV) and the Langmuir–Hinshelwood (L-H) model (black solid curves).

For all experiments conducted with a photocatalyst, low adsorption of diuron on both the system and catalyst (less than 6%) was observed during the first 60 min without UV light. Under irradiation, the concentration decreased at different rates showing the different performances of the catalysts. The catalysts ranked from the least to the most effective for diuron elimination (for 8 h of irradiation) are as follows: C-3 (32%), C-27 (40%), C-7 (75%), C-10 (87%), C-12 (93%) and P25 (100%). The differences in the performances of the coatings can be explained by the differences in the amount of TiO_2 and their physico-chemical characteristics. Indeed, C-3 has the least TiO_2 (3 mg), followed by C-7 (7 mg). C-27 has the highest amount of TiO_2 in this study (27 mg), which is likely to screen the incident radiation. C-10 (10 mg) and C-12 (12 mg) have average amounts of TiO_2 that may be close to the optimal amount. Moreover, the growth of the TiO_2 layers by MOCVD depends on the operating conditions (temperature, precursor mole fraction, duration, etc.), which influence the morphology,

texture, crystalline structure and amount of catalyst deposited. The relationship between performances and coating characteristics will be discussed in Section 2.2.3.

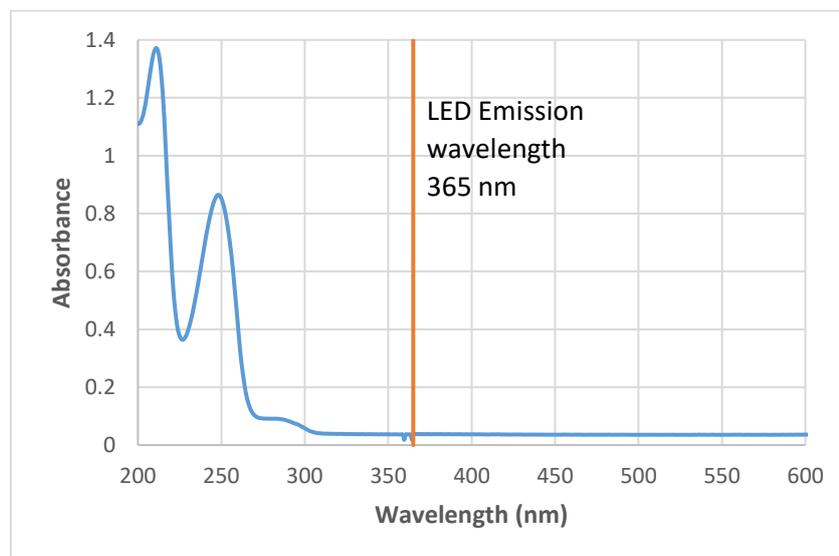


Figure 44. Absorbance spectrum of diuron

The obtained results were compared to the performances of a commercial TiO_2 powder P25. A concentration of 0.12 g L^{-1} was selected to compare this commercial photocatalyst to TiO_2 coating C-12 ($12.1 \pm 0.2 \text{ mg TiO}_2$). C-12 required 240 min to degrade more than 50% of diuron (DT50) and 480 min to reach 90% elimination (DT90). For P25, DT50 was reached after 10 min and DT90 after 30 min; total elimination was achieved after 2 h. These results obtained with P25 agree well with the literature. Amorós-Pérez et al. (Amorós-Pérez et al., 2021) reported DT90 and DT50 at 30 and 10 min, respectively, for the removal of 10 mg L^{-1} diuron with 0.1 g L^{-1} P25. Katsumata et al. (Katsumata et al., 2009) reported DT90 and DT50 at 25 and 8 min, respectively, for treating 10 mg L^{-1} diuron with 0.5 g L^{-1} P25, while Farkas et al. (Farkas et al., 2018) reported 40 and 15 min, respectively, for 40 mg L^{-1} diuron and 1 g L^{-1} P25.

The faster degradation kinetics with the photocatalyst powder are mainly attributed to its better homogeneous dispersion compared to a thin layer of immobilised catalyst. Dispersed catalyst possibly leads to better mass transfer and diffusional gradients and promotes diuron coming in contact with the photocatalyst surface. Indeed, when using a TiO_2 coating and taking into account the hydrodynamics inside the reactor, a mixing problem can occur and some diuron molecules can flow through the reactor without making contact with the catalyst, possibly causing slower kinetics. Moreover, for the

TiO₂ coatings, only one side is in contact with the liquid: that is, less photocatalyst is available for the reaction. Finally, electron–hole pairs produced by TiO₂ on the UV side of the glass do not manage to migrate to the liquid side. In the absence of reagents adsorbed near the catalyst (H₂O, O₂ or diuron and its TPs), the recombination phenomenon is favoured.

2.2.2. Kinetics Model

Equation (7) describe the Langmuir–Hinshelwood model (L-H) used to model diuron degradation by photocatalysis in the present study, where the apparent rate constant (K_{app}) includes both photodegradation (k) and adsorption (K_{ad}) phenomena (Amorós-Pérez et al., 2021), and C is the diuron concentration at time t.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{kK_{ad}C}{1 + K_{ad}C} = \frac{K_{app,LH} * C}{1 + K_{ad}C} \text{ with } K_{app,LH} = kK_{ad} \text{ (Eq.7)}$$

Table 13. Kinetic constants obtained for the Langmuir-Hinshelwood (L-H) model.

Model	Parameter	C-3	C-27	C-7	C-10	C-12	P25
L-H	k (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	0.0898	0.1279	0.2727	0.3184	0.2355	1.5883
	K _{ad} (L mg ⁻¹)	0.0089	0.0086	0.0121	0.0157	0.0276	0.0685
	K _{app} (min ⁻¹)	0.0008	0.0011	0.0033	0.0050	0.0065	0.1088
	∑(C _{mod} -C _{exp}) ²	0.0455	0.0337	0.0141	0.0274	0.0166	0.0005

The L-H model was solved by means of a Matlab code using the `simulanealbn` function (Triquet et al., 2020). Results are shown in Table 13. To validate the simulations, the minimised square difference between the calculated concentration (C_{mod}) and the experimental concentration (C_{exp}) was chosen as a convergence criterion (∑(C_{mod}-C_{exp})² < 0.05). As shown in Figure 43, the L-H model represented the concentration evolution during diuron photocatalytic degradation well. K_{app} of P25 (0.1088 min⁻¹) was higher than that of the coatings: 0.0008 min⁻¹ (C-3), 0.0030 min⁻¹ (C-7), 0.0050 min⁻¹ (C-10), 0.0065 min⁻¹ (C-12) and 0.0011 min⁻¹ (C-27). These differences do not indicate the insufficiency of the photocatalytic properties of the

coatings. The slower diuron degradation kinetics may be due to the limitation of the transfer under these experimental conditions. Indeed, the poor distribution of the catalyst in the reactor (as an immobilised thin layer) and the laminal flow regime ($Re \cong 300$) do not favour the reaction conditions. Consequently, the kinetic constants obtained from the model are surely lower than the intrinsic kinetic constants of the coated catalyst.

The Kapp values for the C-10 and C-12 coatings indicate good performance compared to the values reported in the literature. For TiO_2 coatings deposited by sol-gel in the FSI mode, Kouamé et al. (Kouamé et al., 2012) reported a Kapp value of 0.0025 min^{-1} with an initial concentration of 10 mg L^{-1} of diuron and seven times more TiO_2 . For TiO_2 coatings deposited by MOCVD in the FSI mode, Kapp values of 0.06 min^{-1} and 0.08 min^{-1} are reported for carbamazepine and warfarin degradation (Murgolo et al., 2017). For ciprofloxacin degradation in the BSI mode, a Kapp value of 0.0085 min^{-1} for MOCVD TiO_2 coatings was reported (Triquet et al., 2020).

2.2.3. Relationship of TiO_2 Coatings with degradation kinetics

First, the amount of catalyst is the key parameter that can directly influence the photocatalytic activity. This has been widely reported for photocatalytic powders (Bizani et al., 2006; Gonçalves et al., 1999; Herrmann, 1999): the efficiencies increase as a function of mass up to a critical point where the overload of the system generates a shadow on the same particles and decreases the efficiency. For columnar coatings in the FSI, a similar trend has been reported (Galenda et al., 2022; Gerbasi et al., 2009; Jung et al., 2005), since the increase in mass generates taller columns and therefore increases the reaction surface. After reaching the critical point (optimal mass and/or thickness), the efficiency is either maintained constant or decreases. For our TiO_2 coatings, between 3 and 27 mg of TiO_2 were deposited with coating thicknesses of $0.3\text{--}3.6 \mu\text{m}$. Coatings C-3 and C-27 with 3 and 27 mg of TiO_2 , respectively, showed a trend of low photocatalytic activities ($<40\%$). Intermediate activity ($\approx 75\%$) was obtained for coating C-7. High activity ($>85\%$) was reported for coatings C-10 ($10 \text{ mg } TiO_2$) and C-12 ($12 \text{ mg } TiO_2$), indicating that a critical point of maximum efficiency exists between 10 and 15 mg of TiO_2 (Figure 45). This critical point has been highlighted by Padoin and Soares (Padoin & Soares, 2017), especially in photocatalytic reactors that involve

BSI (i.e., the radiation first passes through the substrate, then the coating and finally the liquid).

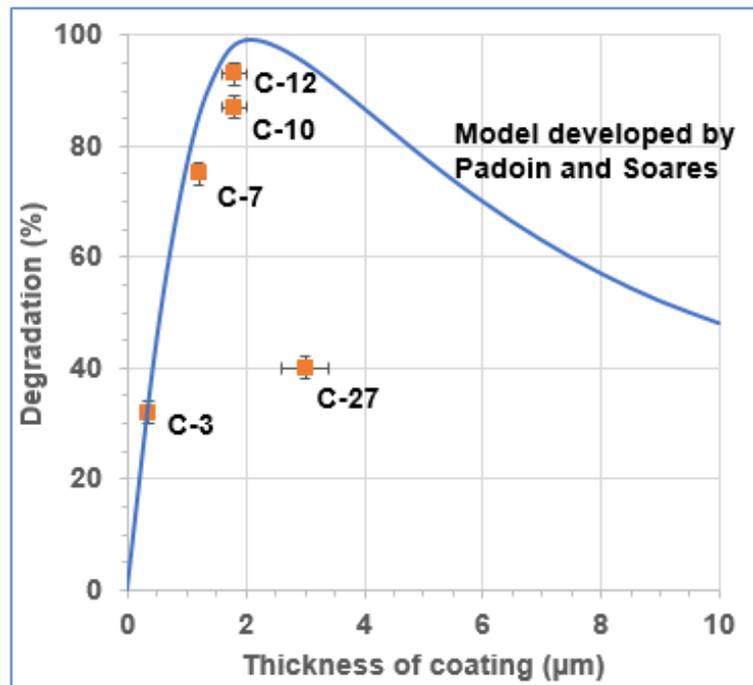


Figure 45. Degradation performance vs. coating thickness and the model developed by Padoin and Soares (Padoin & Soares, 2017).

Figure 45 shows the degradation performance of each material against the coating thickness. The results show a trend that follows the model developed by Padoin and Soares (Padoin & Soares, 2017) for TiO₂ photocatalytic coatings in the BSI mode (also plotted in Figure 45). As the thickness of the coating increases, the degradation efficiency increases up to the critical point (the maximum efficiency) and thereafter, it decreases. This behaviour can be explained as follows: in thin layers, the charge carrier generated in the photocatalyst may migrate to the coating/liquid interface and degrade the contaminants. As the thickness is increased up to the critical point, the absorption of the incident radiation and the production of charge carriers also increase, thereby improving efficiency. The critical point of maximum efficiency corresponds to the point with the maximum absorption of the radiation with the highest rate of transfer of the charge carriers to the coating surface. When the thickness exceeds the critical point, two phenomena may occur: radiation attenuation in the coating and charge recombination. Radiation attenuation occurs because of the decrease in the number of photons available to generate charges near the TiO₂/liquid interface and charge recombination occurs because the electron–hole pairs are generated very far from the

reaction surface and do not have sufficient time to migrate, thereby decreasing the photocatalytic efficiency.

The behaviours of C-3, C-7, C-10 and C-12 coatings fit the model developed by Padoin and Soares (Padoin & Soares, 2017), while C-27 strongly deviates because of a rapid decrease in degradation efficiency. This may be explained by the fact that the model considers the photocatalytic film as a homogeneous porous matrix with variable thickness. Our coatings differ from one another in terms of column size, crystalline texture and morphology; hence, they may deviate from the model, especially in the case of thicker coatings, for which the material contribution is expected to be more important.

This deviation may suggest that the photocatalytic activity is also influenced by the crystalline structure and morphology. To further investigate this aspect and to reduce the influence of the amount of photocatalyst, we considered coatings C-10 and C-12, which have a similar thickness. This structure/property correlation is not straightforward: the two coatings have extremely different morphology and texture and yet exhibit comparable photocatalytic efficiency (>85%). Nevertheless, C-10 has a larger grain size and higher roughness, resulting in a more developed surface that promotes contact between the photocatalyst and effluent and thus improves photocatalytic activity. On the other hand, the photocatalytic efficiency is degraded in the case of (101) with crystalline texture, as seen in the case of C-10. Thus, it is possible to suggest that the influence of morphology (column size and roughness) and texture are antagonists and compensate for each other, and hence, C-10 and C-12 exhibit extremely similar photocatalytic activity.

2.3. Mineralisation and TPs

2.3.1. Mineralisation and dehalogenisation

The TOC content was determined at the end of each experiment to evaluate the mineralisation rate (initial TOC = 5 mgC L⁻¹). Figure 46a shows the final TOC values for each catalyst against the initial value. To analyse these results, it is important to confirm that the total degradation of diuron and aromatic transformation products (ATPs) detected results in 58% TOC elimination (Note: For P25, the TOC was 58% at 100% degradation of diuron and its ATPs detected). If the final TOC is less than 58%, ATPs or diuron may still be present at the end of the process.

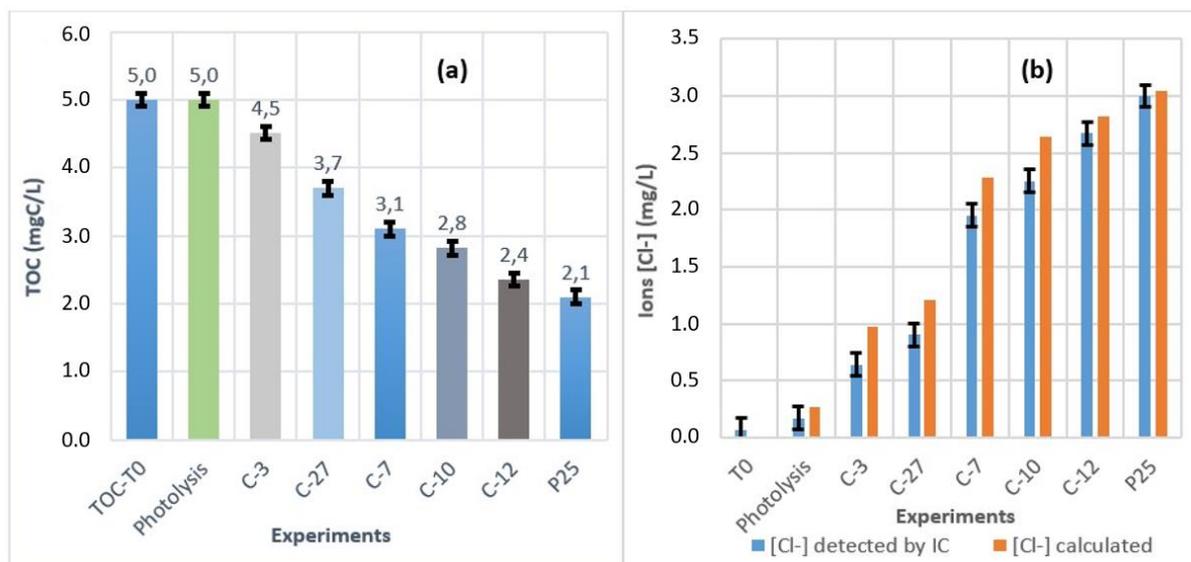


Figure 46. (a) Total organic carbon (TOC) content after 540 min of diuron degradation for different TiO₂ coatings formed by MOCVD. (b) Chloride concentrations measured at the end of the experiments and theoretically calculated from the percentage of diuron degradation.

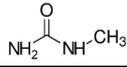
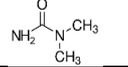
The results confirmed there was no mineralisation after photolysis degradation and the TOC concentration was 5 mgC L⁻¹ with only 9% diuron elimination. Photocatalytic experiments with C-3 and C-27 coatings revealed 10% and 26% TOC elimination, respectively, confirming the limited performances of these coatings and the presence of reactional intermediates. Theoretically, the total degradation of one mole of diuron should liberate two moles of chloride. Hence, the chloride concentration was measured simultaneously along with TOC analysis, as shown in Figure 46b. After 32% (C-3) and 40% (C-27) diuron degradation, 0.97 and 1.21 mg L⁻¹ of Cl⁻, respectively, should be generated; however, at the end of the process, only 0.64 and 0.9 mg L⁻¹ of Cl⁻ were detected by HPIC. This difference was caused by the incomplete mineralisation of diuron with the formation of chlorine TPs. Furthermore, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻ or ClO₄⁻ ions were not detected, confirming the presence of ATPs.

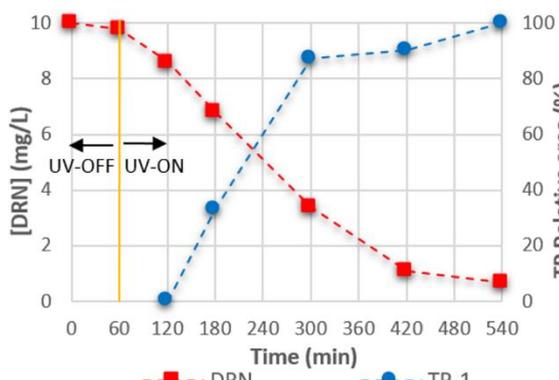
The use of coatings C-7, C-10 and C-12 and P25 led to higher mineralisation percentages of 38%, 44%, 52% and 58%, respectively. Photocatalytic degradation with P25 showed the total elimination of diuron; however, 42% of the TOC still remained. Moreover, except for P25, the measured Cl⁻ concentrations for the other coatings were systematically different from the theoretical calculation. In the case of C-3 and C-27, this difference indicates the presence of aromatic and non-aromatic products.

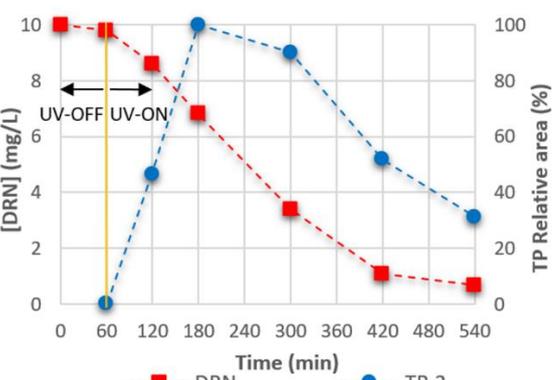
2.3.2. Products of transformation (TPs) and reaction pathways

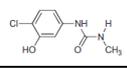
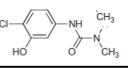
To further understand the evolution of the TOC, the TPs generated during the photocatalytic diuron degradation were examined by HPLC–UV/MS analyses. For these analyses, we considered only C-12, which provided the best photocatalysis performance among the coatings. Table 14 summarises the information obtained by HPLC–MS to identify six TPs with a high degree of certainty.

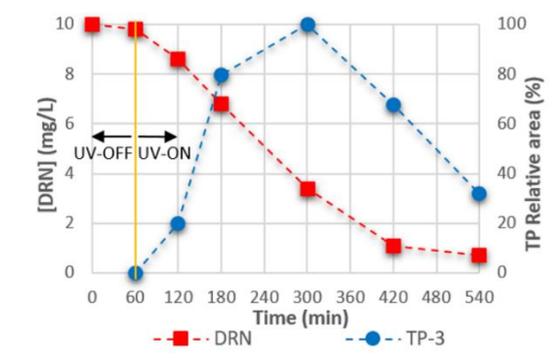
Table 14. Transformation products (TPs) detected by high-performance liquid chromatography–mass spectrometry (HPLC–MS) during the degradation of diuron (DRN) with the C-12 coating.

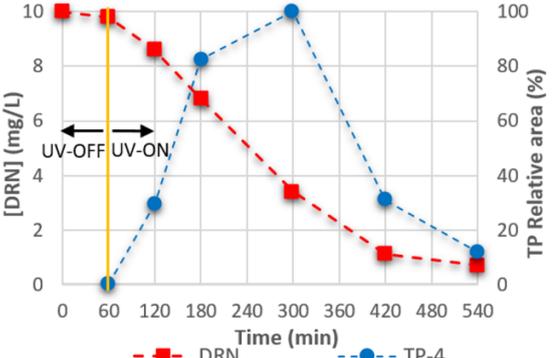
Molecule	Formula	Proposed Structure	Molecule	Formula	Proposed Structure
TP-1	C ₂ H ₇ N ₂ O		TP-2	C ₃ H ₈ N ₂ O	
RT (min) LC-MS	Measured mass [M+H] ⁺ (m/z)	Maximum area detected	RT (min) LC-MS	Measured mass [M+H] ⁺ (m/z)	Maximum area detected
1.62	75.05613	81,178	1.84	89.07161	17,049,090

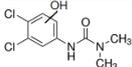
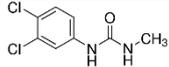


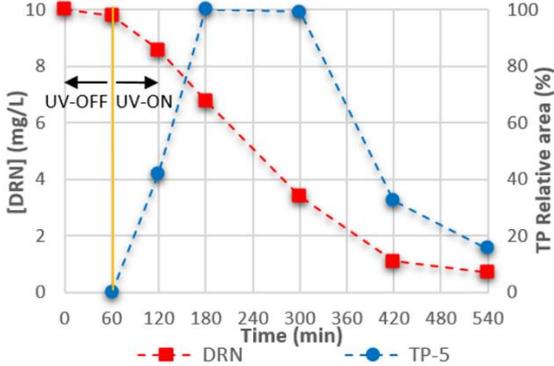


Molecule	Formula	Proposed structure	Molecule	Formula	Proposed structure
TP-3	C ₈ H ₉ N ₂ O ₂ Cl		TP-4	C ₉ H ₁₁ O ₂ N ₂ Cl	
RT (min) LC-MS	Measured mass [M+H] ⁺ (m/z)	Maximum area detected	RT (min) LC-MS	Measured mass [M+H] ⁺ (m/z)	Maximum area detected
5.36	201.04262	176,634	5.96	215.05827	3,193,831

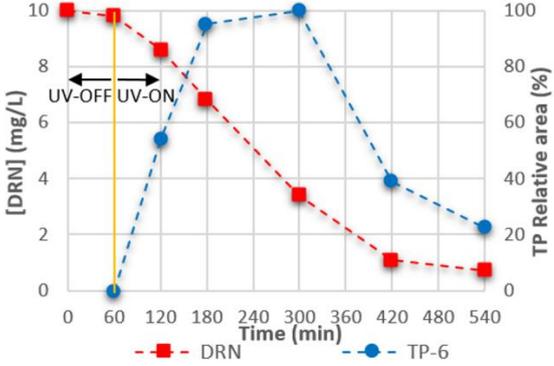




Molecule	Formula	Proposed structure	Molecule	Formula	Proposed structure
TP-5	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₂ Cl ₂		TP-6	C ₈ H ₈ Cl ₂ N ₂ O	
RT (min) LC-MS	Measured mass [M+H] ⁺ (m/z)	Maximum area detected	RT (min) LC-MS	Measured mass [M+H] ⁺ (m/z)	Maximum area detected
14.60	249.01920	900,214	15.23	219.00861	976,775



TP-5



TP-6

The figures in Table 14 present the evolution of the concentration of each molecule with time in comparison with diuron degradation. The areas shown are normalised by the largest area detected for each molecule. The identified molecules were N-methylurea (TP-1), 1,1-dimethylurea (TP-2), 1-(3-chloro-4-hydroxyphenyl)-3-methylurea (TP-3), 3-(4-chloro-3-hydroxyphenyl)-1,1-dimethylurea (TP-4), 3-(3,4-dichlorohydroxyphenyl)-1,1-dimethyl-urea (TP-5) and N-demethoxylinuron (TP-6). These molecules were identified from among more than 30 diuron TPs reported in the literature (de Matos et al., 2020; Farkas et al., 2018; Katsumata et al., 2009; Meephon et al., 2019; P. L. de Oliveira et al., 2020). The TP-2 to TP-6 molecules undergo a first phase of generation and a second phase of degradation; these phases are closely linked to the availability of the diuron molecule to generate TPs during its degradation. The maximum production of each TP occurred between 180 and 300 min of treatment. During this time, the diuron concentration started to decrease from 65% to 7%. This phenomenon can be explained by the lack of a reaction site at the surface of the catalyst until 65% diuron degradation and hydrodynamic limitation (laminar flow). At this diuron concentration, a sufficient number of reaction sites become available: the TPs in the solution are adsorbed and degraded. It is also possible that these TPs are more resistant to photocatalysis. The simultaneous degradation of TPs after more than 60% of the original compound was degraded has been reported in the case of other pesticides such as monuron and antibiotics such as ciprofloxacin (Farkas et al., 2018; Triquet et al., 2020). In contrast, TP-1 followed a different trend; TP-1 was first detected

1 h later than the other TPs. TP-1 is one of the final products of the diuron reaction pathways before complete mineralisation and is generated by the degradation of the same TPs. After 180 min, the amount of TP-2 begins to decrease while that of TP-1 continues to increase, indicating TP-1 production by TP-2 demethylation (Figure 47). TP-1 was degraded in the tests with P25 and in studies performed by Calza et al. (Calza et al., 2006), confirming that this molecule can be degraded by photocatalysis with TiO₂. Therefore, a longer irradiation time is needed to degrade this TP. At 540 min, more than 70% of TP-2, TP-3 and TP-6 was degraded and more than 80% of TP-4 and TP-5 was degraded. This finding highlights the high performance of this photocatalytic process to degrade diuron and its TPs.

The main reaction pathways of diuron reported in the literature are the demethylation of its modified urea group and the hydroxylation and dehalogenation of the benzene ring (de Matos et al., 2020; Farkas et al., 2018; Meephon et al., 2019; P. L. de Oliveira et al., 2020). For TiO₂ coating C-12, from the TPs identified, we can conclude that the three aforementioned mechanisms were responsible for the degradation of diuron. A schematic mechanism of the degradation is proposed in Figure 47, adapted from the literature (Katsumata et al., 2009; Meephon et al., 2019; P. L. de Oliveira et al., 2020).

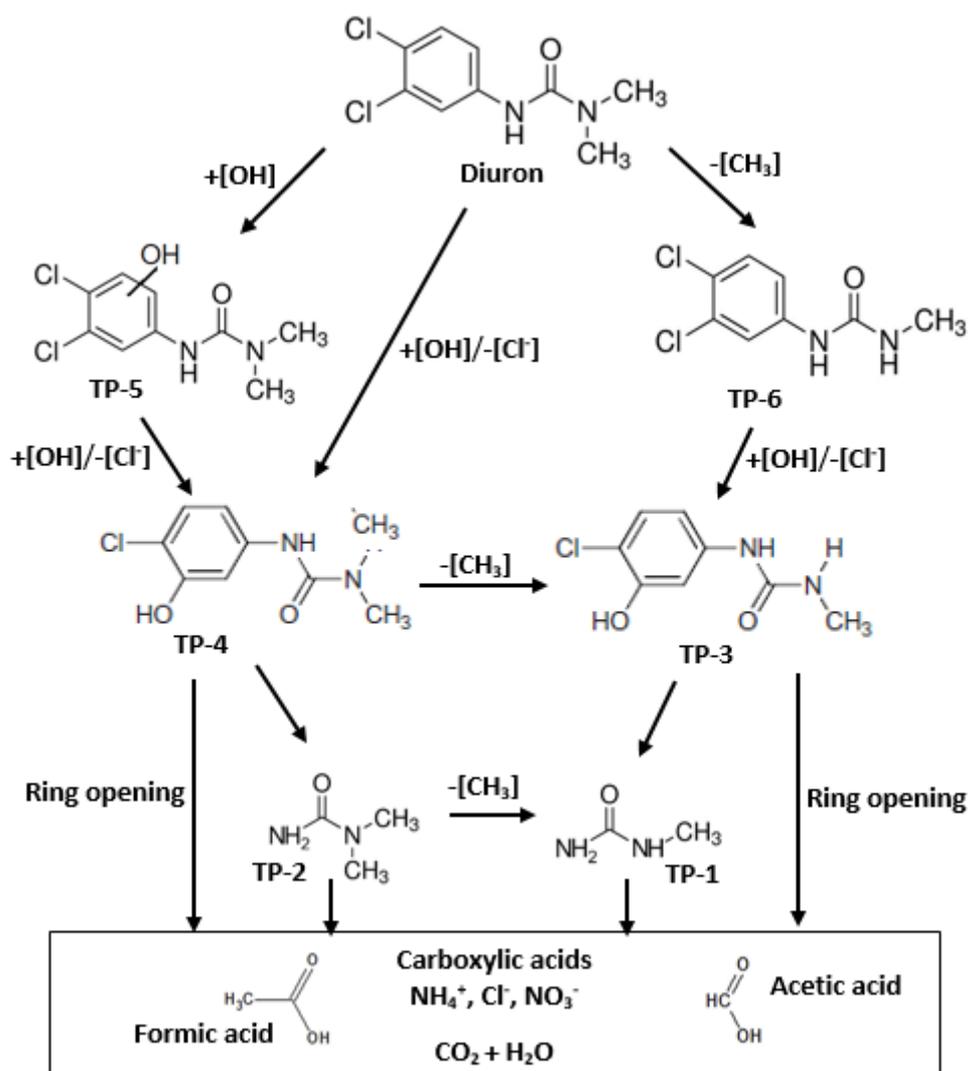


Figure 47. Reaction pathways proposed during photocatalytic degradation of diuron by coating C-12. Hydroxylation (+[OH]), demethylation (-[CH₃]), dehalogenation (-[Cl]). Adapted from (Katsumata et al., 2009; Meephon et al., 2019; P. L. de Oliveira et al., 2020)

2.3.3. Quantifications of TPs

Three TPs were quantified (TP-1, TP-2 and TP-6) with reference to certified standards (1-methylurea, 1,1-dimethylurea, N-demetoxylinuron). The results are shown in Figure 48. The final concentrations were 0.49 mg L⁻¹ for TP-1 and 0.07 mg L⁻¹ for TP-2 and TP-6, which represent the remaining TOC values corresponding to 0.16, 0.03 and 0.03 mgC L⁻¹, respectively, at the end of the process. Considering the remaining diuron (0.70 mg L⁻¹ corresponding to 0.32 mgC L⁻¹), the TOC contribution of these four aromatic products corresponds to 22.5% (0.54 mgC L⁻¹) of the final TOC (2.40 mgC L⁻¹). In previous works, carboxylic acids, such as formic, acetic, propionic, citric, malic

and oxalic acids, were identified during diuron degradation (de Matos et al., 2020; P. L. de Oliveira et al., 2020). In this study, only formic (1.05 mg L^{-1}) and oxalic acids (0.20 mg L^{-1}) were detected at the end of the process (the initial pH was 6.8 ± 0.1 and final 6.1 ± 0.1). Therefore, the 78% remaining TOC should correspond to the other ATPs and TPs in very low concentrations (that could not be identified or quantified) or with a low extinction coefficient at 254 nm (for UV detection in HPLC).

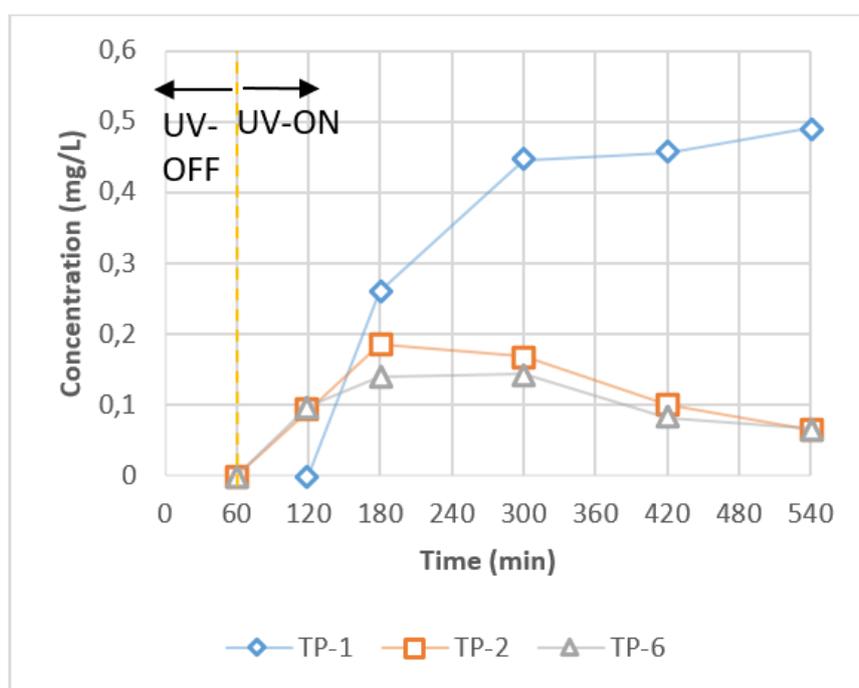


Figure 48. Kinetics of formation and elimination of the products TP-1, TP-2 and TP-6 during diuron degradation

Most TPs detected in this study are not hazardous substances (1-methylurea (TP1), 1,1-dimethylurea (TP2) and aliphatic acids) but some TPs like 1-(3,4-Dichlorophenyl)-3-methylurea could be as toxic as diuron (Mohammed et al., 2020). Nevertheless, this study shows clearly that photocatalysis can non-selectively degrade all TPs present in the solution, provided that the irradiation time is optimised.

2.4. Reuse and Leaching

Four cycles of diuron degradation were performed to verify the usefulness and long-term sustainability of the coatings. For this experiment, the coating with the highest efficiency (C-12) was used. Figure 49 shows the kinetics of diuron degradation for the cycles studied with the adjustment of the L-H model and the apparent rate constant

(Kapp). The coating has the same degradation efficiency for all the cycles with Kapp values of 0.006–0.007 min⁻¹. This is attributed to the non-selective photocatalytic degradation of all the molecules that are adsorbed on the surface of the coating, ensuring that the same reaction surface is available for all cycles. UV–Vis and XRD analysis showed that after the last cycle, the coating remained unchanged in terms of its absorbance spectrum, crystalline structure and morphology. This finding indicates that the coating was stable over time and had high reuse efficiency. In addition, in the ICP-OES analysis, the Ti in solution was measured after each cycle to verify whether leaching occurred in the photocatalyst. Ti was not detected in solution or the concentrations were below the detection limit of the equipment (<10 µg L⁻¹), indicating the excellent fixation of the coating and confirming that the degradation efficiencies remained stable. The concentrations of TOC, Cl⁻ ions and TPs of diuron remained constant in all the cycles, with values similar to those shown in Figure 46 and listed in Table 14 for C-12 coating.

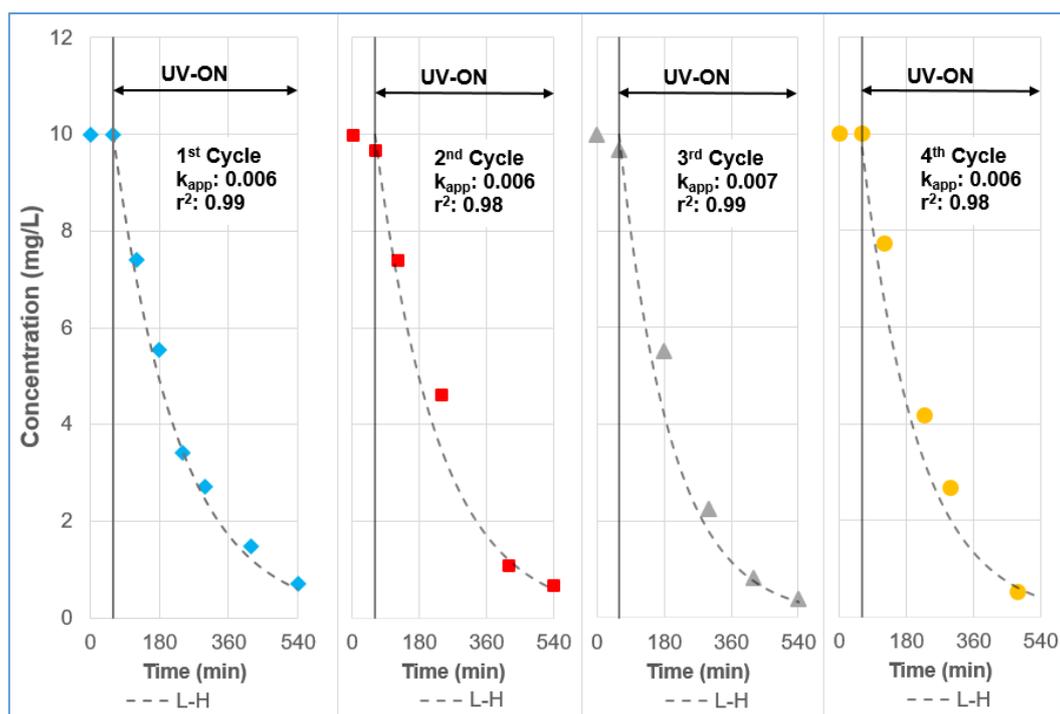


Figure 49. Diuron degradation kinetics for different reuse cycles of the C-12 coating and the L-H model with Kapp (min⁻¹).

The promising reuse efficiency of coatings formed by MOCVD has also been reported in the literature. Xingwang et al. (Zhang et al., 2005) examined TiO₂/Fe supported on AC, and Murgolo et al. (Murgolo et al., 2017) coated stainless-steel meshes with TiO₂;

both the coatings demonstrated stability and could be reused for 10 cycles of 60 min each. For sol-gel TiO₂ coatings, Hsuan-Fu et al. (Hsuan-Fu & Chao-Wei, 2021) reported that the photocatalyst remained stable and could be reused for four cycles of 720 min each. In contrast, He et al. (He et al., 2019) reported the leaching-induced deactivation of a WO_x/TiO₂ photocatalyst supported by impregnation. According to these results, C-12 has a good reuse efficiency as leaching does not occur and the photocatalytic efficiency remains unchanged after four cycles of 540 min each (more than 2000 min). Thus, the C-12 coating is a sustainable photocatalyst.

2.5. Additional study : reactive mechanisms

The study of the mechanisms of the photocatalytic reaction was carried out by using different reaction scavengers; methanol (MeOH) for hydroxyl radicals OH•, formic acid (AF) for holes (h⁺) and copper nitrate (Cu(NO₃)₂) for electrons (e⁻) as proposed by (Luna-Sanguino et al., 2019). Figure 50 shows the photocatalytic degradation kinetics of diuron using C-12 coating with these different scavengers.

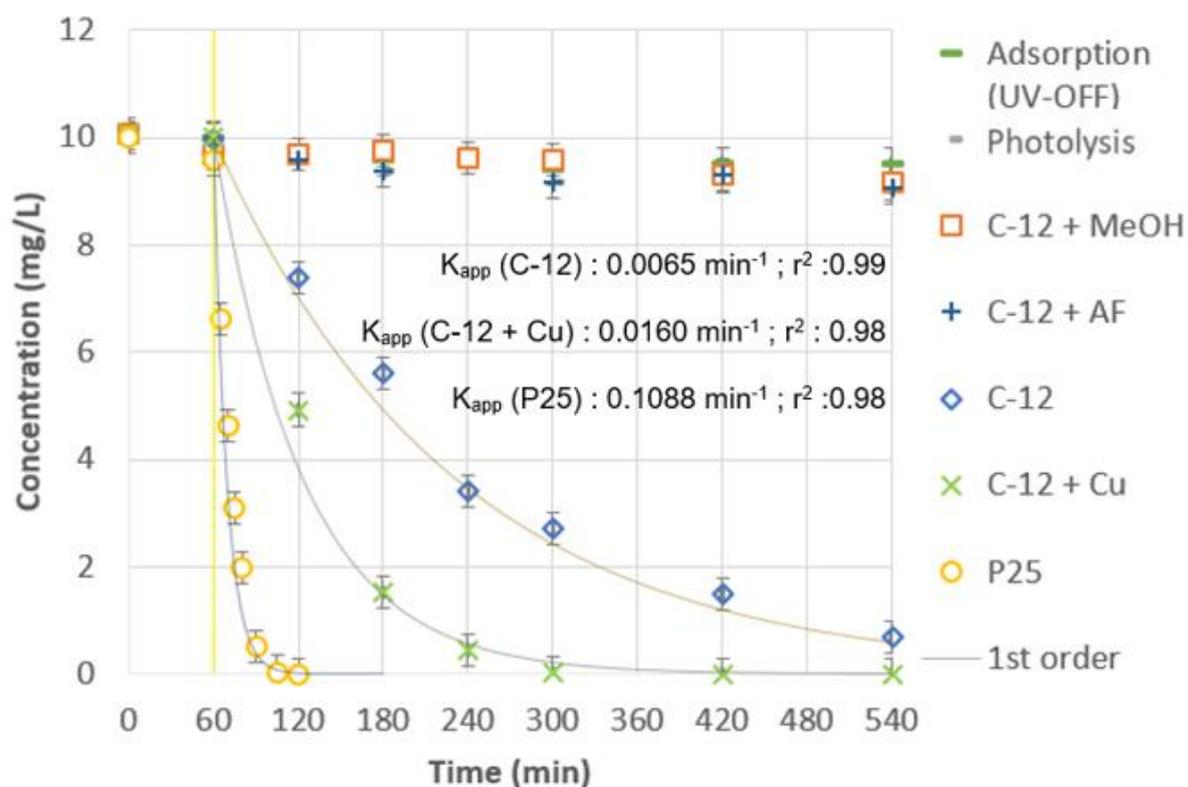


Figure 50. Photocatalytic degradation kinetics with the C-12 coating using scavengers and first order model with K_{app} constant. (T=25°C).

It can be seen that for the MeOH and AF assays there was no degradation of the diuron pesticide. In contrast, the Cu^{2+} test showed a much faster photocatalytic degradation kinetics than the same C-12 coating without scavengers. These results show that the diuron elimination pathway is mainly the oxidation of water/ OH^- with the holes (h^+) and the production of OH^\bullet radicals. In parallel, electron capture by copper on the coating surface prevented electron/hole recombination on the coating surface, which seems to be quite considerable due to the important difference between kinetics without scavengers and with electron scavengers. The reaction rate (K_{app}) was 2.5 times faster for the Cu^{2+} test than for the C-12 scavengers-free test, showing a significant improvement when surface recombination of the photocatalyst were prevented.

Same results were reported by different authors, (Luna-Sanguino et al., 2019) report for diuron degradation with a graphene oxide/ TiO_2 photocatalyst that the predominant reactive mechanism is through OH^\bullet radicals produced by the oxidation of water/ OH^- in the holes (h^+) produced during the electron jump (e^-) to the conduction band. In the presence of FA and MeOH these researchers did not observe diuron degradation, whereas copper nitrate showed degradation of the molecule, concluding that diuron elimination occurred when the reaction pathway in the holes producing OH^\bullet radicals was free to react. This conclusion has been similar in different studies of photocatalytic degradation of aromatic compounds with similar structure to pesticides (Li et al., 2018). This result could explain the presence of a high amount of recalcitrant aliphatic acids for the photocatalytic degradation of organic compounds (formic acid, oxalic acid ...). At the end of these reactions, FA concentration remains very low in comparison with scavenger experiments (200 mg L^{-1}) but its presence could impact the reaction rate by acting as a hole scavenger during the photocatalytic process. This possible auto-involvement of the kinetics by carboxylic acids should be the subject of subsequent studies to quantify this possible impact on the process.

3. Influence of the surface and reactors configuration

3.1. Series and parallel configurations

In this section, the irradiation surface was doubled by combining two identical reactors from the previous study in a series or parallel configurations. The aim was to achieve a higher elimination rate by increasing both the irradiated surface area and the quantity

of TiO₂ catalyst coated. The experiments followed the same experimental protocol as before: closed-loop circulation for 60 minutes in the dark (adsorption step), then 480 minutes under 365 nm UV LED radiation (photocatalysis reaction). C-12 deposits was selected for this study as they offer the best performance, as described in the previous section. Both photocatalytic configurations are shown in Figure 51.

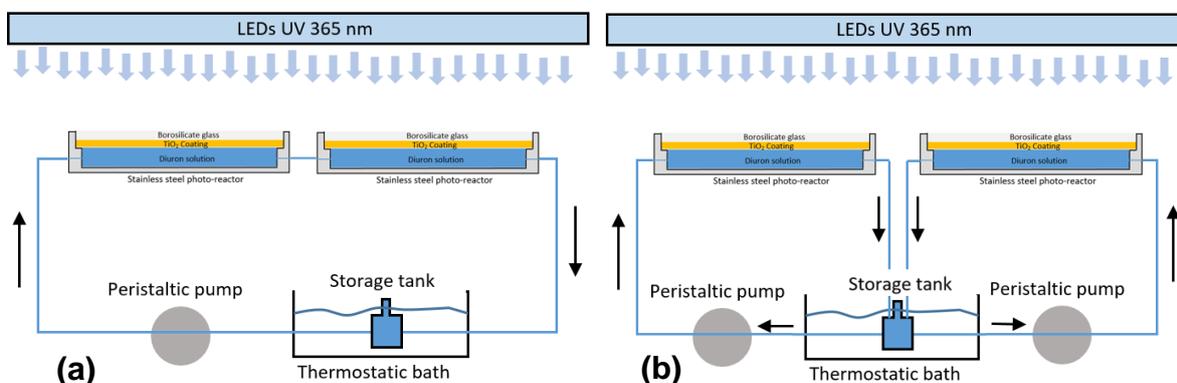


Figure 51. Schéma des réacteurs en série (a) et en parallèle (b).

For both combinations, the total volume treated was 100 mL, with a flow rate in each reactor of 200 mL.min⁻¹, and a residence time of approximately 4 seconds as for the study with the reactor alone. In both configurations, the ratio between the quantity of catalyst and the volume of solution to be treated is therefore doubled compared with the study using a single reactor.

For reactors in series, the total irradiation time is approximately 8 seconds. The total volume irradiated is 26 mL and the volume treated is 100 mL, i.e. a ratio of ¼ corresponding to double that of a single reactor (13 mL for 100 mL).

For the parallel combination, the irradiation time is of the order of 4 seconds in each reactor. For comparison purposes, it can be assumed that each reactor treats 50 mL of solution as each reactor were supplied by 200 mL.min⁻¹, so the ratio of irradiated volume to treated volume is also about ¼.

3.2. Comparison of diuron degradation

Figure 52 shows the photocatalytic degradation kinetics of diuron with a single reactor (C-12), two reactors in series and two reactors in parallel, and their modelling using a pseudo-first-order kinetic model. Comparison of the kinetics shows that increasing the surface area of the catalyst enables a higher and faster elimination rate to be achieved, i.e. almost 100% instead of 93% for a single reactor. The K_{app} reaction constants

obtained from the model are of the same order of magnitude, i.e. 0.0090 min^{-1} for two reactors in series and 0.0095 min^{-1} for two reactors in parallel. Compared with a single reactor ($K_{\text{app}} = 0.0065 \text{ min}^{-1}$), the apparent constants have increased by 40 and 46%. By doubling the catalyst surface area, the catalyst concentration was doubled, resulting in an increase of the apparent kinetic constants for the two couplings studied. With twice as many reactive sites available for the photocatalytic reaction, more molecules will be degraded. The two couplings studied are difficult to compare, but it can be seen that in both cases the ratio of irradiated volume to total volume treated has doubled compared with a single reactor, which could also explain the better performance whatever the configuration and similar performance.

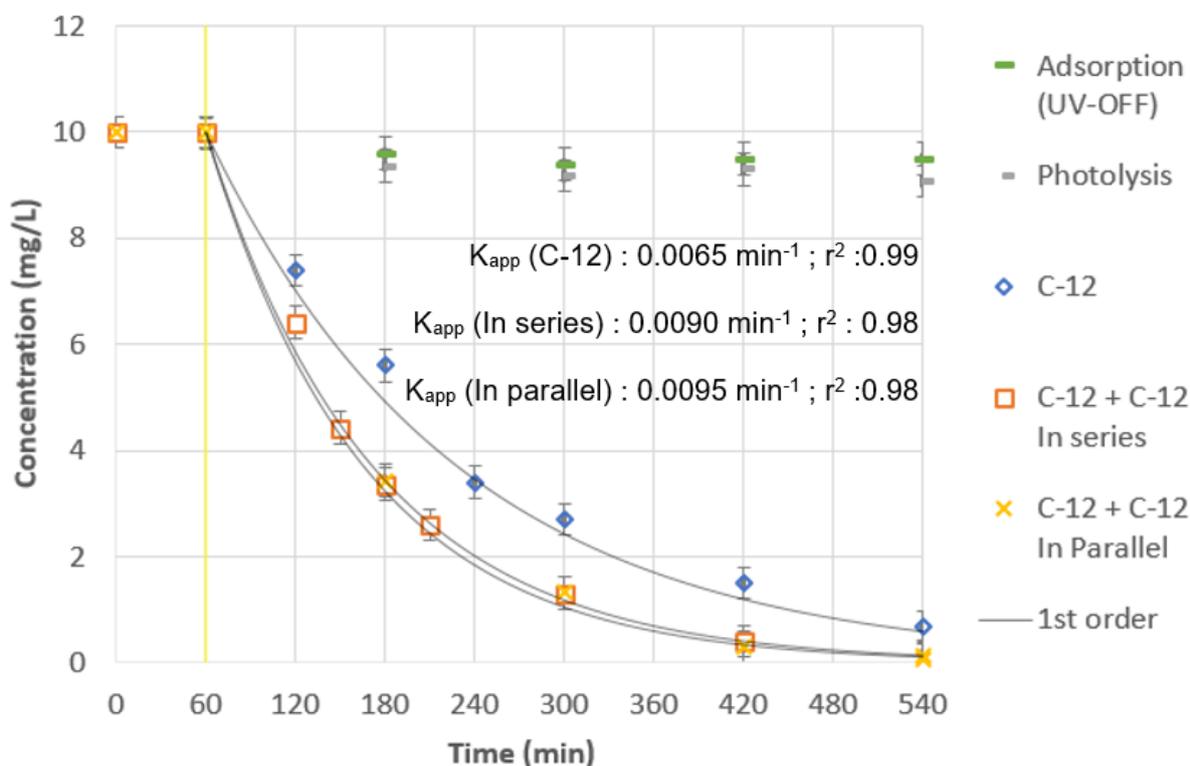


Figure 52. Photocatalytic degradation kinetics of diuron with a single reactor (C-12), two reactors in parallel (C-12 + C-12), two reactors in series (C-12 + C-12) and first-order model with K_{app} .

3.3. Transformation products and TOC

Figure 52 shows the percentage change in the formation and elimination of transformation products (TP-3, TP-4, TP-5 and TP-6) using one reactor (C-12) or two reactors (C-12 + C-12) during the diuron degradation reaction. No distinction was made in this manuscript between the parallel and serial configurations since they gave the

same results for these transformation products. The value of 100% in the graphs corresponds to the largest surface area detected by HPLC-UV. TP-1 and TP-2 were not also considered in this section as their HPLC-UV peaks are below the detection limit.

It can be seen that for TP-3 and TP-5, complete degradation was obtained by doubling the surface area, whereas with a single reactor 69% (TP-3) and 85% (TP-5) elimination was achieved. For TP-6, 78% elimination was noticed with a single reactor, whereas with two reactors the elimination rate reached 94%. These results demonstrate an improvement in the degradation of TPs generated during the photocatalytic elimination reaction of diuron. In fact, with a single reactor, the TPs begin to be degraded after 300 minutes of treatment (240 minutes of irradiation), whereas with a doubling of the irradiated surface area, degradation occurs earlier, i.e. at around 180 minutes (120 minutes of irradiation). This better performance is directly linked to the increase in the rate of diuron degradation. At 180 minutes, 65% of the diuron has been eliminated, compared with 50% for a single reactor, freeing up active spaces to initiate the degradation of the TPs generated (Farkas et al. 2018; Triquet et al. 2020).

For TP-4, a different behaviour was found, with elimination starting at 300 minutes compared with 180 minutes for the other TPs and degradation efficiency with two reactors similar to that of a single reactor (83% vs 89%). As shown in Figure 47 on the reaction mechanisms for diuron, it can be degraded into 3 direct transformation products: TP4, TP5 and TP6. One hypothesis that could be put forward here is that, given that more diuron is degraded using two reactors, it is possible that the quantity of TP4 produced is much greater since it can be produced by the direct degradation of diuron or by the degradation of TP5. So if the favourable reaction path is the production of TP4 then TP4 is more present in the effluent and therefore more complicated to eliminate. Given that these results are the outcome of a single experimental campaign, it is necessary to continue these studies in order to validate or not these hypotheses.

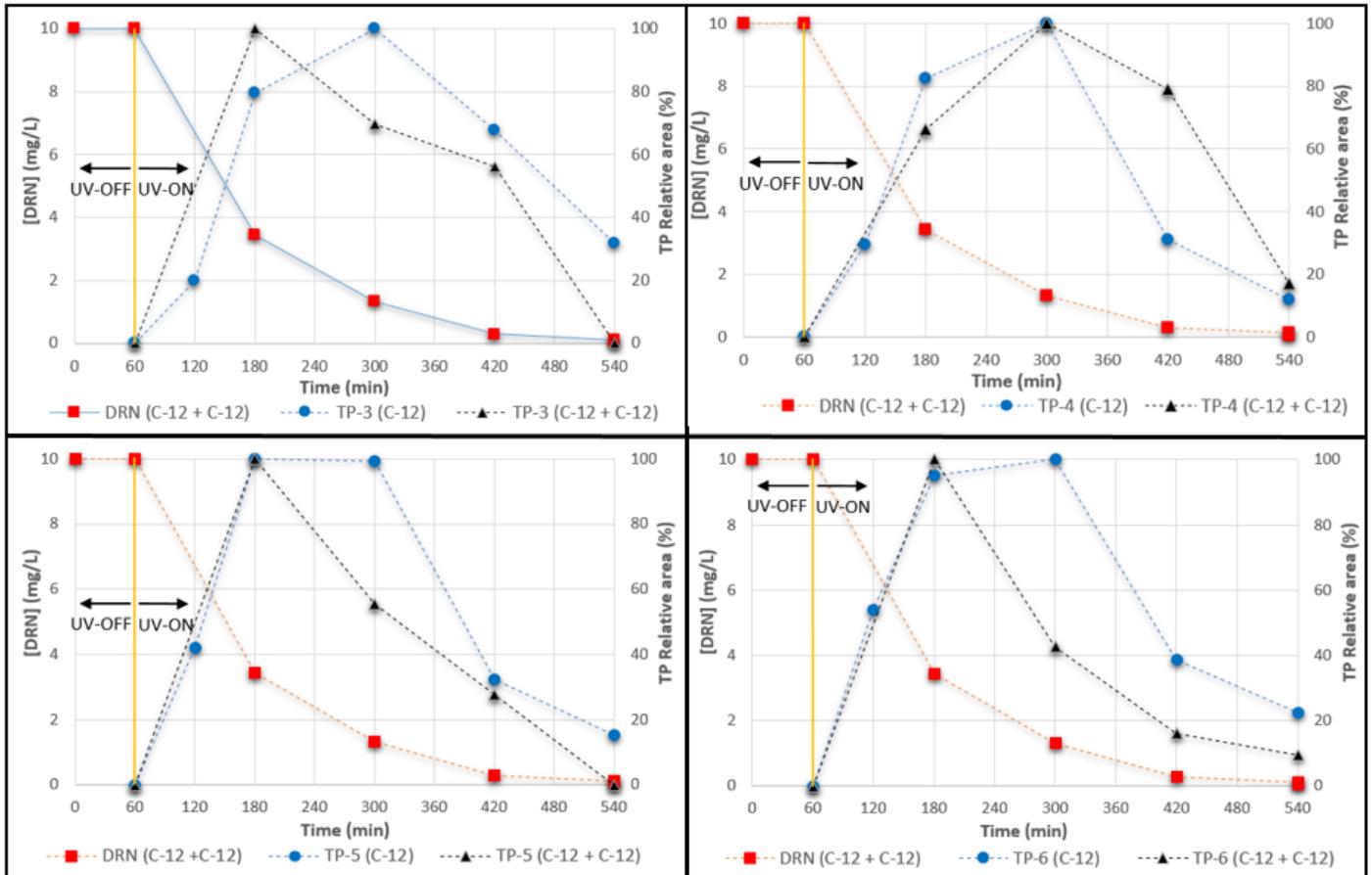


Figure 53. Transformation products (TPs) detected by high-performance liquid chromatography (HPLC–MS/UV) during the degradation of diuron (DRN) with one reactor (C-12) and two reactors (C-12 + C-12). (a) TP-3, (b) TP-4, (c) TP-5, (d) TP-6.

The increase in removal rates was also observed using Total Organic Carbon (TOC) measurements at the end of the tests (Figure 54). It can be seen that for two reactors the final TOC concentration is lower than that obtained for one reactor, dropping from $2.4 \text{ mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$ (52%) to $1.8 \text{ mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$ (64%). This result is linked to the total degradation of diuron with the two reactors, whereas with a single reactor there remained $0.7 \text{ mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$ of diuron corresponding to a TOC of around $0.3 \text{ mg}_C\cdot\text{L}^{-1}$ at the end of the process. In addition, the improved degradation of TPs favours mineralisation and reduces TOC concentrations at the end of the solution.

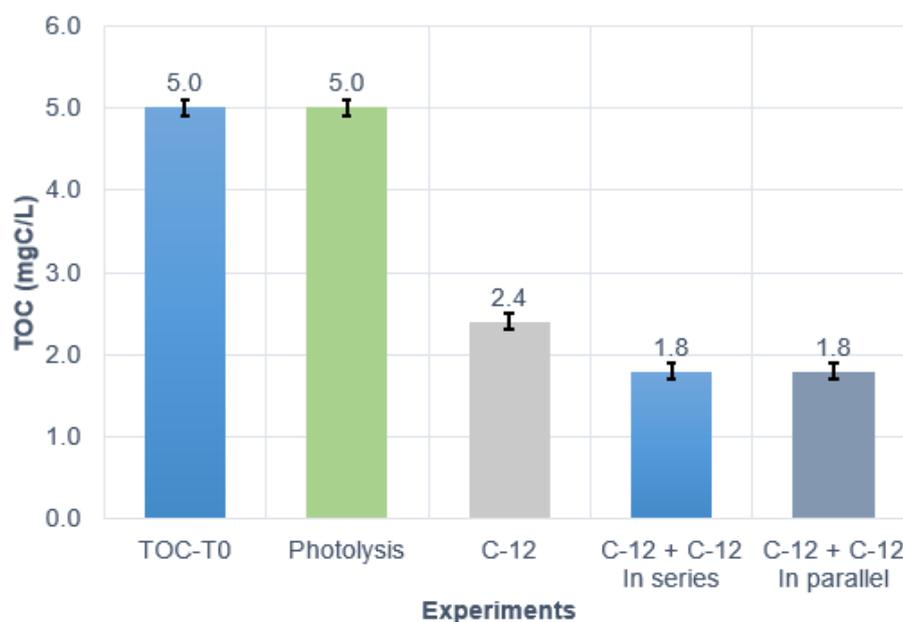


Figure 54. Total organic carbon (TOC) content after 540 min of diuron degradation for different configuration reactors.

Conclusions

This chapter reports the performances of a photocatalytic process with MOCVD TiO₂ coating under UV irradiation (365 nm) to eliminate diuron present in water using back-side illumination (BSI) mode.

Preliminary tests were first carried out to study the influence of operating conditions: initial diuron concentration, flow rate in the circulation loop and temperature. These tests showed that the apparent kinetic constant decreases with the initial diuron concentration. This classic phenomenon is due to the smaller quantity of diuron adsorbed on the surface of the catalyst at low concentration. In the range of flow rates studied, the regime is laminar and Reynolds number seems to have minor influence on the performance of the photocatalytic process. A study of the influence of temperature shows that a difference of around 10% is observed at 40 °C. This lower performance could be attributed to the evaporation of part of the solution during the 8 hours of irradiation (around 10%). This pre-study enabled us to select the operating parameters for the rest of this work at an irradiance of 10 mW.cm⁻²: initial concentration of 10 mg.L⁻¹; circulation flow rate of 200 mL.min⁻¹ and temperature of 25 °C.

Five TiO₂ coatings with different morphology, crystallinity and thickness/mass were then compared. The amount of mass deposited determines the film thickness, which

is the key parameter that directly influences the degradation kinetics in this illumination mode. Coatings C-10 and C-12 showed good photocatalytic activities for degrading diuron (> 85%). For C-3 coating, the low photocatalytic activity is due to the small amount of TiO₂. For C-27 coating, the weak performances are certainly due to the electron–hole recombination and the screening effect attributed to this thickest coating. At the end of the process, the TOC elimination remains important mainly due to the presence of identified recalcitrant carboxylic acids. The coatings did not experience leaching and remained stable over time, allowing their sustainable reuse with constant elimination efficiencies.

The study on the identification of radical mechanisms for C-12 coating using scavengers shown that (i) the diuron degradation pathway was mainly the oxidation of water/OH⁻ with the holes (h⁺) and the production of OH[•] radicals (ii) a significant part of the electro-hole pairs recombines since in the presence of Cu²⁺ the apparent rate constant K_{app} was 2.5 times faster than without.

Parallel and series configurations of two reactors were studied to improve the efficiency of the photocatalytic process. Same performances were obtained with both configurations, in comparison with single reactor, the apparent rate constant K_{app} was improved up to 40%, the diuron elimination rate went from 93 to 100 % and eliminated TOC went from 52% to 64% justified by better elimination of diuron and its transformation products.

Finally, with supported catalysts, the implementation of large-scale photocatalysis is often limited by irradiation constraints: if the catalyst is deposited inside the reactor, the effluent must be transparent and the depth of the reactor low. With BSI mode, there is no longer a problem with photons penetration. Indeed, under these conditions, it is possible to treat turbid water and also to design reactors which deal with larger flows. This study shows that MOCVD TiO₂ coatings present good performances for the degradation of pesticides using the BSI mode and thus open up prospects for large-scale development.

This initial study demonstrated that this photocatalytic process in BSI mode under irradiation from an LED panel at 365 nm offers interesting performances, provided that the thickness of the TiO₂ coating is optimised. For larger-scale development, this type of irradiation source may be an economic barrier to the development of such a system. On the other hand, the process can be genuinely competitive if it is designed to operate using solar energy. This path will be explored in Chapter 4.

References

- Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R., & Hashib, M. A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 311-330. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>
- Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S., & Khan, M. Z. H. (2019). Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103248. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
- Amorós-Pérez, A., Lillo-Ródenas, M. Á., Román-Martínez, M. del C., García-Muñoz, P., & Keller, N. (2021). TiO₂ and TiO₂-Carbon Hybrid Photocatalysts for Diuron Removal from Water. *Catalysts*, 11(4), 4. <https://doi.org/10.3390/catal11040457>
- Bahnemann, W., Muneer, M., & Haque, M. M. (2007). Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. *Catalysis Today*, 124(3-4), 133-148. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.031>
- Balestrin, E., de Souza, S. M. A. G. U., Valle, J. A. B., & da Silva, A. (2024). Intrinsic kinetic model with variable light intensity of the emerging pollutants degradation in a photocatalytic differential reactor with immobilized TiO₂: Experiments and CFD. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, n/a(n/a). <https://doi.org/10.1002/cjce.25197>
- Bizani, E., Fytianos, K., Poullos, I., & Tsiridis, V. (2006). Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 136(1), 85-94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.017>
- Calza, P., Medana, C., Baiocchi, C., Hidaka, H., & Pelizzetti, E. (2006). Light-Induced Transformation of Alkylurea Derivatives in Aqueous TiO₂ Dispersion. *Chemistry – A European Journal*, 12(3), 727-736. <https://doi.org/10.1002/chem.200500292>
- Chin-Pampillo, J. S., Perez-Villanueva, M., Masis-Mora, M., Mora-Dittel, T., Carazo-Rojas, E., Alcañiz, J. M., Chinchilla-Soto, C., & Domene, X. (2021). Amendments with pyrolyzed agrowastes change bromacil and diuron's sorption

- and persistence in a tropical soil without modifying their environmental risk. *Science of The Total Environment*, 772, 145515. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145515>
- de Matos, D. B., Barbosa, M. P. R., Leite, O. M., Steter, J. R., Lima, N. S., Torres, N. H., Marques, M. N., de Alsina, O. L. S., & Cavalcanti, E. B. (2020). Characterization of a tubular electrochemical reactor for the degradation of the commercial diuron herbicide. *Environmental Technology*, 41(10), 1307-1321. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1531941>
- Duminica, F.-D., Maury, F., & Hausbrand, R. (2007). Growth of TiO₂ thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications. *Surface and Coatings Technology*, 201(22), 9304-9308. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.011>
- Farkas, J., Náfrádi, M., Hlogyik, T., Pravda, B. C., Schrantz, K., Hernádi, K., & Alapi, T. (2018). Comparison of advanced oxidation processes in the decomposition of diuron and monuron – efficiency, intermediates, electrical energy per order and the effect of various matrices. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4(9), 1345-1360. <https://doi.org/10.1039/C8EW00202A>
- Galenda, A., Natile, M. M., & El Habra, N. (2022). Large-Scale MOCVD Deposition of Nanostructured TiO₂ on Stainless Steel Woven : A Systematic Investigation of Photoactivity as a Function of Film Thickness. *Nanomaterials*, 12(6), 6. <https://doi.org/10.3390/nano12060992>
- García-Prieto, J. C., González-Burciaga, L. A., Proal-Nájera, J. B., & García-Roig, M. (2022). Study of Influence Factors in the Evaluation of the Performance of a Photocatalytic Fibre Reactor (TiO₂/SiO₂) for the Removal of Organic Pollutants from Water. *Catalysts*, 12(2), 2. <https://doi.org/10.3390/catal12020122>
- Gerbasí, R., Bolzan, M., Habra, N. E., Rossetto, G., Schiavi, L., Strini, A., & Barison, S. (2009). Photocatalytic Activity Dependence on the Structural Orientation of MOCVD TiO₂ Anatase Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(12), K233. <https://doi.org/10.1149/1.3236502>
- Gonçalves, M. S. T., Oliveira-Campos, A. M. F., Pinto, E. M. M. S., Plasência, P. M. S., & Queiroz, M. J. R. P. (1999). Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂. *Chemosphere*, 39(5), 781-786. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00013-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00013-2)

- He, J., Burt, S. P., Ball, M. R., Hermans, I., Dumesic, J. A., & Huber, G. W. (2019). Catalytic C-O bond hydrogenolysis of tetrahydrofuran-dimethanol over metal supported WO_x/TiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 258. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117945>
- Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115-129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- Herrmann, J.-M. (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3), 461-468. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>
- Hsuan-Fu, Y., & Chao-Wei, C. (2021). Enhancing photocatalytic ability of TiO₂ films using gel-derived P/Si-TiO₂ powder. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 97(2), 259-270. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05450-5>
- Jung, S.-C., Kim, S.-J., Imaishi, N., & Cho, Y.-I. (2005). Effect of TiO₂ thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities. *Applied Catalysis B: Environmental*, 55(4), 253-257. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.08.009>
- Katsumata, H., Sada, M., Nakaoka, Y., Kaneco, S., Suzuki, T., & Ohta, K. (2009). Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1), 1081-1087. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.110>
- Kestin, J., Sokolov, M., & Wakeham, W. A. (1978). Viscosity of liquid water in the range -8 °C to 150 °C. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 7(3), 941-948. <https://doi.org/10.1063/1.555581>
- Kouamé, N. A., Robert, D., Keller, V., Keller, N., Pham, C., & Nguyen, P. (2012). TiO₂/[beta]-SiC foam-structured photoreactor for continuous wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research International*, 19(9), 3727-3734. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0719-6>
- Kovács, K., Farkas, J., Veréb, G., Arany, E., Simon, G., Schrantz, K., Dombi, A., Hernádi, K., & Alapi, T. (2016). Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of phenylurea herbicides. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 51(4), 205-214. Scopus. <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.1120597>

- Li, X., Shen, R., Ma, S., Chen, X., & Xie, J. (2018). Graphene-based heterojunction photocatalysts. *Applied Surface Science*, *430*, 53-107. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.194>
- Lopes, J. Q., Cardeal, R. A., Araújo, R. S., Assunção, J. C. D. C., & Salgado, B. C. B. (2021). Application of titanium dioxide as photocatalyst in diuron degradation : Operational variables evaluation and mechanistic study. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, *26*(1), 61-68. Scopus. <https://doi.org/10.1590/s1413-415220190092>
- Lopes, J. Q., & Salgado, B. C. B. (2021). Photocatalytic performance of titanium and zinc oxides in diuron degradation. *Environmental Challenges*, *4*, 100186. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100186>
- Luna-Sanguino, G., Tolosana-Moranchel, A., Duran-Valle, C., Faraldos, M., & Bahamonde, A. (2019). Optimizing P25-rGO composites for pesticides degradation : Elucidation of photo-mechanism. *Catalysis Today*, *328*, 172-177. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.025>
- Meephon, S., Rungrotmongkol, T., Puttamat, S., Praserttham, S., & Pavarajarn, V. (2019). Heterogeneous photocatalytic degradation of diuron on zinc oxide : Influence of surface-dependent adsorption on kinetics, degradation pathway, and toxicity of intermediates. *Journal of Environmental Sciences*, *84*, 97-111. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.04.016>
- Mehrotra, K., Yablonsky, G. S., & Ray, A. K. (2005). Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems. *Chemosphere*, *60*(10), 1427-1436. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.074>
- Mercurio, P., Mueller, J. F., Eaglesham, G., O'Brien, J., Flores, F., & Negri, A. P. (2016). Degradation of Herbicides in the Tropical Marine Environment : Influence of Light and Sediment. *PLOS ONE*, *11*(11), e0165890. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0165890>
- Miquelot, A., Youssef, L., Villeneuve-Faure, C., Prud'homme, N., Dragoe, N., Nada, A., Rouessac, V., Roualdes, S., Bassil, J., Zakhour, M., Nakhl, M., & Vahlas, C. (2021). In- and out-plane transport properties of chemical vapor deposited TiO₂ anatase films. *Journal of Materials Science*, *56*(17), 10458-10476. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05955-6>

- Mohammed, A. M., Huovinen, M., & Vähäkangas, K. H. (2020). Toxicity of diuron metabolites in human cells. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, *78*, 103409. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103409>
- Murgolo, S., Yargeau, V., Gerbasi, R., Visentin, F., El Habra, N., Ricco, G., Lacchetti, I., Carere, M., Curri, M. L., & Mascolo, G. (2017). A new supported TiO₂ film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern. *Chemical Engineering Journal*, *318*, 103-111. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.125>
- Oliveira, P. L. de, Lima, N. S., Costa, A. C. F. de M., Cavalcanti, E. B., & Conrado, L. de S. (2020). Obtaining TiO₂:CoFe₂O₄ nanocatalyst by Pechini method for diuron degradation and mineralization. *Ceramics International*, *46*(7), 9421-9435. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.203>
- Padoin, N., & Soares, C. (2017). An explicit correlation for optimal TiO₂ film thickness in immobilized photocatalytic reaction systems. *Chemical Engineering Journal*, *310*, 381-388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.013>
- Panis, C., Candiotta, L. Z. P., Gaboardi, S. C., Gurzenda, S., Cruz, J., Castro, M., & Lemos, B. (2022). Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil. *Environment International*, *165*. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107321>
- Pham, T. H., Bui, H. M., & Bui, T. X. (2020). Chapter 13—Advanced oxidation processes for the removal of pesticides. In S. Varjani, A. Pandey, R. D. Tyagi, H. H. Ngo, & C. Larroche (Éds.), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (p. 309-330). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819594-9.00013-9>
- Silva, T. S., Araújo de Medeiros, R. C., Silva, D. V., de Freitas Souza, M., das Chagas, P. S. F., Lins, H. A., da Silva, C. C., Souza, C. M. M., & Mendonça, V. (2022). Interaction between herbicides applied in mixtures alters the conception of its environmental impact. *Environmental Science and Pollution Research*, *29*(10), 15127-15143. Scopus. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16644-x>
- Solís, R. R., Rivas, F. J., Martínez-Piernas, A., & Agüera, A. (2016). Ozonation, photocatalysis and photocatalytic ozonation of diuron. Intermediates identification. *Chemical Engineering Journal*, *292*, 72-81. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.005>

- Taucare, G., Bignert, A., Kaserzon, S., Thai, P., Mann, R. M., Gallen, C., & Mueller, J. (2022). Detecting long temporal trends of photosystem II herbicides (PSII) in the Great Barrier Reef lagoon. *Marine Pollution Bulletin*, 177, 113490. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113490>
- Timmerhuis, N. A. B., Wood, J. A., & Lammertink, R. G. H. (2021). Connecting experimental degradation kinetics to theoretical models for photocatalytic reactors: The influence of mass transport limitations. *Chemical Engineering Science*, 245, 116835. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116835>
- Topka, K. C., Chliavoras, G. A., Senocq, F., Vergnes, H., Samelor, D., Sadowski, D., Vahlas, C., & Caussat, B. (2020). Large temperature range model for the atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon dioxide films on thermosensitive substrates. *Chemical Engineering Research and Design*, 161, 146-158. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.07.007>
- Triquet, T. (2021). *Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse pour le traitement de l'eau : Élimination de la ciprofloxacine par des fibres de charbon actif fonctionnalisées avec du TiO₂* [These de doctorat, Toulouse, INPT]. <https://www.theses.fr/2021INPT0069>
- Triquet, T., Tendero, C., Latapie, L., Manero, M.-H., Richard, R., & Andriantsiferana, C. (2020). TiO₂ MOCVD coating for photocatalytic degradation of ciprofloxacin using 365 nm UV LED—Kinetics and mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104544. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104544>
- Wilkinson, A. D., Collier, C. J., Flores, F., & Negri, A. P. (2015). Acute and additive toxicity of ten photosystem-II herbicides to seagrass. *Scientific Reports*, 5, 17443. <https://doi.org/10.1038/srep17443>
- Xu, Y., & Yan, X.-T. (2010). *Chemical Vapour Deposition : An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-894-0>
- Zhan, X., Yan, C., Zhang, Y., Rinke, G., Rabsch, G., Klumpp, M., Iris Schäfer, A., & Dittmeyer, R. (2020). Investigation of the reaction kinetics of photocatalytic pollutant degradation under defined conditions with inkjet-printed TiO₂ films – from batch to a novel continuous-flow microreactor. *Reaction Chemistry & Engineering*, 5(9), 1658-1670. <https://doi.org/10.1039/D0RE00238K>

Zhang, X., Zhou, M., & Lei, L. (2005). Preparation of photocatalytic TiO₂ coatings of nanosized particles on activated carbon by AP-MOCVD. *Carbon*, 43(8), 1700-1708. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.013>

**Chapitre 4 : Dopage par des
nanoparticules d'argent - Vers une
activité photocatalytique sous
irradiation solaire**

Chapitre 4: Dopage par des nanoparticules d'argent - Vers une activité photocatalytique sous irradiation solaire

Introduction.....	177
1. Stratégie expérimentale : dopage métallique pour une activation sous irradiation visible.....	178
2. Influence de la sous-couche d'adhérence sur la morphologie du revêtement TiO ₂ @Ag-NPs	180
3. Activité photocatalytique sous irradiation visible	184
Conclusion.....	187
Références	189

Introduction

Dans le chapitre précédent, l'efficacité des dépôts de TiO₂ anatase pour la dégradation des pesticides tels que le diuron a été étudiée en mode d'illumination BSI avec un panneau de LED UVA 365 nm. A termes, l'objectif étant de fonctionner sous irradiation solaire, l'efficacité de ces mêmes dépôts de TiO₂ a dans un premier temps été évaluée en exploitant la partie UV présente dans le rayonnement solaire. Les essais ont été menés sous le soleil de Santa Marta (Colombie) et de Toulouse (France). Les conditions opératoires sont rassemblées dans le Tableau 15. A des fins comparatives, une expérience supplémentaire sous panneau de LED UVA sous une irradiance similaire a été réalisée.

Tableau 15. Conditions opératoires pour les essais sous rayonnement solaire

Lieu	Date	Irradiance moyenne à 365 nm (W m ⁻²)	Température moyenne (°C)
Santa Marta	13/05/2021	13 ± 4	28 ± 1
Toulouse	13/10/ 2021	11 ± 1	19 ± 1
LED UVA 365 nm		13	25 ± 1

La Figure 55a illustre les résultats de ces essais. Les cinétiques de dégradation sont beaucoup plus lentes que celles présentées dans le chapitre 3, obtenues à 100 W m⁻² : elles plafonnent entre 10 et 38%, selon les conditions expérimentales, après 3h d'irradiation, là où elles atteignaient 60% avec 100 W m⁻². Cette baisse d'efficacité est directement liée à la quantité de photons : puisque l'irradiance est neuf fois inférieure, il y a moins de photons, ce qui affecte la vitesse de réaction. La température impacte également l'évolution de la concentration en diuron dans la mesure où (i) c'est un facteur cinétique (ii) elle facilite l'évaporation de la solution, entraînant ainsi une reconcentration des espèces en solution.

Pour tenir compte de la variabilité de l'irradiance solaire au cours d'une journée, il est également pertinent de représenter ces résultats en fonction de la quantité d'énergie Q_{UV365} cumulée comme décrit par Brice *et al.* dans (Brice et al., 2022) et représenté par la figure 55b. Les conclusions précédentes restent inchangées.

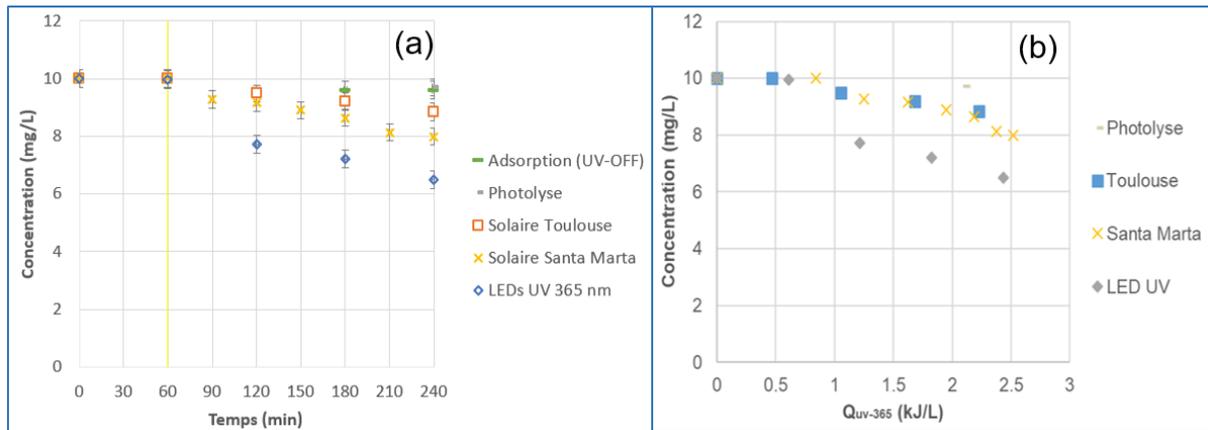


Figure 55. Cinétique de dégradation avec le revêtement C-12 sous irradiation solaire à Santa Marta (Colombie), Toulouse (France) et sous LED UV 365 nm fonction du temps d'irradiation (a) et de la quantité d'énergie cumulée (b)

Bien que de faibles rendements aient été obtenus, les résultats sont encourageants et montrent que ce catalyseur est actif sous l'irradiation UVA apportée par le soleil. A présent, pour aller plus loin et améliorer l'efficacité du photocatalyseur, il semble pertinent d'exploiter une quantité plus importante de photons émis par le soleil. Deux solutions techniques sont envisageables : la concentration du rayonnement solaire ou l'absorption des photons émis dans la partie visible du spectre solaire. C'est sur l'exploration de cette deuxième piste que porte ce chapitre.

Après une rapide description de la stratégie expérimentale, l'étude se focalisera sur l'importance de l'architecture du dépôt qui conditionne son mode de croissance et donc ses propriétés fonctionnelles avant de conclure sur l'efficacité photocatalytique de tels revêtements sous irradiation visible.

1. Stratégie expérimentale : dopage métallique pour une activation sous irradiation visible

Comme mentionné dans le chapitre 1, plusieurs études ont montré que le dopage de TiO_2 par des nanoparticules d'argent génère une diminution de la bande interdite (Bensouici et al., 2015; Borrego Pérez et al., 2023; Çifçi, 2016), permettant une activation avec des photons de longueur d'onde supérieure à 400 nm (spectre visible). De plus, l'argent agit comme un récepteur pour les électrons qui passent de la bande

de valence à la bande de conduction, réduisant ainsi les recombinaisons de paires électron/trou qui ont lieu lors de la réaction photocatalytique (Pawar & Lee, 2015).

Dans ce cadre une série de dépôts constitués d'une dispersion de nanoparticules d'argent au sein d'une matrice de TiO_2 est élaborée par DLI-MOCVD (cf chapitre 2, section 2.2), toujours sur des plaques de Pyrex®. Les nanoparticules d'argent et la matrice sont déposées en même temps : il s'agit d'un co-dépôt. La vapeur de précurseur de TiO_2 (générée par bullage d'azote dans du tetra-isopropoxide de titane) et celle de précurseur d'argent (aérosol généré par injection liquide) sont introduites conjointement au niveau du substrat qui est maintenu à la température de réaction de dépôt. Les paramètres d'injection du précurseur d'argent sont maintenus constants sur la série, seule la durée du dépôt change afin de couvrir une gamme de masse de $\text{TiO}_2@Ag\text{-NPs}$ déposée allant de 3 à 15 mg. En effet, la configuration BSI du réacteur photocatalytique étant conservée, il est nécessaire d'identifier la masse optimale de photocatalyseur déposé.

Cette première étape de criblage de la masse à déposer met en évidence un problème d'adhérence du revêtement $\text{TiO}_2@Ag\text{-NPs}$ à l'interface substrat/dépôt. La présence des nanoparticules métalliques qui germent à la surface du substrat fragilise l'interface car elle induit une amorce préférentielle de rupture adhésive. Le dépôt d'une sous-couche d'adhérence de TiO_2 seul, en assurant une meilleure continuité chimique, comme l'illustre la Figure 56, permet de résoudre ce problème.

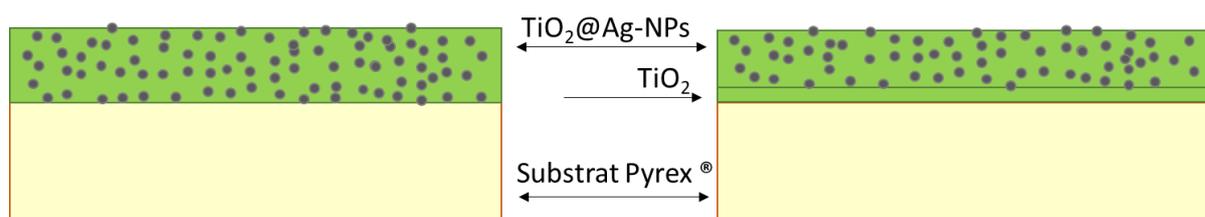


Figure 56. Schéma de l'interface substrat / revêtement sans et avec sous-couche d'adhérence.

Des mesures de scratch test confirment que la sous-couche améliore significativement l'adhérence du revêtement : pour une masse équivalente déposée, les premiers écaillages apparaissent pour une charge critique de 6 N sans sous-couche contre 15 N avec la sous-couche d'adhérence de TiO_2 (Figure 57). La suite de l'étude sera donc réalisée avec une sous-couche d'adhérence de TiO_2 .

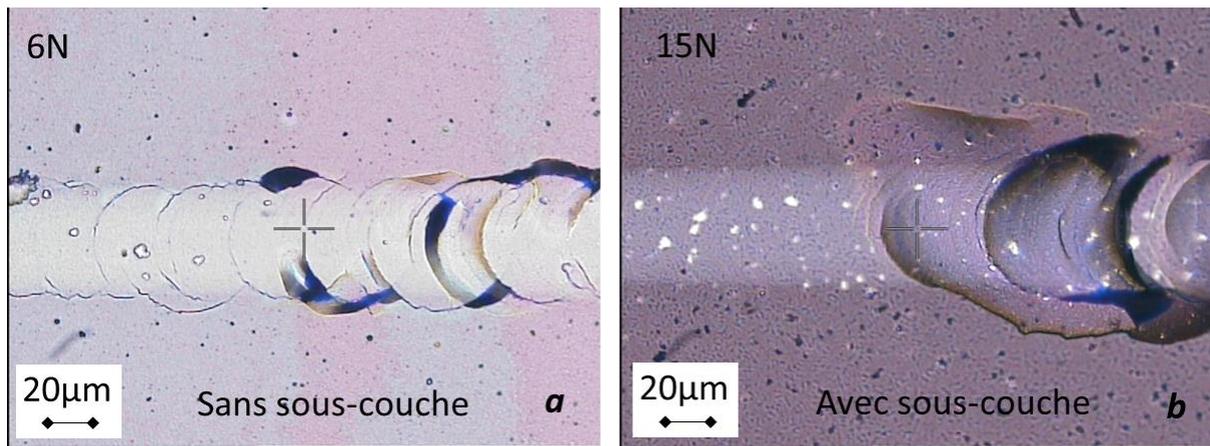


Figure 57: Rayure de scratch test - premières écailles de rupture adhesive

2. Influence de la sous-couche d'adhérence sur la morphologie du revêtement $\text{TiO}_2@Ag\text{-NPs}$

Trois dépôts dopés ont été élaborés pour la suite de l'étude sur des substrats de Pyrex® : ils présentent une sous couche de TiO_2 , puis une couche de $\text{TiO}_2@Ag\text{-NPs}$ et sont référencés C-Ag-3, C-Ag-7 et C-Ag-15 car ils contiennent respectivement une masse déposée de 2,9 mg, 6,5 mg et 15 mg. Ces revêtements sont comparés à une référence de TiO_2 seul noté C-7b (7mg) et de $\text{TiO}_2@Ag\text{-NPs}$ sans sous couche d'adhérence, identifié C-Ag-6 (5,9 mg). L'ensemble de ces échantillons est caractérisé en termes de morphologie et structure afin de mettre en évidence l'impact éventuel de la sous-couche d'adhérence.

La Figure 58 présente les diffractogrammes de rayons X (DRX) des dépôts $\text{TiO}_2@Ag\text{-NPs}$ avec sous couche (C-Ag-3, C-Ag-7, C-Ag-15), sans sous couche (C-Ag-6) et TiO_2 seul (C-7b). Elle révèle une structure cristalline caractéristique de TiO_2 anatase en accord avec la fiche JCPDS # 00-021-1272 ainsi que la présence de pics caractéristiques de la structure cristalline cubique faces centrées de l'argent (JCPDS # 04-0783) particulièrement visibles sur l'échantillon C-Ag-6. Etant donné que les paramètres de dépôt de l'argent (concentration de la solution injectable, fréquence et temps d'ouverture des injecteurs) sont identiques sur toute la série des revêtements $\text{TiO}_2@Ag\text{-NPs}$, il semblerait que l'absence de la sous-couche de TiO_2 influe sur la germination / croissance des particules d'argent entraînant la formation d'agglomérats plus importants, donc plus visibles en DRX, quand le co-dépôt débute directement sur le substrat.

En ce qui concerne la texturation du TiO₂ mise en évidence au chapitre 3 section 2.1.1, les tendances restent les mêmes. Pour le dépôt C-7b (TiO₂ seul), et les dépôts dopés C-Ag-3, 6 et 7 on observe un respect des intensités des pics de la référence JCPDS avec pic (101) à 25,3° particulièrement intense, tandis qu'une texturation selon le plan (211) à 55,11° se démarque pour l'échantillon C-Ag-15.

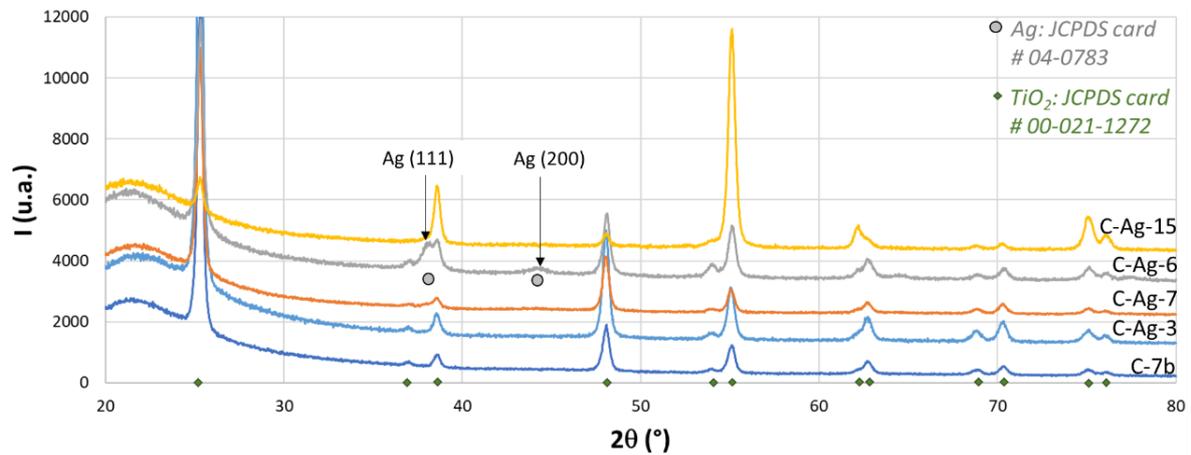


Figure 58: Diffractogrammes des revêtements de TiO₂ seul (C-7b), TiO₂@Ag-NPs avec sous couche d'adhérence (C-Ag-3, 7,15) et sans sous couche (C-Ag-6)

Les conclusions quant au lien structure/morphologie se confirment également dans la mesure où la texturation est associée à une morphologie différente (Figure 59). Dans les deux cas, la structuration est colonnaire mais l'orientation et la taille des colonnes diffèrent selon que le dépôt soit ou non texturé selon le plan (211) en DRX. Pour le revêtement C-Ag-15, texturé (211), les colonnes sont plus fines et toutes orientées de la même manière : il en résulte une rugosité arithmétique de 5 nm. Pour les dépôts C-7b, C-Ag-3, C-Ag-7 qui respectent les intensités relatives de la fiche de référence JCPDS, les colonnes sont plus larges, et présentent une apparente désorganisation avec une répartition plus aléatoire des directions de croissance : cette morphologie est associée à une rugosité de 10-15 nm.

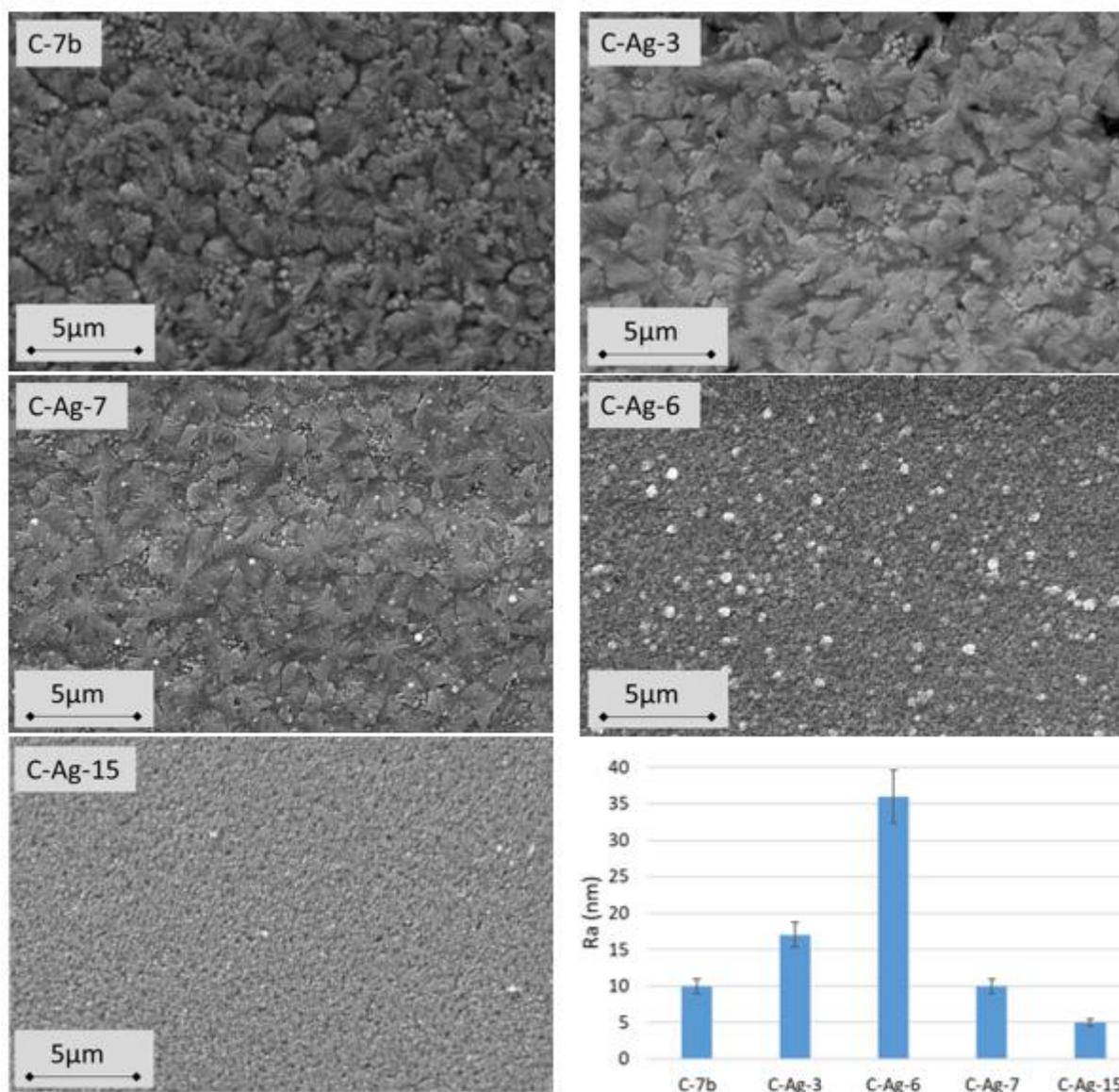


Figure 59: Photos par microscopie électronique à balayage (SEM) montrant la vue de dessus des revêtements de TiO₂ seul (C-7b), TiO₂@Ag-NPs avec sous couche d'adhérence (C-Ag-3, 7,15) et sans sous couche (C-Ag-6). Graphe de rugosité de surface obtenue par profilométrie mécanique.

Enfin la présence de la sous-couche de TiO₂ impacte clairement la croissance du co-dépôt : elle semble garante d'une continuité de morphologie puisqu'aucune différence notable de microstructure n'est révélée par microscopie électronique à balayage et DRX entre les dépôts C-7b et C-Ag-7. En revanche le dépôt C-Ag-6 présente une morphologie très différente avec de plus gros agglomérats d'argent. Il est possible de supposer que la sous-couche oriente le mode de croissance du co-dépôt en favorisant une continuité de la morphologie de la matrice de TiO₂ et une incorporation homogène

de l'argent au sein de la matrice. Sans sous-souche, l'argent commence à former des germes sur le substrat de verre Pyrex® et la croissance de ces germes semble favorisée puisque l'argent est détectable à la fois en EDS (Figure 60) et en DRX (Figure 58), contrairement aux échantillons C-Ag-3, 7 et 15.

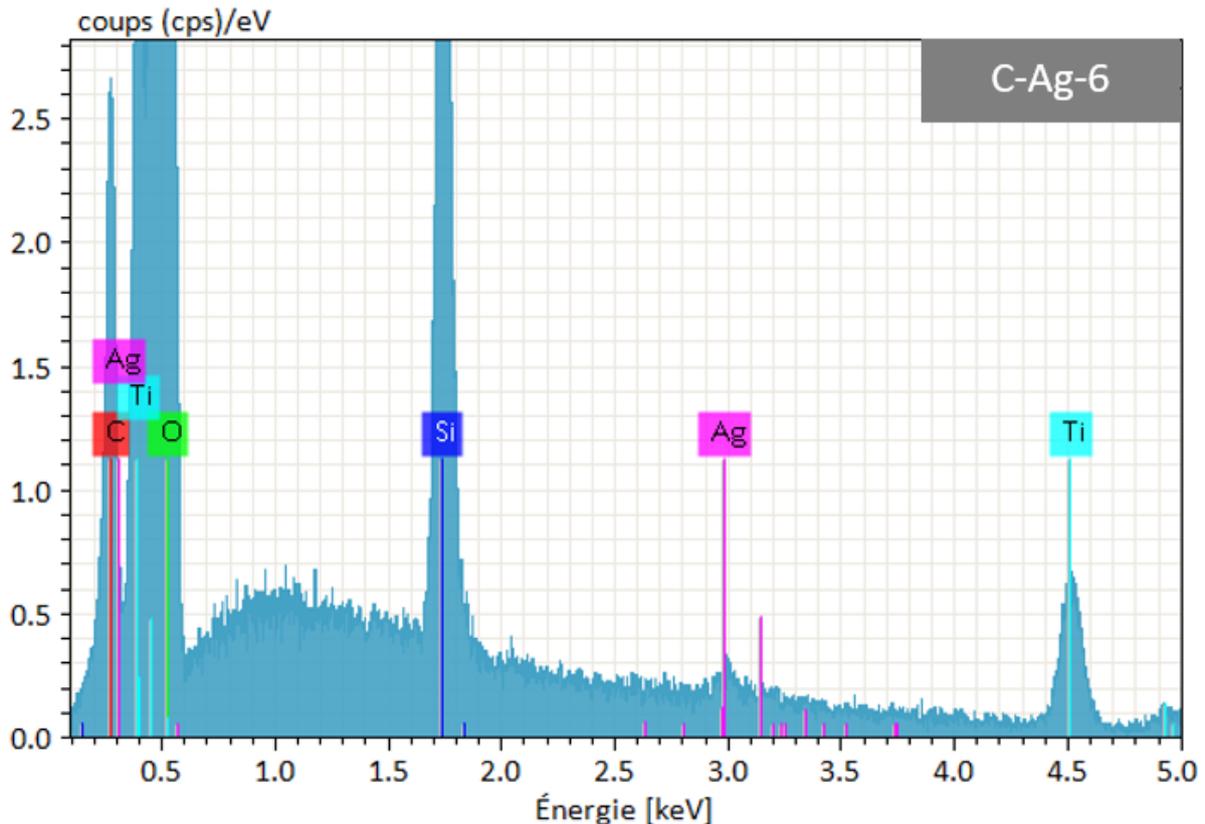


Figure 60: Analyse EDS de l'échantillon C-Ag-6 qui confirme la présence de l'argent au sein du revêtement

Ces observations de morphologie sont corrélées avec l'aptitude des échantillons à transmettre la lumière visible comme le montre la Figure 61. En effet le dépôt est d'autant plus opaque que la masse de revêtement est importante. De plus la présence d'argent nuit à la transparence du revêtement (C-Ag-6) quand celui-ci s'agrège alors qu'elle a peu d'impact quand celui est dispersé au sein de la matrice de TiO_2 (C-7b vs C-Ag-7).

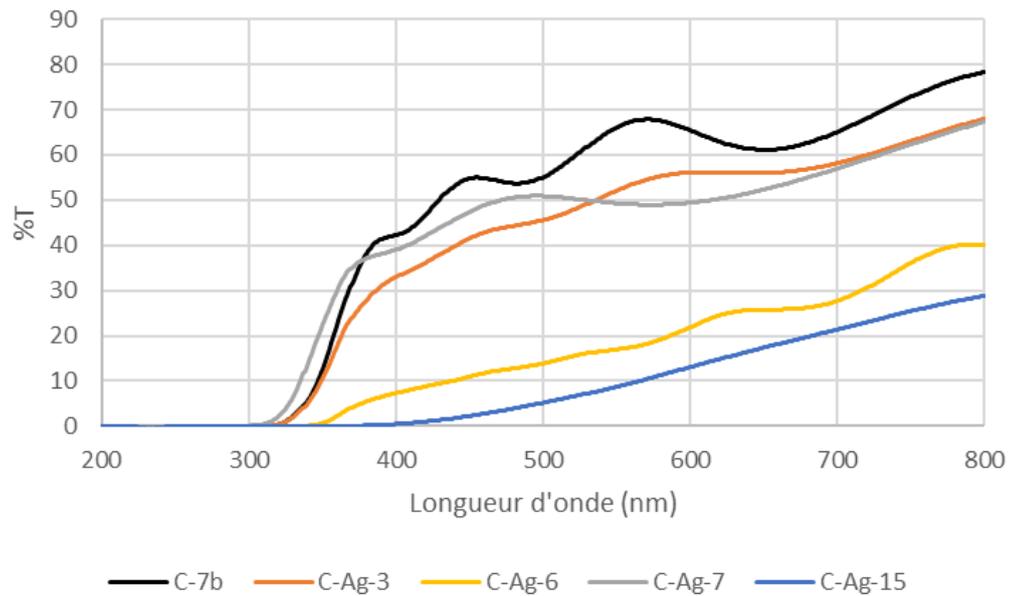


Figure 61: Spectres UV-Visible enregistrés en transmission des revêtements de TiO₂ seul (C-7b), TiO₂@Ag-NPs avec sous couche d'adhérence (C-Ag-3, 7,15) et sans sous couche (C-Ag-6)

3. Activité photocatalytique sous irradiation visible

Les cinétiques d'abattement photocatalytique du diuron par les dépôts de TiO₂ seul, dopés à l'argent (avec et sans sous-couche) opérant sous illumination LED visible, en configuration en mode BSI sont présentées en la Figure 62.

L'adsorption (UV-OFF) et la photolyse (sans photocatalyseur) conduisent à un abattement inférieur à 10%, valeurs similaires à celles des essais UV 365 nm mentionnés en section 3.2. Le dépôt de référence TiO₂ sans dopage (C-7b) montre une efficacité similaire à la photolyse, confirmant ainsi son inactivité sous rayonnement visible. Le dépôt C-Ag-15 (15 mg) ne présente lui non plus aucune activité photocatalytique, puisque son impact se confond avec celui de la photolyse.

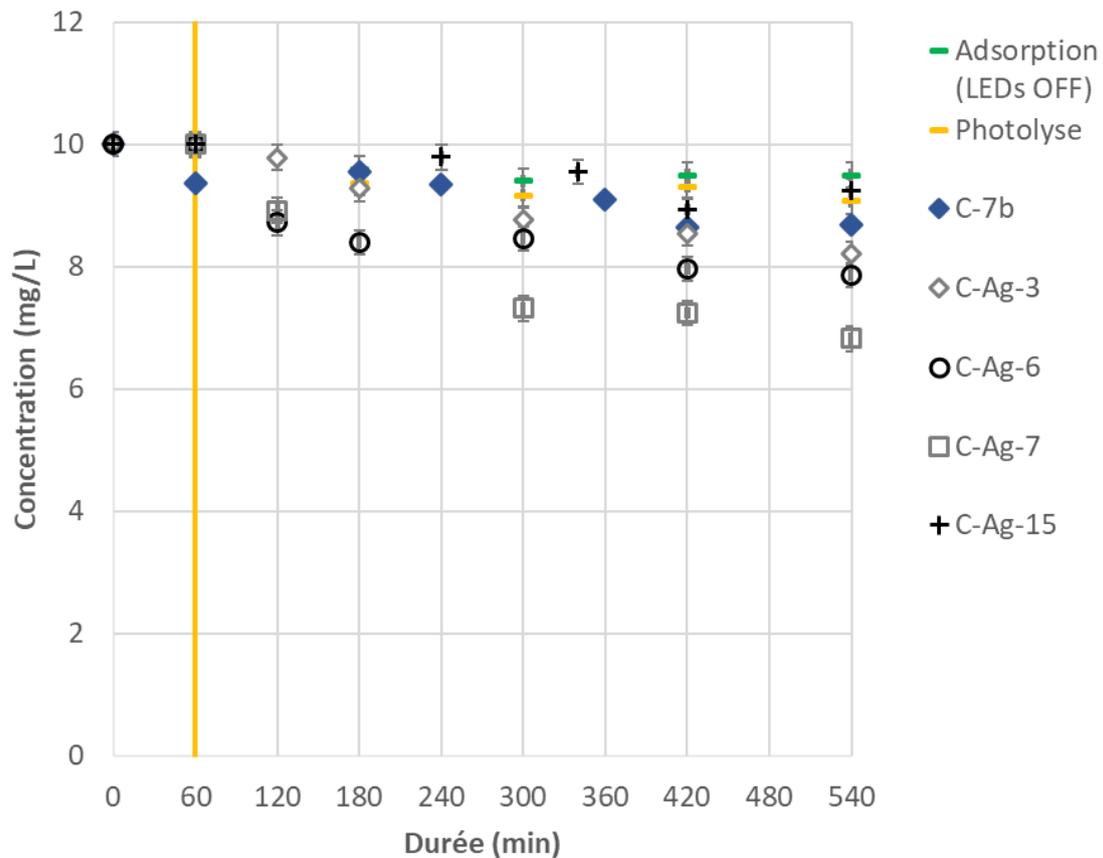


Figure 62: Cinétiques de d'abattement du diuron par des revêtements de TiO_2 seul (C-7b), TiO_2 @Ag-NPs avec sous couche d'adhérence (C-Ag-3, 7,15) et sans sous couche (C-Ag-6) sous rayonnement visible.

Les dépôts C-Ag-3, C-Ag-6 et C-Ag-7 réduisent quant à eux respectivement de 18%, 20% et 32% la concentration initiale de diuron après 480 minutes d'irradiation visible. La Figure 63 révèle une très légère diminution du TOC dans le cas de C-Ag-7, ce qui est cohérent avec les taux d'abattement limités observés. Tout cela confirme :

i/ l'aptitude du dopage à l'argent pour déclencher l'activité photocatalytique puisque TiO_2 seul est inactif alors que TiO_2 dopé contribue à réduire la quantité initiale de diuron (C-7b et C-Ag-7) ;

ii/ le rôle de l'épaisseur du revêtement, particulièrement en mode d'illumination BSI (C-Ag-3, C-Ag-7 et C-Ag-15). Il existe une épaisseur optimale photocatalyseur : en deçà et au-delà de cet optimum, l'activité photocatalytique est dégradée comme développé dans le chapitre 3 – section 2.2.3. ;

iii/ l'impact de la dispersion et donc du mode de croissance des particules d'argent sur l'atténuation du rayonnement incident, particulièrement en mode BSI (C-

Ag-6 et C-Ag-7). La présence d'une sous-couche d'adhérence de TiO_2 favorise la dispersion des nanoparticules d'argent au sein de la matrice, limite la formation de gros agrégats, garantissant ainsi une atténuation la plus faible possible du rayonnement tout en permettant une activité photocatalytique dans le domaine du visible.

Bien que les rendements aient été faibles pour l'élimination du diuron, il est important de souligner que l'irradiation LED est complètement dans le spectre visible, avec une longueur d'onde supérieure à 400 nm et un pic maximal proche de 500 nm, en garantissant une activation effective du catalyseur par le spectre visible et sans interférence du spectre UV.

L'activation (ou non) par le rayonnement visible observée pour les différents photocatalyseurs est cohérente avec les bandgap calculés à partir de la représentation de T_{auc} , comme illustré dans la Figure 64. L'ajout de nanoparticules d'argent au sein de la matrice de TiO_2 décale effectivement le bandgap vers les énergies plus basses puisqu'il passe de 3,4 eV pour TiO_2 seul à 3,2 eV pour $\text{TiO}_2@Ag\text{-NPs}$ sans sous-couche et 3 eV avec sous-couche. Cependant seuls les photocatalyseurs dont le bandgap est inférieur à 3,1 eV (correspondant à une longueur d'onde de 400 nm) sont susceptibles d'être activés. Ceci permet d'expliquer l'activité de l'échantillon C-Ag-7 : s'il est effectivement activé par le panneau de LED visible, il n'exploite qu'une très faible partie des photons émis, limitant ainsi l'abattement du diuron en solution.

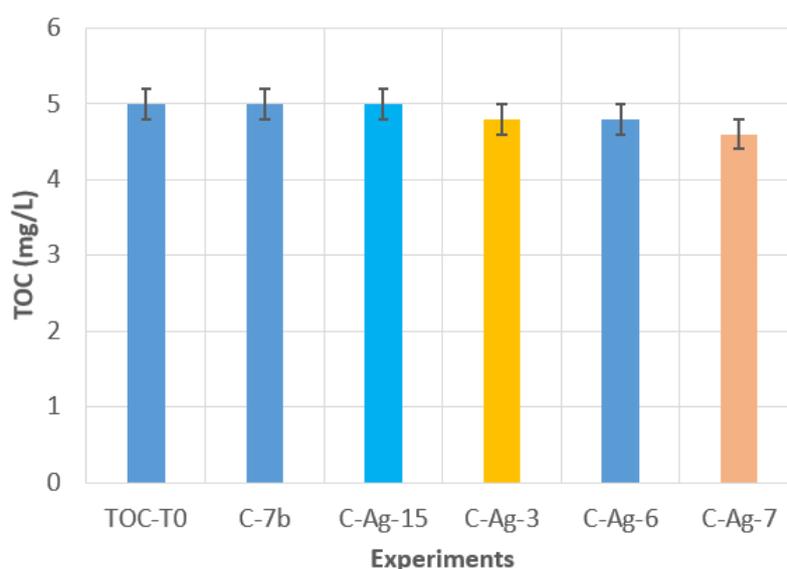


Figure 63. Carbone organique total (COT) après 480 minutes de dégradation du diuron pour les différents dépôts dopés $\text{TiO}_2@Ag\text{-NPs}$ sous LED visibles.

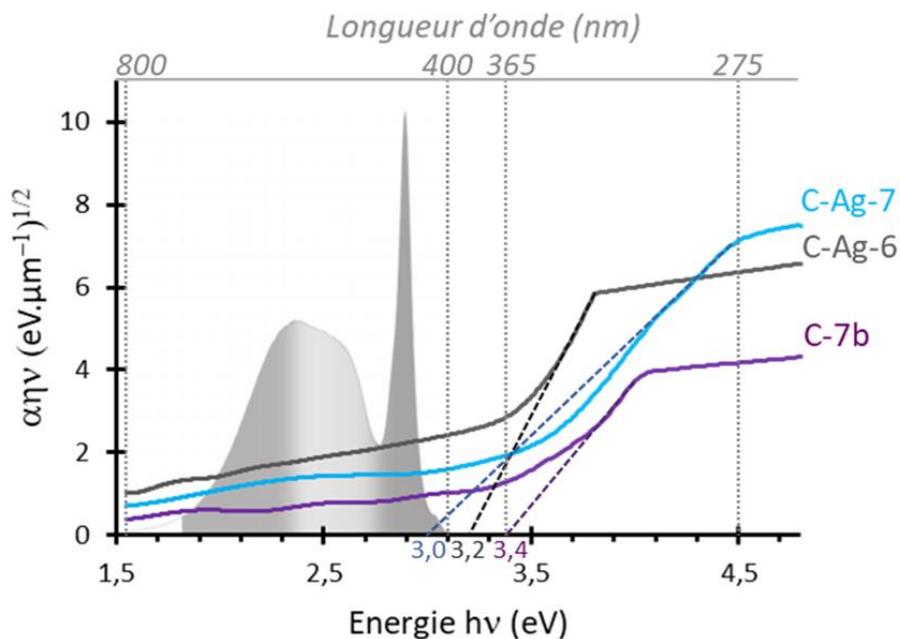


Figure 64. Représentation de T_{auc} qui permet le calcul du bandgap superposée au spectre d'émission du panneau de LED visible.

Conclusion

Le dopage d'un dépôt de TiO_2 par des nanoparticules d'argent a permis de décaler son activité photocatalytique dans le domaine du visible conduisant à la diminution de la teneur en diuron dans l'eau.

Même si le rendement est limité puisque l'abattement plafonne à 32%, cette étude est riche d'enseignement dans la mesure où elle met en évidence l'impact du mode de croissance des nanoparticules sur l'activité photocatalytique. Elle révèle que la présence d'une sous-couche de TiO_2 garantit non seulement l'adhérence du revêtement mais favorise la dispersion des nanoparticules au sein de la matrice en limitant leur dispersion. Ceci permet à la fois de limiter l'atténuation du rayonnement incident (et donc la diminution du flux de photons) tout en diminuant l'énergie de la bande interdite par création d'un hétérojonction, rendant ainsi possible l'activité photocatalytique dans le domaine du visible.

Ces résultats sont encourageants et constituent une preuve de concept qu'il conviendra d'optimiser dans de futurs travaux pour améliorer la cinétique d'abattement. Trois pistes pourront être exploitées :

- i/ l'augmentation du flux de photons incidents en concentrant le rayonnement solaire ;
- ii/ le mode d'illumination (FSI vs BSI) qui permettra de s'affranchir de l'atténuation du rayonnement incident ;
- iii / l'optimisation de l'architecture du revêtement en investiguant notamment l'influence de différentes teneurs en particules d'argent ou une organisation en multicouches.

Références

- Bensouici, F., Souier, T., Dakhel, A. A., Iratni, A., Tala-Ighil, R., & Bououdina, M. (2015). Synthesis, characterization and photocatalytic behavior of Ag doped TiO₂ thin film. *Superlattices and Microstructures*, 85, 255-265. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.05.028>
- Borrego Pérez, J. A., Morales, E. R., Paraguay Delgado, F., Meza Avendaño, C. A., Alonso Guzman, E. M., & Mathews, N. R. (2023). Ag nanoparticle dispersed TiO₂ thin films by single step sol gel process: Evaluation of the physical properties and photocatalytic degradation. *Vacuum*, 215, 112276. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112276>
- Brice, R.-P., Claire, J.-C., Mouldi, H., Vincent, G., Carole, C.-B., & Gaël, P. (2022). Photo-oxidation of three major pharmaceuticals in urban wastewater under artificial and solar irradiations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 425, 113673. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113673>
- Çifçi, D. İ. (2016). Decolorization of methylene blue and methyl orange with Ag doped TiO₂ under UV-A and UV-Visible conditions: Process optimization by response surface method and toxicity evaluation. *Global NEST Journal*, 18(2), 371-380. <https://doi.org/10.30955/gnj.001899>
- Pawar, R. C., & Lee, C. S. (2015). Chapter 1—Basics of Photocatalysis. In R. C. Pawar & C. S. Lee (Éds.), *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification* (p. 1-23). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39310-2.00001-1>

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Une des conséquences du changement climatique est l'aggravation de la pénurie en eau douce à l'échelle mondiale. Dans ce contexte, cette thèse avait pour objectif de développer un procédé photocatalytique pour une application à termes en traitement de rejet de STEP afin de produire une eau utilisable dans tous les secteurs en besoin c'est-à-dire agricole, industriel et urbain.

L'état de l'art a montré que les eaux usées subissent des traitements très variables en fonction de leur situation géographique dans le monde. Elles sont souvent rejetées dans le milieu naturel ou réutilisées sans traitements particuliers : cette pratique est source de pollution car ces effluents sont chargés en micropolluants tels que les pesticides, les médicaments, les produits industriels ou cosmétiques ... Parmi les pesticides les plus utilisés, le diuron a été identifié comme un polluant particulièrement persistant dans le milieu naturel, on le retrouve dans tous les types d'eau et dans de nombreux pays comme la Chine, l'Australie, les Etats-Unis ou le Brésil par exemple. Stable chimiquement, il est aussi présent dans les pays où il est interdit depuis des années comme la France. La production d'une eau de qualité et réutilisable implique donc un traitement adapté des eaux de rejets : cela passe par la combinaison des traitements classiques avec des traitements plus poussés tels que l'adsorption, l'osmose inverse ou les procédés d'oxydation avancée (POA). Parmi les POA, les procédés photocatalytiques présentent de nombreux avantages : dégradation non sélective des polluants, réaction à température et pression ambiantes sans réactifs chimiques, seul un catalyseur est nécessaire pour dégrader les polluants à condition de l'irradier par des lampes ou le soleil. Malgré ces avantages plutôt séduisants, ce procédé est rarement développé à échelle industrielle. L'état de l'art met en avant les inconvénients de sa mise en œuvre à cette échelle :

- i/ le catalyseur doit être déposé à l'intérieur du réacteur afin d'éviter une étape de séparation coûteuse s'il est sous la forme de poudre et une contamination de l'eau par des nanoparticules ;
- ii/ le catalyseur doit être fixé durablement afin d'éviter une chute des performances d'épuration du système et à nouveau une contamination ;
- iii/ dans le cas d'un dépôt du catalyseur à l'intérieur du réacteur, la profondeur du volume d'eau traité doit être faible pour permettre au rayonnement

d'atteindre toute la surface de revêtement. Ce verrou technologique implique une surface de réacteur élevée pour traiter des flux réalistes ;
iv/ l'eau ne doit pas être trouble pour assurer une diffusion du rayonnement jusqu'au revêtement de catalyseur.

L'ensemble de ces contraintes a été pris en compte pour la sélection du système étudié dans cette thèse. Un réacteur fonctionnant en mode d'irradiation arrière ou Back Side Irradiation (BSI) a été utilisé pour s'affranchir des problèmes liés à la turbidité de l'eau et à la profondeur de pénétration du rayonnement lumineux. Afin d'étudier la pertinence de ce mode d'irradiation, le système choisi est un réacteur illuminé par des LED avec un revêtement de dioxyde de titane (TiO_2) dopé ou non avec de l'argent et synthétisé par MOCVD. Dans cette configuration, le catalyseur a été déposé directement sur la fenêtre en Pyrex du réacteur : le rayonnement traverse d'abord la plaque de verre puis le revêtement catalytique. Les performances du procédé photocatalytique ont été évaluées pour dégrader du diuron en suivant les produits de transformation identifiés (PT) et le carbone organique total (COT) afin d'avoir une vision plus globale de son efficacité.

La première partie de cette thèse a permis de valider le mode d'irradiation BSI avec le catalyseur TiO_2 et sous irradiation LED à 365 nm. Les conditions opératoires ont d'abord été sélectionnées par une étude préliminaire (débit, concentration initiale et température). L'étude complète de l'influence de l'épaisseur du revêtement sur les performances du procédé a montré qu'il existe une épaisseur optimale de revêtement, elle est de l'ordre de 2 μm pour le dépôt synthétisé (12 mg de TiO_2 sur la plaque de verre). Dans ces conditions le taux d'abattement du diuron atteint 93% et l'abattement du COT est de l'ordre de 52%. En dessous la quantité de catalyseur est insuffisante (< 1 μm approximativement) et au-delà (> 3 μm approximativement) les performances sont altérées par l'effet écran de l'épaisseur. Il est possible que les photons génèrent des paires électron-trou qui se recombinent au fur et à mesure de leur progression dans l'épaisseur du revêtement. Une fois le dépôt traversé, peu de photons atteindrait les sites actifs ce qui expliquerait cette chute d'efficacité. Cette première étude a montré qu'en régime laminaire ce type de système pouvait atteindre de très bonnes performances à condition de maîtriser l'épaisseur du revêtement, elle a aussi permis de proposer les différents chemins réactionnels de dégradation du diuron avec le TiO_2 synthétisé, de montrer que le mécanisme radicalaire principal est la dégradation

par les radicaux OH^\bullet formés par oxydation des ions OH^- , qu'une surface de catalyseur deux fois plus élevée permet de dégrader complètement le diuron et une partie des PT (abattement de 64% du COT).

Une fois la preuve de concept faite pour une irradiation en mode BSI, le système a été éprouvé avec un catalyseur TiO_2 dopé à l'argent pour un fonctionnement sous LED visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 720 \text{ nm}$). L'application visée dans cette partie était la mise en œuvre du procédé sous irradiation solaire, système le plus économiquement viable à échelle industrielle. Ici l'objectif était donc de montrer que le spectre solaire pouvait activer ce nouveau catalyseur. Une fois la technique de dépôt mise au point, plusieurs épaisseurs ont été testées en suivant la même méthodologie que précédemment. A nouveau cette étude montre l'importance de l'épaisseur du revêtement sur les performances du procédé photocatalytique sous irradiation en mode BSI et pointe le rôle déterminant de l'architecture du revêtement. Après 8 heures d'irradiation pour un dépôt de 7 mg de $\text{TiO}_2@Ag\text{-NPs}$, le taux d'élimination du diuron attend 32% et l'abattement du COT est inférieur à 10%. Bien que les performances soient en deçà de celle obtenues avec du TiO_2 irradié par des LED à 365 nm, ces résultats sont encourageants et montrent la pertinence de ce type de système de traitement pour un déploiement des procédés photocatalytiques à échelle réelle sous irradiation solaire.

PERSPECTIVES

Perspectives

En termes de perspectives, plusieurs orientations pourraient être envisagées pour la suite de ces travaux :

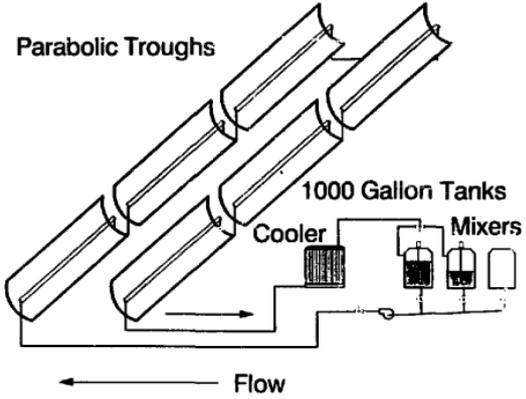
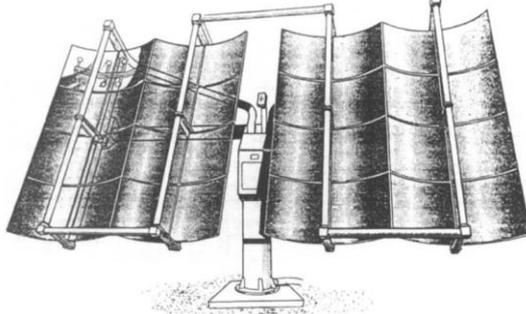
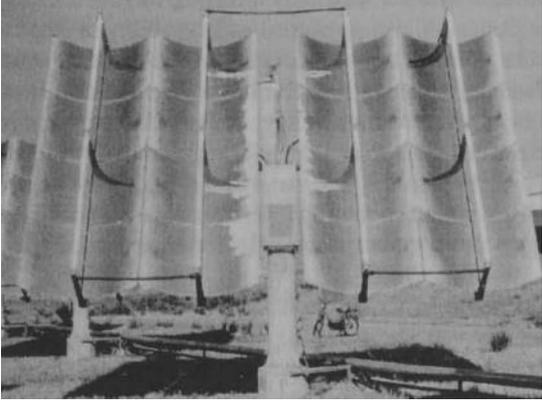
i/ la première concerne le développement de catalyseur actif dans tous le spectre solaire. Il serait intéressant de poursuivre le développement de TiO_2 dopé à l'argent par MOCVD en collaboration avec le CIRIMAT. Cette technique de synthèse permet d'obtenir des dépôts actifs sous irradiation visible, d'épaisseur maîtrisable et fixés de manière durable sur le support. Ce type de dépôt est donc parfaitement adapté pour poursuivre des travaux à petite échelle. Il serait intéressant de pouvoir affiner l'impact de la teneur en particules d'argent ainsi que celle de l'architecture du revêtement pour améliorer le band gap et permettre d'exploiter une plus grande quantité de photons dans le domaine du visible. Est-ce qu'une multiplication les hétérojonctions par le biais d'un revêtement multicouche nanostructuré est susceptible d'exacerber les propriétés photocatalytiques ? En outre, en contrôlant la fraction molaire de précurseur, est-il possible de réaliser un co-dépôt $\text{TiO}_2@Ag\text{-NPs}$ avec une matrice de TiO_2 anatase/rutile?

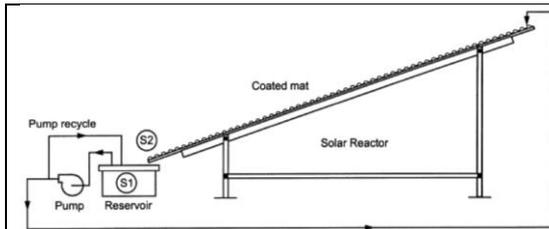
ii/ en parallèle d'une poursuite des études en mode BSI, la configuration classique avec dépôt à l'intérieur du réacteur pourrait aussi être développée en ajustant le design intérieur du réacteur afin d'augmenter la surface irradiée. Il serait également possible d'envisager de revêtir l'intégralité du réacteur en ajustant les épaisseurs et l'architecture des revêtements déposés afin de combiner les avantages des modes BSI et FSI.

iii/ La troisième concerne le développement de prototype à échelle réelle. Le développement de systèmes de dimension plus réaliste installés en sortie de STEP constitue la prochaine étape de ce projet. A cette échelle, d'autres types de dépôts élaborés par des techniques plus robustes et adaptées à de grandes surfaces pourraient être testés dans le cadre de nouvelles collaborations comme par exemple avec des spécialistes de dépôts physiques en phase vapeur par plasma. Ce type de prototype permettrait ainsi de traiter par photocatalyse solaire un effluent de manière continue en s'attaquant à la fois à la pollution organique et à la pollution bactériologique dans la mesure où l'argent se démarque également par son activité biocide.

ANNEXES

Annexe 1. Réacteurs photocatalytiques pilotes et à grande échelle fonctionnant sous irradiation naturelle (solaire) et artificielle (lampes et LED).

Photo/Schéma du réacteur	Caractéristiques du réacteur
 <p>Parabolic Troughs</p> <p>1000 Gallon Tanks</p> <p>Cooler</p> <p>Mixers</p> <p>Flow</p>	<p>Réacteur : PTR</p> <p>Irradiation : Solaire</p> <p>Capacité : 12 000 L, 100 L/min</p> <p>Photocatalyseur : TiO₂ P25, 0.1% en poids</p> <p>Contaminant : Trichloroéthane, 5 mg/L</p> <p>Efficacité : 100% en 5 min</p> <p>Lieu, date : États-Unis, 1991</p> <p>Référence : (Alpert et al., 1991)</p>
	<p>Réacteur : PTR</p> <p>Irradiation : Solaire</p> <p>Capacité : 838 L, 4000 L/h</p> <p>Photocatalyseur : TiO₂ P25, 0.14 g/L</p> <p>Contaminant : Pentachlorophénol, 7 mg/L</p> <p>Efficacité : 100% en 20 min</p> <p>Lieu, date : Espagne, 1993</p> <p>Référence : (Minero et al., 1993)</p>
	<p>Réacteur : PTR</p> <p>Irradiation : Solaire</p> <p>Capacité : 269L</p> <p>Photocatalyseur : TiO₂ P25, 0.2 g/L</p> <p>Contaminant : 2,4-dichlorophénol, 50 mg/L</p> <p>Efficacité : 95% en 47 min</p> <p>Lieu, date : Espagne, 1997</p> <p>Référence : (Malato et al., 1997)</p>



Réacteur : FFTFIR

Irradiation : Solaire

Capacité : 200 L, 3 L/min

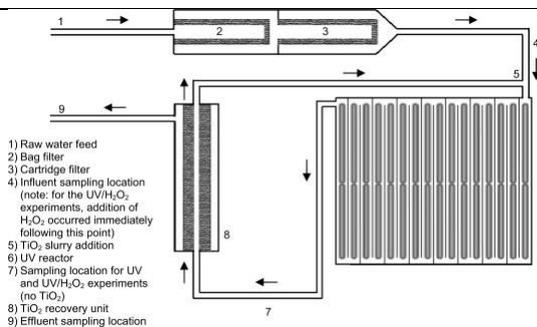
Photocatalyseur : TiO_2 pris en charge, 5 g/m^2

Contaminant : Phénol, 2.3 mg/L

Efficacité : 50% en 200 min

Lieu, date : Australie, 2000

Référence : (Feitz et al., 2000)



Réacteur : SAATFSR

Irradiation : Lampe UV

Capacité : 11 000 L

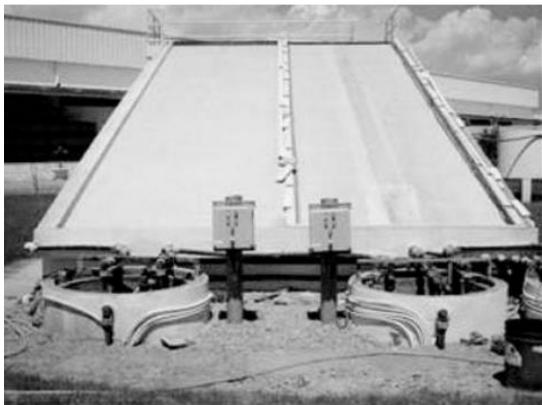
Photocatalyseur : TiO_2 P25, 0.05 g/L

Contaminant : Atrazine, 140 ng/L

Rendement : 88% avec 4.24 Kwh/m³

Lieu, date : États-Unis, 2009

Référence : (Benotti et al., 2009)



Réacteur : FFTFIR

Irradiation : Solaire

Capacité : 2000 L, 3 m³/h, 25m²

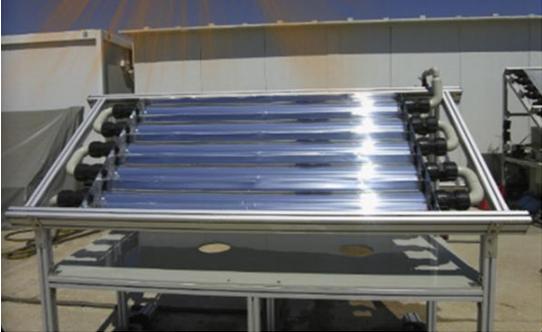
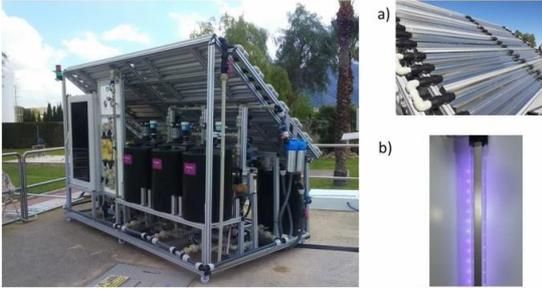
Photocatalyseur : TiO_2 pris en charge, 10 g/m^2

Contaminant : colorant azoïque, 70 mg/L

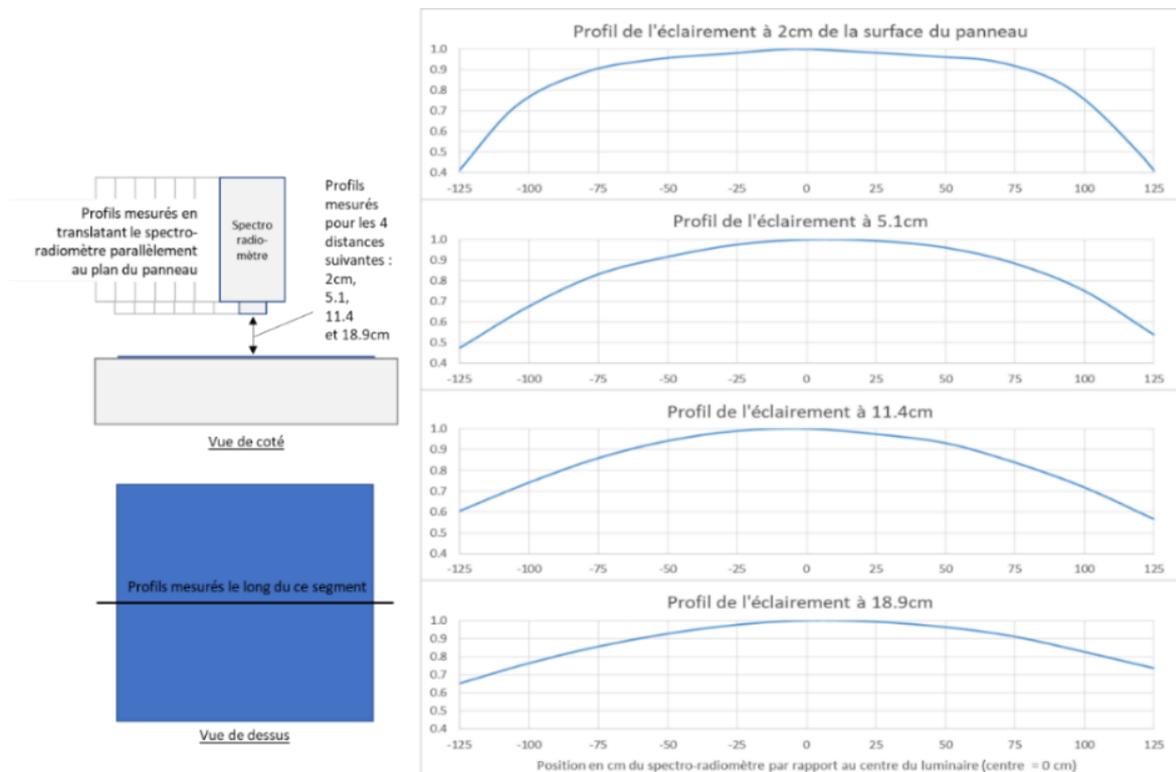
Efficacité : 100% en 300 min

Lieu, date : Tunisie, 2009

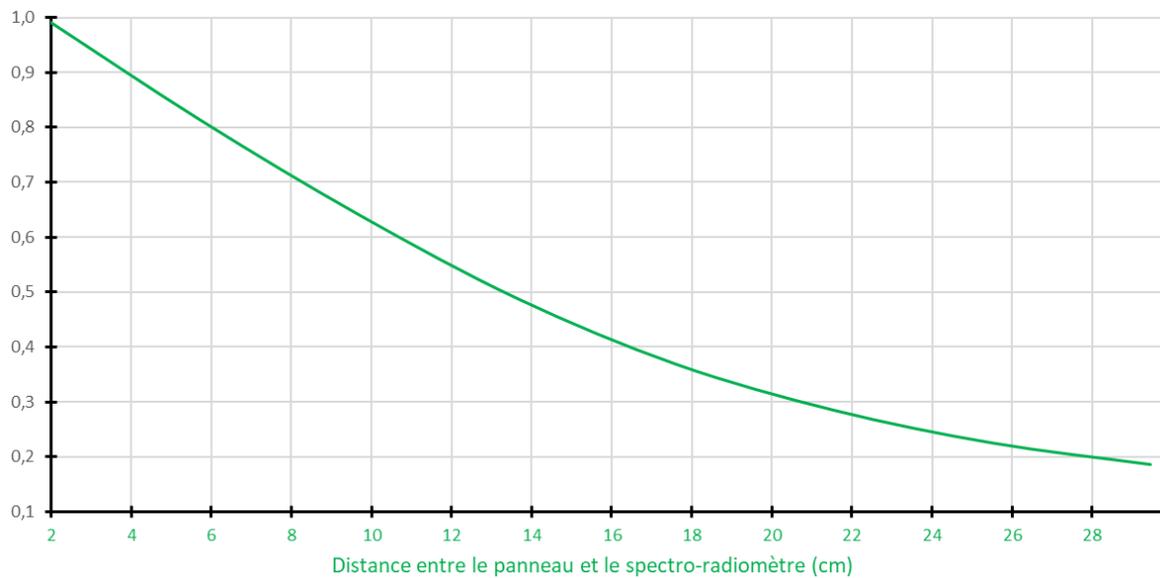
Référence : (Zayani et al., 2009)

	<p>Réacteur : CPC Irradiation : Solaire Capacité : 20 L, 10 L/min Photocatalyseur : TiO_2 P25, 0.2 g/L Contaminant : Carbamazépine, 100 $\mu\text{g/L}$ Efficacité : 100% en 240 min Lieu, date : Espagne, 2015 Référence : (Moreira et al., 2018)</p>
	<p>Réacteur : CPC Irradiation : Solaire Capacité : 300 L, 3 m³/h, 12 m² Photocatalyseur : gC_3N_4, 300 mg/L Contaminant : O-desméthyle, 2.9 $\mu\text{g/L}$ Efficacité : 50% en 180 min Lieu, date : Grèce, 2022 Référence : (Rapti, Kourkouta, et al., 2023)</p>
	<p>Réacteur : CPC Irradiation : Solaire Capacité : 300 L, 3 m³/h, 12 m² Photocatalyseur : TiO_2, 200 mg/L Contaminant : O-desméthyle, 6.4 $\mu\text{g/L}$ Efficacité : 80% en 210 min Lieu, date : Grèce, 2022 Référence : (Rapti, Kosma, et al., 2023)</p>
	<p>Réacteur : CPC Irradiation : LED solaires/UV Capacité : 127 L, 50 L/h, 4.25 m² Photocatalyseur : TiO_2, 0.5 g/L Contaminant : médicaments, 200 $\mu\text{g/L}$ Efficacité : 75% en 90 min Lieu, date : Espagne, 2022 Référence : (Ponce-Robles et al., 2023)</p>

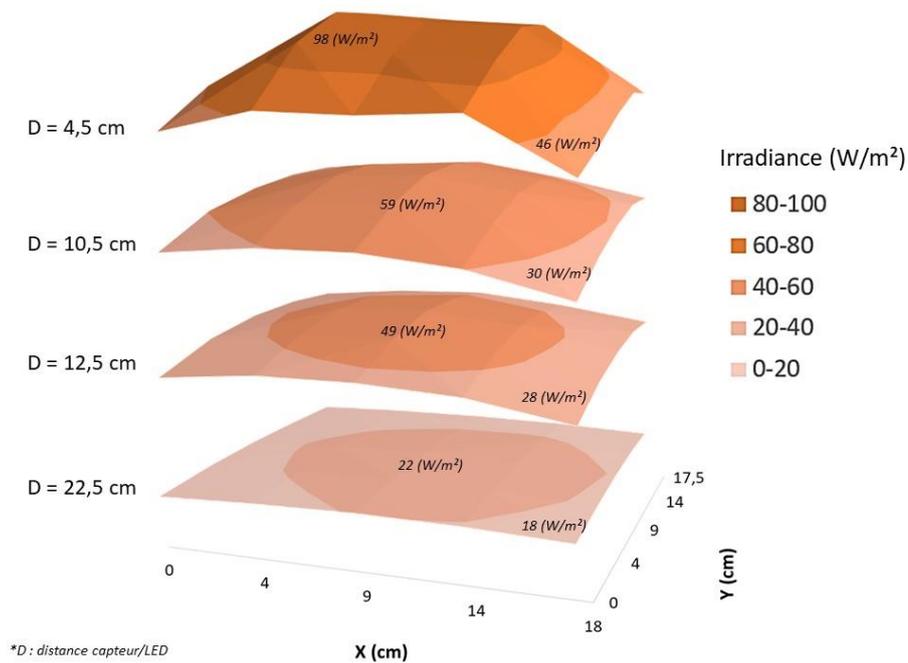
Annexe 2. Caractérisation du panneau de LED UV 365 nm : Profil d'irradiation en fonction de la distance du centre du panneau et de la distance du photo-réacteur.



Eclairement (en valeur relatives) en fonction de la distance

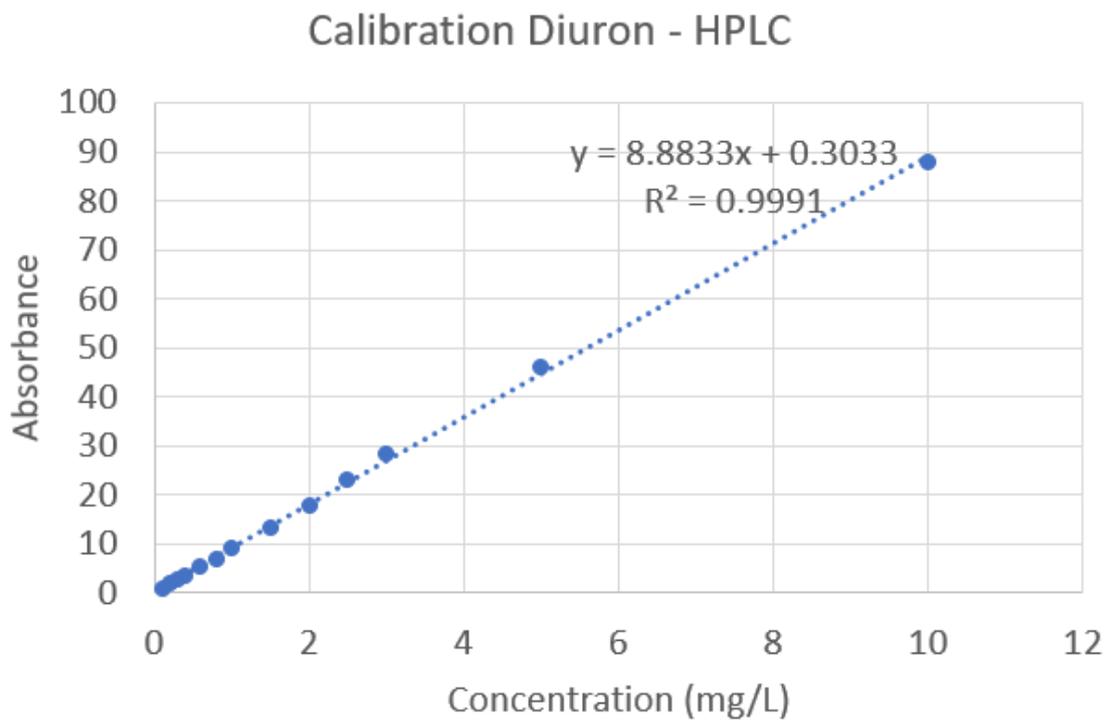


**Annexe 3. Caractérisation du panneau de LED Sunlike Blanc Neutre 4000-5000k
- Irradiance à différentes distances du panneau.**

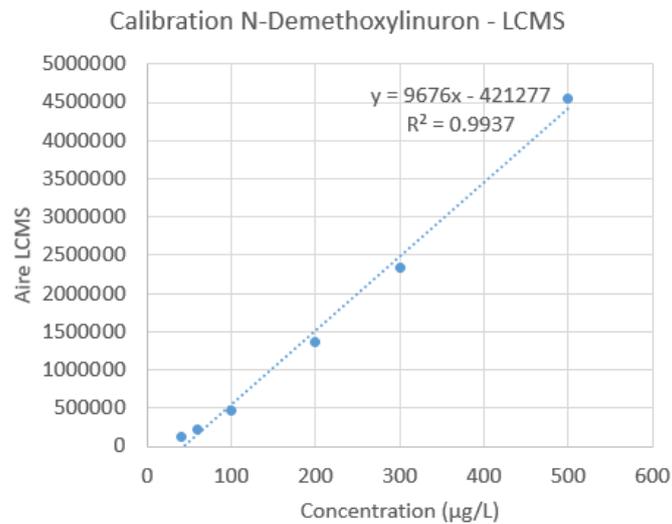
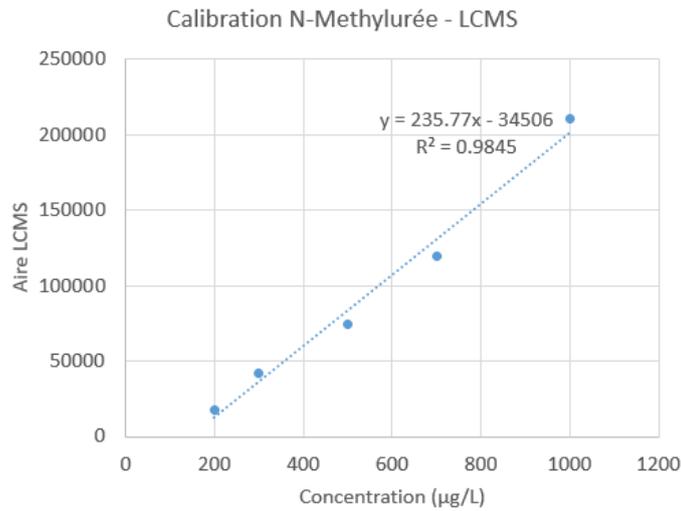
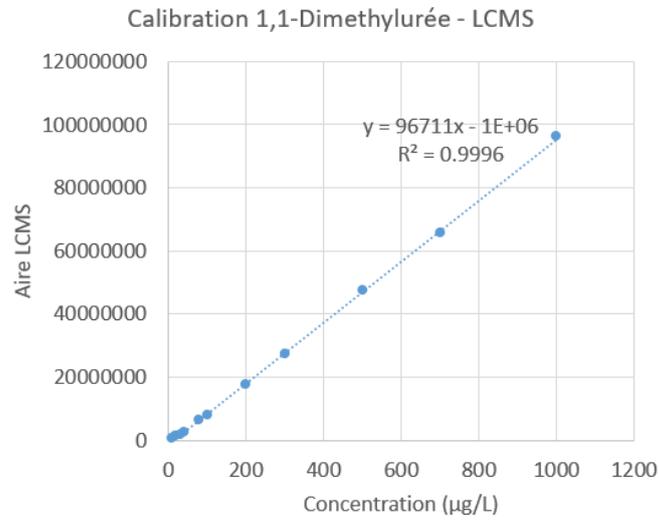


Appareil de mesure : Quantum/Radiometer/Photometer LI-COR – Modèle LI-250A

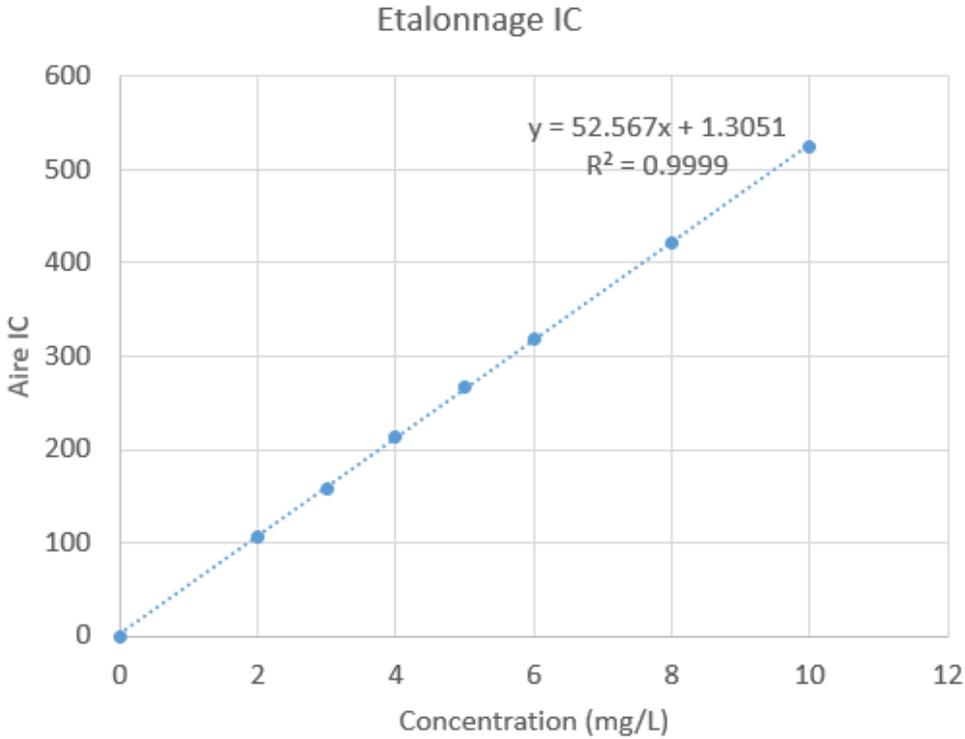
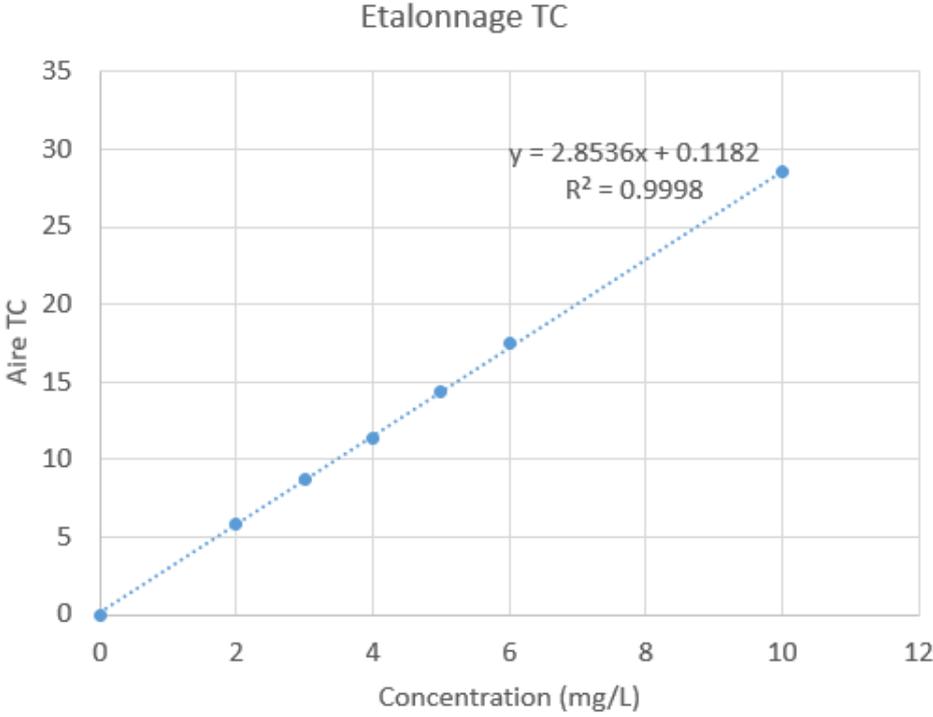
Annexe 4. Droite de calibration pour le dosage du diuron par HPLC à 254 nm



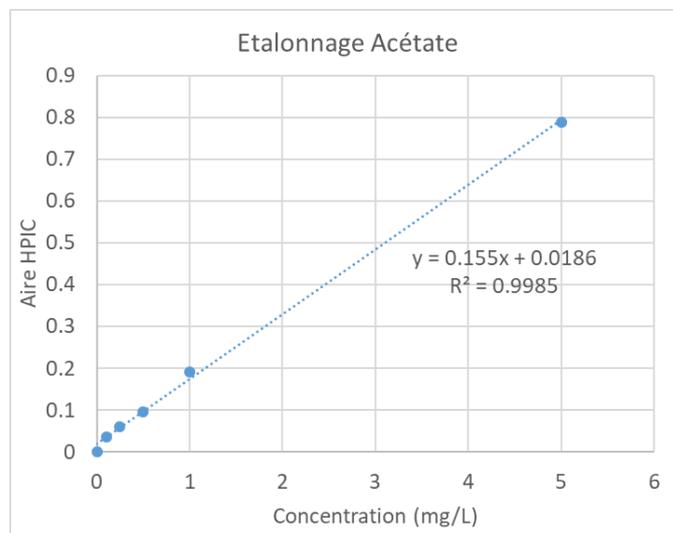
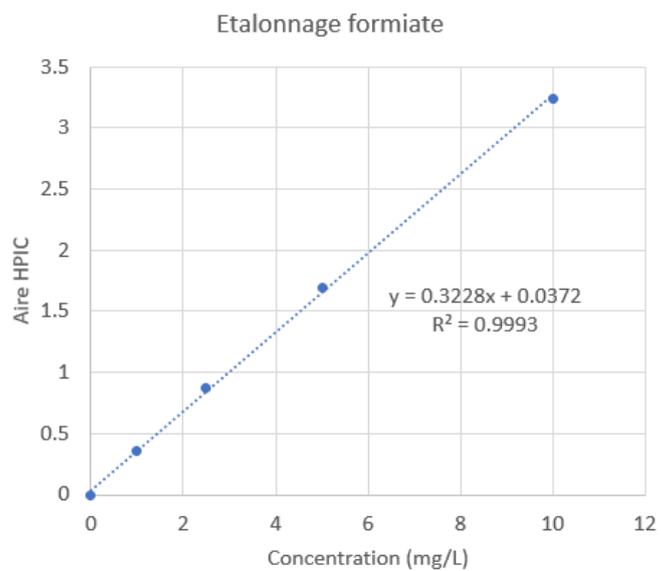
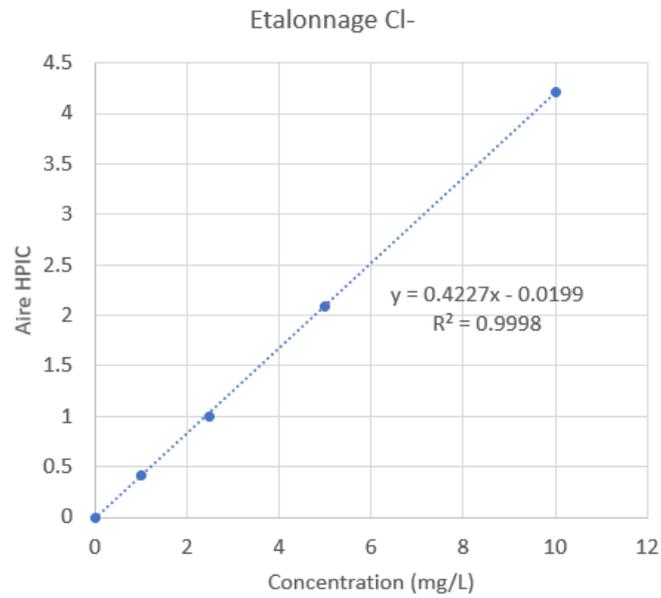
Annexe 5. Droite de calibration pour le dosage des TP du diuron (1,1-Diméthylurée, N-Méthylurée, N-Deméthoxylinuron) par LCMS.



Annexe 6. Droite de calibration pour la TOC : carbone totale – TC et carbone inorganique – IC.



Annexe 7. Droits d'étalonnage pour l'ion Cl⁻, formiate et acetate



Annexe 8. Code de modélisation Matlab pour le model L-H

Programme :

```
clearvars
clear all
global data

data=Telechargement_data();

K_ini=100;
kapp_ini=100;

Param_ini(1)=K_ini;
Param_ini(2)=kapp_ini;

lb=[0,0];
ub=[100,100];

options1=saoptimset('simulannealbnd');
options1.TolFun=1e-9;
options2=optimoptions(@lsqnonlin,'Algorithm','levenberg-marquardt');

for i=1:5
[Param_opti1,residu1,exitflag,Erreur1]=simulannealbnd(@Calc_Err,Param_ini,lb,ub,options1);
Param_ini=Param_opti1;
end
[Param_opti,residu2]=lsqnonlin(@Calc_Err,Param_opti1,[],[],options2);

K=Param_opti(1);
kapp=Param_opti(2);

C0=data.C_20ppm.J_20ppm_3(1,2);
tf=data.C_20ppm.J_20ppm_1(end,1);

[C_mod,t_mod]=Cinetique(C0,tf,K,kapp);

subplot(1,3,1);
plot(t_mod,C_mod,...
     data.C_20ppm.J_20ppm_1(:,1),data.C_20ppm.J_20ppm_1(:,2),'*')

subplot(1,3,2);
plot(t_mod,C_mod,...
     data.C_20ppm.J_20ppm_2(:,1),data.C_20ppm.J_20ppm_2(:,2),'*')

subplot(1,3,3);
plot(t_mod,C_mod,...
     data.C_20ppm.J_20ppm_3(:,1),data.C_20ppm.J_20ppm_3(:,2),'*')
```

Programme-fonction de la loi cinétique :

```
function [C_mod,t_mod] = Cinetique(C0,tf,K,kapp)
```

```

N=80000;
dt=tf/N;

C_mod=zeros(N,1);
t_mod=zeros(N,1);
for i=1:N+1
    if i==1
        C_mod(i)=C0;
    else
        dC_dt=(-kapp*C_mod(i-1)/(1+K*C_mod(i-1)));
        dC=dC_dt*dt;
        C_mod(i)=C_mod(i-1)+dC;
        t_mod(i)=t_mod(i-1)+dt;
    end
end
end

```

Programme-fonction du calcul d'erreur :

```

function Erreur1 = Calc_Err(Param)
global data
K=Param(1);
kapp=Param(2);

C0=data.C_20ppm.J_20ppm_3(1,2);
tf=data.C_20ppm.J_20ppm_1(end,1);

[C_mod,t_mod]=Cinetique(C0,tf,K,kapp);

n=size(t_mod,1);
for i=1:size(data.C_20ppm.J_20ppm_1,1)
    t_exp(i)=data.C_20ppm.J_20ppm_1(i,1);

    C_exp(i,1)=data.C_20ppm.J_20ppm_1(i,2);
    C_exp(i,2)=data.C_20ppm.J_20ppm_2(i,2);
    C_exp(i,3)=data.C_20ppm.J_20ppm_3(i,2);

end

Erreur1=zeros(size(C_exp,2),1);

k=1;
for i=1:n
    if t_mod(i)>=t_exp(k)*0.999
        if t_mod(i)<=t_exp(k)*1.001
            Erreur1(k)=((C_mod(i)-C_exp(k,1))^2+(C_mod(i)-
C_exp(k,2))^2+(C_mod(i)-C_exp(k,3))^2)^2;
            k=k+1;
            if k>size(t_exp,2)
                break
            end
        end
    end
end
end
Erreur1=sum(Erreur1);
End

```

Programme-fonction téléchargement des données :

```
function [ data ] = Telechargement_data()
load('Data/20ppm/10ppm_1.mat')
data.C_20ppm.J_20ppm_1=unnamed';
clear unnamed

load('Data/20ppm/10ppm_2.mat')
data.C_20ppm.J_20ppm_2=unnamed';
clear unnamed

load('Data/20ppm/10ppm_2.mat')
data.C_20ppm.J_20ppm_3=unnamed';
clear unnamed

end
```

Références

- Alpert, D. J., Sprung, J. L., Pacheco, J. E., Prairie, M. R., Reilly, H. E., Milne, T. A., & Nimlos, M. R. (1991). Sandia National Laboratories' work in solar detoxification of hazardous wastes. *Solar Energy Materials*, 24(1), 594-607. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(91\)90093-Z](https://doi.org/10.1016/0165-1633(91)90093-Z)
- Benotti, M. J., Stanford, B. D., Wert, E. C., & Snyder, S. A. (2009). Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water. *Water Research*, 43(6), 1513-1522. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.049>
- Feitz, A. J., Boyden, B. H., & Waite, T. D. (2000). Evaluation of two solar pilot scale fixed-bed photocatalytic reactors. *Water Research*, 34(16), 3927-3932. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00153-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00153-6)
- Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Curcó, D., & Gimenez, J. (1997). Low-concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification: Comparison with a medium concentrating solar collector. *Water Science and Technology*, 35(4), 157-164. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00021-8](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00021-8)
- Minero, C., Pelizzetti, E., Malato, S., & Blanco, J. (1993). Large solar plant photocatalytic water decontamination: Degradation of pentachlorophenol. *Chemosphere*, 26(12), 2103-2119. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90337-5](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90337-5)
- Moreira, N. F. F., Narciso-da-Rocha, C., Polo-López, M. I., Pastrana-Martínez, L. M., Faria, J. L., Manaia, C. M., Fernández-Ibáñez, P., Nunes, O. C., & Silva, A. M. T. (2018). Solar treatment (H₂O₂, TiO₂-P25 and GO-TiO₂ photocatalysis, photo-Fenton) of organic micropollutants, human pathogen indicators, antibiotic resistant bacteria and related genes in urban wastewater. *Water Research*, 135, 195-206. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.064>
- Ponce-Robles, L., Mena, E., Diaz, S., Pagán-Muñoz, A., Lara-Guillén, A. J., Fellahi, I., & Alarcón, J. J. (2023). Integrated full-scale solar CPC/UV-LED-filtration system as a tertiary treatment in a conventional WWTP for agricultural reuse purposes. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 22(3), 641-654. <https://doi.org/10.1007/s43630-022-00342-9>
- Rapti, I., Kosma, C., Albanis, T., & Konstantinou, I. (2023). Solar photocatalytic degradation of inherent pharmaceutical residues in real hospital WWTP

- effluents using titanium dioxide on a CPC pilot scale reactor. *Catalysis Today*, 423, 113884. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.026>
- Rapti, I., Kourkouta, T., Malisova, E.-M., Albanis, T., & Konstantinou, I. (2023). Photocatalytic Degradation of Inherent Pharmaceutical Concentration Levels in Real Hospital WWTP Effluents Using g-C₃N₄ Catalyst on CPC Pilot Scale Reactor. *Molecules*, 28(3), 3. <https://doi.org/10.3390/molecules28031170>
- Zayani, G., Bousselmi, L., Mhenni, F., & Ghrabi, A. (2009). Solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes : Performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor. *Desalination*, 246(1), 344-352. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.059>

Titre : Photocatalyse supportée à base de TiO₂ : vers une meilleure compréhension de la dégradation du diuron en milieu aqueux

Mots clés : Photocatalyse, Traitement de l'eau, Procédés d'oxydation avancée, Pesticides, Contaminants émergents

Résumé : A l'horizon 2030, la plupart des projections sur la consommation mondiale en eau prévoit un déficit en eau douce de l'ordre de 40%. Dans ce contexte, les Objectifs de Développement Durable de l'agenda 2030 des Nations Unies ont ciblé les eaux usées comme nouvelle ressource en eau mais les eaux rejets de station d'épuration ne sont pas sans risques pour la santé et l'environnement. En effet, même dans les pays considérés comme les plus développés, des traitements complémentaires doivent être envisagés pour une utilisation sécurisée de cette ressource. Ce traitement plus poussé peut être obtenu grâce à des procédés d'oxydation avancée qui permettent une dégradation non sélective de tous les polluants présents dans l'eau. Parmi ces procédés, la photocatalyse se positionne comme une solution économiquement intéressante car elle ne nécessite pas d'ajout de réactifs, elle se produit dans les conditions de température ambiante, l'oxydation des polluants présents dans l'eau s'effectue par simple irradiation d'un photocatalyseur par des UV ou par le soleil. La majorité des recherches ont été menées avec des photocatalyseurs en poudre mais le coût élevé du processus de filtration final post-traitement est un frein au développement du procédé à échelle industrielle. Un procédé photocatalytique ne pourra donc être rentable à cette échelle que si le catalyseur est déposé durablement à l'intérieur du réacteur. Cette thèse vise à étudier un procédé photocatalytique en utilisant du dioxyde de titane déposé par MOCVD sur la fenêtre d'un photoréacteur irradié de manière frontale ou mode BSI (Back Side Irradiation) par des LED à 365 nm. Le polluant visé est un pesticide, le diuron, présent dans les eaux de rejets de nombreux pays. La première partie de la thèse se concentrera sur l'effet de ce mode d'irradiation sur les performances de dégradation photocatalytique du diuron. Divers paramètres seront étudiés : l'impact de la concentration en diuron, du débit, de la quantité et de l'épaisseur du dépôt ou encore la surface de catalyseur. Ensuite, ce procédé sera mis en œuvre en utilisant du dioxyde de titane dopé à l'argent actif dans le domaine du visible en vue d'un fonctionnement sous irradiation solaire. Toutes ces études seront menées selon la même méthodologie : suivi du diuron et des produits de transformation en solution, mesure du COT et caractérisation détaillée du revêtement utilisé.

Title: supported photocatalysis based on TiO₂: towards a better understanding of diuron degradation in aqueous media

Key words: Advanced oxidation processes, Water treatment, Photocatalysis, Pesticides, Emerging contaminants

Abstract: By 2030, most of global water consumption projections predict a freshwater deficit of around 40%. Against this backdrop, the Sustainable Development Goals of the United Nations' 2030 Agenda have targeted wastewater as a new water resource, but water discharged from wastewater treatment plants is not without risks to health and the environment. Indeed, even in the countries considered to be the most developed, additional treatment is required to ensure the safe use of this resource. This advanced treatment can be achieved through advanced oxidation processes that enable non-selective degradation of all the organic pollutants present in water. Among these processes, photocatalysis is an economically attractive solution because it does not require additional reagents, occurs under ambient temperature conditions, and the pollutants present in the water are oxidised simply by a photocatalyst irradiation with UV light or sunlight. Most research has been carried out using powdered photocatalysts, but the high cost of the final post-treatment filtration process is an obstacle to the development of this process on an industrial scale. A photocatalytic process can only be suitable on this scale if the catalyst is coated permanently inside the reactor. The aim of this thesis is to study a photocatalytic process using titanium dioxide coated by MOCVD on the window of a photoreactor irradiated frontally or in BSI (Back Side Irradiation) mode by LEDs at 365 nm. The target pollutant is a pesticide, diuron, which is present in wastewater in many countries. The first part of the thesis will focus on the effect of this irradiation mode on the photocatalytic degradation performance of diuron. Various parameters will be studied: the impact of the diuron concentration, the flow rate, the quantity and thickness of the deposit and the surface area of the catalyst. The process will then be implemented using titanium dioxide doped with silver which is active in the visible range of light irradiation for the aim to operate under solar irradiation. All these studies will be carried out using the same methodology: monitoring of diuron and transformation products in solution, TOC's measurements and detailed characterisation of the coating used.