



HAL
open science

Etude d'élimination de trois herbicides : Atrazine, Sulcotrione et Méso-trione, en milieu aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée

Minir Murati

► To cite this version:

Minir Murati. Etude d'élimination de trois herbicides : Atrazine, Sulcotrione et Méso-trione, en milieu aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Ingénierie de l'environnement. Université de Marne la Vallée, 2012. Français. NNT : . tel-00740108v1

HAL Id: tel-00740108

<https://theses.hal.science/tel-00740108v1>

Submitted on 9 Oct 2012 (v1), last revised 14 Dec 2012 (v2)

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.

UNIVERSITÉ PARIS-EST
ÉCOLE DOCTORALE SIE

Thèse de doctorat

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

Présenté et soutenue publiquement par :

Minir MURATI

**Etude d'élimination de trois herbicides : Atrazine, Sulcotrione et Mésotrione,
en milieu aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée**

Study on the complete removal of herbicides Atrazine, Sulcotrione and
Mesotrione from water by electrochemical advanced oxidation processes

Thèse soutenue le 7 mai 2012

Directeur de Thèse: Mehmet A. OTURAN

Jury :

Rapporteurs:

Jean PINSON Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle (ESPCI)
Otavio GIL Université de Caen Basse Normandie

Examineurs:

Ignacio SIRÈS SADORNIL Université de Barcelone (Espagne)
Nihal OTURAN Université Paris-Est Marne-la-Vallée
Jean-Jacques AARON Université Paris-Est Marne-la-Vallée

Thèse effectuée au laboratoire LGE de l'Institut Francilien des Sciences Appliquées

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE) au sein de l'Institut Francilien des Sciences Appliquées (IFSA) de l'Université Paris-Est Marne-La-Vallée (UPE-MLV).

Je tiens à remercier Monsieur Mehmet A. Oturan, Professeur à l'Université Paris-Est Marne-La-Vallée qui a dirigé cette thèse. Quoi dire, une personne exceptionnelle qui a su me soutenir tout au long de mon travail, toujours disponible à aider, prêt à m'épauler et encourager dans les moments difficiles.

Je remercie tout particulièrement Madame Nihal Oturan, Docteur Ingénieur au Géomatériaux et Environnement à l'Université Paris Est Marne la Vallée d'avoir accepté d'être membre de ce jury de thèse. Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour son immense soutien dans les moments les plus difficiles. Je lui dois également une profonde gratitude pour son aide pendant la réalisation des essais et des analyses au laboratoire, pour ses conseils et surtout pour son amitié.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur Jean PINSON, Professeur émérite à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de la Ville de Paris, ainsi que Monsieur Otavio GIL, Professeur à l'Université de Caen basse Normandie pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur Jean-Jacques AARON, Professeur émérite au laboratoire LGE de l'Université Paris-Est Marne-la-Vallée et à Monsieur Ignacio SIRES SADORNIL, Professeur Associé à l'Université de Barcelone, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.

Je remercie tous les enseignants-chercheurs, le personnel, les stagiaires et thésards du laboratoire LGE. Un grand merci à Ahmad, Sylvia, Marianne, Hugo, Flamur, pour leur amitié et les bons moments passés ensemble.

Enfin, un immense merci va à ma famille pour m'avoir supporté et encouragé dans les moments parfois désespérés tout au long de ce travail.

RESUMÉ

Ce travail de recherche porte sur l'application d'un procédé électrochimique d'oxydation avancée, le procédé électro-Fenton, au traitement des eaux usées contenant des polluants organiques persistants tels que les herbicides. En fait, le radical hydroxyle qui est un oxydant fort est généré in situ de manière électrocatalytique. Ce radical est capable d'oxyder n'importe quel molécule organique jusqu'à la minéralisation (transformation en CO₂ et H₂O).

La dégradation/minéralisation de trois herbicides de maïs: atrazine, mésotrione et sulcotrione a fait l'objet de ce travail. L'atrazine est un herbicide qui a été très largement utilisé dans le passé et interdit récemment en France à raison de son impact négatif sur l'environnement. Elle constitue un polluant chronique des eaux de surfaces et souterraines des deux dernières décennies. L'atrazine et ses métabolites seront présents dans les eaux encore pendant plusieurs années. Elle est bien connue comme herbicide problématique quant à son traitement. L'atrazine est une des molécules rare qui résiste à la minéralisation par les procédés d'oxydation avancée. Quant à la mésotrione et à la sulcotrione, elles sont des molécules conçues pour remplacer l'atrazine en tant que herbicide.

Après avoir optimisé les paramètres opératoires du procédé électro-Fenton (nature et concentration du catalyseur, l'utilisation d'une anode Pt et une anode BDD (diamant dopé au bore) afin d'augmenter son efficacité, nous l'avons appliqué au traitement des solutions aqueux des polluants organiques sélectionnés. En premier lieu, nous avons identifié et effectué le suivi quantitatif des intermédiaires réactionnels aromatiques et aliphatiques formés lors du traitement. La libération des ions minéraux a été mise en évidence par chromatographie ionique et leur évolution au cours de l'électrolyse a été suivie. L'efficacité de minéralisation des solutions traitées a été déterminée par l'analyse du carbone organique total. Dans le cas de l'atrazine, un taux de minéralisation de 96% a été obtenu. Un taux si élevé n'est jamais rapporté par un procédé d'oxydation avancée pour le traitement de l'atrazine. L'étude cinétique de la dégradation des herbicides étudiés a permis de déterminer les constantes de réaction apparentes de dégradation par les radicaux hydroxyles. Les constantes de vitesse absolue (k_{abs}) de réaction des radicaux hydroxyles sur les herbicides étudiés ont été mesurées par la mise en oeuvre de la méthode de cinétique de compétition. Les valeurs de $1,53 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1,01 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, et $8,20 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ont été trouvées respectivement pour l'atrazine, la sulcotrione et la mésotrione.

Mots clés: Herbicides, Electro-Fenton, Radicaux Hydroxyles, Oxydation Anodique, Minéralisation, Microtox.

ABSTRACT

This study concerns the application of an electrochemical advanced oxidation process, namely the "electro-Fenton process", to treatment of wastewater containing persistent organic pollutants such as herbicides. Hydroxyl radical as a strong oxidant, is generated in situ in an electrocatalytic way. This radical is able to oxidize any organic molecule until the ultimate oxidation stage, i.e. mineralization (transformation into CO₂ and H₂O).

The oxidative degradation and mineralization of three herbicides (atrazine, sulcotrione and mésotrione) in aqueous medium was the subject of this work. Atrazine was very largely used herbicide in the past and prohibited recently in France because of its negative impact on the environment. During the two last decades atrazine and its degradation products constituted the chronic pollutant of surface and underground waters. Atrazine and its metabolites will be present in water still during several years. Atrazine are well-known as problematic herbicides for its treatment by advanced oxidation methods. It constitutes one of the rare molecules which resist to mineralization by the advanced oxidation processes. Mésotrione and sulcotrione are molecules designed to replace the atrazine as herbicide

After optimization of the operational parameters of the electro-Fenton process (nature and concentration of the catalyst, use of a boron doped diamond (BDD) instead of Pt anode, etc.) in order to increase process efficiency, we applied it to treatment of the aqueous solutions of selected herbicides. Initially, we identified and carried out the quantitative follow-up of the aromatic and aliphatic reaction intermediates formed during current controlled electrolysis. The release of the mineral ions was measured by ion chromatography and their evolution during electrolysis was followed. The mineralization efficiency of treated solutions was determined in term of total organic carbon (TOC) measurements. In the case of the atrazine, a mineralization ratio of 96% was obtained. Such mineralization efficiency was never reported by an advanced oxidation process for atrazine treatment. The kinetics analysis of concentration decay of the herbicides under examination permitted to determine the apparent rate constants (k_{app}) of the reactions between herbicides and hydroxyl radical. The absolute rate constants (k_{abs}) of degradation reactions of studied herbicides were determined by the competition kinetics method, using a standard molecule for which k_{abs} is known. The values of $1.53 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1.01 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $8.20 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ were found respectively for the atrazine, the sulcotrione and the mésotrione.

Key Words: Herbicides, Electro-Fenton, Hydroxyl radical, Anodic oxidation, Mineralization, Microtox.

TABLES DE MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE I – SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	16
I.1 Les polluants organiques	17
I.1.1. Les pesticides	17
I.1.1.1 Historiques de l'utilisation des pesticides	18
I.1.1.2 Classification des familles de pesticides	21
I.1.1.3 Impacts environnementaux des pesticides	23
I.1.1.4 Processus de dégradation des pesticides dans l'environnement	25
I.1.1.5 La toxicité des pesticides	26
I.2 Procédés de traitement de la pollution organique	27
I.2.1 Introduction	27
I.2.2 Procédés biologiques	27
I.2.3 Procédés physiques	28
I.2.3.1 Adsorption sur charbon actif Filtration membranaire	28
I.2.3.2 Filtration membranaire	28
I.2.4 Procédés d'oxydation avancée (POA)	29
I.2.4.1 Définition et principe des POA	29
I.2.4.2 Procédés chimiques	30
I.2.4.3 Les radicaux hydroxyles	31
I.2.4.4 Procédé Fenton	32
I.2.4.5 Procédés photochimiques	35
I.2.4.5.1 Photolyse de H ₂ O ₂	35
I.2.4.5.2 Photocatalyse homogène : photo-Fenton	35
I.2.4.5.3 Photocatalyse hétérogène	36
I.2.5 Ozonolyse	36
I.2.6 Sonolyse	36
I.2.7 Procédés électrochimiques	37
I.2.7.1 Oxydation anodique	37
I.2.7.2 Electro-Fenton	38

I.3 Généralités sur les herbicides étudiés	40
I.3.1 L'atrazine	40
I.3.1.1 Propriétés physico-chimiques	41
I.3.1.2 Toxicité	42
I.3.1.3 Elimination de l'atrazine des eaux	43
I.3.1.4 Biodégradation	43
I.3.1.5 Dégradation par réactif de Fenton	44
I.3.1.6 Photodégradation	45
I.3.1.7 Ozonolyse	47
I.3.1.8 Dégradation par voie électrochimique	48
I.3.1.9 Procédés membranaires	49
I.3.2 La sulcotrione	50
I.3.2.1 Propriétés physico-chimiques	50
I.3.2.2 Dégradation de la sulcotrione	51
I.3.3 La mésotrione	53
I.3.3.1 Propriétés physico-chimiques	53
I.3.3.2 Dégradation de la mésotrione	53
Références bibliographiques - Chapitre I	56
CHAPITRE II – MATERIELS ET METHODES	67
II.1 Produits chimiques et standard	68
II.2 Système électrochimique	68
II.3 Méthodes analytiques	70
II.3.1 Chromatographie liquide à haute performance	70
II.3.1.1 Définition	70
II.3.1.2 Principe de la CLHP	72
II.3.1.3 Analyse des acides carboxyliques et de l'acide cyanurique par CLHP	73
II.3.1.4 Appareillage et mode opératoire	73
II.3.2 Chromatographie ionique	74
II.4 Le COT (Carbone Organique Total)	75
II.5 Mesure de la toxicité par la méthode bioluminescence MICROTOX	77
CHAPITRE III - ETUDE DE LA DEGRADATION/MINERALISATION DES	

HERBICIDES DE MAIS : Atrazine, sulcotrione et mésotrione, par oxydation électrochimiques avancée	80
INTRODUCTION	81
III.1. ETUDE DE LA CINETIQUE, DU MECANISME DE DEGRADATION ET DE LA MINERALISATION DE L'ATRAZINE EN MILIEUX AQUEUX	82
III.1.1 Dégradation de l'atrazine	82
III.1.2 Minéralisation de l'atrazine	86
III.1.3 Mécanisme de dégradation de l'atrazine par des radicaux °OH	88
III.1.4 Cinétique d'oxydation de l'acide cyanurique	90
III.1.5 Détermination de la constante de vitesse absolue (k_{abs}) par cinétique compétitive	91
III.1.6 Etude de la minéralisation de l'atrazine	93
III.2. DEGRADATION DE LA SULCOTRIONE PAR LE PROCEDE ELECTRO- FENTON	95
III.2.1. Caractéristiques des cinétiques de dégradation de la sulcotrione - Effet du courant appliqué	95
III.2.2 Détermination de la constante de vitesse absolue d'hydroxylation de la sulcotrione	97
III.2.3 Minéralisation des solutions aqueuses de sulcotrione	98
III.2.4 Suivi des intermédiaires réactionnels	100
III.2.5 Suivi de la formation et évolution des acides carboxyliques	109
III.2.6 Analyse des ions minéraux (chlorures et sulfates)	111
III.2.7. Evolution de la toxicité durant le traitement de la sulcotrione par le procédé électro-Fenton	112
III.3 DEGRADATION DE LA MESOTRIONE PAR LE PROCEDE ELECTRO-FENTON	115
III.3.1. Etude des cinétiques de dégradation de la mésotrione par le procédé électro-Fenton. Effets du courant appliqué et de la nature de l'anode	115
III.3.2 Détermination de la constante de vitesse absolue d'hydroxylation de la mésotrione	117
III.3.3 Etude des cinétiques de dégradation de la mésotrione par le procédé d'oxydation anodique	118
III.3.4 Etude des cinétiques de minéralisation de la mésotrione	119
III.3.5 Identification et évolution des ions inorganiques formés lors de la des solutions minéralisation aqueuses de mésotrione	122
III.3.6 Identification et évolution des acides carboxyliques formés lors de la minéralisation des solutions aqueuses de mésotrione	124

III.3.7 Identification des intermédiaires aromatiques formés au cours de la dégradation de la mésotrione	125
III.3.8 Evolution de la toxicité durant le traitement de la mésotrione par le procédé électro-Fenton	132
III.4 CONCLUSION	134
Références bibliographiques - Chapitre III	136

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I-1. Devenir des pesticides dans l'environnement	23
Figure I- 2. Épandage aérien de pesticides.	24
Figure I- 3. Variabilité des durées de demi-vie pour un pesticide donné	25
Figure I- 4. Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles	31
Figure I- 5. Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles	36
Figure I- 6.: Production électrocatalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé électro-Fenton	49
Figure I-7. Structure chimique de l'atrazine	41
Figure I- 8. Mécanisme de dégradation de l'atrazine par ozonation	47
Figure I- 9: Formule développée de la sulcotrione	50
Figure I- 10. Les métabolites identifiés de la sulcotrione	51
Figure I-11. La formule structurale de la mésotrione	53
Figure I-12. Dégradation de mésotrione par voie biologique	55

CHAPITRE II

Figure II-1. Schéma de la cellule utilisée pour effectuer les expériences "électro-Fenton"	69
Figure II-2. Photographie du système CLHP Merck-Hitachi	70
Figure II-3. Représentation schématique simplifiée de fonctionnement de CLHP	71
Figure II- 4. Photographie du système de la chromatographie ionique DIONEX	75
Figure II-5. Photographie de l'analyseur de COT	76

CHAPITRE III

Figure III-1. Cinétiques de dégradation oxydative de l'atrazine en milieu aqueux par le procédé électro-Fenton classique	83
Figure III-2. Cinétique de dégradation oxydative de l'atrazine en milieu aqueux par le procédé électro-Fenton avec l'anode BDD	85
Figure III-3. Cinétique de dégradation oxydative de l'atrazine en milieu aqueux par le procédé d'oxydation anodique (anode BDD).	86
Figure III-4. Evolution du carbone organique total d'une solution d'atrazine lors de traitement par les procédés : électro-Fenton avec l'anode Pt	87
Figure III-5. Voies de dégradation conduisant à la minéralisation de l'atrazine par les radicaux hydroxyles générés par le procédé électro-Fenton basée sur l'identification des intermédiaires aromatiques	89
Figure III- 6. Structure chimique de l'acide cyanurique	90
Figure III-7. Cinétiques d'oxydation de l'acide cyanurique par les procédés d'oxydation anodique	91
Figure III-8. Détermination graphique des constantes de vitesse apparente des réactions d'oxydation de l'acide cyanurique	92
Figure III-9. Comparaison des résultats de minéralisation (abattement de COT) d'une solution d'acide cyanurique de concentration initiale 0,2 mM par le procédé électro-Fenton avec des anodes de Pt	94

Figure. III-10. Effet de l'intensité du courant sur la cinétique de dégradation de la sulcotrione	96
Figure III-11 Détermination des constantes de vitesse apparentes de la sulcotrione	98
Figure III- 12. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse à différentes intensités de courant, lors du traitement électro-Fenton de solutions aqueuses de sulcotrione	99
Figure III-13. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse à différentes intensités de courant lors du traitement d'oxydation anodique d'une solution aqueuse de sulcotrione	100
Figure III-14 – Structure du CMBA, l'un des deux principaux métabolites de la sulcotrione	101
Figure. III- 15. Evolution de deux intermédiaires principales lors du traitement d'une solution 0.1 mM de sulcotrione par le procédé électro-Fenton (EF-Pt). Intermédiaires identifiés par CLHP	101
Figure. III-16. Evolution des autres intermédiaires aromatiques formés lors du traitement d'une solution 0.1 mM de sulcotrione par le procédé électro-Fenton (EF-Pt). Intermédiaires (Int) non identifiés actuellement	102
Figure.III-17. Evolution de la cinétique de dégradation du CMBA (acide 2-chloro-4-methylsulfonique) en fonction du courant appliqué lors du traitement par le procédé électro-Fenton (EF-Pt)	103
Figure. III-18. Evolution des cinétiques de dégradation du la CHD (1,3-cyclohexanedione) pour différentes valeurs de l'intensité de courant d'électrolyse appliqué lors du traitement par procédé EF-Pt	104
Figure III-19. Détermination des constantes de vitesse apparentes lors de traitement de la CHD par le procédé EF-Pt, pour différentes valeurs de l'intensité de courant d'électrolyse dans les conditions opératoires de la Figure IV-18	104
Figure III-20. Cinétiques de dégradation de la CHD (1,3 cyclohexanedione) en fonction de l'intensité de courant d'électrolyse appliqué lors du traitement par le procédé EF-BDD	105
Figure III-21. Détermination des constantes de vitesse apparentes lors de traitement de la CHD par le procédé EF-BDD pour différentes valeurs de l'intensité de courant d'électrolyse (sous mêmes conditions opératoires que la Figure IV-20)	105
Figure III-22. Evolution de la cinétique de dégradation compétitive entre le CMBA et l'acide 4-Hydroxybenzoïque (4-HB) lors de l'application du procédé EF-BDD	107
Figure III-23. Détermination de la constante de vitesse absolue (k_{abs}) du CMBA par la méthode de cinétique compétitive (sous conditions de la Figure IV-22)	107
Figure III-24. Cinétique de dégradation compétitive entre la CHD et le 4-HB lors de l'application du procédé EF-BDD	108
Figure III-25. Détermination de la constante de vitesse absolue de dégradation de (k_{abs}) de la CHD par les radicaux hydroxyles (sous conditions opératoires de la Figure IV-24)	108
Figure. III-26. Evolution des concentrations des acides carboxyliques formés en fonction du temps d'électrolyse, lors du traitement par le procédé électro-Fenton (EF-Pt) d'une solution aqueuse de sulcotrione	110
Figure. III-27. Evolution de la concentration des ions chlorures et sulfates lors de la minéralisation d'une solution de sulcotrione 0.1 mM par le procédé électro-Fenton (EF-Pt)	111
Figure III-28. Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries <i>V. fischeri</i> lors de la minéralisation des solutions aqueuses de sulcotrione par le procédé électro-Fenton avec anode de (a) BDD et (b) Pt, après 5 et 15 min d'exposition	113

Figure III-29. Effet de l'intensité du courant appliqué sur la cinétique de dégradation de la mésotrione ($C_0 = 0,1$ mM) par le procédé électro-Fenton avec l'anode Pt	115
Figure III-30. Effet de l'intensité du courant appliqué sur la dégradation de la mésotrione ($C_0 = 0,1$ mM) par le procédé électro-Fenton avec l'anode BDD	116
Figure III-31. Détermination des constantes de vitesse apparentes d'hydroxylation de la mésotrione	118
Figure III-32. Cinétiques de dégradation de mésotrione par le procédé d'oxydation anodique (OA) avec l'anode BDD	119
Figure III-33. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse lors du traitement électro-Fenton avec anode Pt de solutions aqueuses de mésotrione 0.1 mM, à différentes valeurs d'intensité du courant appliqué	120
Figure III-34. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse lors du traitement électro-Fenton (avec l'anode BDD) de solutions aqueuses de mésotrione 0.1 mM, à différentes valeurs d'intensité du courant appliqué	121
Figure. III-35. Cinétiques d'abattement du COT en fonction du temps d'électrolyse au cours du traitement par OA (anode BDD) de solutions aqueuses de mésotrione 0.1 mM	122
Figure III-36. Evolution des ions nitrate, ammonium et sulfate lors du traitement électro-Fenton (anode Pt) des solutions aqueuses de mésotrione 0.1 mM	123
Figure III-37. Evolution de la concentration des acides carboxyliques: oxalique, pyruvique, acétique et glycolique, en fonction du temps d'électrolyse lors du traitement électro-Fenton (EF-Pt) d'une solution aqueuse de mésotrione 0.1 mM	125
Figure III-38. Evolution de deux intermédiaires aromatiques identifiés (par CLHP) lors du traitement d'une solution 0.1 mM de mésotrione par procédé électro-Fenton (EF-Pt) : MNBA et CHD	127
Figure III-39. Evolution des intermédiaires aromatiques lors du traitement d'une solution 0.1 mM de mésotrione par le procédé électro-Fenton (EF-Pt)	128
Figure III-40. Evolution de la cinétique de dégradation du MNBA en fonction du courant appliqué lors du traitement de sa solution aqueuse par le procédé électro-Fenton (EF-Pt)	129
Figure III-41. Détermination graphique des constantes de vitesse apparentes de dégradation du MNBA par les radicaux hydroxyles (selon une loi de pseudo-premier ordre), obtenues à différentes valeurs de I, lors du traitement par le procédé électro-Fenton (EF-Pt) dans les conditions de la Figure III-40	129
Figure III-42. Evolution de la cinétique de dégradation de MNBA en fonction du courant appliqué lors du traitement par le procédé électro-Fenton (EF-BDD)	130
Figure III-43. Détermination graphique des constantes apparentes de vitesse de dégradation de la MNBA par les radicaux hydroxyles, obtenues à différentes valeurs de I, lors du traitement par le procédé électro-Fenton (EF-BDD) sous les conditions de la Figure IV-42	130
Figure III-44. Evolution de la cinétique de dégradation du MNBA en fonction du courant appliqué lors du traitement par le procédé électro-Fenton (EF-BDD). Anode : BDD	131
Figure III - 45. Détermination graphique de la constante de vitesse absolue de dégradation de MNBA par les radicaux hydroxyles	132
Figure III-46. Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries <i>Vibrio fischeri</i> lors de la minéralisation de mésotrione 0,2 mM par le procédé électro-Fenton avec anode de (a) BDD et (b) Pt après 5 et 15 min d'exposition à la mésotrione	133

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Potentiel d'oxydation des oxydants utilisable en milieu aqueux	30
Tableau I.2 : Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes	33
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques de l'atrazine	41
Tableau I.4 : Toxicité de l'atrazine en terme de DL ₅₀ par voie orale (VO) et par voie d'absorption cutanée (VAC) pour quelques animaux	42
Tableau I.5 : Propriétés physico-chimique de la sulcotrione	50
Tableau.I.6 : Principales propriétés physico-chimiques de la mésotrione	53
Tableau III-1 : Constantes de vitesse apparentes pour l'oxydation du CMBA par les radicaux $\bullet\text{OH}$ dans les conditions de la Figure III-17	103
Tableau III-2 : Constantes de vitesse apparente pour l'oxydation du CHD par les radicaux $\bullet\text{OH}$ lors de sa dégradation par EF-Pt et EF-BDD sous conditions des Figures III-18 et III-20	106
Tableau III-3 : Acides carboxyliques formé lors de traitement électro-Fenton avec l'anode Pt d'une solution de sulcotrione	109

INTRODUCTION GENERALE

L'opinion publique est devenue assez sensible ces dernières décennies à la pollution de l'environnement et à la problématique de dépollution et décontamination des eaux et des sols contaminés. Il ne faut pas oublier que le seul espace vitale de l'homme est le milieu naturel et pour cela nous ne devons pas permettre la dégradation permanente de notre environnement naturel. La présence des pesticides en tant que polluants organiques dans les sols, dans les eaux superficielles et souterraines constitue un problème récurrent dans le monde.

Avec la prise de conscience croissante des risques qu'ils peuvent générer pour l'environnement (eaux, sols, air, denrées alimentaires, etc.) et la santé de l'homme, l'utilisation systématique et à grande échelle des produits phytosanitaires est remise en question. Les pesticides sont majoritairement employés pour des usages agricoles, mais aussi par les collectivités et les particuliers pour l'entretien des espaces publics, des infrastructures de transports et le jardinage. La pollution d'origine agricole a grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines, en raison des facilités d'accès et d'emploi de ces produits de synthèse. Cette contamination se caractérise par la diversité des substances polluantes organiques et de nombre élevé des molécules et de leurs métabolites pouvant être aussi toxiques que les molécules mères. Si les pesticides sont d'abord apparus bénéfiques, leurs effets secondaires nocifs ont été rapidement mis en évidence.

Ainsi des études ont montré la présence de résidus de pesticides dans les aliments [1] ainsi que la contamination des eaux souterraines et superficielles [2]. Leur toxicité, liée à leur structure moléculaire, ne se limite pas en effet aux seules espèces que l'on souhaite éliminer. Ils sont notamment toxiques pour l'homme [3,4,5]. Au niveau mondial, il y a plusieurs centaines de formulations de pesticide et des milliers de substances actives qui sont utilisés pour la protection des cultures afin d'augmenter les rendements. On estime à 2 million et demi de tonnes la quantité de pesticides utilisée chaque année dans le monde (50 à 60% des pesticides utilisés sont des herbicides, 20 à 30% des insecticides et 10 à 20% des fongicides, variable selon le pays et continent). Cette utilisation pose le problème de leur devenir dans l'environnement: contamination des ressources en eau, de l'air, et de sols. Le sol se trouve souvent être le réceptacle des pesticides utilisés. Leur comportement dans les sols conditionne leurs impacts sur d'autres compartiments de l'environnement et il apparaît donc nécessaire d'étudier le devenir de ces composés dans les sols afin de mieux en mesurer les conséquences et en particulier leur impact environnemental.

L'atrazine est un herbicide appartenant à la famille chimique des triazines. Elle agit par absorption sur les racines des plantes et en partie sur les feuilles. Elle a été largement utilisée depuis les années 1980 sur les cultures de maïs essentiellement et dans le désherbage.

L'atrazine est interdit d'utilisation en France depuis 2003. Depuis son interdiction, c'est la sulcotrione et la mésotrione qui sont proposées comme pesticides de remplacement, surtout pour les cultures de maïs. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de travailler sur ces herbicides. D'où, l'intérêt de l'étude de la dégradation et la comparaison de l'efficacité du procédé électro-Fenton sur ces trois herbicides.

De très nombreuses recherches ont été faites, notamment sur les effets directs qu'ils peuvent avoir et sur les méthodes de traitement des eaux pour réduire leurs effets. Les procédés classiques d'oxydation en milieu aqueux sont de plus en plus nombreux dans le traitement des eaux résiduaires. Ces procédés sont souvent couplés avec un traitement biologique afin d'augmenter la dégradation des effluents traités. Certains traitements d'oxydation peuvent être réalisés par des procédés mettant en œuvre le chlore ou l'ozone. L'oxydation par l'ozone ou le chlore sont des méthodes relativement efficaces mais ne sont pas souhaitables à cause de leur coût en équipement et leur fonctionnement ainsi que la génération d'une pollution secondaire (formation des intermédiaires toxiques, notamment dans la chloration, tels que des trihalométhanes ou chlorophénols).

Durant les dernières années, le développement des procédés d'oxydation avancée (POA), faisant intervenir le radical hydroxyle, qui est une espèce très réactive et peu sélective, a fait progresser le traitement des eaux. Les POA incluent des procédés d'oxydation en phase homogène : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ (réactif de Fenton), $\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$ (ozonolyse), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (peroxonation), etc. ; des procédés photochimiques : UV seul, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photolyse de H_2O_2), O_3/UV ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}$ (photocatalyse homogène ou photo-Fenton), TiO_2/UV (photocatalyse hétérogène), etc. ; des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton), des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc.).

L'objectif de cette thèse est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée électrochimique (directs et indirects) sur la dégradation effective des polluants organiques sélectionnés. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation de trois herbicides; l'atrazine, la sulcotrione et la mésotrione. Ces herbicides ont été choisis à cause de leur forte utilisation sur l'échelle mondiale et

leur impact environnemental.

Ce travail est structuré en 3 chapitres suivant une introduction générale.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les polluants organiques et leur impact environnemental, suivi d'une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont caractérisés par la production des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$).

Dans le deuxième chapitre, l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail sont présentés.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude expérimentale de la dégradation et de minéralisation des herbicides étudiés. Les résultats obtenues par application des procédés électrochimiques direct (oxydation anodique) et indirect (électro-Fenton), ainsi que l'étude de l'influence des différents paramètres (nature et concentration du catalyseur, effet de l'anode, intensité du courant appliqué, etc.) sont présentés dans ce chapitre. L'évolution de la toxicité lors de la dégradation /minéralisation par le procédé électro-Fenton des solutions de la sulcotrione et la mésotrione est aussi suivie en utilisant la méthode Microtox, une méthode basées sur l'inhibition des bactéries marines luminescentes *Vibrio fischeri*.

L'étude se termine enfin par une conclusion générale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Meyer A., Chrisman J., Moreira J.C., Koifman S., 2003. Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Environ Res.*, **93**, 264-271.
- [2] Viel J.F., Challier B., Pitard A., Pobel D., 1998. Brain cancer mortality among French farmers: the vineyard pesticide hypothesis. *Arch. Environ. Health.*, **53**, 65–70.
- [3] Tron I., Piquet O., Cohuet S., 2001. Effet chroniques des pesticides sur la santé: état actuel des connaissances: Rapport de l'observatoire Régional de la Santé de Bretagne.
- [4] Delorme R., Leroux P., Gallardon P., 2002. Evolution des produits phytosanitaires à usages agricoles III- Les insecticides - acaricides. *Périodique. Phytoma - La défense des végétaux.*548, 7- 13.
- [5] Gaillardon P., Leroux P., Delorme R., 2001. Evolution des produits phytosanitaires à usages agricoles-I - Les herbicides. *Phytoma - La défense des végétaux.*544, 10 – 16.Périodique.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

1.1 LES POLLUANTS ORGANIQUES

Les polluants organiques sont généralement les substances chimiques qui persistent dans l'environnement, et la pollution par ces substances est perçue au travers de leur présence dans les milieux aqueux (dans l'air ou le sol) ainsi que par leur accumulation dans les tissus des organismes vivants à travers la chaîne alimentaires.

Les polluants organiques sont classiquement les hydrocarbures, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les pesticides, les colorants, les dioxines, dibenzofurannes, PCBs, les dérivés du phenol (bisphénol-A), certains métabolites (nitrosamines), les organo-mercuriques, et des médicaments divers, etc. Chaque famille de polluants a des caractéristiques physico-chimiques différentes qui conditionnent leur devenir dans les sols, dans l'air ou en milieu aqueux, et surtout leur comportement dans l'environnement. Ils proviennent principalement de trois ensembles d'activités:

- activités industrielles (production d'énergie, métallurgie, industries chimiques...),
- activités urbaines (transports, gestion et traitement des déchets),
- activités agricoles (utilisation de produits phytosanitaires).

En fonction de leur mode d'arrivée dans le milieu aqueux et au sol et de l'étendue des pollutions, ces substances organiques peuvent être impliqués dans 2 types de pollution:

- des pollutions ponctuelles ou accidentelles qui se caractérisent par des déversements très localisés, dans l'espace et dans le temps,
- des pollutions diffuses qui impliquent des faibles concentrations sur des grandes surfaces.

Les pollutions diffuses par les pesticides en particulier sont les plus étudiées parce que le flux de pesticides est plus important par rapport aux autres polluants. A titre de comparaison, en France, plus de 80 000 tonnes de pesticides organiques sont utilisées chaque année tandis que le flux des HAP ne représente que 5000 à 20000 tonnes par an pour toute la France.

Vu la quantité de pesticides utilisés et la sensibilité de l'opinion publique à la pollution de l'environnement et la nature des polluants organiques étudiés dans ce travail, une grande partie de cette revue bibliographique est consacrée aux propriétés physico-chimiques des 3 herbicides. Ces substances ont été sélectionnées pour leur représentativité d'une large gamme de polluants organiques rencontrés dans l'environnement,

I.1.1 Les pesticides

C'est un terme générique qui regroupe différentes catégories telles que les insecticides, les fongicides, les herbicides, les raticides, les algicides, etc. Les pesticides ont des effets nocifs sur

l'homme mais aussi sur les animaux et les plantes. Ainsi, 15 à 20% de ces produits chimiques sont considérés cancérigènes et la plupart d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens [1,2].

Actuellement, la réduction de l'utilisation de pesticides devient une préoccupation majeure aux Etats-Unis, au Canada et en Europe [3]. En Europe, une réduction de 25% des quantités d'herbicides utilisées sur les cultures de céréales n'entraînerait pas de diminution des rendements. Au Etats-Unis, une réduction de 30-50 % des quantités de pesticides utilisées serait envisageable sans avoir la répercussion sur le rendement des cultures [3].

La France, avec près de 80 000 tonnes, est le troisième pays utilisateur de produits phytosanitaires au monde après les Etats-Unis et le Japon.

I.1.1.1 Historiques de l'utilisation des pesticides

La lutte contre les organismes nuisibles aux cultures a certainement été de tous temps une préoccupation de l'agriculteur. Pendant longtemps, l'essentiel des moyens était de nature physique comme par exemple: le ramassage des larves, des oeufs, des insectes adultes, destruction par le feu des plantes malades, désherbage manuel et puis le désherbage mécanique.

L'utilisation des produits chimique existe depuis des millénaires: l'usage du soufre remonte à la Grèce antique (cité par Homère vers 1000 ans avant J.-C.) et de l'arsenic qui est recommandé par Pline, naturaliste romain, en tant qu'insecticide.

Depuis la fin du XVIIe siècle l'arsenic a été utilisé comme insecticide. Aussi, découverte par Jean de La Quintinie la nicotine a été recommandée à l'usage agricole à cause de ses propriétés toxiques.

Utilisation des produits chimiques contre les nuisibles des cultures s'est beaucoup développée au cours de la 2eme moitié de XIX siècle. En effet, l'augmentation de rendements dans l'agriculture et la protection de la qualité des produits alimentaires ont contribué à l'utilisation plus élevée des produits chimiques. Les traitements insecticides, fongicides et herbicides apparaissent et prennent une grande importance au cours de cette période en raison de développement de graves épidémies qui atteignent des productions agricoles vitale.

L'apparition du mildiou de la pomme de terre (*Phytophthora infestans*) en Irlande fut l'origine d'une famine dramatique, la vigne a été menacée par divers fléaux pendant cette période dans le Languedoc ou dans le Gard et les céréales n'ont pas été épargnées. La lutte contre les champignons pathogènes a été menée avec le soufre et avec divers sels de cuivre. Les fongicides à base de sulfate de cuivre se répandent, en particulier la fameuse bouillie bordelaise (mélange de sulfate de

cuivre et de chaux) pour protéger la vigne et la pomme de terre.

Au XX^{ème} siècle deux périodes distinguent le développement des pesticides: la première et la deuxième moitié approximativement séparées par la deuxième guerre mondiale.

Pendant la période d'avant 1950, l'usage des composés arsenicaux est très répandu. Ils sont utilisés contre les insectes ravageurs des arbres fruitiers, de vigne et aussi contre un ravageur notoire de la pomme de terre, le doryphore, introduit en France par les troupes américaines en 1917.

A côté des insecticides minéraux, on assiste au développement considérable des insecticides organiques d'origine naturelle et synthétique. L'ère des pesticides de synthèse débute vraiment dans les années 1930, profitant du développement de la chimie organique de synthèse et de la recherche sur les armes chimiques durant la Première guerre mondiale. En 1874, Zeidler synthétise le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) mais ses propriétés insecticides furent découvertes par Muller et Weissman de la Société Ciba- Geygy en 1939. Le DDT est commercialisé dès 1943 et ouvre la voie à la famille des organochlorés. Le DDT a eu un grand succès dans la lutte de nombreux insectes ravageurs et a dominé le marché des insecticides jusqu'au début des années 1970.

D'autres composés organochlorés ont été utilisés, le lindane, la diéldrine, l'aldrine et l'endrine. Malgré leurs propriétés insecticides remarquables, ces composés sont aujourd'hui interdits en raison de leur faible biodégradabilité et de leur bioaccumulation dans la chaîne alimentaire.

La Seconde Guerre mondiale a généré, à travers les recherches engagées pour la mise au point de gaz de combat, la famille des organophosphorés qui, depuis 1945, a vu un développement considérable encore en actualité aujourd'hui pour certains de ces produits, tel le malathion.

L'utilisation des pesticides en France et dans le monde a augmenté considérablement après les années 1950 et les types de pesticides et les modalités d'application se sont diversifiés. Plusieurs facteurs ont eu un effet marquant sur cette évolution telle que la recherche de rendements élevés, la protection des produits alimentaires. Ainsi de nombreuses substances se sont découvertes et sont venues enrichir l'arsenal chimique de l'agriculture [4-7].

Plus tard, des insecticides très efficaces ont été découverts. Il s'agit des familles chimiques des organophosphorés, des carbamates et des pyréthrinoïdes. Les fongicides organiques développés durant cette période sont nombreux et appartiennent aux familles des composés hétérocycliques, des strobilurines des stimulateurs de défense naturelle, etc. Le soufre et le cuivre restent toujours d'excellents fongicides et sont toujours utilisés. Les herbicides ont aussi connu un important développement. De 1950 à 2000, sont apparus par exemple, les triazines, les urées substituées, les carbamates, les toluidines, les aminophosphanates et les sulfonurées. L'invasion fongique de la vigne et de la pomme de terre, non sans séquelles sur la pollution des sols, a augmenté leur part de

marché.

Auparavant, la recherche de matières actives se faisait au hasard en soumettant de nombreux produits à des tests biologiques. Lorsqu'un produit était retenu pour ces qualités biocides, on cherchait à en améliorer l'efficacité à travers la synthèse d'analogues. Cette procédure a permis de développer les techniques de synthèse qui sont de mise aujourd'hui. Mais, désormais, l'accent est mis sur la compréhension des modes d'action et la recherche de cibles nouvelles. Connaissant les cibles, on peut alors établir des relations structure-activité pour aboutir à l'obtention de matières actives. Ceci est possible grâce au développement de la recherche fondamentale dans les domaines de la biologie et de la chimie et aux nouveaux outils fournis par la chimie quantique, les mathématiques et l'informatique qui permettent la modélisation de ces futures molécules.

Actuellement, on assiste à une consolidation du marché au niveau des familles les plus récemment découvertes avec la recherche de nouvelles propriétés. Dans le même temps, de nouvelles cibles physiologiques de l'animal ou du végétal sont explorées dans le but de développer des produits à modes d'action originaux, des produits issus de la biotechnologie ou des médiateurs chimiques.

Par conséquent, les pesticides sont aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine les cours d'eaux, les lacs, les eaux souterraines ainsi que les zones littorales. Mais une des sources importante de contamination par des pesticides provient de la négligence: stockage dans mauvaises conditions, techniques d'applications défectueuses, rejet sans précaution de résidus ou les pollutions accidentelles.

I.1.1.2 Classification des familles de pesticides

Devant le nombre considérable de pesticides (plus de 800 matières actives différentes dans près de 7000 formulation commerciales), les fabricants et utilisateurs les classent suivant la nature de l'espèce nuisible contre laquelle ils sont destinés. Les trois principales classes sont :

- **Les insecticides** : sont destinés à détruire les insectes nuisibles ; ils se répartissent en trois grands groupes selon leur nature chimique : substances minérales, molécules organiques d'origine naturelle ou produits organiques de synthèse qui sont de loin les plus utilisés actuellement. Autres que les organochlorés (DDT, dialdrin, ...) qui sont bannis actuellement dans la plupart des pays du nord, les insecticides appartiennent à trois grandes familles chimiques : les organophosphorés (diméthoate, malation...), les carbamates (aldicarbe, carbofuran...) et les pyréthrinoides de synthèse (bifenthrine, perméthrine...).

- **Les fongicides** : servent à combattre la prolifération des champignons phytopathogènes. Ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés. Le mildiou de la pomme de terre, celui de la vigne, les charbons et les rouilles des céréales, représentait autrefois de véritables fléaux. Ces affections sont provoquées par l'invasion des divers tissus des plantes par le mycélium de champignons microscopiques. Les plus anciens fongicides connus sont des sels cupriques, le soufre et certains de ses dérivés minéraux. Depuis plusieurs décennies, les composés organiques représentent la part la plus importante : carbamates (carbendazine, mancozèbe,...), triazoles (bromuconazole, triticonazole...), dérivés du benzène (chlorothalonil, quintozène), dicarboximides (folpel, iprodione,...).

- **Les herbicides** : constituent la famille la plus utilisée des pesticides en tonnages et en surfaces traitées, ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Ils appartiennent à plus de 35 familles chimiques différentes. Les plus représentées sont les carbamates (chlorprophame, triallate...), les urées substituées (diuron, chlortoluron...), les triazines (atrazine, simazine,...), les chlorophenoxyalcanoïques (2,4-D, MCPA, ...), les amides (alachlore, propyzamide...).

On distingue en outre :

- Les acaricides (contre les acariens),
- Les nématicides (toxiques pour les vers du groupe des nématodes),
- Les rodenticides (contre les rongeurs),
- Les taupicides (contre les taupes),
- Les molluscicides (contre les mollusques, limaces, escargots),
- Les corvicides et les corvifuges (contre les corbeaux et les oiseaux ravageurs de cultures).

En France, à ce jour, près de 550 matières actives et environ 2700 spécialités commerciales sont homologuées et commercialisées. En France, les herbicides représentent environ 40 % de ventes totales des pesticides, les fongicides environ 30 % et les insecticides environ 20%, le restant est partagé par d'autres groupe de pesticides [3].

I.1.1.3 Impacts environnementaux des pesticides

Les mécanismes de dispersion sont variés. Lors de l'application qui s'effectue généralement sous forme de «spray», une fraction importante des produits phytosanitaires déposés sur les plantes ou le sol ruisselle puis s'infiltré pour atteindre et contaminer respectivement les eaux de surface,

puis les eaux souterraines (Fig. 1).

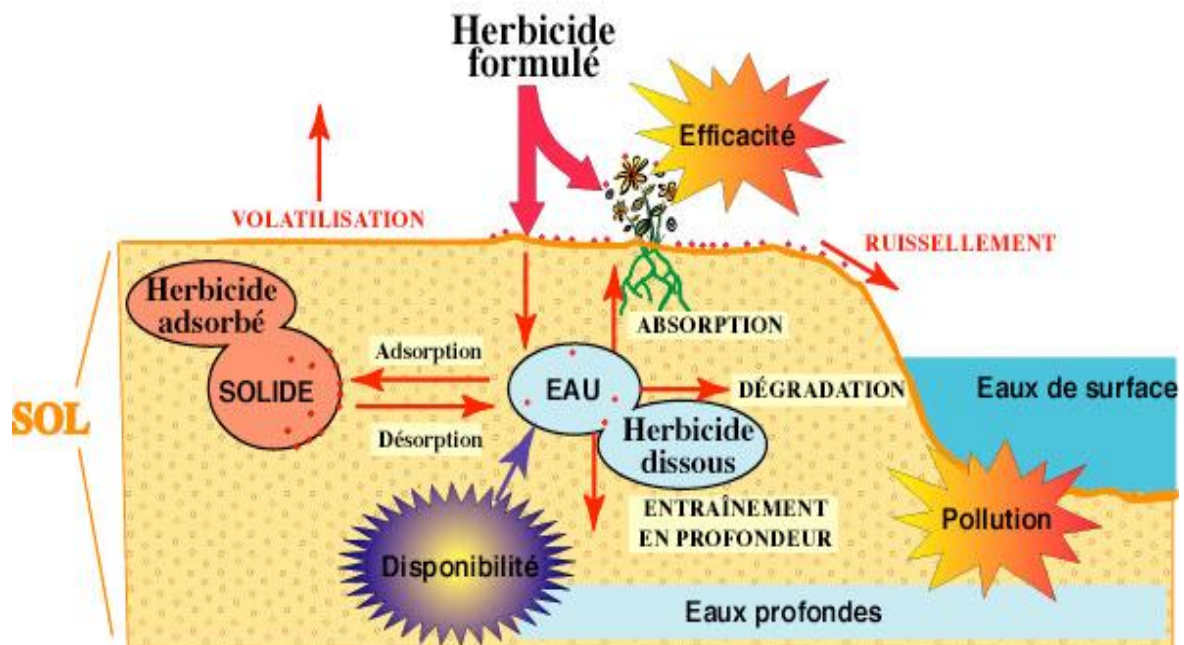


Figure I- 1. Devenir des pesticides dans l'environnement [8]

Une part importante des produits phytosanitaires se retrouve dans l'atmosphère sous l'action de divers phénomènes physico-chimiques ou climatiques: la dérive par le vent lors de l'application. Ce phénomène est lié essentiellement au mode d'application.



Figure I- 2. Épandage aérien de pesticides.

Ce mode d'épandage est celui qui est le plus susceptible de polluer l'air. Il est peu utilisé en Europe, mais fréquent aux Etats-Unis.

- la volatilisation après le traitement.
- l'érosion éolienne des particules de sol sur lesquelles les pesticides sont adsorbés. Si certains pesticides peuvent avoir une durée de vie de quelques jours, d'autres sont très stables [9]. Certaines molécules peuvent effectuer plusieurs centaines de kilomètres avant de retomber sur la lithosphère, soit par re-déposition sèche, soit par lessivage de l'atmosphère par les précipitations [10]. La contamination peut s'effectuer à tous les niveaux, de l'air à l'eau en passant par les aliments. Les apports de pesticides peuvent présenter des risques de toxicité pour des organismes vivants qui n'étaient pas visés par le traitement phytosanitaire [11].

Les données concernant la qualité des eaux souterraines font état en France d'une contamination par les pesticides considérée suspecte dans 35% des points de mesure et certaines dans 13% des cas [3]. Concernant la qualité des eaux de surface, il apparaît globalement une contamination généralisée par les pesticides, y compris dans les zones de dilution importante. Les eaux marines font elles – aussi état d'une contamination généralisée et pérenne par les pesticides. Environ 25% des eaux de distribution sont non-conforme. L'ingestion de fruits et légumes contribue également aux apports en pesticides pour les humains [12]. Les chiffres à ce sujet sont inquiétants puisque 8.3% des échantillons d'aliments végétaux d'origine française analysée contiennent des résidus de pesticides supérieurs aux limites maximales et que 49.5% en contiennent [3].

I.1.1.3 Processus de dégradation des pesticides dans l'environnement

La vitesse de disparition ou le degré de persistance d'un produit, dépend d'un certain nombre de facteurs qui peuvent être:

- mécaniques (pluie, vent) ou physiques (tension de vapeur, solubilité dans l'eau ou les lipides, co-distillation avec l'eau, phénomènes d'adsorption...);
- chimiques (hydrolyse, oxydation, réduction, décarboxylation, isomérisation, photodégradation...)
- biologiques (action des micro-organismes dans le sol et réactions enzymatiques dans les végétaux dans le cas des produits endotherapiques...).

La vitesse de dégradation des pesticides est souvent exprimée en termes de *demi-vie* (DT₅₀),

indiquée en années, mois ou en jours. Chaque pesticide se caractérise par sa propre valeur de demi-vie. Au terme de cette période, la moitié seulement de la quantité initiale de pesticide reste en place, tandis que l'autre moitié a été éliminée sous l'effet des processus de dégradation. La dégradation observée est due aux organismes biologiques (bactéries, champignons), ainsi qu'aux interactions physico-chimiques.

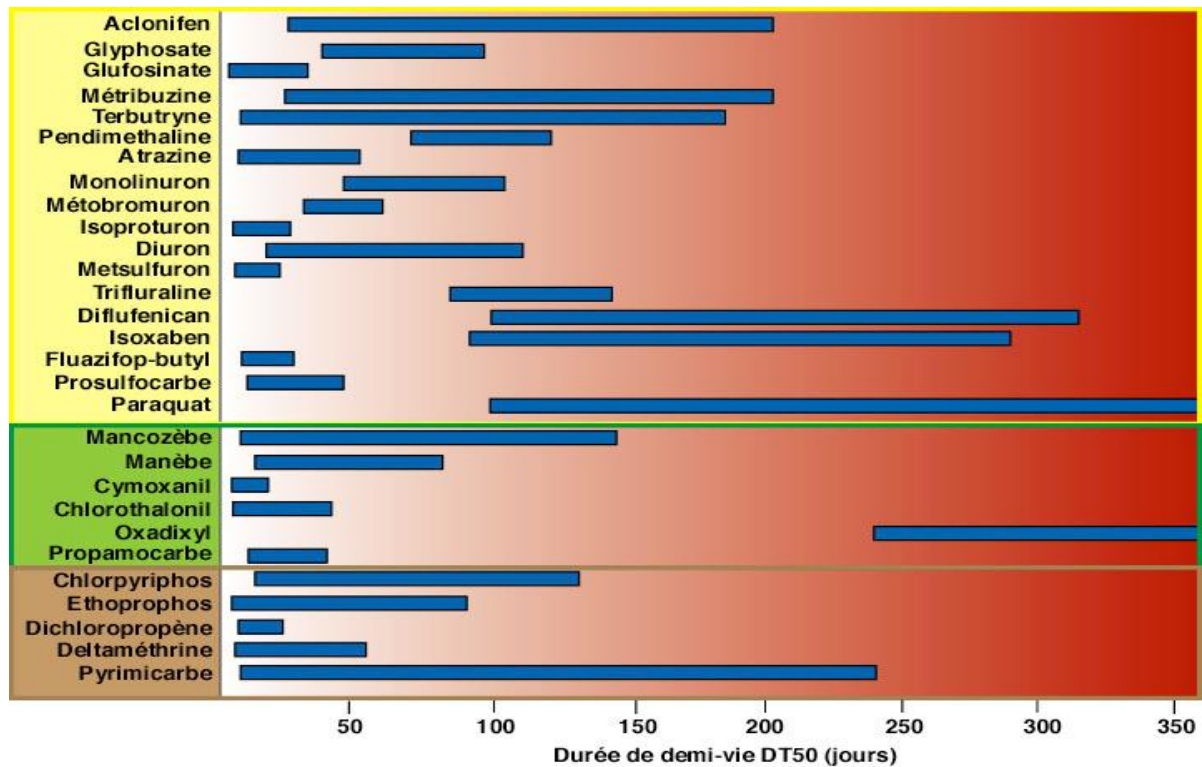


Figure I- 3. Variabilité des durées de demi-vie pour un pesticide donné [13]

Des facteurs extérieurs tels que la température, le rayonnement lumineux et l'acidité des sols influent sur la vitesse de dégradation des différents pesticides. En règle générale, la dégradation d'un composé est considérée comme terminée après une période égale à cinq fois la demi-vie de ce produit. Par conséquent, le déversement des pesticides ne provoquera pas nécessairement la contamination des sols, si une période de plus de cinq demi-vies des pesticides considérés s'est écoulée depuis leur déversement.

Dans le cas d'un pesticide dont la demi-vie est inférieure ou égale à 6 mois, le risque de contamination du sol existe seulement pendant une période de 2,5 années après le rejet du pesticide. Au-delà le processus de dégradation peut être considéré comme complet. Cette façon de procéder a pour effet de distinguer, d'une part, les déversements dont la prise en compte est plus urgente en

raison de la dégradation lente du produit et, d'autre part, ceux pour lesquels l'urgence est moindre en raison de la rapidité de la dégradation des pesticides concernés.

I.1.1.5 La toxicité des pesticides

Les pesticides sont d'abord apparus bénéfiques mais avec le temps leurs effets secondaires nocifs ont été rapidement mis en évidence. Leur toxicité, liée à leur structure moléculaire, ne se limite pas en effet aux seules espèces que l'on souhaite éliminer. Ils sont notamment toxiques pour l'homme [1,2]. Il est difficile d'estimer les effets sur les écosystèmes d'une pollution liée aux pesticides, car il existe un millier de formulations de pesticides. Leur impact dépend à la fois de leur mode d'action (certains sont beaucoup plus toxiques que d'autres), de leur persistance dans le temps (certains se dégradent beaucoup plus rapidement que d'autres) et de leurs sous-produits de dégradation lesquels sont parfois plus toxiques et se dégradent moins vite que la molécule mère [14,15]. Leurs effets sur les êtres vivants sont, eux aussi, encore très mal connus.

Pour conclure la pollution des eaux par les substances organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays mais le plus important c'est que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles [16].

Il faut parler des propriétés toxiques, cancérigènes, perturbateur d'endocrinien etc. La propriété de bioaccumulation des pesticides facilite leur arrivée chez l'homme et leur accumulation dans le corps.

Les pesticides font parties des molécules susceptibles d'entraîner des effets indésirables sur le métabolisme des êtres vivants, notamment au niveau des glandes endocrines et des mécanismes hormonaux. Ainsi, une réduction de la fertilité, la perturbation de la reproduction humaine et du développement fœtal, des troubles de développement postnatal (effets estrogènes) et l'accroissement du nombre de cancers hormono-dépendants ont été attribués à ces molécules.

I.2 Procédés de traitement de la pollution organique

I.2.1 Introduction

La dépollution des eaux usées nécessite très souvent une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques. En dehors de plus gros déchets présents dans les eaux usées, l'épuration doit permettre au minimum, d'éliminer la majeure partie de la pollution carbonée.

Selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, différents procédés de traitement sont utilisés.

I.2.2 Procédés biologiques

Actuellement, il est admis que les procédés biologiques représentent un faible impact environnemental et rentrent donc bien dans la liste des technologies économiques utilisables pour le traitement de l'eau. Dans l'épuration biologique de l'eau (ainsi que du sol et de l'air), il s'agit de profiter de la capacité des microorganismes à dégrader biologiquement des substances indésirables.

Le polluant étant une source d'alimentation pour les microorganismes, il doit être présent dans le milieu à une concentration suffisante pour permettre la croissance microbienne ou une cinétique de biodégradation significative.

Les procédés biologiques font appel à des microorganismes tels que les bactéries, les levures ou les moisissures pour la réduction de la charge organique des eaux résiduelles ou l'élimination des micropolluants toxiques spécifiques, récalcitrants aux techniques de la filière physiques de traitement de l'eau.

Dans certains cas, des *traitements tertiaires* (désinfection, oxydation avancé,...) sont nécessaires, notamment lorsque l'eau épurée doit être rejetée en milieu particulièrement sensible. A titre d'exemple, les rejets dans les eaux de baignade, dans des lacs souffrant d'un phénomène d'eutrophisation ou dans des zones d'élevage de coquillages sont concernés par ce troisième niveau de traitement. La réduction des odeurs peut encore être l'objet d'attentions particulières.

Bien qu'ils soient les procédés moins onéreux, les procédés biologiques restent souvent insuffisants dans le traitement de la pollution due aux substances non biodégradables et/ou toxiques. Ils présentent aussi des quantités importantes de boues biologiques nécessitant des opérations supplémentaires.

I.2.3 Procédés physiques

Les prétraitements consistent à débarrasser les eaux usées des polluants solides les plus grossiers (dégrillage, dégraissage). Ce sont de simples étapes de séparation physique. Les polluants dissous peuvent être ensuite séparés par des méthodes physiques séparatives telles que l'adsorption sur charbon actif ou la filtration membranaire.

I.2.3.1 Adsorption sur charbon actif Filtration membranaire

Le traitement des eaux polluées par des pesticides peut, selon la situation, faire appel à l'utilisation

de charbon actif en poudre ou de charbon actif en grain. Le choix du charbon actif adapté dépend notamment de la concentration de pesticides présents dans l'eau à traiter, du mode d'utilisation du charbon actif (en poudre ou en grain) et des autres composés à éliminer de l'eau.

Le charbon actif en poudre permet de faire face à une pollution accidentelle ou saisonnière de la ressource, provoquée par des rejets d'effluents agricoles ou industriels [17]. Il peut être introduit au sein d'une installation de production d'eau potable ou de dépollution des eaux usées, en amont d'une filière de traitement de l'eau, ou encore être injecté directement dans les eaux de surface.

Le charbon actif en grain est plutôt adapté à l'élimination en continu des pesticides et autres polluants. Il est alors utilisé comme support de filtration au sein des stations de traitement d'eau, pendant ou après la phase de clarification.

La température de l'eau, la solubilité, la structure et la taille moléculaire, la polarité et la saturation de la chaîne carbonée sont les facteurs qui influencent l'adsorption des polluants sur le charbon actif. La durée d'utilisation d'un filtre à charbon actif dépend du type de charbon actif utilisé, de la durée de temps de contact et de la concentration en pesticides et autres matières organiques présentes dans l'eau.

I.2.3.2 Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi ces procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les procédés les plus adaptés à l'élimination des molécules organiques, en l'occurrence les pesticides de petite taille moléculaire [18]. L'osmose inverse reste la plus répandue [19].

I.2.4.2 Procédés chimiques

Les traitements primaires regroupent les procédés physiques ou physico-chimiques visant à éliminer par décantation une forte proportion de matières minérales ou organiques en suspension. A l'issue du traitement primaire, seules 50 à 60 % des matières en suspension sont éliminées. Ces traitements primaires ne permettent d'obtenir qu'une épuration partielle des eaux usées. Ils ont d'ailleurs tendance à disparaître en tant que traitement unique, notamment lorsque l'élimination de la pollution azotée est requise. Pour répondre aux exigences réglementaires, une phase de traitement secondaire doit être conduite.

L'oxydation chimique est utilisée dans le traitement des eaux, principalement dans le but de dégrader des composés soit toxiques, soit peu ou pas biodégradables. L'ozone, (O_3), à cause de son pouvoir oxydant élevé, est majoritairement utilisé, la chloration étant réservée à la désinfection de l'eau potable avant sa distribution [20]. Ainsi, l'ozonation permet la dégradation de nombreux composés toxiques (tels que les pesticides) lors de la potabilisation des eaux de surface ou souterraines avant la filtration sur charbon actif. L'ozonation est également mise en œuvre dans le cas de l'épuration des rejets toxiques ou non biodégradables (effluents industriels ou agricoles).

I.2.4 Procédés d'oxydation avancée (POA)

I.2.4.1 Définition et principe des POA

Lorsque l'oxydation par ozone ou chlorure reste insuffisante, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée (POA). Ces derniers mettent en œuvre l'utilisation d'un oxydant fort, le radical hydroxyle ($^{\circ}OH$), qui permet une oxydation poussée de la matière organique. Ces procédés génèrent les radicaux hydroxyles à partir d'un oxydant primaire tels que le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone en combinaison avec la chimie (réaction de Fenton), la photochimie ou l'électrochimie. Ainsi, certains composés demeurant réfractaires à une oxydation par l'ozone moléculaire seul, peuvent être oxydés par les radicaux hydroxyles. Parmi les principaux procédés d'oxydation avancée, on peut citer les systèmes Fenton: $H_2O_2/Fe(II)$ [21-24], photolyse de H_2O_2 : H_2O_2/UV [25, 26];, ozonolyse: O_3/H_2O_2 . [27-28]; photo-Fenton: $H_2O_2/Fe(II)/UV$ [29, 30], photocatalyse hétérogène: TiO_2/UV , etc.

Les POA sont caractérisés par le même principe: la production des radicaux hydroxyles ($^{\circ}OH$) qui sont des espèces extrêmement réactives dans le milieu à traiter et leur utilisation en tant que oxydant fort.

Ces radicaux sont des espèces extrêmement réactives et par conséquent sont capables d'attaquer les polluants organiques avec des constantes de vitesse dans l'ordre de 10^7 - 10^{10} $mol\ L^{-1}\ s^{-1}$ [32].

Les radicaux hydroxyles sont caractérisés également par la rapidité et la faible sélectivité qui peuvent être considérés comme des attributs utiles pour un oxydant utilisé dans le traitement des eaux résiduaires pour résoudre des problèmes de pollution [33]. L'adaptation des POA au traitement des eaux est également favorisée par le fait qu'il existe différentes manières de produire des $^{\circ}OH$, permettant, de ce fait, une meilleure conformité aux conditions spécifiques de traitement.

Le pouvoir d'oxydation de divers oxydants chimiques est donné dans le Tableau I.1. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisables en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor.

Tableau I.1.: Potentiel d'oxydation des oxydants utilisable en milieu aqueux [129]

Oxydant	Réaction	Potentiel standard, E^0 (V/ESH)
Radical hydroxyle	$\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,07
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,76
Ion permanganate	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
Dioxyde de chlore	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$	1,50
Chlore	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
Oxygène	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

Les POA peuvent être classifiés (Fig 4) selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique...

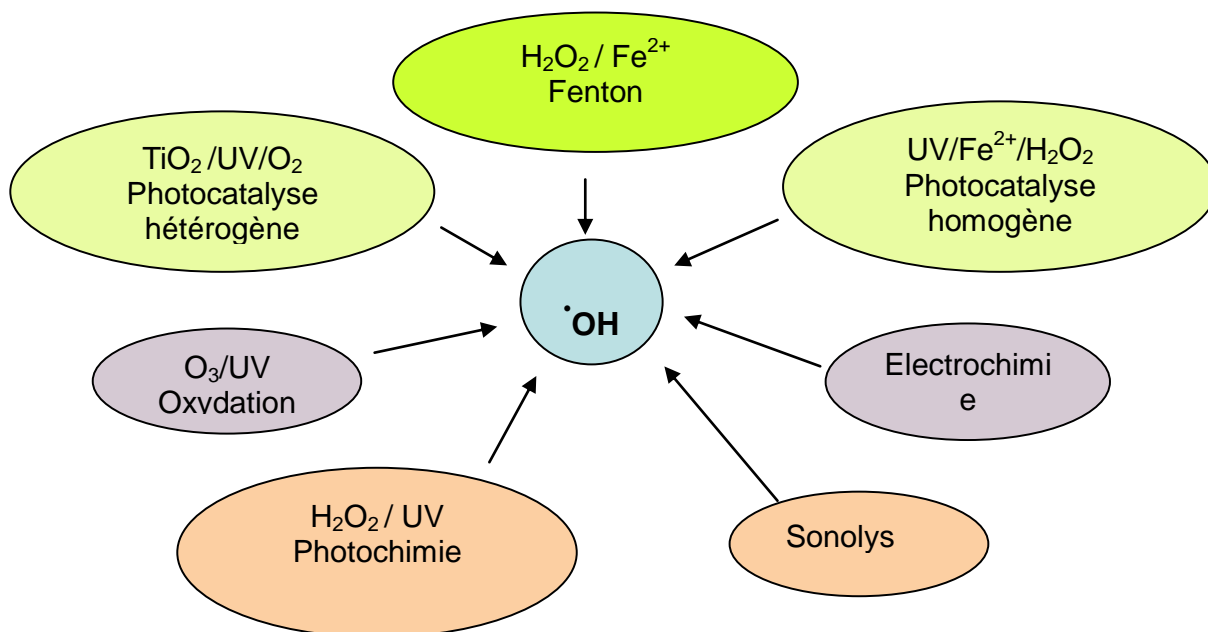


Figure I- 4. Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [131]

Dans les POA, la dégradation des polluants organiques résulte des processus radicalaires initiés par une attaque du radical hydroxyle conduisant à la formation des radicaux organiques R^\bullet . Ces radicaux vont ensuite participer à des réactions de propagation pour conduire à la formation d'un certain nombre d'intermédiaires réactionnels avant la minéralisation totale en CO_2 .

La dépollution des eaux résiduaires industrielles et/ou agricoles nécessite très souvent la mise en œuvre d'un POA [34]. Suivant la nature des effluents à traiter, les POA peuvent être utilisés pour:

- Décolorer les eaux résiduaires (industrie textile, papeterie, etc.),
- Oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures dans les effluents de traitement de surface),
- Dégrader les composés toxiques ou inhibiteurs pour les micropolluants avant un traitement biologique,
- Augmenter la biodégradabilité (augmentation du rapport DBO_5 / DCO) avant un traitement biologique,
- Minéraliser les polluants organiques dans le cas d'effluents ayant une forte teneur en DCO (plusieurs $g L^{-1}$).

I.2.4.3 Les radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle ($\bullet OH$) est un oxydant fort avec un potentiel standard d'oxydo - réduction de $E^\circ = 2,8 V/ESH$:



Le pK_a du radical hydroxyle ($\bullet OH / O^{\bullet -}$) étant égal à 11,9 [35], cette entité radicalaire se trouve sous forme neutre ($\bullet OH$) pour des valeurs de pH inférieures à 11,9.

Les radicaux hydroxyles, qui sont des oxydants puissants, sont aussi des espèces extrêmement réactives et de ce fait sont susceptibles d'être utilisés dans le traitement des eaux polluées. Ils répondent à un ensemble de critères d'exigence pour le traitement des eaux polluées, tels que :

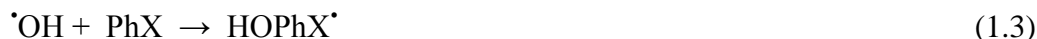
- ✓ ne pas induire de pollution secondaire,
- ✓ ne pas être toxiques pour le milieu aquatique
- ✓ ne pas être corrosifs pour les équipements,
- ✓ être le plus rentable possible,
- ✓ être relativement simples à générer et à manipuler.

Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques (RH ou PhX), organométalliques et minéraux par les trois modes de réaction suivants [36] [20] :

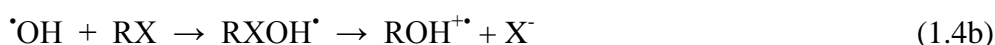
a) Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation):



b) Addition sur une liaison insaturée (hydroxylation):,



c) Transfert d'électron (oxydo-réduction):



Parmi ces réactions, celles d'addition sur un squelette aromatique ont lieu avec des constantes de vitesse de l'ordre de $10^8 - 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [35].

I.2.4.4 Procédé Fenton

La réaction de Fenton a été découverte par H.J.H. Fenton en 1894 en reportant l'oxydation de l'acide tartrique par des ions ferreux en présence du peroxyde d'hydrogène. En 1934, Haber et Weiss ont montré que l'agent oxydant efficace dans la réaction de Fenton était le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$). Cette réaction consiste en une oxydation du peroxyde d'hydrogène par un ion métallique (M^{n+}) constituant la forme réduite d'un couple redox:



M représente un métal de transition tel que le fer, le cobalt ou le cuivre, le manganèse...

Le radical hydroxyle est capable d'attaquer n'importe quel composé organique ou organométallique et déclenche une chaîne radicalaire permettant d'oxyder les polluants organiques jusqu'à leur minéralisation complète. La régénération catalytique des ions métalliques suit différentes voies. De nombreuses réactions interviennent dans le système de Fenton; une liste limitée des réactions (pour le cas de $\text{M}^{n+} = \text{Fe}^{2+}$) est présentée dans le Tableau I.2.

Tableau I.2: Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes [37]:

Réaction	k (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Eq.
Initiation		
Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ³⁺ + OH ⁻ + •OH	55	1.6
Catalyse (régénération du fer (II))		
Fe ³⁺ + H ₂ O ₂ → Fe ²⁺ + HO ₂ • + H ⁺	3,1 10 ⁻³	1.7
Fe ³⁺ + HO ₂ • → Fe ²⁺ + O ₂ + H ⁺	2,0 10 ⁴	1.8
Fe ³⁺ + O ₂ • ⁻ → Fe ²⁺ + O ₂	5,0 10 ⁷	1.9
Propagation.		
•OH + H ₂ O ₂ → HO ₂ • + H ₂ O	3,3 10 ⁷	1.10
HO ₂ • ⇌ H ⁺ + O ₂ • ⁻	1,6 10 ⁵	1.11
RH + •OH → R• + H ₂ O	10 ⁷ - 10 ⁹	1.12
RH + •OH → RHOH•	10 ⁸ - 10 ¹⁰	1.13
Inhibition		
Fe ²⁺ + •OH → Fe ³⁺ + OH ⁻	3,2 10 ⁸	1.14
Fe ²⁺ + HO ₂ • + H ⁺ → Fe ³⁺ + H ₂ O ₂	1,2 10 ⁶	1.15
Fe ³⁺ + O ₂ • ⁻ + 2H ⁺ → Fe ²⁺ + H ₂ O ₂	1,0 10 ⁷	1.16
O ₂ • ⁻ + HO ₂ • + H ⁺ → O ₂ + H ₂ O ₂	9,7 10 ⁷	1.17
HO ₂ • + HO ₂ • → H ₂ O ₂ + O ₂	8,3 10 ⁵	1.18
HO ₂ • + •OH → H ₂ O + O ₂	7,1 10 ⁹	1.19
•OH + O ₂ • ⁻ → OH ⁻ + O ₂	1,0 10 ¹⁰	1.20
•OH + O ₂ • ⁻ + H ₂ O → H ₂ O ₂ + O ₂ + OH ⁻	9,7 10 ⁷	1.21
•OH + •OH → H ₂ O ₂	5,2 10 ⁹	1.22
Oxydation de matière organique		
R• + R'H → R'• + RH		1.23
R• + O ₂ → ROO•		1.24
RHOH• + O ₂ → ROH + HO ₂ •		1.25
R• + R• → R-R		1.26
R• + •OH → R-OH		1.27
R• + Fe ³⁺ → Fe ²⁺ + R ⁺ (R ⁺ + OH ⁻ → ROH)		1.28
R• + Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + R ⁻ (R ⁻ + H ⁺ → RH)		1.29

Le traitement des eaux par le procédé Fenton nécessite l'addition d'une quantité importante de peroxyde d'hydrogène et du fer ferrique. L'addition massive du réactif de Fenton (Fe²⁺ et H₂O₂) peut devenir un facteur limitant puisque l'ion ferreux et le peroxyde d'hydrogène se comportent comme des pièges à radicaux •OH (réaction 1.8-1.10). De plus, à forte concentration de réactif, le

système évolue vers une pollution secondaire par précipitation de fer ferrique sous forme de boues d'hydroxyde ferrique, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ce qui nécessite un traitement supplémentaire pour son élimination.

Plusieurs paramètres opératoires influencent la cinétique de réaction de Fenton et par conséquent son efficacité dans le traitement des eaux. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche [38-48]. Parmi tous ces paramètres l'effet du pH de la solution et la concentration initiale en réactifs (Fe^{2+} et H_2O_2) sont les plus importants:

- **le pH:** Le procédé Fenton (et les procédés basés sur la réaction de Fenton tels que photo-Fenton, électro-Fenton, etc.) fonctionnent de manière optimale pour une valeur de pH autour de 3 [49]. Pour les valeurs de pH supérieur à 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde. En dessous du pH 2,5 l'efficacité de la réaction diminue à cause de [50]:

1. formation des complexes de fer ferreux,

2. augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $\cdot\text{OH}$ par H_2O_2 :



3. inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux :



- **la concentration en réactifs** [51] :

4. Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique sans influencer le rendement de la réaction.

5. Une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique de celle-ci.

Par contre des concentrations élevées de ces réactifs entraînent la cinétique des réactions parasites 1.10 et 1.14.

La concentration optimale en H_2O_2 dépend de la concentration en fer, de la nature et de la concentration du polluant. Une dégradation efficace s'obtient généralement pour un rapport de $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ entre 10 et 40 selon la nature et la concentration des polluants présents dans l'eau à traiter.

I.2.4.5 Procédés photochimiques

I.2.4.5.1 Photolyse de H_2O_2

L'irradiation du peroxyde d'hydrogène a le double avantage d'absorber dans l'ultraviolet et de conduire directement à la formation des radicaux hydroxyles :



Par contre le coefficient d'absorption molaire est assez faible dans la région de l'UV. Il est alors nécessaire d'utiliser une forte concentration de peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques.

I.2.4.5.2 Photocatalyse homogène : photo-Fenton

Les ions ferreux du système Fenton peuvent être générés catalytiquement par photochimie afin de limiter l'ajout du sel de fer ferreux et la formation de boues d'hydroxyde ferriques. En effet, le procédé photo-Fenton (système UV/H₂O₂/Fe³⁺) est basé sur la catalyse photochimique de la réaction de Fenton. En effet, au pH optimal le fer ferreux se trouve sous forme Fe(OH)²⁺. Cette forme de fer absorbe la lumière UV et visible pour produire des radicaux hydroxyles :



Comme le montre les équations, l'irradiation du réactif de Fenton (procédé photo-Fenton) permet de produire des $\cdot\text{OH}$ supplémentaire d'une part et de catalyser la réaction de Fenton (Eq. 1.32) d'autre part, ce qui augmente l'efficacité du procédé.

I.2.4.5.3 Photocatalyse hétérogène

La dépollution photocatalytique, qui utilise les semi-conducteurs comme TiO₂, Fe₂O₃, constitue une technique alternative de dépollution des eaux usées. Il s'agit de la combinaison de l'énergie solaire et de la catalyse hétérogène. Cette technique de dépollution peut être combinée à des technologies utilisant l'énergie solaire pour obtenir la minéralisation complète des polluants toxiques présents dans l'eau.

Le dioxyde de titane (TiO₂) est le photocatalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaire industrielle [52, 53], en raison de la faible énergie nécessaire à son activation (E_{act}= 3,2 eV).

I.2.5 Ozonolyse

Le procédé O₃/UV est un procédé d'oxydation avancée largement utilisé dans le traitement des eaux potables pour l'élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires [54-56].

Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ($\epsilon_{O_3} = 3600 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est largement supérieur à celui de H_2O_2 ($18,6 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) à 254 nm. Par conséquent, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations que la photolyse du peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure émettant à 254 nm.

I.2.6 Sonolyse

Certains ultrasons sont connus pour produire des microbulles de cavitation dans des milieux liquides. La cavitation est la formation, la croissance et l'effondrement (implosion) soudaine des microbulles de gaz dans les liquides. Des bulles de cavitation sont produites pendant le cycle de raréfaction (Figure I.4) des ondes acoustiques.

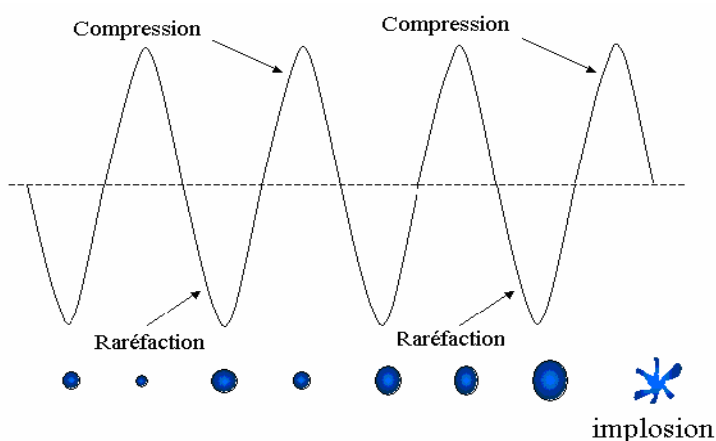


Figure I- 5. Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles.

L'irradiation ultrasonique de l'eau conduit, d'autre part, à la formation des radicaux hydroxyles ou peroxydes. Les radicaux libres formés peuvent par la suite procéder à des réactions secondaires pour produire le peroxyde d'hydrogène. Les fréquences des ultrasons utilisées varient de 20 MHz à 400 MHz [57].

La dégradation des polluants organiques a lieu par les radicaux hydroxyles, d'une part, et par la combustion dans des bulles de cavitation ($\approx 3000 \text{ }^\circ\text{C}$), d'autre part. L'efficacité du traitement dépend des propriétés physiques et chimiques des polluants organiques [58].

- ◆ Des composés hydrophiles et non-volatiles sont oxydés par les radicaux fortement réactifs (comme $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$ produit par sonolyse de l'eau) dans la solution et/ou à l'interface de liquide-bulles selon les concentrations de substrat.
- ◆ Des composés hydrophobes et volatils sont dégradés principalement par la décomposition pyrolytique directe qui a lieu dans la région interface chaude ou dans la phase gazeuse des bulles implorées.

Un des problèmes de la sonolyse est la faible efficacité de dégradation. Cependant, il a été rapporté par plusieurs études que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité de photocatalyse.

I.2.7 Procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, on utilise deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles ; soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton 'électro-Fenton). Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie [59-62]

I.2.7.1 Oxydation anodique

L'oxydation anodique est une méthode électrochimique classique utilisée pour la destruction des polluants organiques. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés (OH_{ads}) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau:



L'oxydation anodique des polluants organiques est habituellement exécutée dans le compartiment anodique d'une cellule divisée où dans une cellule non divisée, à l'aide d'une anode comme le Pt [63], le PbO_2 , SnO_2 [64, 65] ou le diamant dopé au bore (BDD) [66-69].

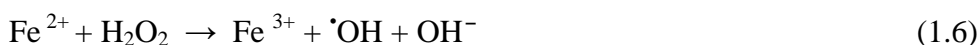
La plupart des polluants aromatiques sont rapidement dégradés par l'oxydation anodique mais la minéralisation complète nécessite généralement des durées de traitement longues en raison de la génération des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables par les OH .

I.2.7.2 Electro-Fenton

Ces dernières années, plusieurs méthodes indirectes d'électro-oxydation destinées aux traitements des eaux polluées impliquant l'électrogénération de H_2O_2 ont été développées [70-73]. Ces méthodes sont basées sur la production continue de H_2O_2 en milieu aqueux contaminé par la réduction bi-électronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée : nappe de mercure [74, 75] , graphite modifié [76] , feutre de carbone [71] , ou cathode à diffusion d'oxygène [70] . Il est couramment appliqué avec une anode de Pt [71, 77] mais d'autres matériaux d'anode telles que le PbO_2 [65, 79], le diamant dopé au bore [68, 78] ; ou le fer [70] peuvent être utilisés dans une

cellule divisée (3 électrodes) ou non divisée (2 électrodes). Différents types de catalyseurs tels que les ions de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} peuvent être utilisés, seuls ou combinés, pour produire les radicaux hydroxyles.

Une quantité catalytique ($< 1 \text{ mM}$) d'ions M^{n+} (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ...) est ajoutée à la solution à traiter afin d'augmenter le pouvoir oxydant du H_2O_2 généré électrochimiquement. Le réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) produit *in situ*, conduit à la formation des radicaux hydroxyles :



La génération *in situ* du réactif de Fenton dans la solution permet d'éviter la consommation de grandes quantités de réactifs (H_2O_2 et Fe^{2+}). L'électrochimie permet de contrôler la réaction de Fenton en évitant l'accumulation de Fe^{3+} dans le milieu réactionnel et par conséquent la formation de boues de processus. Dans ce système, le peroxyde d'hydrogène est généré par réduction d'oxygène moléculaire en milieu acide à partir d'une solution saturée d'oxygène (Eq. 1.34) au début d'électrolyse par barbotage d'air comprimé. Les ions ferreux sont électrogénérés soit par réduction des ions ferriques introduits à la solution en quantité catalytique (Eq. 1.35), soit par les ions ferriques formés par la réaction de Fenton (dans le cas où le catalyseur est l'ion Fe^{2+}). Ces deux réactions ont lieu à la cathode simultanément :

L'oxygène moléculaire nécessaire à la production de l'eau oxygénée (Eq.I.36) est fabriqué à l'anode de Pt par oxydation de l'eau:



Ces réactions sont représentées schématiquement dans la Fig. 6 qui fait apparaître les deux cycles catalytiques ; un concernant la régénération d'ions ferreux, l'autre celle de H_2O_2 . L'équation-bilan correspondant au procédé électro-Fenton peut être obtenue par la somme des réactions 1.6, 1.34-1.36:



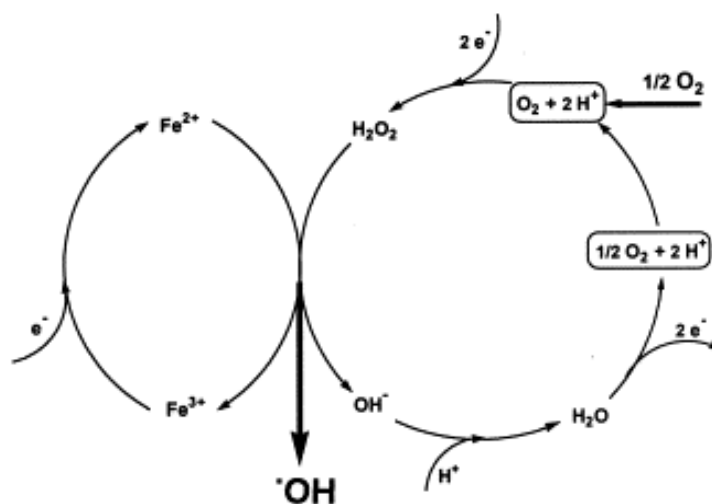


Figure I- 6. Production électrocatalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé électro-Fenton (Oturan et al, 2001) [80].

Avantage du procédé électro-Fenton

- La production *in situ* du réactif de Fenton (H_2O_2 et Fe^{2+}) présente un avantage important par rapport à la réaction de Fenton classique. Une concentration catalytique en Fe^{2+} est suffisante pour faire fonctionner le système Fenton grâce à l'électrogénération catalytique de celui-ci.
- Le procédé électro-Fenton est caractérisé par un coût de fonctionnement et d'investissement nettement inférieur à celui d'ozonation. En effet, celle-ci est une opération coûteuse en énergie, et il est souvent nécessaire d'ajouter du H_2O_2 pour produire les $\cdot\text{OH}$.
- Ce procédé peut être facilement combiné avec d'autres POA, notamment les UV, les ultrasons et le traitement biologique.
- La quantité du catalyseur (cation métallique) introduit dans la solution est de l'ordre des concentrations présentes dans l'eau naturellement sous formes libres ou complexées par la matière organique naturelle telle que les acides fulviques. Cela présente un double avantage : non introduction du catalyseur dans le cas de traitement des eaux naturelles polluées et l'introduction directe des eaux usées traitées dans les milieux naturels sans traitement supplémentaire visant à éliminer le cation métallique (catalyseur) ajouté initialement.

I.3 Généralités sur les polluants organiques étudiés

Nous avons étudié la dégradation de 3 herbicides (de maïs essentiellement): atrazine et ses remplaçants la sulcotrione et la mésotrione.

I.3.1 L'atrazine

L'atrazine ($C_8H_{14}ClN_5$) est un herbicide aromatique de la famille des triazines. C'est un produit de synthèse organique qui est produit à partir de la réaction du chlorure de cyanuryle sur l'éthylamine et l'isopropylamine. L'atrazine était largement utilisé jusqu'à juin 2003 et tenant compte de sa faible biodégradabilité, est considéré comme un polluant chronique des eaux de surface et souterraines en France et dans bien d'autres pays [81] [18]. L'atrazine a été l'un des pesticides les plus fréquemment utilisés aux Etats-Unis et en Europe.

L'atrazine, en tant que produit phytosanitaire, a été mis sur le marché dans les années 1950 par la société J. R. Geigy (actuellement Novartis Crop Protection AG). En France, elle a été introduite en 1962 et a été largement utilisée à cause de ses caractéristiques avantageuses et a été massivement utilisée pendant quarante ans.

C'est un herbicide servant principalement au contrôle des mauvaises herbes graminoides et à feuilles larges, dans les champs de maïs, de colza et de bleuet nain et s'emploie également pour détruire les mauvaises herbes en général dans les secteurs non cultivés et les zones industrielles. Au marché, elle a été commercialisée sous différents noms: Aatrex, Aktikon, Atranex, Primatol, Malermis, Atratol, Gesaprim et Zeapos.

En septembre 2001, le Ministre français de l'Agriculture a annoncé l'interdiction de l'atrazine et des autres triazines sur l'ensemble du territoire national à cause des dangers qu'ils représentent pour la santé humaine et de leur présence généralisée dans les réserves d'eau. Cette mesure stipulait le retrait du marché français de l'atrazine avant le 30 septembre 2002, ainsi que l'interdiction de son utilisation après le 30 juin 2003.

Par ailleurs, l'AFSSA (l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments) a confirmé l'absence de risques cancérigènes avérés, mais elle recommande de ne plus consommer l'eau lorsque la présence d'atrazine et de ses dérivés dépassent des valeurs seuils situées à respectivement $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ pour les nourrissons, $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ pour les enfants et $2 \mu\text{g L}^{-1}$ pour les adultes. (Dossier technique de Ministère de l'Agricole et de la Pêche du 18 septembre 2001: «Interdiction des triazines: la procédure est engagée»).

En 2004, suit une interdiction totale de son utilisation dans plusieurs pays européens, dont la France, l'Italie, les Pays-Bas et l'Allemagne, l'Union Européenne (Décision de la Commission 2004/248/CE) a décidé de ne pas renouveler l'autorisation d'utilisation de l'atrazine en tant que herbicide.

En effet, la présence généralisée dans les eaux de surface et souterraines de traces d'atrazine

et notamment de ses métabolites nécessite encore aujourd'hui la mise en place de traitements spécifiques. D'autre part, l'observation d'une efficacité moins avérée de l'atrazine, liée à l'apparition de phénomènes de résistance de certaines mauvaises herbes a facilité son interdiction sur le marché européen.

I.3.1.1 Propriétés physico-chimiques

L'atrazine ou 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine est un herbicide aromatique hétérocyclique de Classe III (légèrement toxique) selon la classification de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Elle est classée comme pesticide restreint d'utilisation en raison de son fort potentiel de contamination des eaux souterraines.

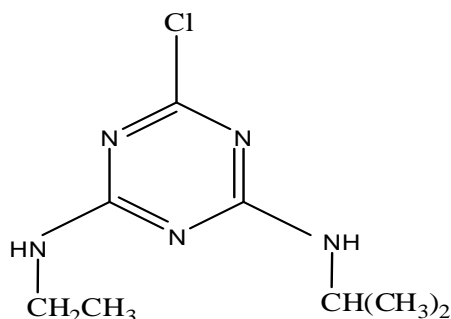


Figure I- 7. Structure chimique de l'atrazine

Tableau I.3. Propriétés physico-chimiques de l'atrazine (www.chemfinder.com)

Formule brute	$C_8H_{14}ClN_5$
Masse molaire	$215.69 \text{ g mol}^{-1}$
Etat physique	Solide cristalline, blanc
Solubilité dans l'eau	30 mg L^{-1} à 20 °C , 33 mg L^{-1} à 27 °C
Solubilité dans le méthanol	15000 mg L^{-1} à 20 °C
pK_a	1.64
Pression de vapeur	$2.89 \times 10^{-7} \text{ mm Hg}$ à 25 °C
Densité	1.187 à 20 °C
Point d'ébullition	200 °C
Point de fusion	$171-175 \text{ °C}$
Constante de Henry	$2.36 \times 10^{-9} \text{ atm-m}^3 \text{ mol}^{-1}$

L'atrazine est une base faible (pK_a de l'acide conjugué étant égal à 1,64), peu soluble dans l'eau (30

mg.L⁻¹ à 20 °C) avec un coefficient de partage K_{OW} de 398. Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le Tableau I.3.

I.3.1.2 Toxicité

L'atrazine présente une faible toxicité aiguë pour les mammifères. En raison de sa faible solubilité, cette toxicité ne se produit pas par résorption cutanée. Elle ne provoque pas d'irritation de la peau ou des yeux. L'atrazine peut avoir des effets indésirables sur la santé des personnes exposées à des concentrations supérieures à celles recommandées. Une exposition à des concentrations élevées d'atrazine dans l'eau potable peut provoquer des nausées et des étourdissements. Des études menées chez des humains ont mis quelque peu en évidence une association entre l'atrazine et les risques accrus de cancer des ovaires ou de lymphomes. Toutefois, l'information recueillie ne permet pas de conclure que l'atrazine en est la cause. D'après les études faites sur des rats, l'atrazine serait possiblement cancérigène pour l'être humain.

Des études menées sur les animaux montrent également que l'atrazine peut induire des déséquilibres hormonaux en exerçant des effets négatifs sur la glande pituitaire.

A titre indicatif, le Tableau I.4 donne quelques valeurs de DL₅₀ (dose létale tuant la moitié d'une population en un temps donné) de l'atrazine pour différents types d'animaux.

Tableau I.4 : Toxicité de l'atrazine en termes de DL₅₀ par voie orale (VO) et par voie d'absorption cutanée (VAC) pour quelques animaux [130].

Animal	Rats/VO	Rats/VAC	Souris/VO	Lapins/V O	Lapins/VAC	Hamsters/VO
DL ₅₀ (mg kg-	3090	>3000	1750	750	7500	1000

I.3.1.3 Elimination de l'atrazine des eaux

La pollution des eaux et des sols par l'atrazine était (ou est encore) un problème récurrent dans le monde qui dépend du niveau de développement technico-économique des pays. Son utilisation s'est actuellement interdite dans plusieurs pays mais ses effets de pollution restent toujours importants, du notamment de la persistance de ses métabolites. Depuis son introduction sur le marché mondial, son utilisation massive et sa faible biodégradabilité ont fait de l'atrazine un polluant majeur des nappes d'eau souterraines. La prévention est donc essentielle et repose sur les trois aspects suivants:

- L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes pour les pays où son utilisation est légale.
- L'aspect sanitaire qui comporte en particulier le contrôle technique des installations dans les dépôts de stockage.
- L'aspect scientifique et technologique qui correspond à l'amélioration des procédés de dégradation.

Les différentes techniques chimiques, biologiques et physiques ainsi que des procédés d'oxydation avancée utilisées dans le traitement des eaux polluées ont été appliquées à l'atrazine.

Les principaux procédés utilisés sont: l'ozonation, la dégradation photochimique, l'adsorption sur charbon actif et les procédés membranaires. Les procédés prometteurs pour l'élimination des pesticides comme l'oxydation chimique par le réactif de Fenton et le traitement biologique font l'objet de recherche. Les POA ont été appliqués à la dégradation de l'atrazine. Les études menées à ce jour se sont révélées efficaces quant à la dégradation de l'atrazine en ses métabolites, mais elles sont restées insuffisantes en ce qui concerne sa minéralisation.

I.3.1.4 Biodégradation

La dégradation biologique est considérée comme une des voies principales de dégradation des pesticides dans les sols et dépend de nombreux facteurs tels la structure chimique du pesticide, le type et la texture du sol, le pH, la température et l'humidité [82]. La densité de la population des microorganismes diminuant avec la profondeur du sol, on observe une diminution de la biodégradation dans les couches profondes, la dégradation abiotique devenant alors prépondérante. Le pH du sol joue un rôle important puisqu'il va favoriser une dégradation biologique pour les pH allant de 5,5 à 8 ou influencer la dégradation par voie chimique dans les sols acides ($\text{pH} < 5,5$); c'est ce qui a été observé [83] dans le cas de l'atrazine.

De nombreux microorganismes, utilisés en cultures pures ou en consortium, ont été isolés à partir de milieux pollués, et testés pour leur capacité à métaboliser l'atrazine, aussi bien dans les sols que dans l'eau. Les études réalisées sur la biodégradation de l'atrazine ont mis en évidence que certaines bactéries sont capables de métaboliser l'atrazine en utilisant la molécule comme source d'azote [84, 85] ou de carbone [86, 87], nécessaire à leur développement.

Dans des stations de traitement des eaux polluées par atrazine, une communauté bactérienne capable de minéraliser l'atrazine, a été utilisée dans les étapes de traitement biologique [88]. En effet, la biodégradation de l'atrazine dans le sol par une communauté bactérienne est très complexe parce qu'elle comporte une voie multiple de dégradation [89].

La dissipation de l'atrazine dans les sols a été aussi étudié [90], en ajoutant de différent

matériel biologique avec des produits chimiques nutritifs. Après l'observation, il est avéré que les sols sans aucun apport nutritif montraient une dissipation plus lente de l'atrazine (15.28%) tandis que l'ajout de citrate de sodium augmentait la dissipation de l'atrazine jusqu'à 31.8%.

La biodégradation des s-triazines, y compris l'atrazine, a été étudiée intensivement par Cook, 1987 [91]. Plusieurs microorganismes ont été obtenus par enrichissement des cultures d'azote-limitées qui pouvaient dégrader les sous-produits industriels de s-triazine synthétique comme sources d'azote. Cook a aussi proposé un mécanisme général pour la biodégradation des s-triazines. Dans celui-ci, la dégradation des triazines conduit à l'acide cyanurique, dernier intermédiaire triazinique; puis, la dégradation complète des triazines en CO₂ et des ions chlorures et nitrates via les composés intermédiaires non cycliques comme le biuret et l'urée [92].

I.3.1.5 Dégradation par réactif de Fenton

Ce procédé consiste en une oxydation par les radicaux hydroxyles formés à partir de la réaction de Fenton.



Arnold et al. [93] ont étudié la dégradation de l'atrazine par le réactif de Fenton en fonction de la concentration des réactifs FeSO₄ et H₂O₂, leur rapport $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ et le pH du milieu. Le taux de dégradation d'atrazine a été diminué lorsqu'on a passé de pH 3 à pH 9 de l'ordre de 99% (pH 3) à 37 % (pH 9). Les auteurs ont montré que le traitement optimal par le réactif de Fenton était possible avec le rapport $R = 1$ et que l'atrazine était dégradée dans 30 secondes, produisant deux produits principaux (deisopropylatrazine amide et chlorodiamino-s-triazine). La déchlorination des s-triazines alkylés était observée comme un mécanisme important de dégradation d'atrazine par le réactif de Fenton.

Dans le même contexte, Chan et Chu [94] ont étudié la modélisation de la cinétique de réaction de Fenton sur la dégradation de l'atrazine. Ils ont bien démontré que la cinétique de dégradation de l'atrazine est lancée par une diminution rapide dans un premier temps, qui se poursuit à un rythme beaucoup plus lent. Cependant, la capacité d'oxydation est plus sensible par rapport à la concentration initiale de Fe²⁺ dû à la présence des réactions secondaires. Les résultats montrent que l'atrazine peut être dégradée jusqu'à 97% par les radicaux hydroxyles à condition que la concentration du sel ferreux soit de 0.20 mM.

La dégradation de l'atrazine dans le sol en milieu très acidifié (pH 1) a été étudiée par Mecozzi et al. [95]. Ils ont réalisé leurs expériences avec un excès en peroxyde d'hydrogène qui a été ajouté en deux étapes par rapport à l'ion ferreux pour un rapport R de 11. Dans ces conditions,

ils ont obtenu un taux de dégradation de 89% et un degré de minéralisation de 40% en terme de COT dans le sol. Les résultats indiquent que lors de la dégradation dans le sol par le réactif de Fenton, la voie préférentielle de dégradation d'atrazine est la déchloration au lieu de la désalkylation.

Gallard et al. [96] ont réalisé une étude ayant pour objectif la comparaison des vitesses de décomposition du peroxyde d'hydrogène et d'oxydation de l'atrazine par les systèmes catalytiques $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, et $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ à pH 3.0. Cette étude a confirmé le fait que les vitesses de décomposition de H_2O_2 et par conséquent celle de l'oxydation de l'atrazine étaient plus lentes en présence de Cu^{2+} qu'en présence de Fe^{3+} et que l'addition de Cu^{2+} augmentait l'efficacité du système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Gallard et al. [97] ont également déterminé la constante de vitesse de l'oxydation de l'atrazine par les radicaux hydroxyles produits par le système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$: $k = 3,0 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour la forme moléculaire et $k = 1,2 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour la forme protonée.

I.3.1.6 Photodégradation

Les polluants organiques peuvent aussi être dégradés par les procédés photochimiques. Ceux-ci nécessitent une source artificielle de rayonnement ou l'irradiation par des rayonnements solaires.

La dégradation photochimique de l'atrazine a été largement étudiée sous irradiation UV/visible, en présence ou non d'un catalyseur [98, 99]. Maurino et al. [98] ont examiné la dégradation photocatalytique de l'atrazine sous le rayonnement solaire simulé dans les suspensions aqueuses de diverses poudres de semi-conducteurs (TiO_2 , ZnO , WO_2 , SnO_2 et Fe_2O_3). Parmi ceux-ci, le TiO_2 a été décelé comme le plus efficace. La dégradation photocatalytique de l'atrazine dans la suspension de TiO_2 a été effectuée avec succès dans un réacteur modulaire traversé par la lumière solaire [99]. La dégradation a conduit à la minéralisation des substituants alkyles donnant le 2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazine (acide cyanurique) comme produit final.

Concernant les systèmes photocatalytiques avec le TiO_2 , il n'y a que quelques travaux décrivant la photodégradation de l'atrazine en présence du fer(III), Krysova et al. [100].

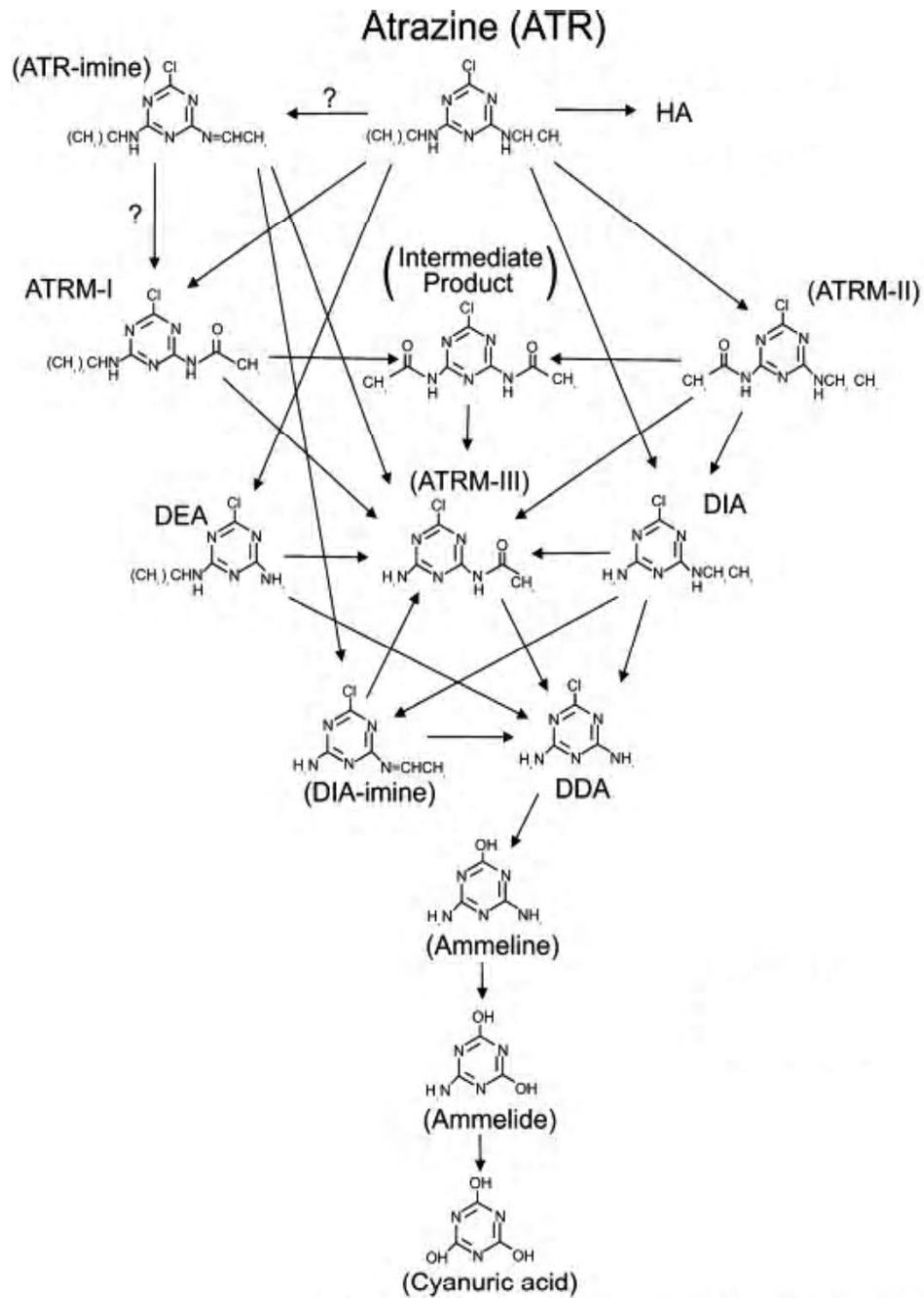


Figure I- 8. Mécanisme de dégradation de l'atrazine par ozonation (Acero et al., 2000) [101]

I.3.1.7 Ozonolyse

L'ozone est utilisé comme désinfectant et/ou oxydant dans le traitement des eaux. Dans le cas de traitement des eaux destinées à la consommation humaine, l'ozone est habituellement appliqué pour les **buts** multiples : désinfection, élimination des goûts et d'odeur, et dégradation des contaminants organiques. Plusieurs études ont démontré que l'ozonation combinée avec le H₂O₂ ou UV pourrait être une approche potentielle pour la dégradation de l'atrazine (Acero et al., [101],

Nelieu et al., [102] Adams et Randtke [103]. (Acero et al., [101] ont proposé un mécanisme de dégradation de l'atrazine par ozonation (Fig. 8). L'ozonation est souvent couplée avec un autre POA. Nélieu et al. [102] et Acero et al [101] ont aussi étudié la possibilité de couplage avec H₂O₂.

I.3.1.8 Dégradation par voie électrochimique

Très peu de travaux ont porté sur la dégradation électrochimique de l'atrazine. Pratap et Lemley [104, 105] ont étudié la dégradation électrochimique de l'atrazine en solution aqueuse. Ils ont effectué les expériences dans une cellule électrochimique en présence de H₂O₂ sur une électrode en fer, avec ou sans irradiation d'UV. Les traitements ont été exécutés avec 50, 100, 200, et 400 ppm de fer. Une diminution rapide de la concentration de l'atrazine a été observée avec 200 et 400 ppm du fer. Par contre, la concentration de l'atrazine demeurait inchangée après avoir atteint une valeur donnée. Pour obtenir un taux de dégradation plus élevé, le système a été modifié par l'addition continue du peroxyde d'oxygène. Une dégradation de 99 % est réalisée avec le rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 5$. Mais la minéralisation était très loin d'être complète.

Dans une autre étude Ventura et al. [106] [43] ont étudié la dégradation de l'atrazine par le procédé électro-Fenton en comparant avec le système Fenton classique. Le système Fenton conduit à une dégradation rapide de l'atrazine mais ses intermédiaires restent dans la solution. Par contre, dans le procédé électro-Fenton, la dégradation de l'atrazine est lente mais l'électrogénération continue des radicaux hydroxyles permet l'élimination partielle des intermédiaires réactionnels à la fin de l'électrolyse, mais le taux de minéralisation reste toujours faible.

D'autre part, Malpass et al. [107] ont montré que le traitement électrochimique de l'atrazine dépend du pH du milieu et de la nature des matériaux utilisés en tant que électrode. Pour les intensités de courant appliqué de 40 et 60 mA et en présence de NaCl, la dégradation de l'atrazine est complète pour les 2 types d'électrodes utilisés. Tandis qu'en présence de Na₂SO₄ la dégradation de l'atrazine est incomplète. Aussi, l'utilisation de l'électrode en Ti/Ir et en présence de Na₂SO₄ conduit au plus haut degré d'efficacité dégradation et de minéralisation de l'atrazine qu'en utilisant l'électrode en Ti/Ru.

Le travail de Balci et al. [108] constitue la seule étude qui va au-delà de 60% de minéralisation de la solution d'atrazine en utilisant un POA. Les résultats de ce travail montrent que la solution d'atrazine se dégrade efficacement et on arrive à un taux de minéralisation de 80% à la fin de 10 h de traitement. Ce travail a aussi montré que un couplage de procédé électro-Fenton avec des procédés biologiques pour une élimination totale de l'atrazine était possible.

I.3.1.9 Procédés membranaires

La nanofiltration est utilisée dans les procédés de purification d'eau, tel que l'adoucissement, la décoloration et l'élimination de micropolluants organiques. Elle permet de séparer même des molécules de petite taille. La nanofiltration permet ainsi de retenir une partie importante de la matière organique ainsi que les ions divalents et les bactéries.

I.3.2 LA SULCOTRIONE

La sulcotrione est un herbicide sélectif du maïs proposé pour remplacer l'atrazine. Cet herbicide foliaire permet un désherbage performant et de ce fait, tend à remplacer l'atrazine en parts de marché. Cependant, son impact environnemental est très peu documenté, c'est la raison pour laquelle cette molécule a retenu notre attention. La sulcotrione est généralement utilisée en post-levée des adventices au stade de 4-6 feuilles du maïs, mais peut aussi être utilisée en pré-émergence et en pré-semis.

I.3.2.1 Propriétés physico-chimiques

La sulcotrione [2-[2-chloro-4-(méthylsulfonyl)benzoyl]-1,3-cyclohexanedione] (Fig. 9) est un acide faible de la famille des tricétones. Elle possède une constante d'acidité de $pK_a = 3.1$.

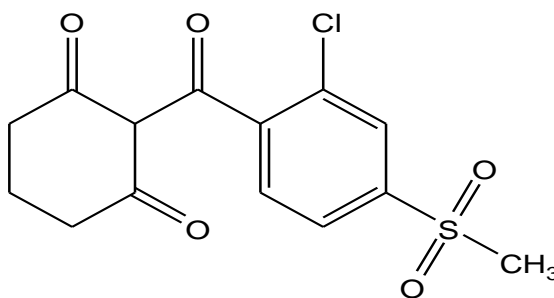


Figure I- 9. Formule développée de la sulcotrione.

Cet herbicide a été découvert par Zeneca Ag Products (maintenant Syngenta) et lancé sur le marché en Europe par Bayer Crop Science SA sous le nom commercial de Mikado (Chaabane et al., 2005 [109]).

Tableau I.5. : Propriétés physico-chimique de la sulcotrione (www.chemfinder.com)

Formule brute	C ₁₄ H ₁₃ SO ₅ Cl
Masse molaire	328.7 g mol ⁻¹
Etat physique	Solide cristalline
Solubilité dans l'eau	165 mg L ⁻¹ à 25 °C,
pK _a	3.1 (23 °C)
Pression de vapeur	0.005 mm Hg à 25 °C
Point de fusion	139 °C
Constante de Henry	9.96 x10 ⁻⁶ atm-m ³ mol ⁻¹

La sulcotrione est absorbé par les feuilles et les racines des herbes [110] [50] et agit principalement par voie foliaire en affectant la synthèse de la chlorophylle. Elle produit plusieurs isomères par l'énolisation de cétone. La sulcotrione s'adsorbe sur la matière organique du sol [111]. L'adsorption dans le sol inorganique est faible avec une K_d variant de 0,23 à 7,04, mais son adsorption augmente avec l'augmentation du contenu en matière organique du sol [112]. D'après Rouchaud et al [110], la texture du sol n'est pas le paramètre principal déterminant la persistance de la sulcotrione dans le sol. Sa dissipation est plus rapide dans un sol neutre ou légèrement basique que dans un sol acide. Trois métabolites de la sulcotrione ont été identifiés dans cette dernière étude (Fig. 10). L'activité herbicide du métabolite 1 est environ 75% de celle de la sulcotrione. D'après ce travail, le métabolite 1 se transforme dans le sol en métabolite 2 par le clivage de la liaison C-C entre les atomes de carbone C5 et C6 du groupement aliphatique.

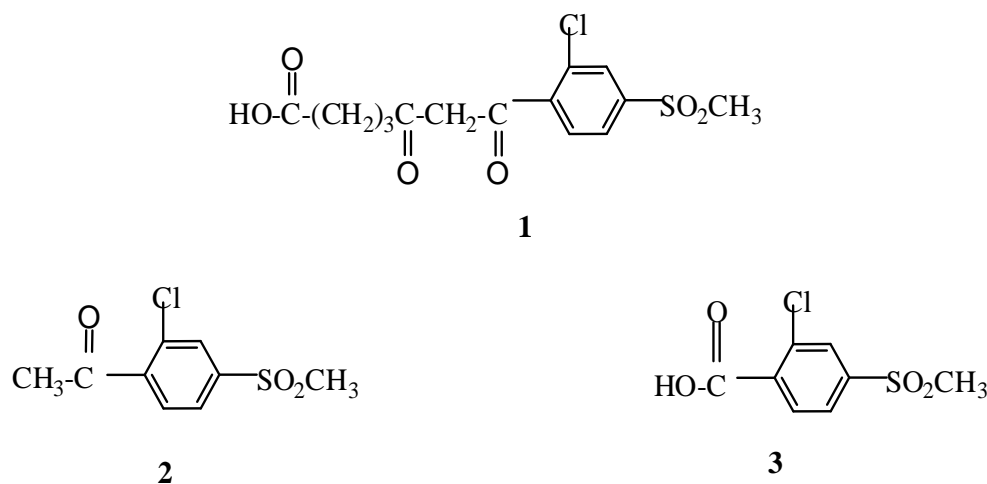


Figure I- 10. Les métabolites identifiés de la sulcotrione

I.3.2.2 Dégradation de la sulcotrione

La sulcotrione est le plus souvent dégradée en métabolite 3 (Fig. 10), l'acide 2-chloro-4-méthylsulfonylbenzoïque acide (CMBA) comme métabolite principal qui n'a pas d'activité herbicide [112,113]. Il est à noter que pour évaluer l'impact environnemental de la sulcotrione dans le milieu aqueux une attention particulière devrait être portée sur l'importance de la présence de ses métabolites, qui peuvent varier en fonction de la pratique culturale établie sur la parcelle considérée et aussi sur les conditions pédoclimatiques.

La dégradation de la sulcotrione dans les sols dépend des conditions biologiques est dure entre 2 et 60 jours [114].

Ter Halle et al. [115] ont étudié la photodégradation de la sulcotrione en milieu aqueux. Ils ont observé une photo-transformation très lente à pH 6.5: moins de 10% de la sulcotrione initiale est transformée après 6 h d'irradiation. Par contre, la photodégradation a été beaucoup plus rapide à pH 2.5; une conversion de 50 % est mesurée après 70 min d'irradiation. A pH 3.8, une vitesse de la photo-transformation intermédiaire a été observée: moins de 50 % de sulcotrione est photolysé après 6 h d'irradiation. Dans un autre travail des mêmes auteurs, la sulcotrione a été irradiée avec une intensité identique à celle du rayonnement solaire. La photodégradation a conduit à la formation des produits intermédiaires **CMBA** (2-chloro-4 methylsulfonylbenzoic acid) et **CHBA** (5,7-diceton-7-(2-chloro-4-methylsulfonylphenyl) heptanoic acid).

Le degré de la dégradation de la sulcotrione dans les sols suivant son adsorption par les plantes peut changer le risque de la contamination environnemental [116] [56].

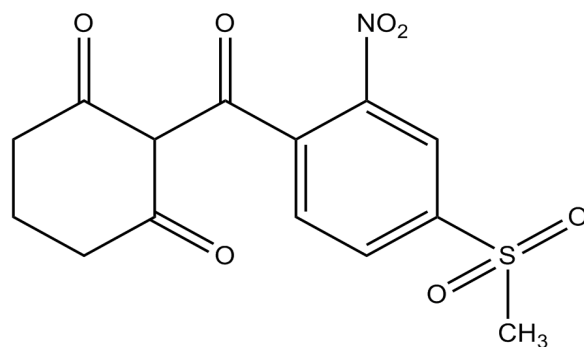
Malgré son profil favorable en aspect environnemental et toxicologique, la sulcotrione est quand même catégorisé comme un « pesticide à risque réduit » par le US EPA et par la communauté scientifique [117-121].

I.3.3 LA MESOTRIONE

La mésotrione est un herbicide de même famille que de la sulcotrione et constitue un autre herbicide sélectif du maïs proposé pour remplacer l'atrazine. Comme la sulcotrione, La mésotrione est aussi un herbicide foliaire permettant un désherbage performant et de ce fait, tend à remplacer l'atrazine en parts de marché.

I.3.3.1 Propriétés physico-chimiques

La mésotrione {2-(4- methylsulfonyl-2-nitrobenzoyl) 1,3-cyclo-hexanedione} est une substance de la famille des triketone, c'est un herbicide conçu pour utilisation dans la protection de la culture de maïs et en remplacement de l'atrazine.



Mesotrione

Figure I-11. La formule structurale de la mésotrione

Tableau. I.6 : Principales propriétés physico-chimiques de la mésotrione (www.chemfinder.com)

Formule brute	C ₁₄ H ₁₃ NO ₇ S
Masse molaire	339.3 g mol ⁻¹
Etat physique	Solide cristalline, jaune à temp. amb.
Solubilité dans l'eau	160 mg L ⁻¹ dans l'eau à 20°C; 2200 mg L ⁻¹ à pH 9 à 20 °C
Solubilité dans le méthanol	4.6 g L ⁻¹ à 20 °C
pK _a	3.12 à 20 °C
Pression de vapeur	< 5.7 x 10 ⁻⁶ Pa à 20°C
Densité	1.49 g L ⁻¹ à 20° C

Point d'ébullition	60-360°C
Point de fusion	165.3 °C
Constante de Henry	$< 5.1 \times 10^{-7} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$ à 20°C à 256 nm
UV/VIS absorption (max.)	= 213 nm
Photostabilité dans l'eau (DT ₅₀)	81-88 jour, en été, à <i>ca.</i> 40 °N latitude. 89-97 jours, en été, à <i>ca.</i> 50 °N latitude

La mésotrione est un herbicide chimiquement dérivé par le phytotoxin naturel produit par la plante *Callistemon citrinus* et accepté par USA EPA en 2001 et enregistré en Europe en 2000 sous le nom Callisto comme un herbicide pré et poste-émergent pour la protection des cultures. Elle est développée par Zeneca's Richmond et commercialisée au USA par Syngenta Crop Protection Inc. [122].

La mésotrione est produite pour minimiser les effets secondaires de l'atrazine dans l'environnement. Cependant elle affecte l'activité microbienne ainsi que la diversité de l'écosystème dans les sols et dans le milieu aqueux [123].

Les travaux récents ont montré que la mésotrione exhibe une faible capacité de rétention dans les différents sols [124].

La mésotrione peut être appliquée sur la culture de maïs à une hauteur de plus de 76 cm ou après les 8 semaines de développement de la culture [125].

Aussi, en aspect toxicologique la mésotrione a été classée comme dangereuse pour l'environnement par CEE. Mais comme elle est commercialisée qu'en 2001 on ne possède pas de trop de données quant à son impact sur l'environnement [126].

3.3.2 Dégradation de la mésotrione

La dégradation microbologique de la mésotrione donne 2 produits biotransformés: le MNBA (acide 4-methylsulfonyl-2-nitrobenzoic) et l'AMBA (acide 2-amino-4-methylsulfonylbenzoic) [127].

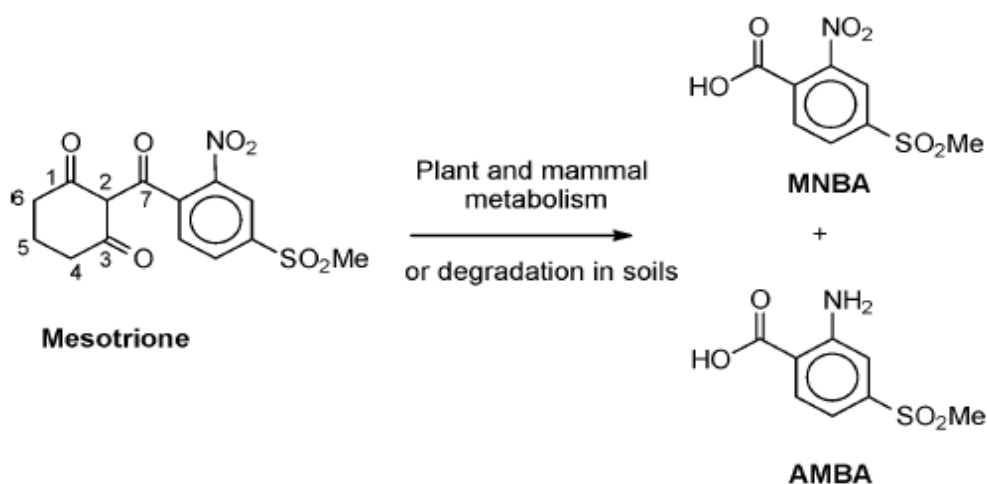


Figure I-12. Dégradation de mésotrione par voie biologique

Très peu de travaux ont porté sur la dégradation chimique de la mésotrione. La réaction de Fenton a été employée avec du succès à la dégradation de la mésotrione dans le milieu aqueux. Dans cette étude le procédé de Fenton a dégradé complètement la mésotrione dans l'eau au bout de 15 minutes tandis que la minéralisation quasi-totale est obtenue après 90 minutes de traitement. La réaction a été menée sous des conditions optimales de H_2O_2 et de Fe^{2+} dans un milieu acide de $\text{pH} = 3.5$ [128].

Références bibliographiques- Chapitres I

- [1] Meyer A., Chrisman J., Moreira J.C., Koifman S., 2003. Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Environ Res.*, **93**, 264-271.
- [2] Viel J.F., Challier B., Pitard A., Pobel D., 1998. Brain cancer mortality among French farmers: the vineyard pesticide hypothesis. *Arch. Environ. Health.*, **53**, 65–70.
- [3] Tron I., Piquet O., Cohuet S., 2001. Effet chroniques des pesticides sur la santé: état actuel des connaissances: Rapport de l'observatoire Régional de la Santé de Bretagne.
- [4] Delorme R., Leroux P., Gallardon P., 2002. Evolution des produits phytosanitaires à usages agricoles III- Les insecticides - acaricides. *Périodique. Phytoma - La défense des végétaux*.548, 7- 13.
- [5] Gaillardon P., Leroux P., Delorme R., 2001. Evolution des produits phytosanitaires à usages agricoles-I - Les herbicides. *Phytoma - La défense des végétaux*.544, 10 – 16.Périodique.
- [6] Leroux P., Delorme R., Gallardon P., 2002. Evolution des produits phytosanitaires à usages agricoles- II - Les fongicides. *Phytoma - La défense des végétaux* 548 , 10 – 16.Périodique.
- [7] UIPP (Union des Industries de la Protection des Plants), 20095/2010, rapport annuel «Les chiffres clés», <http://www.uipp.org/publication/publication.php>.
- [8] Weis B., Amler S., Amler R. W., 2004. Pesticides. *Pédiatries*. **113**. 1030-1036.
- [9] Bintein S., Devillers J., 1996. Evaluating the environmental fate of atrazine in France, *Chemosphere*, **32**, 2441-2456.
- [10] Roche F., 1998. Transferts des produits phytosanitaires vers l'atmosphère, Mécanismes de transfert des produits phytosanitaires, Document provisoire de la Cellule Régionale d'Etude des Pollutions des Eaux par les Produits Phytosanitaires (CREPEPP), Pays de Loire, mai 1998.
- [11] Maroni M., Colosio C., Ferioli A., Fait A., 2000. Biological monitoring of pesticide exposure: a review. *Toxicology*, **143**, 5-118.
- [12] Tadeo J.L., Sanchez-Brunnete C., Perez, R.A., Fernandez M.D., 2000. Analysis of herbicide residues in cereals, fruits and vegetables. *J. Chromatography A.*, **882**, 175- 191.
- [13] Tomlin C., 1994. The pesticide manual. Incorporating the agrichemicals handbook: A world compendium. 10th Edition. *British Crop Protection Council publication*, Farnham, U.K. 1341 p.
- [14] Forman S., Novák J., Tykva R., Kás J., Wimmer Z., Ruml T., (2002). Evaluation of toxicity of pesticides and their biodegradation products using human cells. *Chemosphere*, **46**, 209-217.

- [15] Guillard C., Fischer M., Herrmann J.M, Agüera A., TejedorA., Piedra L., Fernandez-Alba A., 2001. Analyse des métabolites de dégradation photocatalytique de divers pesticides dans les eaux de la région d'Almeria (Espagne). Actes du 30ème congrès du groupe français des pesticides, pp. 29-37.
- [16] Desjardins R., 1997. Le traitement des eaux, 2ème Ed, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, pp. 1-10.
- [17] Chilton Ng, Losso J.N., Wayne E. Marchall., Ramu M Rao. 2002. Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin. *Bioresource Technol.*, **84**, 177-185.
- [18] Taylor J.S., Jacobs E.P., 1996. Water treatment membrane processes. New York: McGraw Hill, pp. 1-9,70.
- [19] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E., 1990. Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents-energy and exergy analysis. *Desalination* **78**, 257-277.
- [20] Okumura T., 1992. Degradation of pesticides in aqueous chlorine and ozone. *Jpn. Soci. Water. Environ.*, **15**, 62-69.
- [21] Bandara J., Morrison C., Kiwi J., 1996. Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **99**, 57-66.
- [22] Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., 2001. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Res.*, **35**, 5, 1338-1343.
- [23] Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V., 2000. Mechanism and kinetics of the $\bullet\text{OH}$ radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl). *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2162-2168.
- [24] De Laat J., Gallard H., Ancelin S., Legube B., 1999. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe(III)}/\text{UV}$, $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and Fe(II) or $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$. *Chemosphere* **39** (15), 2693-2706.
- [25] Chiou C.S., 2007. Application of steel waste with $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ to mineralize 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution. *Separ. Purif. Technol.*, **55**, 110-116.
- [26] Sorensen M, Frimmel F.H., 1997. Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process: influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-1-naphthalensulfonate, diphenyl-4-sulfonate and 4,4-diaminostillbene-2, 2-disulfonate. *Water*

Res. **31**, 2885-2881.

- [27] Duguet J.P., Anselme C., Mallevalle J., 1989. New advances in oxidation processes: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water, *Water Nagoya*, ASPAC IWSA.
- [28] Acero J.L., Haderlein S.B., Schmidt T.C., Suter M.J.F., Gunten U.V., 2001. MTBE oxidation by conventional ozonation and combination ozone/hydrogen peroxide: efficiency of the processes and bromate formation. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4252-4259.
- [29] Kosaka K., Yamada H., Shishida K., Echigo S., Minera R.A., Tsuno, H., Matsui, S., 2001. Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by products. *Water Res.* **35**, 3587-3594.
- [30] Liou M.J., Lu M.C., Chen J.N., 2004. Oxidation of TNT by photo-Fenton process. *Chemosphere.* **57**, 1107-1114.
- [31] Garcia J.C., Oliveira J.L., Silva A.E.C., Oliveira C.C., Nozaki J., de Souza N.E., 2007. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. *J. Hazard Mater.*, **147**, 105-110.
- [32] Lhomme L., Brosillon S., Wolbert D., 2008. Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO₂ coated media. *Chemosphere*, **70**, 381-386
- [33] Hoigne J., 1997. Inter-calibration of •OH radical sources and water quality parameters. *Water Sci. and Technol.*, **35**(4), 1-8.
- [34] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal Today* **53**, 51-59.
- [35] Oturan M.A., 2007. Procédés d'oxydation avancée pour traitement des eaux polluées par des polluants organiques persistants". Dans "Les procédés de traitement des eaux industrielles polluées", G. Crini et P.M. Badot, Editeurs, Presse Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 306-347.
- [36] Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/•O) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-886.
- [37] Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan Jr., L.P., Strawb M., Worner M., Braun A.M., 1998. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem.*

A., **102**, 5542-5550.

- [38] Sun J.H., Sun S.P., Fan M.H., Guo H.Q., Qiao L.P., Sun R.X., 2007. A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process. *J. Hazard. Mater.*, **148**, 172-177.
- [39] Boye B., Dieng M.M., Brillas E., 2002. Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3030-3035.
- [40] Scott M.A., Hickey W.J., Harris R.F., 1995. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product qualification. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2083-2089.
- [41] Behnajady M.A., Modirshahla N., Ghanbary F., 2007. A kinetic model for the decolorization of C.I acid yellow by Fenton process. *J. Hazard. Mater.*, **148**, 98-102.
- [42] Krutzler T., Bauer K., 1999. Optimization of a photo-Fenton prototype reactor. *Chemosphere* **38** (11), 2517-2532.
- [43] Santos A., Yustos P., Rodriguez S., Simon E., Garcia-Ochoa F., 2007. Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pre-treatment: Effect of H₂O₂ dosage and temperature. *J. Hazard Mater.*, **146**, 595-601.
- [44] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *J. Hazard. Mater.*, **143**, 128-134.
- [45] Rupert G., Bauer R., Heisler G., 1993. The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process. *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **73**, 75-78.
- [46] Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B., 2006. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton treatment of a carpet dyeing wastewater. *J. Hazard. Mater. B.*, **136**, 763-769.
- [47] Sagawe G., Alexander L., Lübber M., Bahnemann D., 2001. The insulated solar Fenton hybrid process fundamental investigations. *Helv. Chim. Acta* **84**, 3742-3759.
- [48] Rodriguez M., Abderrazik N., Contreras S., Chamarro E., Jiménez J., Esplugas S., 2002. Iron(III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions. *Appl. Catal. B.* **37** (2), 131-137.
- [49] Pignatello J.J., 1992. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 944-951.
- [50] Tang W.Z., Huang C.P., 1996. 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 1371-1378.
- [51] Chamarro E., Marco A., Esplugas S., 1997. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photo-assisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci.*

Technol., **31**, 2399-2406.

- [52] Herrmann J.M., Guillard C., Arguello M., Aguera A., Tejedor A., Piedra L., Fernandez-Alba A., 1999. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catal.Today*, **54**, 353-367.
- [53] Konstantinou K.I., Albanis A.T., 2003. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways. *Appl. Catal. B: Environ.*, **42**, 319-335.
- [54] Cernigoj U., Lavrencic U.S., Trebse P., 2007. Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis. *Appl. Catal. B: Environ.*
- [55] Masten S.J., Galbraith M.J., Davies S.H.R., 1997. Oxidation of 1,3,5-trichlorobenzene using advanced oxidation processes. *Ozone: Sci. Eng.*, **18** (6), 535-547.
- [56] Rosenfeldt E.J., Linden K.G., Canonica S., Von-Gunten U., 2006. Comparison of the efficiency of *OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Res.* **40**, 3695-3704.
- [57] Ragaini V., Selli E., Bianchi C.L., Pirola C., 2001. Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: Kinetic and energetic comparison with other techniques. *Ultrasonics Sonochem.*, **8**, 251-258.
- [58] Francony A., Petrier C., 1996. Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz. *Ultrasonic Sonochem.*, **3**, 77-82.
- [59] Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sánchez L., Peral J., Domenech X., Casado J., 1998. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Appl. Catal. B: Environ.* **16**, 31-42.
- [60] Oturan M.A., 2000. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D. *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 477-478.
- [61] Oturan M.A., Oturan, N., Aaron, J.J., 2004. Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *Actual. Chimique*, **277-278**, 57-63.
- [62] Hammami S., Oturan N., Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan M.A., 2007. Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology. *J. Electroanal. Chem.* **610**, 75-84

- [63] Comninellis C., Pulgarin, C., 1991. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 703-708.
- [64] Comninellis C., Pulgarin, C., 1993. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment. Using SnO₂ anodes. *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 108-112.
- [65] Tahar N.B., Savall A., 1999. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations. *J. Appl. Chem.*, **29**, 277-283.
- [66] Zollinger D., Griesbach U., Putter H., Comninellis C., 2004. Electrochemical cleavage of 1,2-diphenylethenes at boron-doped diamond electrodes. *Electrochem. Commun.*, **6**, 605-608.
- [67] Brillas E., Boye B., Sires I., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Arias C., Cabot P.L., Comninellis C., 2004. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochem. Acta*, **49**, 4487-4496.
- [68] Brillas E., Sirès I., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Rodriguez R.M., Garrido J.A., 2005. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere*, **58**, 399-406.
- [69] Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., Rodriguez R.M., Garrido J.A., Brillas E., 2007. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. *Electrochim. Acta.*, **52** (17), 5493-5503.
- [70] Brillas E, Boye B., Dieng M.M, 2003. Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicides 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 148-154.
- [71] Oturan M.A., Peiroten, J.L., Chartrin, P., Acher A.J., 2000. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3474-3479.
- [72] Guivarch E., Oturan M.A., 2004. Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire ? *Actual. Chimique* **277-278**, 65-69.
- [73] Hanna K., Chiron S., Oturan M.A., 2005. Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation. *Water Res.*, **39**, 2763-2773.
- [74] Oturan M.A., Pinson J., 1992. Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated HO• radicals. *New J. Chem.*, **16**, 705-710.
- [75] Oturan M.A., Pinson J., 1995. Hydroxylation by electrochemically generated •OH radicals.

Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13948-13954.

- [76] Do et Chen., 1994. In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on modified graphite, *J. Appl. Electrochem.* **24**, 936–942.
- [77] Sirés I., Garrido J.A., Rodríguez R. M., Brillas E., Oturan N Oturan M.A., 2007. Catalytic behavior of the Fe^{3+} / Fe^{2+} system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Appl. Catal. B: Environ.*, **72**, 382-394.
- [78]- Polcaro A.M., Palmas S., Renoldi F., Mascia M., 1999. On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. *J Appl Electrochem.*, **29**, 147-151
- [79] Fardel R., Griesbach U., Puetter H., Comninellis C., 2006. Electrosynthesis of trimethylorthoformate on BDD electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, **36**(2), 249-253.
- [80] Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trevin S., 2001. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, the pentachlorophenol. *J. Electroanal. Chem.*, 507 (1-2) (2001) 96-102.
- [81] <http://www.fao.org/DOCREP/005/X2570F/X2570F12.htm>
- [82] Ghosh P.K., Philip L., 2004. Atrazine degradation in anaerobic environment by a mixed microbial consortium. *Water Res.* **38**, 2277-2284.
- [83] Best J.A., Weber J.B., 1974. Disappearance of s-triazins as affected by soil pH using a balance sheet approach. *Weed Sci.* **22**, 364-373.
- [84] Mandelbaum R.T., Allan D.L., Wackett L.P., 1995. Isolation and characterization of a *Pseudomonas* sp. That mineralises the s-triazine herbicide atrazine. *Appl. Environ. Microbiol.* **61**, 1451-1457.
- [85] Radosevich M., Traina S.J., Hao Y.L., Tuovinen O.H., 1995. Degradation and mineralization of atrazine by a soil bacterial isolate. *Appl. Environ. Microbiol.* **61**, 297-302.
- [86] Behki R, Khan S.U., 1986. Degradation of atrazine by *Pseudomonas* : N-dealkylation and dehalogenation of atrazine and its metabolites. *J. Agr. Food Chem.* **34**, 746-749.
- [87] Yanze-Kontchou C., Gschwind N., 1994. Mineralization of the herbicide atrazine as a carbon source by a *Pseudomonas* strain. *Appl. Environ. Microbiol.* **60**, 4297-4302.
- [88] Yanze-Kontchou C., Gschwind N., 1999. Biodegradation of s-triazine compounds by a stable mixed bacterial community. *Ecotoxic. Environ. Safety* **43**, 47-56.

- [89] Smith D., Alway S., Crowley D.E., 2005. Cooperative catabolic pathway within an atrazine-degrading enrichment culture isolated from soil. *FEMS Microbiol. Ecology* **53**, 265-273.
- [90] Neeru K., Asha G., Santosh S., Ramesh K.M., Anushree M., 2008. Biodegradation of herbicide (atrazine) in contaminated soil using various bioprocessed materials. *Bioresource Technology*, **99**(11), 4642 – 4647.
- [91] Cook A.M., 1987. Biodegradation of s-triazine xenobiotics. *FEMS Microbiol. Rev.* **46**, 93-116.
- [92] Gendrault S.D., 2004. Etude d'un traitement combine bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse. Chimie, Procédés Environnement. Lyon, 226 p.
- [93] Arnold S.M., Hickey W.J., Harris R.F., 1995. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: Condition optimization and product quantification. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2083-2089.
- [94] Chan H.C., Chu W., 2003. The system design of atrazine oxidation by catalytic oxidation process through a kinetic approach. *Water Res.* **37**, 3997-4003.
- [95] Mecozzi R., Di Palma L., Merli C., 2006. Experimental in situ chemical peroxidation of atrazine in contaminated soil. *Chemosphere* **62** (9), 1481-1489.
- [96] Gallard H., De Laat J., Legube B., 1998. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New J. Chem.*, **22**(3), 263-268.
- [97] Gallard H., De Laat J., Legube B., 1999. Etude comparative de la vitesse de décomposition de H_2O_2 et de l'atrazine par les systemes $\text{Fe(III)} / \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Cu(II)} / \text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe(III)} / \text{Cu(II)} / \text{H}_2\text{O}_2$. *Rev. Sci. Eau.* **12**, 713-728.
- [98] Maurino V., Minero C., Pelizzetti E., Serpone N., 1996. In: Pelizzetti E. (Ed.), *Fine Particles Science and Technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, M.A., 707-718.
- [99] Minero C., Pelizzetti E., Malato S., Blanco J., 1996. Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of atrazine. *Solar Energy* **56**, 411-419.
- [100] Krysova H., Jirkovsky J., Krysa J., Mailhot G., Bolte M., 2003. Comparative kinetic study of atrazine photodegradation in aqueous $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ solutions and TiO_2 suspensions. *Appl. Catal. B: Environ.* **40**, 1-12.
- [101] Acero J.L., Stemmler K., Von Gunten U., 2000. Degradation kinetic of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 591-597.
- [102] Nelieu S., Kerhoas L., Einhorn J., 2000. Degradation of atrazine into ammeline by combined

ozone/hydrogen peroxide treatment in water. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 430-437.

- [103] Adams C.D., Randtke S.J., 1992. Ozonation by-products of atrazine in synthetic and natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 2218-2227.
- [104] Pratap K., Lemley A.T., 1994. Electrochemical peroxide treatment of aqueous herbicide solutions. *J. Agric. Food Chem.* **42**, 209-215.
- [105] Pratap K., Lemley A.T., 1998. Fenton electrochemical treatment of aqueous atrazine and metalachlor. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 3285-3291.
- [106] Ventura A., Jacquet G., Bermond A., Camel V., 2002. Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation. *Water Res.*, **36**, 3517-3522.
- [107] Malpass G.R.P., Miwa D.W., Machado S.A.S., Olivi P., Motheo A.J., 2006. Oxidation of the pesticides atrazine at DSA electrodes. *J. Hazard. Mater.*, **137**(1), 565-572
- [108] Balci B., Oturan N., Cherier R., Oturan M.A., 2009. Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study. *Water Res.*, **43**, 1924 - 1934.
- [109] Chaabane H., Cooper J.F., Azouzi L., Coste C.M., 2005. Influence of soil properties on the adsorption-desorption of sulcotrione and its hydrolysis metabolites on various soils. *J. Agric. Food Chem.* **53**, 4091-4095.
- [110] Rouchaud J., Neus O., Bulcke R., Cools K., Eelen H., 1998. Sulcotrione soil metabolism in summer corn crops. *Bull. Environ. Contamin. Toxic.*, **61**, 669-676.
- [111] Wilson J.S., Foy C.L., 1992. Influence of various soil properties on the adsorption and desorption of ICIA-0051 in five soils. *Weed Technol.*, **6**, 583-586.
- [112] Rouchaud J., Neus O., Callens D., Bulcke R., 1998b. Sulcotrione soil persistence and mobility in summer maize and winter wheat crops. *Weed Res.*, **38**, 361-371.
- [113] Cherrier R., Perrin-Garnier C., Schiavon M., 2004. Degradation of sulcotrione in a brown soil amended with various organic matters. *Agronomy* **24**, 29-33
- [114] Mamy L., Barriuso, E, Gabrielle, B., 2005. Environmental fate of herbicides trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione compared with that of glufosate, a substitute broad spectrum herbicide for different glufosate- resistant crops. *Pestic. Manage. Sci.*, **61**, 905-916
- [115] Ter Halle A., Drncova D., Richard C., 2006. Phototransformation of the herbicide Sulcotrione on maize cuticular wax. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 2989-2995.

- [116] Doublet J., Mamy M., Barriuso E., 2009. Delayed degradation in soil of foliar herbicides glufosate and sulcotrione previously absorbed by plants: Consequences on herbicide fate and risk assessment. *Chemosphere*. **77**, 582- 589.
- [117] J. Wiszniowski, A, Ter Halle, C, Richard, A. Hitmi, G, Ledoigt, 2009. Photodegradation product of sulcotrione and the physiological response of maize (*Zea mays*) and white mustard (*Sinapis alba*). *Chemosphere*, **74**(9), 1224-1230.
- [118] A Ter Halle, J.J. Wiszniowski,, A. Hitmi, G, Ledoigt, F. Bonnemoy, J.L. Bonnet, J. Bohatier, C. Richard., 2009. Photolysis of the herbicide sulcotrione: formation of a major photoproduct and its toxicity evaluation. *Pestic. Manage. Sci.*, **65**, 14-18.
- [119] Bonnet J. L., Bonnemoy F., Dusser M., Bohatier J. 2008. Toxicity assessment of the herbicides sulcotrione and mesotrione toward two reference environmental microorganismes: *Tetrahymena pyriformis* and *Vibrio fischeri*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **55**, 576- 583.
- [120] Chaabane H., Vulliet E., Joux F., Lantoine F., Conan P., Cooper J. F., Coste C.M., 2007. Photodegradation of sulcotrione in various aquatic environments and toxicity of its photoproducts for some marine micro- organisms. *Water Res.*, **41**, 1781-1789.
- [121] Chaabane H., Vulliet E., Calvayrac C., Coste C.M., Cooper J. F., 2008. Behavior of sulcotrione and mesotrione in two soils. *Pest. Manag. Sci.*, **64**, 86- 93.
- [122] Mitchell G., Bartlett, D.W. Fraser, T.E.M., Hawkes, T.R., Holt, D.C., Townson, J.K., Wichert, R.A., 2001. Mesotrione: a new herbicide for use in maize. *Pestic. Management Sci.*, **57**, 120-128.
- [123] <http://www.dive.afssa.fr / agritox/ php/ fiches.php>.
- [124] Dyson J.S., Beulke, S. Brown, C.D., Lane, M.C.G., 2002. Adsorption and degradation of the weak acid mesotrione in soil and environmental fate implications. Organic compounds in the environment. *J. Environ. Quality*, **31**, 613-618.
- [125] Anonymous., 2001. Callisto T.M. Herbicide Label. Syngenta Crop Protection, Greensboro, NC.
- [126] Agritox. 2004. Base de données sur les produits phytosanitaires, www.inra.fr/agritox.
- [127] Alferness, P., Wiebe, L., 2002. Determination of mesotrione residues and metabolites in crops, soil and water by liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 3926 – 3934.
- [128] Bensalah N., Khodary A., Abdel-Wahab A., 2011. Kinetic and mechanistic investigations of mesotrione degradation in aqueous medium by Fenton process. *J. Hazard. Mater.*, **189**, 479-

- [129] CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook), 85^e edition, 2003, Editor-in-chief: Lide D.R, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C.
- [130] Herbicide Handbook, 1994 and Hazardous Substances Databank, 1995.
- [131] Sarria Munoz, V.M., 2003. Coupled oxidation and biological processes for wastewater treatment. Thèse N° 2875, Ecole Polytechnique de Lausanne.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

II.1 Produits chimiques et standards

Les différents réactifs employés au cours de cette étude ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions des composés organiques ont été préparées par dissolution en milieu aqueux (eau ultra pure milliQ, Millipore Simplicity 185). Le pH des solutions a été ajusté par addition soit d'acide sulfurique H_2SO_4 soit d'acide hydrochlorique (mesures COT). Les concentrations initiales exactes des solutions préparées ont été déterminées à partir de courbes d'étalonnage préalablement construites.

Les produits chimiques et les standards utilisés pendant les expériences et les analyses sont de qualité analytique suivante:

Atrazine: Acros

Sulcotrione : Fluka Riedel-de Haën

Mésotrione : Fluka Riedel-de Haën

Acide acétique : 99% Acros

Acide benzoïque : 99,7 % Prolabo

Acide cyanurique : 98 % Acros

Acide formique : 99 % Acros

Acide glycolique : 99% Acros

Acide glyoxylique : 98 % Acros

Acide heptafluorobutyrique : 99% Acros

Acide malonique : 99% Aldrich

Acide oxalique: 98% Prolabo

Acide pyruvique: 98 % Acros

CH_3COOH : 99-100% Riedel-de Haën

(CMBA) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$: 99,5% Acros

$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$: 97% Acros

H_2SO_4 : 99 % Acros

HCl : 32 % Riedel-de Haën

KCl : 99 % Acros

KH_2PO_4 :99 % Fluka

KNO_3 : > 99% Fluka

MeOH : Acros

Na_2CO_3 : 99,8% Prolabo

Na_2HCO_3 : 99,7% Fluka

Na_2SO_4 : 99%, Acros

$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$: Prolabo

$NaClO_4$: 98 % Fluka

NH_4CH_3COO : 99% Aldrich

II.2 Système électrochimique

La dégradation de la matière organique par procédé électro-Fenton a été réalisée dans une cellule électrochimique divisée à 2 électrodes de diamètre 6-cm et de volume de 250-mL. L'électrode de travail est constituée de feutre de carbone (Carbone Lorraine, 14 cm × 5 cm × 0.5 cm), un matériau souple et facile à manipuler. L'anode est un grille cylindrique de Pt de 3 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur, ou une électrode de diamant dopé au bore (BDD) d'une surface de 25 cm² (Figure II-1). La cathode (feutre de carbone) est placée sur la paroi de la cellule tandis que l'anode

est placée verticalement au centre de la cellule. Les électrolyses ont été effectuées dans une cellule électrochimique non-divisée pilotée par une alimentation stabilisée "HAMEG HM8040 triple power supply". H_2O_2 est produit par la réduction de l' O_2 solubilisé dans la solution.

La solution est saturée en oxygène pendant 10 minutes avant chaque électrolyse par bullage d'air comprimé à la température ambiante. Cet air est injecté dans la cellule à travers un verre fritté. Le sulfate de fer servant de catalyseur à la réaction de Fenton est ajouté au milieu réactionnel avant le début d'électrolyse. Le milieu est acidifié avec de l'acide sulfurique (jusqu'à avoir un pH entre 2.8 et 3) pour éviter la précipitation des ions ferriques sous formes d'hydroxydes. Une concentration de 0.05 mol L^{-1} d'électrolyte support (Na_2SO_4) est ajoutée dans la solution avant le début d'électrolyse. Le transport de masse de la matière organique jusqu'à la cathode est assuré à l'aide d'un agitateur magnétique. L'agitation de la solution à l'aide d'un agitateur magnétique et le barbotage d'air comprimé sont maintenus durant l'électrolyse. Les prélèvements des échantillons ont été effectués manuellement par des pipettes Pasteur à intervalles de temps réguliers et par le haut du réacteur. Les électrolyses ont été réalisées à courant constant qui varie de 50 mA à 1000 mA selon la nature (suivi de la cinétique de réaction d'oxydation, identification des intermédiaires réactionnels par CLHP, étude de minéralisation, etc.) des électrolyses et de volume de 220 mL. Les prélèvements d'échantillon de 0,5 mL (pour analyse CLHP et identification des produits de réactions) et de 5 mL (pour analyse COT) ont été effectués en fonction de la charge et/ou du temps de traitement à intervalle régulier.

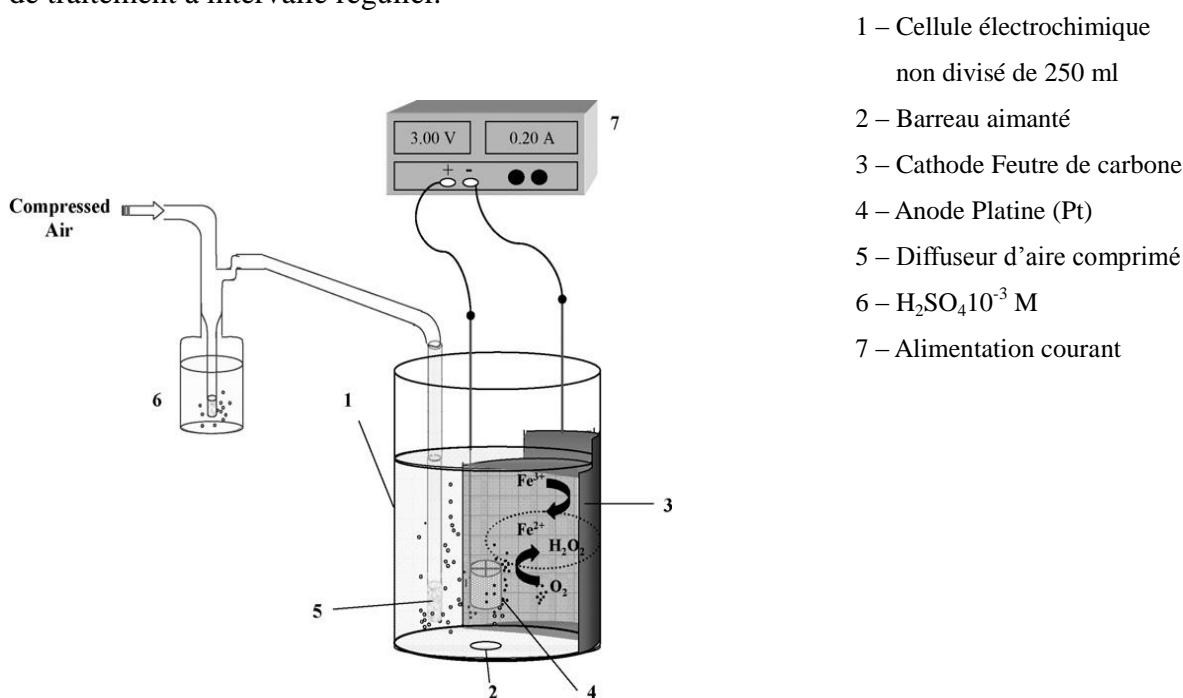


Figure II-1. Schéma de la cellule utilisée pour effectuer les expériences "électro-Fenton" (Guivarch, 2004).

Le réacteur électrochimique utilisé dans le cas de l'oxydation anodique est analogue à celui de l'électro-Fenton (Figure II-1) sauf dans ce cas, la solution ne contient pas du sel de fer (catalyseur). L'anode utilisée est une électrode de BDD ou de Pt. Le pH initial du milieu est fixé à 3.

II.3 Méthodes analytiques

La séparation, la détection ainsi que la cinétique de dégradation et le taux de minéralisation ont été mesurés par diverses techniques d'analyse: Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC) couplée à un détecteur ultraviolet à barrette de diodes (UV – DAD), Carbone Organique Total (COT), Chromatographie ionique, etc. La méthode de bioluminescence Microtox a été employée pour mesurer la toxicité initiale des solutions étudiées et suivre son évolution au cours de traitement.

II.3.1 Chromatographie liquide à haute performance

II.3.1.1 Définition

La Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP) est une technique basée sur les mêmes principes que ceux de la chromatographie classique sur colonne sans en présenter les inconvénients que sont la lenteur des séparations, l'absence de détecteurs et la quantité considérable d'échantillons nécessaire. C'est une méthode de séparation et d'analyse aussi bien qualitative que quantitative des constituants d'un mélange homogène.



Figure II-2. Photographie du système CLHP Merck-Hitachi

Le principe de séparation repose sur les équilibres de concentration des composés présents, entre deux phases non miscibles. L'une est emprisonnée dans une colonne et s'appelle phase stationnaire, l'autre, la phase mobile (ou éluant), se déplace au contact de la phase stationnaire et sert également de vecteur à l'éluant des composés de l'échantillon à séparer. En fonction de leurs propriétés physico-chimiques et de la nature des phases, les constituants de l'échantillon vont être plus ou moins longtemps retenus sur la phase stationnaire dans la colonne, et par conséquent seront entraînés par la phase mobile à des vitesses différentes par la phase mobile pour être séparés à la sortie du système. Une fois séparés, les constituants du mélange sont détectés par un détecteur UV-visible placé à la sortie de la colonne, et le signal correspondant est enregistré sous forme d'un chromatogramme où chaque composé est représenté par un pic (gaussien dans le cas idéal) d'absorption.

En CLHP, le temps de rétention (t_R) d'un produit dans le système nous donne une information qualitative sur sa nature, car un composé donné présente toujours le même t_R dans les mêmes conditions opératoires.

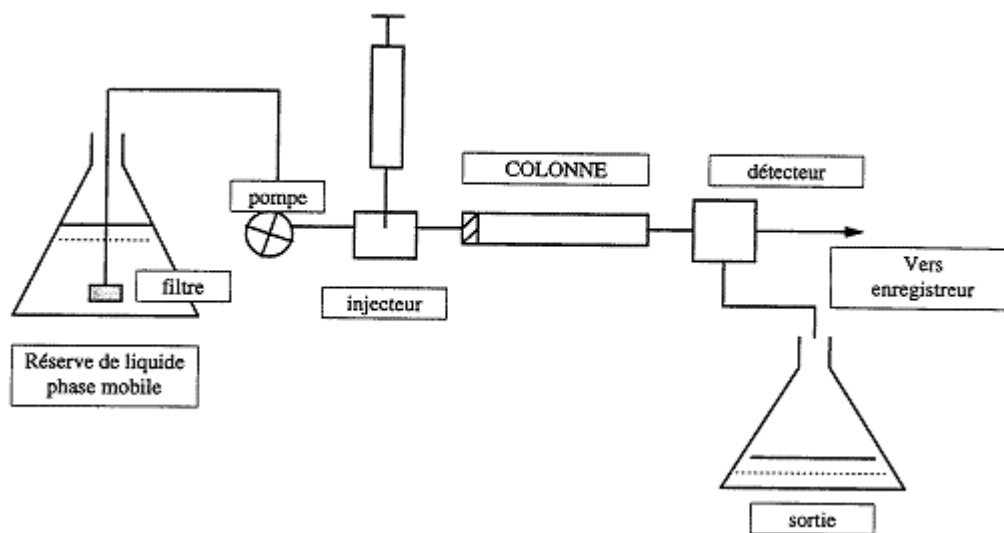


Figure II- 3. Représentation schématique simplifiée de fonctionnement de CLHP

Sur le chromatogramme, chaque pic est caractérisé par son aire (ou par sa hauteur pour les pics étroits et symétriques), proportionnelle à la concentration du composé étudié, ce qui constitue le paramètre d'analyse quantitative.

II.3.1.2 Principe de la CLHP

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est la méthode analytique, à la fois quantitative et qualitative, la plus utilisée dans le domaine de l'analyse moléculaire. Elle présente un champ d'application très vaste en raison d'un choix important de phases stationnaires et mobiles et aussi de en fonction de l'évolution des détecteurs. Elle est aussi utilisée dans les cas où la chromatographie en phase gazeuse devient non opérationnelle, comme par exemple dans le cas des molécules sensibles à la chaleur (thermolabiles) ou de hautes masses moléculaires, telles que les protéines, enzymes, etc.

L'échantillon doit être totalement soluble dans la phase mobile appelée solvant d'éluion (solvant ou mélange de solvants). Celui-ci est poussé à haute pression par une pompe extrêmement précise afin d'assurer un débit constant dans la colonne et y éviter toute perte de charges.

Le principe de la technique est basé sur le passage d'un liquide (phase mobile) au travers d'une colonne rempli d'un support solide appelé phase stationnaire. Les constituants du mélange à analyser sont séparés le long de la colonne sous deux effets antagonistes : l'effet d'entraînement exercé par la phase mobile et l'effet de rétention exercé par la phase stationnaire. A la sortie de la colonne, les constituants du mélange étudié passent l'un après l'autre et sont décelés par un détecteur approprié et relié à une unité d'acquisition et de traitement de données qui permet d'obtenir un tracé de pics appelé chromatogramme. Dans des conditions chromatographiques données, le temps de rétention t_R (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et décelé par le détecteur) correspondant à un pic donné, caractérise qualitativement une substance. L'intensité (la hauteur) ou l'aire des pics du chromatogramme permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté.

Lors de cette étude, les analyses CLHP ont été effectuées à l'aide d'une chaîne chromatographique Merck Lachrom-Hitachi composée de:

- Dégazeur : L-7614 Merck,
- Pompe quaternaire : L-7100 Merck Lachrom équipée d'une boucle d'injection de 20 μL ,
- Colonne chromatographique : Purospher RP-18, 5 μm , 4,6 mm x 250 mm, Merck pour la détection des composés aromatiques,
- Colonne chromatographique : Supelcogel H (9 μm , 250 mm x 4.6 mm pour la détection d'acides carboxyliques,
- Four : Merck L-7350 (température constante à 40°C) pour thermostatier la colonne,

- Détecteur DAD (Diode Array Detector) UV-visible : L-7455 (Merck) réglé sur la longueur d'onde d'adsorption maximale du composé étudié.

Ce système est relié à une unité d'acquisition et de traitement des données piloté à l'aide du logiciel d'analyse EZChrom Elite 3.1. La méthode la plus directe d'analyse quantitative par CLHP consiste à tracer une courbe d'étalonnage, qui permet de connaître directement la concentration recherchée d'une substance dans l'échantillon analysé et sa concentration.

II.3.1.3 Analyse des acides carboxyliques et de l'acide cyanurique par CLHP

Les acides carboxyliques générés lors du traitement des solutions aqueuses des polluants traités et l'acide cyanurique formé lors de l'oxydation de l'atrazine, ont été identifiés et analysés par la chromatographie d'exclusion d'ions équipée d'une colonne Supelco Supelcogel H (9 μm , 250 mm x 4.6 mm) et couplée à un détecteur UV-Vis (Merck L-2400) fixé à $\lambda = 210$ nm. Une solution de H_2SO_4 (4 mM) a été utilisée comme phase mobile. La chaîne d'analyse est pilotée par le logiciel Ezchrom Elite. Des boucles d'injection de 20 μL ont été utilisées. Ce système est relié à une unité de traitement des données munie du logiciel EZchrom Elite.

II.3.1.4 Appareillage et mode opératoire

Pompes et vanne d'injection

Nous avons utilisé un système de pompage Merck-Hitachi pouvant effectuer des gradients de concentration de solvant. La phase mobile est délivrée en continu avec des débits précis variant de 0.5 à 1.0 mL min^{-1} ainsi que des proportions variables pour la phase mobile (méthanol + eau avec 1% acide acétique).

L'injecteur est constitué d'une vanne à haute pression manuelle à plusieurs voies dont le fonctionnement se déroule en deux étapes :

- d'abord le remplissage de la boucle; on injecte l'échantillon à l'aide d'une seringue de 200 μL pour un volume d'injection de 20 μL . Le surplus de solvant est évacué par purge;
- ensuite le transport de l'échantillon dans la colonne; on bascule la vanne par action d'un levier et le solvant va alors balayer la boucle et entraîner l'échantillon dans la colonne.

La Colonne et l'éluant

La colonne utilisée pour l'analyse des pesticides est un tube en acier de 250 mm de long, avec un

diamètre interne de 4.6 mm fourni par Merck (actuellement VWR International). Elle est remplie d'une phase stationnaire apolaire (chromatographie en phase inversée) Purospher RP-18. La phase stationnaire étant peu polaire, nous avons choisi une phase mobile polaire constituée d'un mélange de:

- 40% de méthanol contenant 1% d'acide acétique et
- 60% eau contenant 1% d'acide acétique.

L'élution est réalisée à un mode isocratique pour toutes les expériences avec une phase mobile à un débit de 0.8 mL min⁻¹. La colonne a été placée à un four du type Merck L- 7350 à une température indiquée de 40 °C.

Le détecteur

Le détecteur suit continuellement l'apparition des constituants du mélange étudiés en comparant le signal obtenu en présence d'un soluté à celui de la phase mobile seule. Il permet d'obtenir un pic dont l'aire est proportionnelle à la concentration du composé correspondante. Nous disposons d'un détecteur à barrette de diodes (DAD) (Merck, Diode Array Detector L- 7455), qui peut associer le temps de rétention et le spectre UV- visible pour chaque composé. Nous avons choisi des longueurs d'onde correspondant au λ_{\max} de chaque polluant à partir des spectres UV- visibles solutions pures de chaque composé.

II.3.2 Chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une technique analytique qui permet l'analyse quantitative (par séparation des espèces ioniques d'un mélange) et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide. Le principe de la technique est simple : la colonne est composée d'une résine d'échangeur d'ions chargée soit positivement (pour séparer les anions) soit négativement (pour séparer les cations). Les espèces chargées de l'échantillon introduites dans la phase mobile sont échangées avec l'ion mobile de la phase stationnaire (résine). La différence de la force d'interaction ion-résine pour chaque espèce ionique conduit à la séparation des constituants du mélange à analyser.

Les ions minéraux générés lors de l'oxydation des composés organiques ont été détectés et analysés par le système Dionex ICS-1000 muni d'une cellule de conductivité thermostatée à 35 °C. Les anions ont été analysés sur la colonne AS4A-SC, 25 cm x 4 mm (diamètre interne) surmonté d'une pré-colonne IonPac AG4A-SC, 5 cm x 4 mm (d.i.). Un mélange de 1,7 mM en bicarbonate de sodium et 1,8 mM en carbonate de sodium a été utilisé comme phase mobile. Dans l'analyse des

cations, la colonne cationique CS12 A (25 cm x 4 mm) a été utilisée. La phase mobile était l'acide sulfurique 18 mN (9 mM). Le volume d'injection était 25 mL et le débit de la phase mobile était de 1,0 mL min⁻¹. La sensibilité du détecteur conductimétrique a été améliorée par l'utilisation d'un supprimeur électrochimique auto régénérant SRS-ULTRA II (Self Regenerating Supresseur). Le rôle du supprimeur est de supprimer la conductivité de l'éluant, afin que le pic de l'élément à analyser soit le plus net possible sur le chromatogramme. L'acquisition et le traitement des données ont été réalisés grâce au logiciel Chromeleon.



Figure II- 4. Photographie du système de la chromatographie ionique DIONEX

II.4 L'analyse COT (Carbone Organique Total)

L'analyse de COT de la solution initiale et des solutions aqueuses traitées par électro-Fenton est effectuée en utilisant un analyseur de type TOC- VCHS SHIMADZU. Les valeurs de COT ont été déterminées avec l'oxydation catalytique. Tous les échantillons sont filtrés ($\phi = 0.22 \mu$) et acidifiés avec HCl (1 % HCl, 2 mM). L'analyseur est équipé avec un injecteur d'échantillons et un détecteur IR. Le volume d'injection était de 50 μ L. La calibration a été ajustée en utilisant la solution de phtalate de potassium hydrogène comme standard.



Figure II-5. Photographie de l'analyseur de COT.

Mesure du Carbone Organique Total (COT)

Le carbone organique d'un échantillon aqueux composé d'une grande diversité d'origine à divers états d'oxydation est susceptible d'être oxydé par les procédés chimiques, thermiques ou biologiques. Contrairement aux autres techniques de mesure du contenu en carbone organique d'un échantillon (DCO : demande chimique d'oxygène et DBO₅ : demande biologique d'oxygène en 5 jours), l'analyse COT se révèle être très adaptée dans le cas où une partie de ce carbone échappe aux mesures chimiques ou biologiques. Pour déterminer la teneur totale en carbone, les molécules organiques sont oxydées en CO₂ qui est ensuite mesuré à l'aide d'un détecteur IR. Les teneurs en COT sont mesurées grâce à un analyseur Shimadzu TOC-V_{CSH}. L'oxygène a été utilisé comme gaz vecteur avec un débit de 150 mL min⁻¹. La combustion a été réalisée à 680°C en présence de Pt comme catalyseur.

Certains échantillons ont été filtrés sur des microfiltres de 0,22 µm avant l'analyse pour éviter une éventuelle pollution organique des échantillons par les fibres de carbone de la cathode. Ils sont acidifiés par de l'acide chlorhydrique à 1% (pH = 2) pour éviter une interférence du CO₂ atmosphérique. Cinquante µL sont prélevés automatiquement pour être analysés. Chaque mesure est effectuée trois fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux meilleures valeurs obtenues.

Les calibrations ont été effectuées soit par les solutions initiales des composés organiques, soit par une solution standard du monohydrogénéphthalate de potassium. Les analyses ont été effectuées par étalonnage externe. La valeur du COT qui est directement liée au contenu en matière carbonée de l'échantillon à analyser constitue un paramètre d'une grande importance pour l'évaluation de la pollution de l'eau et des effluents, en particulier dans le cas des composés difficilement oxydables chimiquement et/ou biologiquement.

II.5 Mesure de la toxicité par méthode bioluminescence MICROTOX

Les mesures de toxicité des solutions aqueuses des pesticides lors de leurs traitements par le procédé électro-Fenton ont été effectuées par le test Microtox. Ce test est basé sur la détermination de l'inhibition de la luminescence (bioluminescence) émise par la bactérie marine *Vibrio Fischeri* (*Photobacterium phosphoreus*) qui est une bactérie non pathogène pour l'homme. Ces bactéries sont fournies par Hach Lange France SAS.

La toxicité potentielle des différents pesticides étudiés et celle de leurs intermédiaires formés au cours du traitement électro-Fenton ont été déterminées à l'aide du luminomètre BERTHOLD AutoLumat Plus LB 953, selon la méthode Microtox[®] suivant procédé international (OIN 11348-3)

Deux valeurs de l'inhibition de la luminescence en (%) ont été calculées après un temps d'exposition de 5 et 15 min aux échantillons à 15 °C. Le pourcentage d'inhibition de la bioluminescence des bactéries est calculé à partir de la relation suivante:

$$\text{Inhibition (\%)} = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II-5})$$

où I_0 représente la bioluminescence initiale des bactéries (sans échantillon), I représente la bioluminescence des bactéries après un temps t d'incubation dans le système après exposition aux échantillons, et

$$R = \frac{RLU_{\text{blanc}}(t \text{ min})}{RLU_{\text{bactérie}}}$$

Protocole et les étapes pour la mesure de la luminescence :

La toxicité potentielle de pesticides et de ses intermédiaires a été déterminée au cours de traitement par le procédé électro-Fenton à l'aide de système BERTHOLD Autolumat Plus LB 953,

selon le procédé international (OIN 11348-3). Ce test est basé sur la mesure de la bioluminescence des bactéries marines *Vibrio fischeri* (LUMISTox LCK-487, fournies par Hach Lange France SAS) exposés aux échantillons. Deux valeurs de l'inhibition de la luminescence (%) ont été calculées après 5 et 15 min de temps d'exposition aux échantillons à 15 °C.

A - Etape 1 :

- Prélever les échantillons à différents temps (V = 3 mL)
- Ajuster le pH des échantillons à 6.5 et filtrer avec une filtre RC 0.2 µm afin d'enlever le précipité de fer

B- Etape 2 :

- Faire dégeler un tube de bactérie LCK-487 pendant 10 min dans un bécher content l'eau de robinet.
- Ajouter 0.5 mL de la solution de réactivation (fournie par Hach Lange) sur les bactéries dégelées. Laisser la solution à 15°C pendant 15 min.
- Après 15 min, additionner encore 4.5 mL de la solution de réactivation. Ainsi nous avons 5 mL de la solution «bactéries».
- Mettre une partie de la solution «bactéries» dans le PRE-COOL de Microtox entre 3 à 5°C.

C- Etape 3 :

- Préparer les tubes B (B1 à B10) de l'incubateur et mettre d'abord 100 µL de NaCl 22% (solution préparée au laboratoire : 78 g d'eau + 22 g NaCl) par la suite 1 mL des échantillons (préparés dans l'étape 1) dans chaque tube.
- Préparer les tubes A (A1 à A10) de l'incubateur et ajouter 100 µL de la solution «bactéries» (la solution de l'étape 2 gardée dans le PRE-COOL) dans chaque tubes. Laisser les tubes 15 min à 15°C.

D- Etape 4 :

- Lire la luminescence des bactéries seules de tubes après le 15 min de l'étape 3.

E- Etape 5 :

- Après la lecture de la luminescence des bactéries seules, récupérer les tubes A et ajouter :
900 µL de B1 (BLANC) dans A1 (Le BLANC est le milieu de travail, dans le cas d'électro-Fenton un BLANC est une solution de l'eau ultra pure contient : 0.2 mM Fe²⁺ + 50 mM Na₂SO₄)
900 µL de B2 (BLANC) dans A2

900 μ L de B3 dans A3

900 μ L de B3 dans A3

900 μ L de B4 dans A4

900 μ L de B5 dans A5

Etc.

CHAPITRE III

**Etude de la dégradation / minéralisation des herbicides de
maïs: Atrazine, sulcotrione et mésotrione, par oxydation
électrochimique avancée**

INTRODUCTION

Le procédé électro-Fenton utilise le réactif de Fenton. Ce réactif est produit électrochimiquement, par la réduction simultanée de l'oxygène et des ions ferriques sur une cathode appropriée telle que le feutre de carbone, ce qui permet de générer in situ des radicaux $\cdot\text{OH}$. Dans ce chapitre, notre but est de déterminer la réactivité des radicaux $\cdot\text{OH}$ générés par les procédés d'oxydation avancés électrochimiques, tels que l'électro-Fenton et l'oxydation anodique vis-à-vis de trois herbicides, à savoir l'atrazine, la sulcotrione et la mésotrione, en vue de:

- Etudier la cinétique de dégradation et de minéralisation de ces herbicides;
- Déterminer la réactivité du radical hydroxyle vis-à-vis de l'atrazine, la sulcotrione et la mésotrione;
- Suivre l'évolution des produits intermédiaires d'oxydation;
- Evaluer et comparer l'efficacité du procédé électro-Fenton pour la dégradation de ces trois herbicides.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la dégradation de l'atrazine, et la deuxième et la troisième partie concernent, respectivement, la dégradation de la sulcotrione et de la mésotrione. En fin de chapitre, nous discuterons et comparerons les résultats obtenus.

La sulcotrione et la mésotrione sont des herbicides sélectifs du maïs qui ont été proposés pour remplacer l'atrazine. En effet, ces herbicides foliaires permettent un désherbage plus performant que l'atrazine dont l'utilisation a été interdite en France en 2003 à cause de sa présence chronique ainsi que celle de ses métabolites dans les eaux de surface. Par conséquent, il nous a paru intéressant d'étudier leur dégradation par le procédé électro-Fenton pour examiner si cette technique pouvait constituer une solution adéquate au traitement des eaux polluées par ces herbicides. Les constantes absolues de vitesse de la réaction entre ces substances et les radicaux $\cdot\text{OH}$, ainsi que celles de la réaction d'oxydation des produits intermédiaires aromatiques ont été déterminées par la méthode de cinétique de compétition.

Sur le plan expérimental, les cinétiques de dégradation et l'évolution des produits intermédiaires de l'atrazine, de la sulcotrione et la mésotrione ont été suivies par chromatographie liquide à haute performance (CLHP-DAD et CLHP-IC). La minéralisation de ces herbicides a été évaluée par la mesure du carbone organique total (COT) lors du traitement des solutions aqueuses.

III.1 ETUDE DE LA CINÉTIQUE, DU MÉCANISME DE DÉGRADATION ET DE LA MINÉRALISATION DE L'ATRAZINE EN MILIEU AQUEUX

III.1.1 Dégradation de l'atrazine

Le procédé électro-Fenton est simple dans son principe, mais fait intervenir de nombreux paramètres expérimentaux qui influencent la vitesse et l'efficacité de la dégradation des substances étudiées.

Parmi ces paramètres on peut citer le type d'électrode utilisée, l'intensité du courant ou du potentiel appliqué, la nature et concentration du catalyseur, la concentration initiale des polluants organiques et le pH du milieu. Le pH optimal pour le procédé électro-Fenton est maintenant bien établi, et sa valeur se situe autour de 3 pour les procédés basés sur la réaction de Fenton (Sun et Pignatello, 1993; Brillas et al., 2009). La valeur de pH 3 a donc été retenue pour toutes nos expériences. Les solutions aqueuses d'atrazine ont été traitées par les radicaux hydroxyles formés électrochimiquement à l'aide du procédé électro-Fenton. Ces radicaux réagissent sur l'atrazine, essentiellement par les réactions de déshydrogénation (abstraction d'atome d'hydrogène sur les groupes alkyles latéraux) et d'hydroxylation (addition d'un groupe –OH sur le cycle aromatique):



Dans le cas des expériences destinées à l'identification et suivi des intermédiaires, pour favoriser l'accumulation des intermédiaires réactionnels dans le milieu lors du traitement électro-Fenton, nous avons effectué les électrolyses dans des conditions cinétiquement défavorisées en appliquant un courant constant faible de 50 mA entre les électrodes. Les échantillons prélevés dans des intervalles de temps régulier, ont été analysés par CLHP afin de suivre l'évolution de la composition chimique de la solution traitée.

Des études récentes effectuées au laboratoire LGE [3-5] ont montré que le procédé électro-Fenton était favorisé dans certaines conditions opératoires bien définies (milieu acide à un pH proche de 3, température ambiante, nature et concentration de l'électrolyte).

a) Cinétique de dégradation oxydative de l'atrazine par le procédé électro-Fenton classique

Ainsi, dans une première phase de notre travail, nous avons étudié l'influence du courant appliqué sur la cinétique de dégradation de l'atrazine.

Les réactions d'électrolyse ont été effectuées dans une solution aqueuse de 0.1 mM d'atrazine

(volume = 220 mL) à des courants constants de 50, 250 et 500 mA, en présence de 0,1 mM de Fe^{2+} à pH = 3 et avec Na_2SO_4 (50 mM) comme électrolyte support. Le feutre de carbone a été utilisé comme cathode, l'anode étant constituée d'une grille de platine (Pt).

La figure IV-1 montre l'évolution des courbes cinétiques d'oxydation de l'atrazine lors de traitement électro-Fenton, dans lesquelles l'analyse de l'évolution de la concentration d'atrazine a été effectuée par CLHP. Ces courbes sont caractérisées par une diminution exponentielle de la concentration d'atrazine au cours de l'électrolyse, ce qui implique une cinétique de pseudo-premier ordre. Au bout de 20 min d'électrolyse, environ 90% de l'atrazine ont été dégradés. Toutefois, le degré de dégradation dépend aussi de l'intensité du courant appliqué.

Ainsi, la durée de traitement pour la disparition complète de l'atrazine est de 50, 30 et 15 min respectivement pour les intensités de courant de 50, 250 et 500 mA (Fig. IV-1). On constate que la dégradation devient de plus en plus rapide avec l'augmentation de l'intensité du courant appliqué.

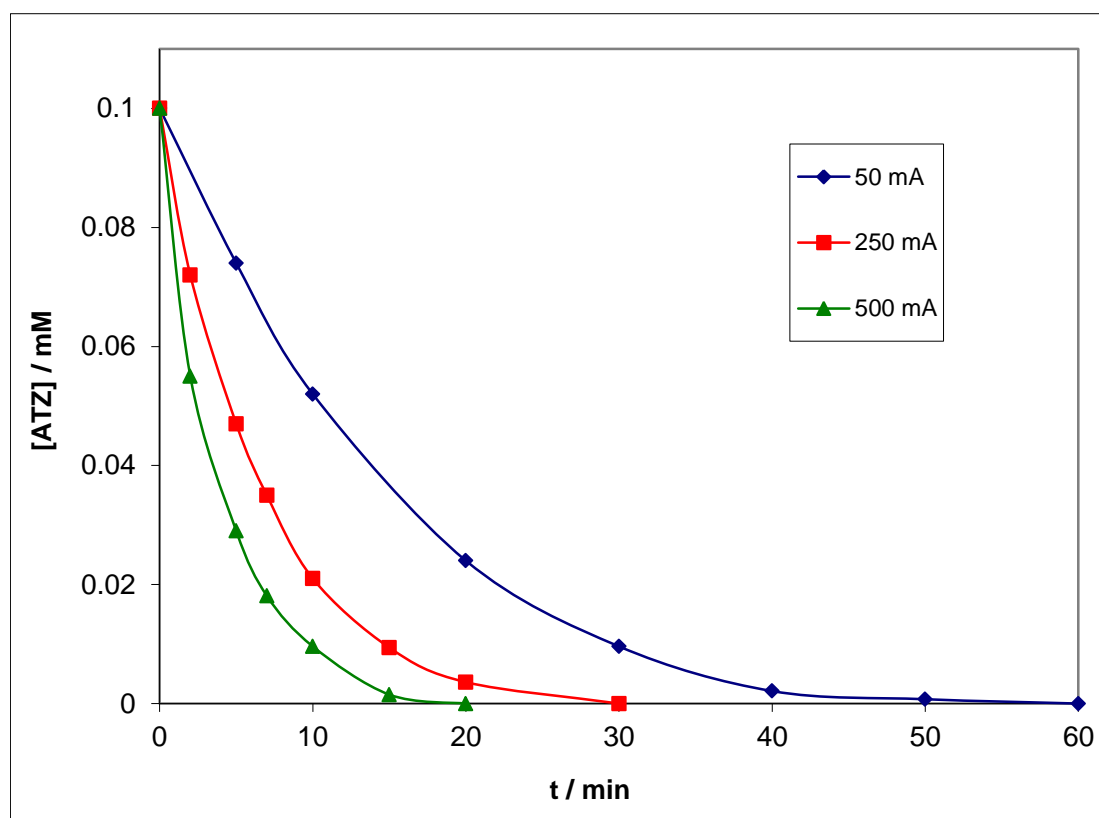


Figure III-1 Cinétiques de dégradation oxydative de l'atrazine en milieu aqueux par le procédé électro-Fenton classique. I (mA): 50 (-♦-), 250 (-■-), 500 (-▲-). $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$, pH = 3,0, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$.

De plus, l'analyse des échantillons prélevés au cours du traitement électro-Fenton par CLHP a

permis, aussi d'identifier les produits d'oxydation aromatiques formés lors du traitement. Il a été démontré que l'oxydation de l'atrazine par les radicaux hydroxyles conduit à la formation d'un nombre élevé d'intermédiaires réactionnels aromatiques tels que, DEA : Desetylatrazine (2-chloro-4-amino-6-éthylamino-1,3,5-triazine), DEHA : Desethylhydroxyatrazine (2-hydroxy-4-amino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine), DIA : Déisopropylatrazine (2-chloro-4-éthylamino-6-amino-1,3,5-triazine), DEIA : Desethyldéisopropylatrazine (2-chloro-4,6-amino-1,3,5-triazine), DEIHA : Desethyldéisopropylhydroxyatrazine (2-hydroxy-4,6-amino-1,3,5-triazine), DIHA : Deisopropylhydroxyatrazine (2-hydroxy-4-éthylamino-6-amino-1,3,5-triazine) et HA : Hydroxyatrazine (2-hydroxy-4-éthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine) [32]. En effet, la dégradation oxydative de l'atrazine est un processus complexe dû à la participation de plusieurs réactions simultanées et compétitives faisant intervenir les différentes positions des deux groupes latéraux et les sites réactionnels du noyau hétéro aromatique.

Dans ce processus, l'oxydant principal est le radical $\cdot\text{OH}$. Néanmoins, des radicaux oxygénés, tels que $\text{HOO}\cdot$ et $\cdot\text{O}_2^-$ (nettement moins réactifs que les radicaux hydroxyles, d'après Bielski et al., 1985 et Frimer, 1988) [30, 31], des radicaux organiques $\text{R}\cdot$ formés lors de la création de la chaîne radicalaire ainsi que l'oxygène moléculaire dissous et les ions ferreux ou ferriques, participent également au mécanisme d'oxydation.

b) Cinétique de dégradation oxydative de l'atrazine par le procédé électro-Fenton avec l'anode BDD

La figure IV-2 indique l'évolution des courbes cinétiques d'oxydation de l'atrazine lors du traitement électro-Fenton appliqué en utilisant une anode en Diamant Dopé au Bore, BDD (Boron Doped Diamond en anglais) et une cathode en feutre de carbone.

Comme précédemment, l'électrolyse de 220 mL d'une solution aqueuse 0,1 mM d'atrazine a été effectuée à des courants constants de 50, 250 et 500 mA en présence de 0,1 mM de Fe^{2+} à pH 6.1 (acidité naturelle de la solution) et de 50 mM de Na_2SO_4 . L'analyse de la concentration d'atrazine lors du traitement a été aussi effectuée par CLHP à une longueur de détection $\lambda = 210$ nm.

Les courbes cinétiques obtenues montrent une diminution exponentielle régulière de la concentration au cours de l'électrolyse, ce qui implique une cinétique de pseudo-premier ordre. Pour $I = 50$ mA, environ 80 % d'atrazine ont été dégradés au bout de 10 min d'électrolyse, la totalité de l'atrazine étant dégradée après environ 40 min de traitement. Comparé à la Fig. 2 (expérience de l'électro-Fenton classique) on peut constater que la durée d'électrolyse pour l'oxydation totale de l'atrazine est significativement plus courte (40, 20, 10 min contre 50, 30 et 20 min). Ces résultats mettent en évidence le pouvoir d'oxydation élevé de l'anode BDD et la

contribution d'une quantité plus élevée de radicaux hydroxyles générés à la surface de cette électrode.



Figure III-2. Cinétique de dégradation oxydative de l'atrazine en milieu aqueux par le procédé électro-Fenton avec l'anode BDD. I (mA) : 50 (-♦-), 250 (-■-), 500 (-▲-). $[Fe^{2+}] = 0.1$ mM, pH = 3.0, $[Na_2SO_4] = 50$ mM.

c) Cinétique de dégradation oxydative de l'atrazine par l'oxydation anodique

En vue d'examiner l'effet du catalyseur utilisé nous avons procédé à des expériences cinétiques sans ajout de Fe^{2+} . Il s'agit du procédé d'oxydation anodique qui nécessite l'utilisation d'une anode à haute surtension d'évolution d'oxygène telle que l'anode BDD.

Des solutions aqueuses de 0.1 mM ont été traitées dans les conditions suivantes: températures ambiante, pH 6.1 (pH naturel de la solution, intensité du courant appliqué = 50, 250 et 500 mA ; concentration de $Na_2SO_4 = 50$ mM. L'expérience a été effectuée avec une anode en BDD et une cathode en feutre de carbone. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV-3. Cette figure met en évidence que la dégradation est plus lente que dans les cas des expériences effectuées en présence de Fe^{2+} comme catalyseur, ce qui souligne l'importance du rôle de Fe^{2+} qui augmente l'efficacité de la dégradation de l'atrazine. Ce résultat est attendu, car dans ce cas l'oxydation a été effectuée seulement par les radicaux hydroxyles générés à la surface de l'anode BDD ($\bullet OH$ hétérogènes : BDD($\bullet OH$)) sans contribution de radicaux hydroxyles générés en solution ($\bullet OH$

hétérogènes, formé à travers la réaction de Fenton).

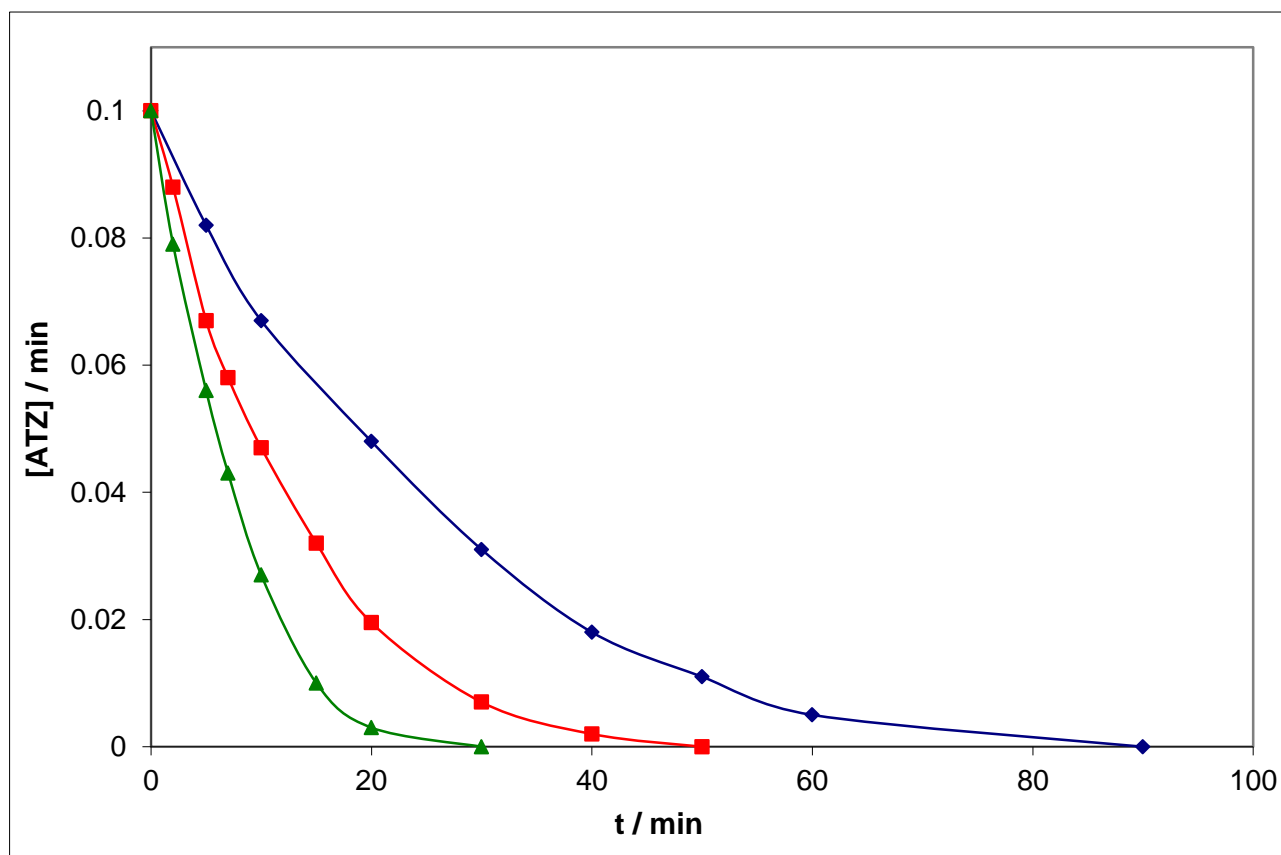


Figure III-3 Cinétique de dégradation oxydative de l'atrazine en milieu aqueux par le procédé d'oxydation anodique (anode BDD). I (mA) = 50 (-♦-), 250 (-■-), 500 (-▲-). $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3.0$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$.

III.1.2 Minéralisation de l'atrazine

La cinétique de minéralisation des solutions aqueuses d'atrazine a été suivie en mesurant l'évolution du carbone organique total (COT). L'électrolyse d'une solution aqueuse acide ($\text{pH} 3.0$) 0.1 mM d'atrazine (volume = 220 mL) a été réalisée avec un courant constant de 1000 mA , en présence de $0,1 \text{ mM}$ de Fe^{2+} et de 100 mM de Na_2SO_4 . Les expériences ont été effectuées avec une anode en BDD et une cathode en feutre de carbone. H_2SO_4 a été ajouté pour ajuster le pH de la solution.

L'électrolyse par l'oxydation anodique a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires sans ajout de Fe^{2+} avec un pH de 6.1 (acidité naturelle de la solution). La quantité théorique de carbone de la solution initiale est, $[\text{TOC}]_{0(\text{théo})} = 9.6 \text{ mg L}^{-1}$.

Le COT des solutions d'atrazine diminue exponentiellement de manière régulière au cours de l'électrolyse, comme le montre la Figure IV.4 dans le cas d'une solution aqueuse d'atrazine

(concentration initiale = 0.1 mM). L'électrolyse a été effectuée avec un courant constant de 1000 mA afin de diminuer la durée de traitement. La vitesse de minéralisation qui est élevée au début d'électrolyse, diminue progressivement lors du traitement et devient très faible sur des périodes plus longues.

Pour le cas d'une solution traitée par le procédé électro-Fenton utilisant une anode de platine (Pt) le taux de minéralisation est de 81.03% au bout de 480 min de traitement.

Dans le cas d'électrolyse d'une solution par procédé électro-Fenton avec une anode de BDD le taux de minéralisation est significativement plus élevé, et au bout de 8 heures de traitement le taux de minéralisation atteint la valeur de 97.06%. Dans le cas de l'oxydation anodique, le taux de minéralisation atteint les 96.29% après la même durée de traitement.

L'élimination d'environ 97% du carbone organique initialement présent dans les solutions d'atrazine constitue un résultat important, car, à notre connaissance, les taux de minéralisation les plus élevés obtenus par un procédé d'oxydation avancée pour l'atrazine sont : 46% [6], 46% [7] и 40% [8]. Ces auteurs ont souligné que le taux de minéralisation obtenu correspondait, en effet, à la minéralisation des chaînes latérales de l'atrazine, l'ultime produit final étant l'acide cyanurique, récalcitrant aux radicaux hydroxyles générés dans leur méthode d'oxydation avancée (Fenton chimique et photo-Fenton).

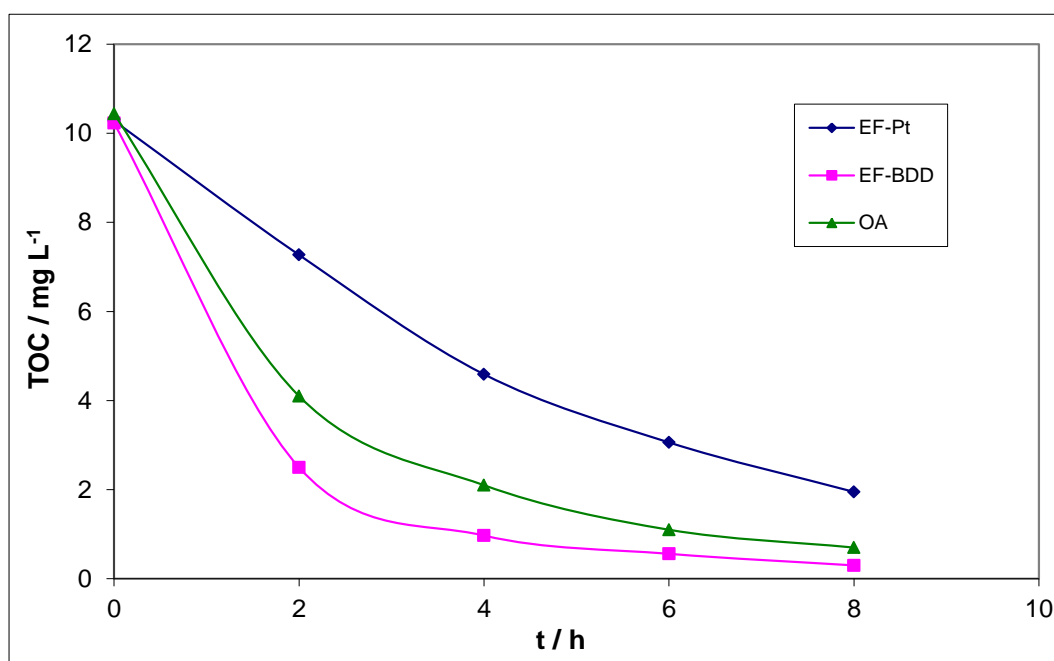


Figure III-4 Evolution du carbone organique total d'une solution d'atrazine lors de traitement par les procédés : électro-Fenton avec l'anode Pt (-♦-), électro-Fenton avec l'anode BDD (-■-) et l'oxydation anodique utilisant anode BDD (-▲-). Conditions opératoires : I = 1000 mA, [Fe²⁺] = 0.1 mM (0% en OA), pH = 3.0 (6,1 en OA), [Na₂SO₄] = 50 mM.

III.1.3 Mécanisme de dégradation de l'atrazine par des radicaux °OH

L'identification et le suivi des intermédiaires réactionnels aromatiques, aliphatiques (acides carboxyliques) et inorganiques (ions Cl^- , NO_3^- et NH_4^+) et l'évolution du carbone organique (COT) de la solution aqueuse d'atrazine durant le traitement électro-Fenton nous a permis de proposer un schéma mécanistique de la dégradation de l'atrazine par les radicaux hydroxyles. L'oxydation de l'atrazine fait intervenir les divers modes d'action possible des radicaux hydroxyles (déshydrogénation, hydroxylation, transfert d'électron) en présence d'oxygène moléculaire dissous. Toutefois, la Figure III-5 qui illustre ce mécanisme de dégradation ne présente que les étapes de désalkylation et de déchloration. Les étapes de formation des acides carboxyliques et leur minéralisation ne sont pas illustrées sur cette figure.

Si l'acide cyanurique était le produit final de dégradation, le taux de minéralisation de la solution d'atrazine en termes de COT ne devrait pas dépasser 62,5% (3 C dans l'acide cyanurique contre 8 C dans l'atrazine). Un taux d'élimination de 97% (Figure IV-4 suggère l'attaque de l'acide cyanurique par des radicaux hydroxyles et sa la minéralisation. Cette efficacité de minéralisation est donc obtenue grâce à l'utilisation d'une anode BDD qui possède un pouvoir oxydation nettement supérieur à ce d'une anode Pt.

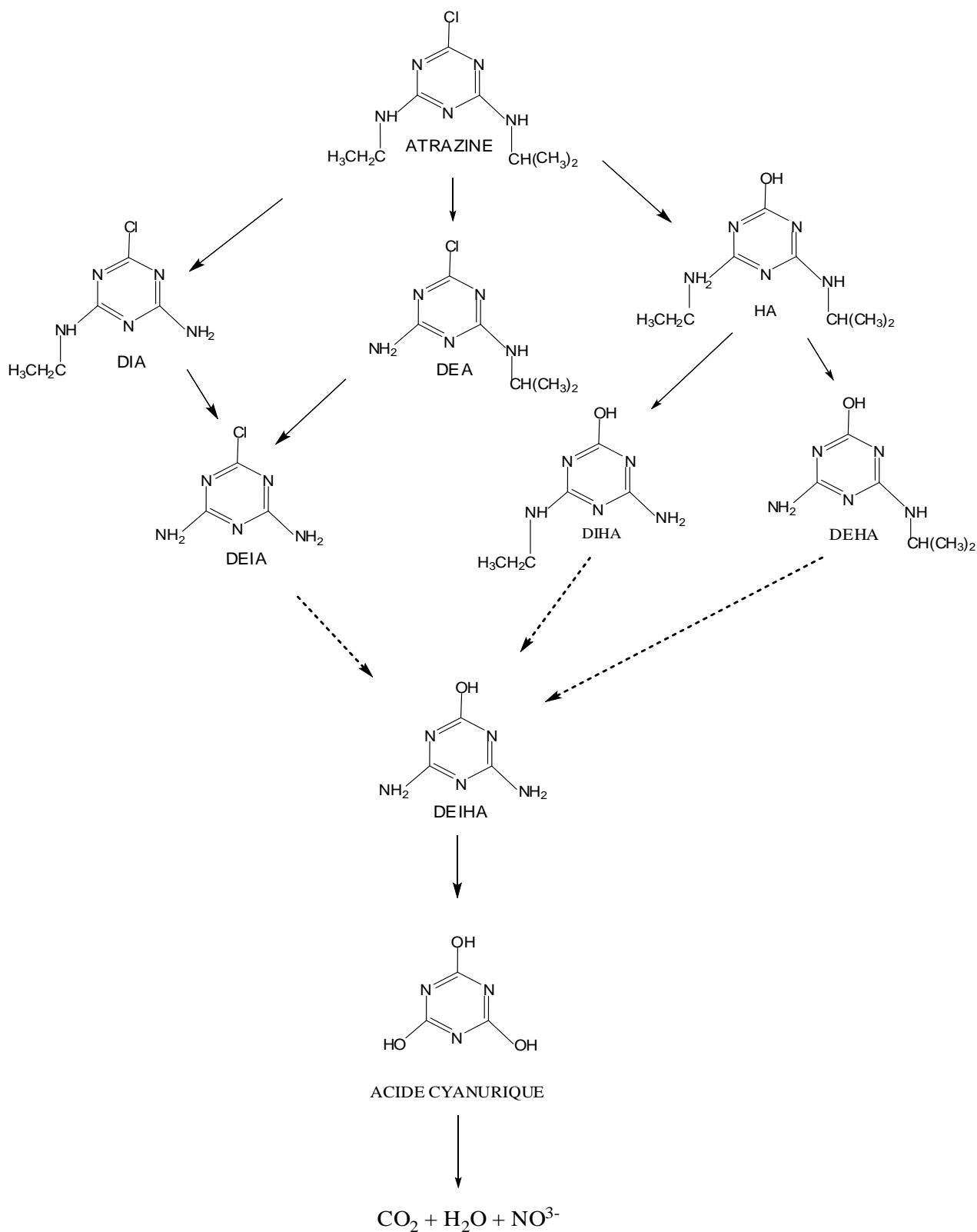


Figure III-5. Voies de dégradation conduisant à la minéralisation de l'atrazine par les radicaux hydroxyles générés par le procédé électro-Fenton basée sur l'identification des intermédiaires aromatiques.

III.1.4 Cinétique d'oxydation de l'acide cyanurique

Plusieurs études ont montré que le produit ultime de l'oxydation de l'atrazine par des procédés d'oxydation avancée était l'acide cyanurique (2,4,6-triol-s-triazine) de formule $C_3N_3(OH)_3$ [9.11]. Sa formule développée fait apparaître un hétérocycle aromatique (C_3N_3); chaque atome de carbone est lié à l'oxygène d'un groupe hydroxyle (OH) (Figure IV- 6). Il s'agit d'une molécule très stable et réfractaire à l'oxydation par les radicaux hydroxyles et par l'ozone moléculaire. Par contre, elle est biodégradable [12]. L'acide cyanurique est utilisé comme herbicide et désinfectant pour les piscines.

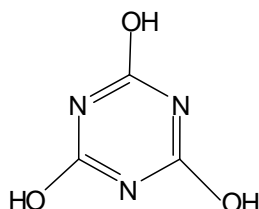


Figure III- 6: Structure chimique de l'acide cyanurique

Dans la suite de ce travail, nous présenterons les résultats du traitement d'électro-Fenton obtenu par l'oxydation anodique avec une anode de BDD que nous comparerons avec ceux réalisés par électro-Fenton avec anode BDD

Nous avons ainsi cherché à déterminer les conditions dans lesquelles l'acide cyanurique pouvait être oxydé par des procédés électrochimiques d'oxydation avancée.

Tout d'abord, nous avons réalisé des expériences par oxydation anodique sans fer dans les solutions d'acide cyanurique. L'électrolyse de 220 mL des solutions aqueuses 0,2 mM d'acide cyanurique (pH = 6.72 non ajusté et 100 mM de Na_2SO_4) a été effectuée avec une électrode BDD comme anode et le feutre de carbone comme cathode, en appliquant des courants constants de 500 et 1000 mA (Fig. III-7).

Ensuite, nous avons employé des conditions opératoires similaires, mais avec le procédé électro-Fenton utilisant une anode BDD et une cathode de feutre de carbone, en appliquant un courant constant de 1000 mA, en présence de 0,1 mM de Fe^{2+} .

On peut observer dans la Figure III-7 que la concentration d'acide cyanurique ne diminue que très lentement dans le cas des solutions traitées par oxydation anodique la cinétique de dégradation étant plus rapide pour le courant de 1000 mA comparée à celle de 500 mA. Par contre, l'application du procédé électro-Fenton avec l'anode BDD et conduit à une augmentation de l'efficacité de dégradation de l'acide cyanurique. Près de 77 % de l'acide cyanurique a été ainsi dégradé au bout de 3 h d'électrolyse. Ces résultats confirment une fois encore la supériorité du pouvoir d'oxydation de l'anode de BDD par rapport à l'électrode de Pt classique, la dégradation étant très faible dans ce dernier cas.

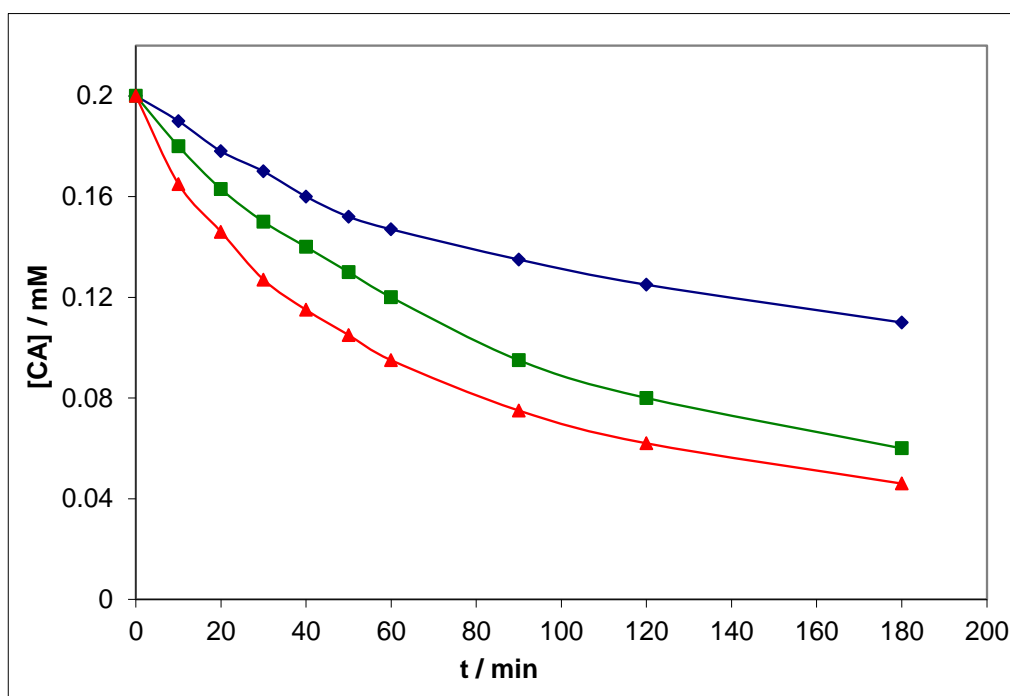


Figure III-7 Cinétiques d'oxydation de l'acide cyanurique par le procédé d'oxydation anodique (OA) : I = 500 mA (-♦-); I = 1000 mA (-■-), et électro-Fenton (EF-BDD) : (-▲-); I = 1000 mA.

IV.1.5 Détermination de la constante de vitesse absolue (k_{abs}) par cinétique compétitive

La constante de vitesse de la réaction des radicaux hydroxyles avec l'atrazine (ATZ) a été déterminée par la méthode de cinétique compétitive en utilisant l'acide 4-Hydroxybenzoïque (HBA) comme composé de référence. Les radicaux hydroxyles sont des réactifs non sélectifs possédant une réactivité extrêmement élevée vis-à-vis des composés organiques et, en raison de leur très courte durée de vie, ils ne s'accumulent pas dans le milieu réactionnel (Jacob, 1995)[29].

La constante de vitesse absolue de la réaction entre HBA et les radicaux hydroxyles est connue ($k_{abs} = 2,19 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Buxton et al., [33]). L'analyse cinétique de la réaction de dégradation de l'atrazine a permis de vérifier qu'elle obéit à une cinétique du pseudo-premier ordre. Par ailleurs, du fait de la non-accumulation des radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel, il est possible d'admettre l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire de leur concentration.

Les mesures cinétiques ont été effectuées en début d'électrolyse, car, dans ces conditions, les intermédiaires sont encore en faibles concentrations et leurs réactions avec les radicaux hydroxyles peuvent être négligées. Les vitesses de disparition des deux produits en compétition sont données par les équations III.2 et III.3:

$$-d[AC]/dt = k_{abs(AC)} [\cdot\text{OH}] [AC] = k_{app(AC)} [AC] \quad (\text{III.2})$$

$$-d[AB]/dt = k_{abs(AB)} [\cdot\text{OH}] [AB] = k_{app(AB)} [AB] \quad (\text{III.3})$$

avec $k_{app} = \text{constante de vitesse apparente} = k_{abs} [\cdot\text{OH}]$

L'intégration de ces équations conduit à l'obtention des relations suivantes nous permettant de déterminer les constantes apparentes de l'acide cyanurique et l'acide 4-hydroxy benzoïque respectivement (Fig. IV-8). Les valeurs suivantes ont été trouvées : $k_{app}(\text{HBA}) = 1,02 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_{app}(\text{CA}) = 7,59 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. La constante absolue de la réaction d'oxydation de l'acide cyanurique par les radicaux hydroxyles a été ensuite déterminée en utilisant l'équation suivante (Balci et al., 2009) [32] :

$$k_{abs}(\text{CA}) = k^{abs}(\text{HBA}) \times (k_{app}(\text{CA}) / k_{app}(\text{HBA}))$$

qui donne une valeur de $k_{abs}(\text{CA}) = 1,53 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Nous n'avons pas pu comparer cette valeur avec la littérature, car cette détermination constitue une première.

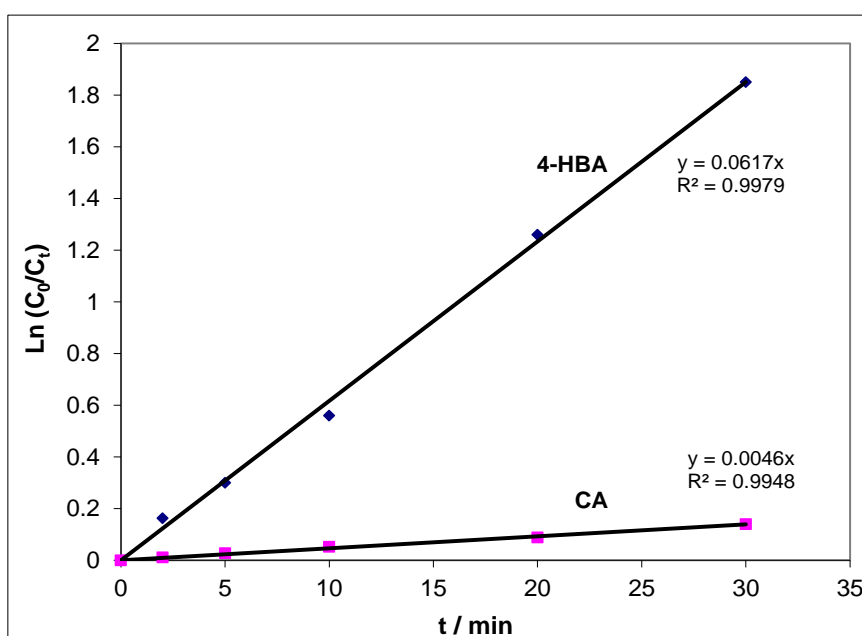


Figure III-8. Détermination graphique des constantes de vitesse apparente des réactions d'oxydation de l'acide cyanurique (-■-) et l'acide 4-hydroxybenzoïque (-◆-) par les radicaux hydroxyles générés par procédés électro-Fenton avec l'anode BDD. V = 220 mL, I = 1000 mA [CA]₀ = 0,2 mM, [HAB]₀ = 0,2 mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM

L'électrolyse de 220 mL d'une solution aqueuse d'acide cyanurique 0,2 mM a été effectuée avec un courant constant de 1000 mA en présence de 0,1 mM de Fe²⁺ à pH 3. L'analyse de la concentration d'acide cyanurique lors du traitement a été effectuée par la chromatographie d'exclusion d'ions sur une colonne Supelco à une longueur d'onde de détection $\lambda = 213 \text{ nm}$. La même expérience a été réalisée avec 0,2 mM d'acide 4-hydroxybenzoïque, suivi par HPLC sur une

colonne RP-18 afin d'obtenir les résultats présentés sur la Fig. III-8.

III-1-6-Etude de la minéralisation de l'atrazine

La Figure III-9 présente les résultats des expériences concernant l'oxydation de l'atrazine par le procédé électro-Fenton avec l'anode Pt et BDD et l'oxydation anodique avec l'anode BDD. On peut constater que le remplacement d'une anode de Pt par une électrode de BDD conduit à une amélioration de l'efficacité de minéralisation des solutions aqueuses d'atrazine. Cela peut être expliqué par :

- 1°- la production d'une quantité supplémentaire de radicaux hydroxyles sur l'anode de BDD qui s'ajouteraient à ceux produits par la réaction de Fenton en milieu homogène,
- 2°- une oxydation directe des acides carboxyliques et éventuellement de l'acide cyanurique sur l'anode BDD.

Le taux de minéralisation (en termes de l'abattement de COT) des solutions aqueuses d'acide cyanurique atteint seulement à une valeur de 4,2% après 10 h de traitement par le procédé électro-Fenton avec une anode en Pt. Par contre la minéralisation de la solution d'acide cyanurique est presque complète, car le taux de minéralisation atteint la valeur de 90% lorsque l'anode Pt est remplacée par une anode de BDD. Le taux de minéralisation par oxydation anodique avec l'anode en BDD atteint environ 82.4%. A partir de ces données on peut conclure que l'anode de Pt possède un pouvoir d'oxydation beaucoup plus faible que celui de l'anode de BDD et que l'utilisation de cette électrode dans le procédé électro-Fenton et l'oxydation anodique améliore nettement les performances des procédés électrochimiques d'oxydation avancée.

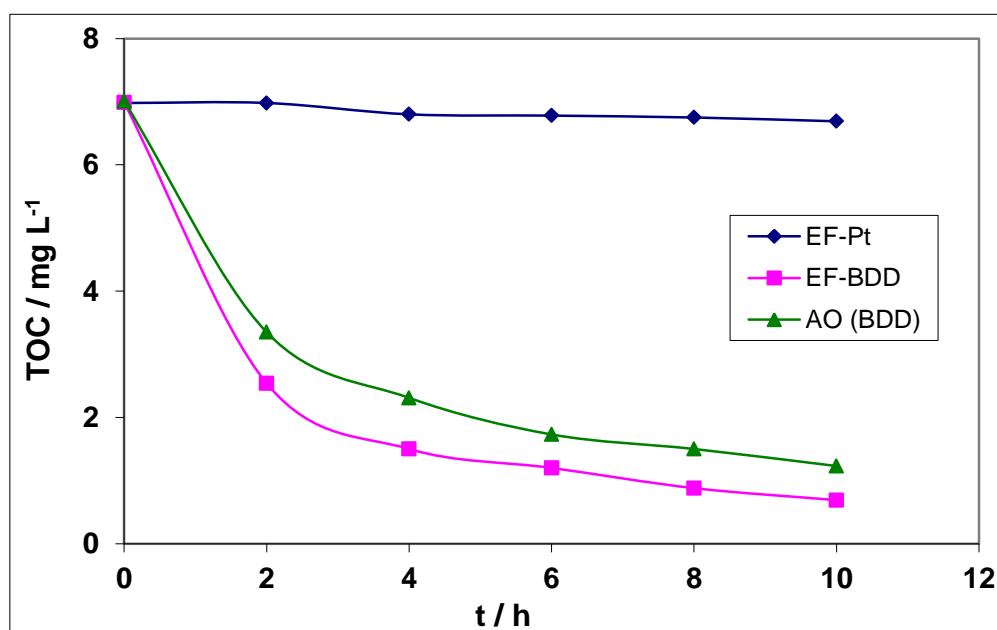


Figure III-9 Comparaison des résultats de minéralisation (abattement de COT) d'une solution d'acide cyanurique de concentration initiale 0,2 mM par le procédé électro-Fenton avec des anodes de Pt (-◆-) et de BDD (-■-) et l'oxydation anodique avec BDD (-▲-). $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ (0,0 mM pour l'OA), $I = 1000 \text{ mA}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$; $V = 220 \text{ mL}$. Le pH a été fixé à 3 pour électro-Fenton. Dans le cas de l'OA, le pH n'a pas été ajusté, la valeur de 6,7 est le pH de la solution acide cyanurique.

III.2 DEGRADATION DE LA SULCOTRIONE PAR LE PROCÉDE ELECTRO-FENTON

La sulcotrione ([2-\(2-chloro-4-méthylbenzoyl\)cyclohexane-1,3-dione](#)), un herbicide de la famille "Tricétones", a été mise sur marché par "Bayer CropScience" pour remplacer les herbicides de la famille des triazines dont l'atrazine. Elle est donc massivement utilisée depuis 2003 comme herbicides de maïs en particulier. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser le comportement de ce nouveau herbicide vis-à-vis les radicaux hydroxyles générés électrochimiquement. Ainsi nous pouvons obtenir des informations sur sa dégradation/minéralisation lors de son traitement par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée et comparer ces résultats avec ceux obtenus pour l'atrazine.

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancés (PEOAs) appliqués dans ce paragraphe pour oxyder/ minéraliser la sulcotrione étaient les suivants:

- Electro-Fenton classique avec l'anode Pt (EF-Pt),
- Oxydation anodique avec l'anode BDD (OA),
- Electro-Fenton avec l'anode BDD (EF-BDD).

III.2.1. Caractéristiques des cinétiques de dégradation de la sulcotrione - Effet du courant appliqué

Parmi les paramètres qui influencent les caractéristiques des cinétiques de dégradation des pesticides étudiés, l'intensité du courant appliqué dans le processus électro-Fenton, joue un rôle notable. Une fois la concentration optimale du catalyseur déterminée et le pH fixé à 3, il convient donc d'optimiser la valeur du courant appliqué pour laquelle l'oxydation de la sulcotrione serait cinétiquement favorisée.

L'influence de l'intensité du courant appliqué sur la dégradation de la sulcotrione par le procédé électro-Fenton a été étudiée durant l'électrolyse de solutions aqueuses de sulcotrione ($C_0 = 0,1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3,0$ ajusté avec $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 mM}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$) à température ambiante et pour des courants constants d'intensité $I = 50, 100, 200, 300$ et 500 mA . Nous avons utilisé des anodes de Pt et de BDD et une cathode en feutre de carbone. Par contre, pour l'électrolyse par le procédé OA, nous n'avons pas ajouté de Fe^{2+} comme catalyseur.

Comme dans le cas de l'atrazine, l'évolution de la concentration de sulcotrione en fonction du temps a été suivie par CLHP. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure III-10. Les courbes obtenues avec les divers systèmes PEOAs utilisés, à savoir le procédé électro-Fenton avec les anodes de Pt (EF-Pt) et de BDD (EF-BDD) et l'oxydation anodique (OA), se caractérisent par une décroissance régulière et exponentielle relativement rapide de la concentration d'herbicide avec le temps d'électrolyse.

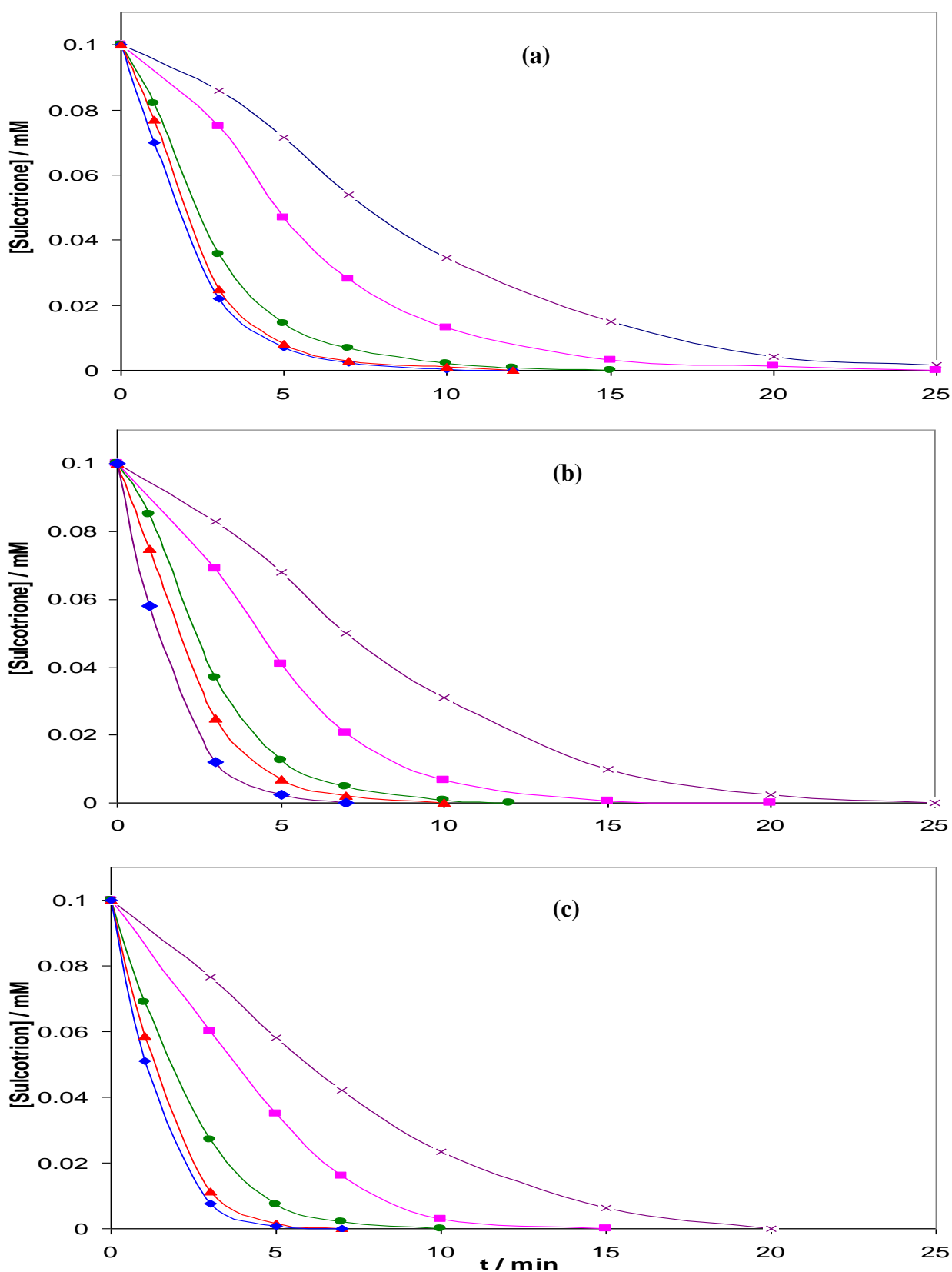


Figure. III-10. Effet de l'intensité du courant sur la cinétique de dégradation de la sulcotrione ($C_0 = 0.1$ mM) en milieu aqueux par les radicaux $\cdot\text{OH}$ générés lors du traitement par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée (PEOAs): (a) EF-Pt, (b) OA, et (c) EF-BDD. I (mA): 50 (-x-), 100 (-■-), 200 (-●-), 300 (-▲-) et 500 (-◆-). $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$ mM; $\text{pH} = 3.0$; $[\text{NaSO}_4] = 50$ mM.

La figure III-10 montre aussi que la sulcotrione se dégrade presque totalement en moins de 10 min pour des intensités de courant élevées. Par exemple, cette durée est de 5 min dans le cas de EF-BDD sous un courant de 500 mA. La durée d'électrolyse nécessaire à une disparition complète de la sulcotrione est plus longue aux faibles valeurs de courant appliqué. Cette durée est supérieure à 25 min pour $I = 50$ mA. La vitesse de dégradation est accélérée par une augmentation de courant de 50 à 500 mA, en revanche, pour $I > 250$ mA, l'augmentation de la vitesse de dégradation n'est plus significative. Quelque soit le courant appliqué, la vitesse de dégradation croît dans la séquence EF-BDD > OA > EF-Pt.

III.2.2 Détermination de la constante de vitesse absolue d'hydroxylation de la sulcotrione

La constante de vitesse absolue de la réaction entre la sulcotrione et les radicaux hydroxyles a été déterminée par la méthode de la cinétique compétitive en utilisant une substance de référence comme compétiteur ayant une valeur de constante de vitesse absolue d'hydroxylation bien établie.

En appliquant l'hypothèse cinétique de l'état quasi-stationnaire aux radicaux $\cdot\text{OH}$ très réactifs, on admet que la concentration de ces radicaux a une valeur quasi-stationnaire pendant la durée du traitement électro-Fenton. Dans ces conditions, on peut considérer que la réaction d'hydroxylation de la sulcotrione avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ obéit à une cinétique du pseudo-premier ordre. L'équation cinétique pour l'hydroxylation de la sulcotrione s'écrit alors:

$$-d[\text{Sulc}]/dt = k_{\text{abs}} [\text{Sulc}] [\cdot\text{OH}] = k_{\text{app}(\text{Sulc})} [\text{Sulc}] \quad (\text{III-5})$$

Avec: $k_{\text{app}(\text{Sulc})}$ = constante de vitesse apparente de pseudo-premier ordre de la sulcotrione = $k_{\text{abs}} [\cdot\text{OH}]$, (en s^{-1}) et k_{abs} = constante de vitesse absolue d'hydroxylation de la sulcotrione, en $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$.

La valeur de constante de vitesse absolue de la réaction entre la sulcotrione et les radicaux $\cdot\text{OH}$ a donc été calculée à l'aide de la méthode de compétition cinétique en présence de concentrations égales de sulcotrione et d'acide 4-hydrobenzoïque (4-HBA - $k_{\text{abs}(4\text{-HBA})} = 1.63 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, d'après De Heredia et al, [13]. L'équation cinétique correspondante pour l'hydroxylation du 4-HBA est:

$$-d[4\text{-HBA}]/dt = k_{\text{abs}(\text{AB})} [\cdot\text{OH}] [\text{AB}] = k_{\text{app}(4\text{-HBA})} [4\text{-HBA}] \quad (\text{III-6})$$

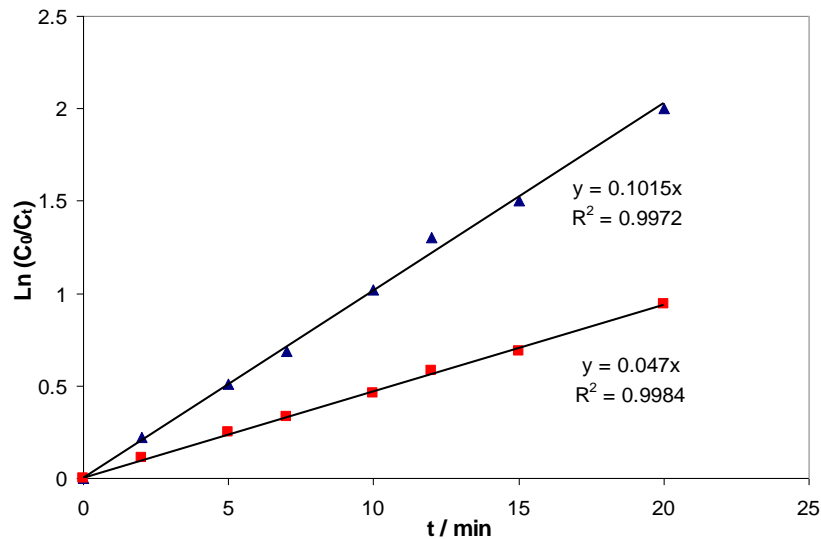


Figure III-11 Détermination des constantes de vitesse apparentes de la sulcotrione (■) et du 4-HBA (▲) lors d'oxydation par des [*OH généré lors du procédé EF-Pt. [Sulc] = [4-HBA] = 0,1 mM ; [Fe²⁺] = 0.1 mM; pH = 3.0; [NaSO₄] = 50 mM.

En considérant les vingt premières minutes du traitement électro-Fenton, et en admettant une loi cinétique du pseudo-premier ordre et l'absence de réaction secondaire de la sulcotrione et du 4-HBA, nous avons calculé les constantes de vitesse apparentes à partir de la pente des droites correspondantes de la fonction $\text{Ln}(C_0/C_t) = f(t)$ (Fig. III.11). Nous avons trouvé les valeurs suivantes: $k_{\text{app(Sulc)}} = 0.047 \text{ min}^{-1}$ et $k_{\text{app(4-HBA)}} = 0.101 \text{ min}^{-1}$.

La combinaison des équations cinétiques intégrées de pseudo-premier ordre, obtenues à partir des équations (III-5) et (III-6), nous a permis de calculer la valeur de la constante de vitesse absolue de la sulcotrione, selon l'expression suivante :

$$k_{\text{abs(Sulc)}} = k_{\text{abs(4-HBA)}} \times (k_{\text{app(Sulc)}}/k_{\text{app(4-HBA)}}) = 1.01 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

III.2.3 Minéralisation des solutions aqueuses de sulcotrione

Pour étudier les cinétiques de minéralisation de la sulcotrione, nous avons utilisé les mêmes conditions opératoires pour les électrolyses (procédé électro-Fenton et oxydation anodique) que celles employées pour l'étude des cinétiques de dégradation (voir : paragraphe III.2.1). Rappelons que, comme précédemment, dans le cas de l'oxydation anodique, nous n'avons pas ajouté de [Fe²⁺] comme catalyseur. Par contre, les cinétiques de minéralisation des solutions aqueuses de sulcotrione

ont été réalisées pendant 8 h.

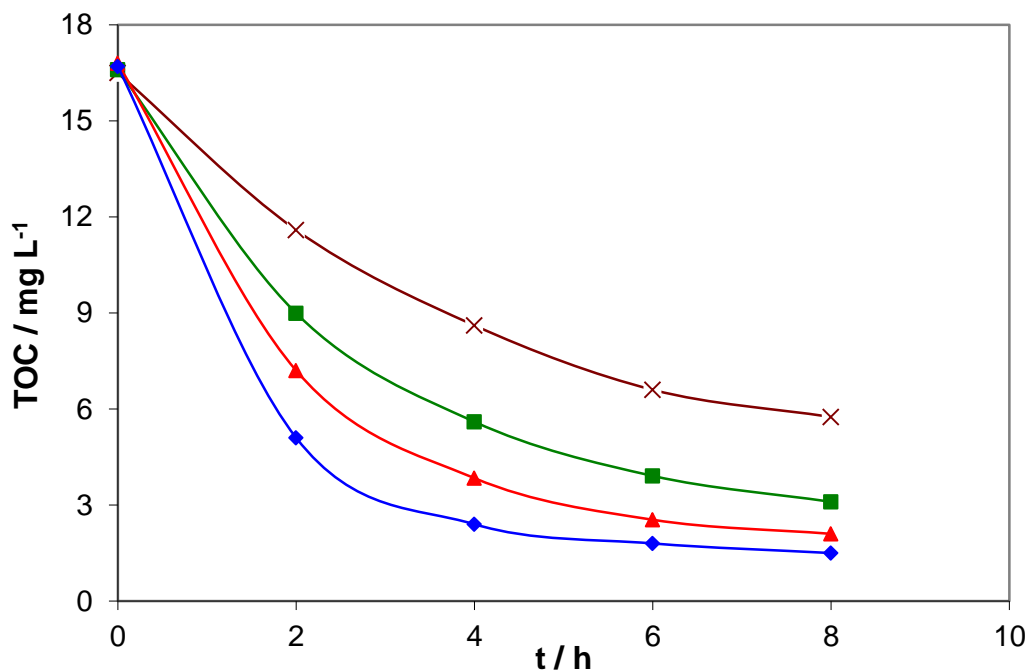


Figure III- 12. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse à différentes intensités de courant, lors du traitement électro-Fenton de solutions aqueuses de sulcotrione 0.1 mM. $V = 220$ mL; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$ mM; $\text{pH} = 2.9$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; Anode: Pt ; I (mA): 50 (-x-), 300 (-■-), 500 (-▲-), 1000 (-◆-).

Nous avons présenté dans la Figure III.12 l'évolution de l'abattement du COT des solutions aqueuses de sulcotrione 0,1 mM en fonction du temps d'électrolyse, lors du traitement électro-Fenton réalisé à différentes intensités de courant. Pour la valeur de l'intensité du courant la plus faible, c.à.d. $I = 50$ mA, le taux de minéralisation n'atteint que 64%, alors que pour de plus fortes valeurs de $I = 300$, 500 et 1000 mA, les taux de minéralisation sont, respectivement, de 81.3 %, 87.5% et 91.0 %, après 8 h d'électrolyse lors de traitement par électro-Fenton avec l'anode Pt.

Dans le cas de l'oxydation anodique effectuée à diverses intensités de courant, l'évolution de l'abattement du COT des solutions aqueuses de sulcotrione en fonction du temps d'électrolyse est donnée dans la Figure III.13. Pour $I = 50$ et 300 mA, les taux de minéralisation atteignent respectivement 79,4 et 90,4%, tandis que pour de plus fortes valeurs de $I = 500$ et 1000 mA, les taux de minéralisation sont, respectivement, de 93,4 et 95.9 % après 8 h d'électrolyse, avec l'anode BDD.

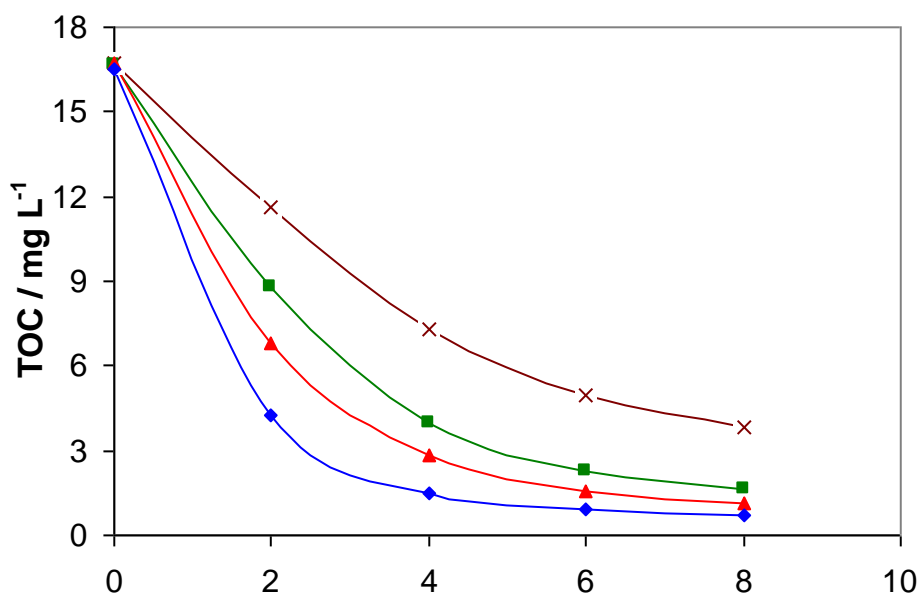


Figure III-13. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse à différentes intensités de courant lors du traitement par oxydation anodique d'une solution aqueuse de sulcotrione 0,1 mM. $V = 220$ mL; $\text{pH} = 2.9$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; Anode = BDD. I (mA) = 50 (-x-), 300 (-■-), 500 (-▲-), 1000 (-◆-).

En résumé, les taux de minéralisation de la sulcotrione plus élevés, obtenus pour les mêmes courants d'électrolyse, avec l'anode de BDD qu'avec l'anode de Pt lors de l'application du traitement électro-Fenton montrent que l'anode de BDD a un pouvoir d'oxydation nettement plus fort que celle de Pt.

IV.2.4 Suivi des intermédiaires réactionnels

Au cours de l'application du traitement électro-Fenton à la dégradation de la sulcotrione, nous avons détecté par CLHP la formation de six produits intermédiaires d'oxydation ayant des temps de rétention (t_R) différents. En comparant ces valeurs de t_R avec ceux de produits standard (composés disponibles commercialement), nous avons trouvé que les deux principaux produits de dégradation de la sulcotrione étaient le cyclohexane 1,3-dione (CHD) et l'acide 2-chloro-4-méthylsulfonyl-benzoïque (CMBA) (Figure III.14). Nos résultats apparaissent en accord avec l'identification de ces mêmes produits intermédiaires par divers auteurs [14- 17]. Jusqu'à présent, faute de standards commerciaux, nous n'avons pas pu identifier les autres produits de dégradation de la sulcotrione détectés par CLHP et formé apparemment en moins grandes quantités. Ces autres produits intermédiaires de la sulcotrione devraient être identifiés et quantifiés, probablement par la méthode GC-MS, au cours de la continuation de ce travail de recherche.

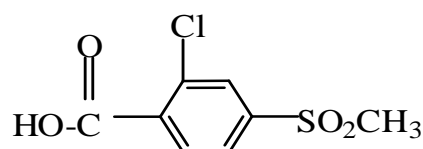


Figure III-14 – Structure du CMBA, l'un des deux principaux métabolites de la sulcotrione.

Néanmoins, nous avons pu suivre par CLHP, à partir de la variation de l'aire des pics chromatographiques, l'évolution des concentrations de CMBA et de la CHD en fonction du temps d'électrolyse lors de l'application du procédé électro-Fenton (Figure III-15). On remarque dans cette Figure que les concentrations des deux intermédiaires augmentent assez rapidement et atteignent des valeurs maximales en environ 20-40 min, correspondant probablement à un état stationnaire (vitesse de formation = vitesse de dégradation), puis diminuent plus lentement, une complète disparition des deux métabolites survenant après une électrolyse d'environ 120-180 min, ce qui indique leur totale dégradation.

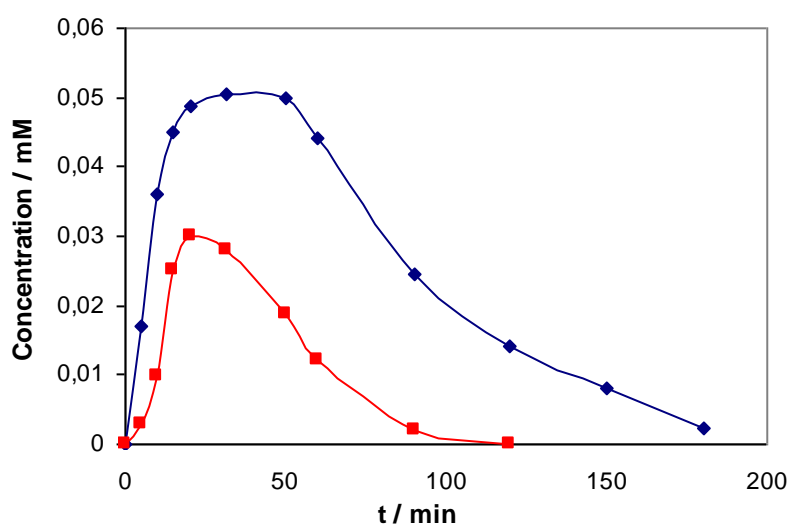


Figure. III- 15. Evolution de deux intermédiaires principales lors du traitement d'une solution 0.1 mM de sulcotrione par le procédé électro-Fenton (EF-Pt). Intermédiaires identifiés par CLHP: CMBA (◆) et CHD (■). [Sulc] = 0,1 mM ; V = 220 mL; pH = 2,9; [Na₂SO₄] = 50 mM; I = 100 mA.

Dans le cas du CMBA, on observe une augmentation rapide de concentration, un pic étant atteint, qui correspond à une concentration maximale de 0,054 mM, pour un temps d'électrolyse d'environ 40 min, puis une dégradation complète en environ 180 min. De plus, la durée de traitement électro-Fenton nécessaire à la disparition totale des deux intermédiaires dépend aussi de l'intensité du courant appliqué. Après environ 3 h d'électrolyse, il ne reste pratiquement plus de

CMBA dans la solution de sulcotrione, tandis que, après approximativement 2 h de traitement électro-Fenton, le CHD est totalement dégradé.

L'évolution cinétique des autres intermédiaires aromatiques non identifiés lors du traitement d'une solution 0.1 mM de sulcotrione par le procédé électro-Fenton présente à peu près la même allure que celle du CMBA et du CHD, comme le montre la Figure III-16.

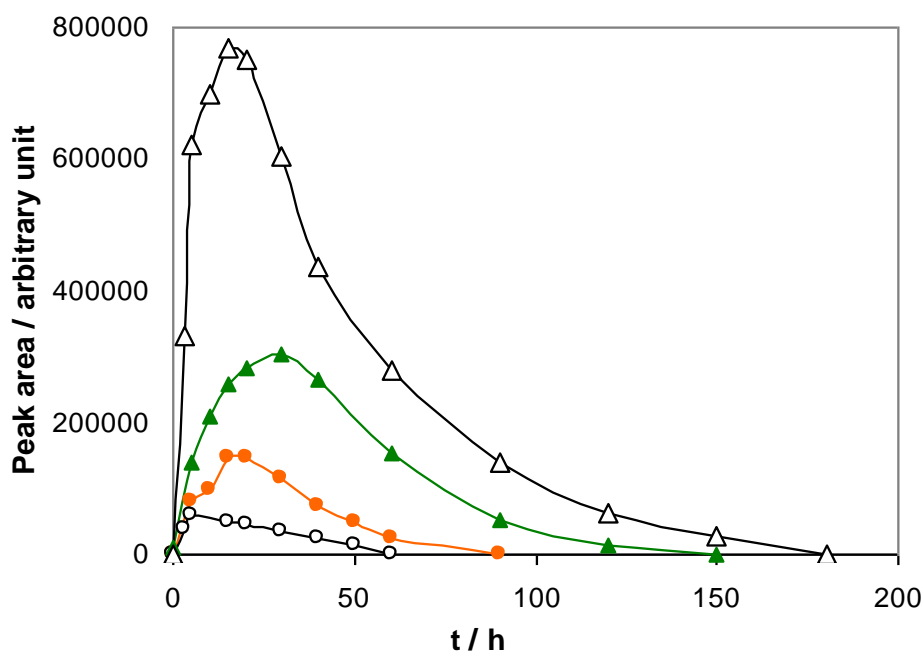


Figure. III-16. Evolution des autres intermédiaires aromatiques formés lors du traitement d'une solution 0.1 mM de sulcotrione par le procédé électro-Fenton (EF-Pt). Intermédiaires (Int) non identifiés actuellement: Int 1 (●), Int 2 (○), Int 3 (▲), Int 4 (Δ). Conditions opératoires : $I = 100$ mA, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$ mM, $\text{pH} = 3.0$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM.

Nous avons aussi étudié par CLHP les cinétiques de dégradation du CHD et du CMBA (standards) dans les mêmes conditions opératoires que la sulcotrione, c'est-à-dire à température ambiante, dans des solutions aqueuses acides de pH 3, avec des concentrations initiales de CHD et de CMBA 0.1 mM + 0.1 mM de Fe^{2+} et 50 mM de NaSO_4 , en appliquant des intensités de courant différentes allant de 100 à 500 mA (Figure III-17).

Cette Figure montre que la cinétique de dégradation oxydative du CMBA est comparable à celle de la sulcotrione, la molécule mère. Cette cinétique est fonction du courant appliqué, elle est plus rapide pour les courants élevés, comme le montre les valeurs des constantes apparentes (tableau III-1) obtenues à partir de l'insertion de la Figure III-17.

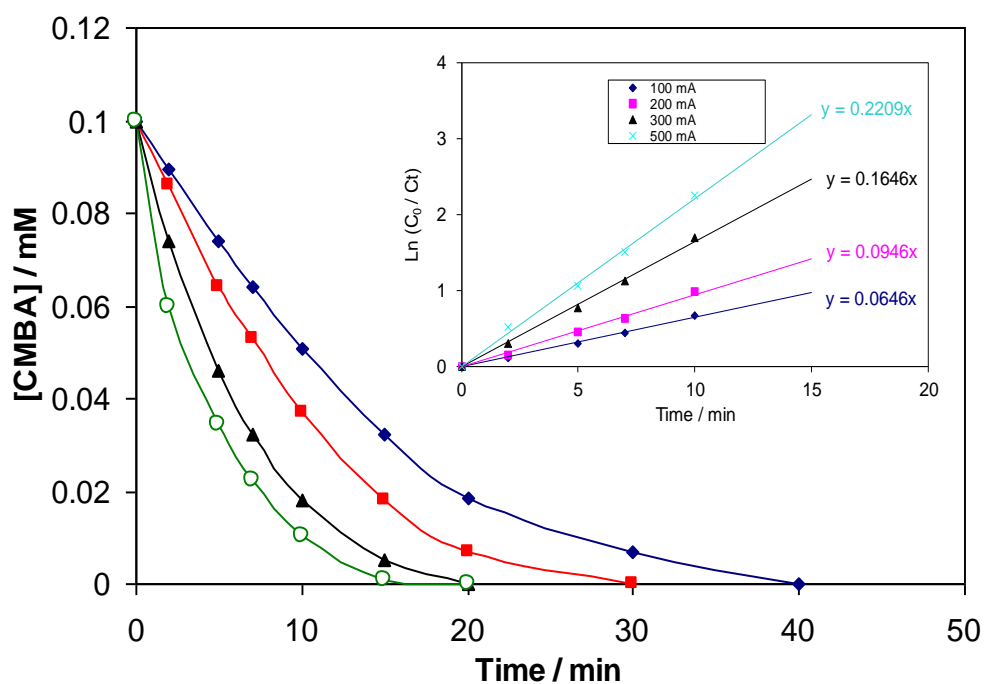


Figure.III-17. Evolution de la cinétique de dégradation du CMBA (acide 2-chloro-4-methylsulfonique) en fonction du courant appliqué lors du traitement par le procédé électro-Fenton (EF-Pt). I (mA) : 100 (◆), 200 (■), 300 (▲), 500 (○). Insertion : Détermination des constantes apparentes suivant la cinétique de pseudo-premier ordre. $[CMBA]_0 = 0.1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$; $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$

Tableau III-1. Constantes de vitesse apparentes pour l'oxydation du CMBA par les radicaux $\cdot OH$ dans les conditions de la Figure IV-17.

I (mA)	100	200	300	500
$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.065	0.095	0.165	0.221

L'application du procédé EF-BDD dans les mêmes conditions conduit à l'obtention d'une cinétique similaire et des constantes apparentes assez proches à celle obtenue par EF-Pt.

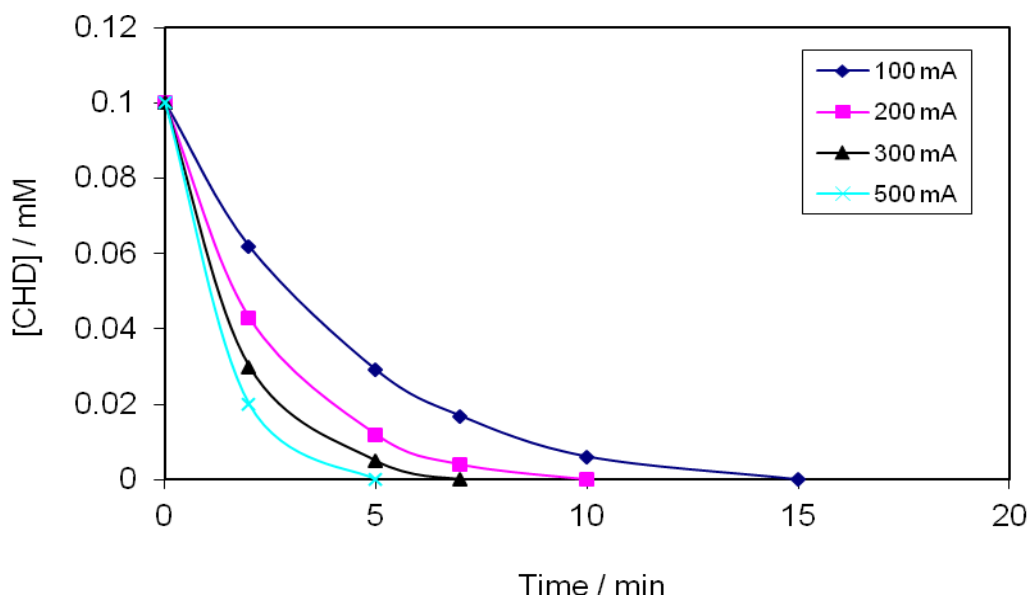


Figure. III-18. Evolution des cinétiques de dégradation du la CHD (1,3-cyclohexanedione) pour différentes valeurs de l'intensité de courant d'électrolyse appliqué lors du traitement par procédé EF-Pt. $[CHD]_0 = 0.1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$

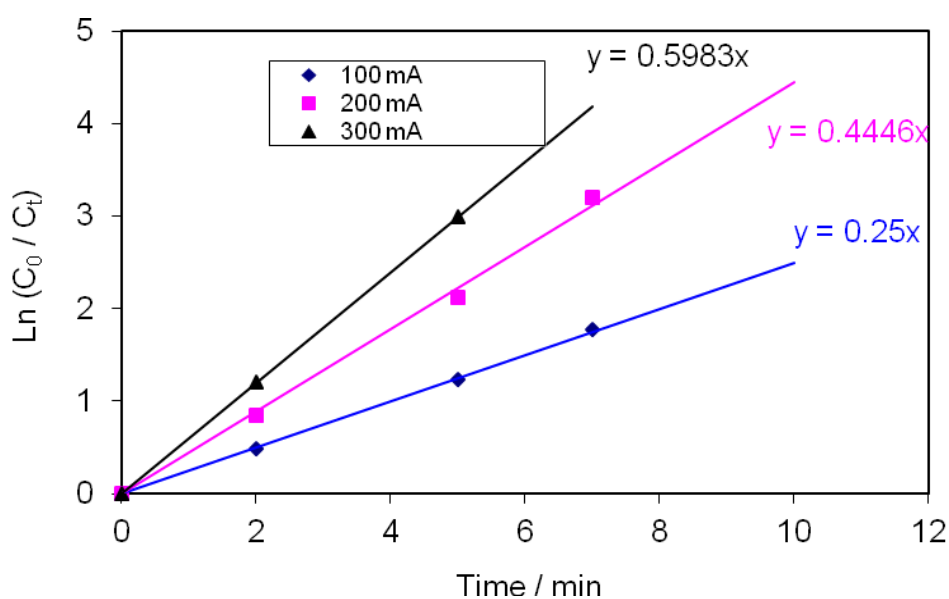


Figure III-19. Détermination des constantes de vitesse apparentes lors de traitement de la CHD par le procédé EF-Pt, pour différentes valeurs de l'intensité de courant d'électrolyse dans les conditions opératoires de la Figure III-18.

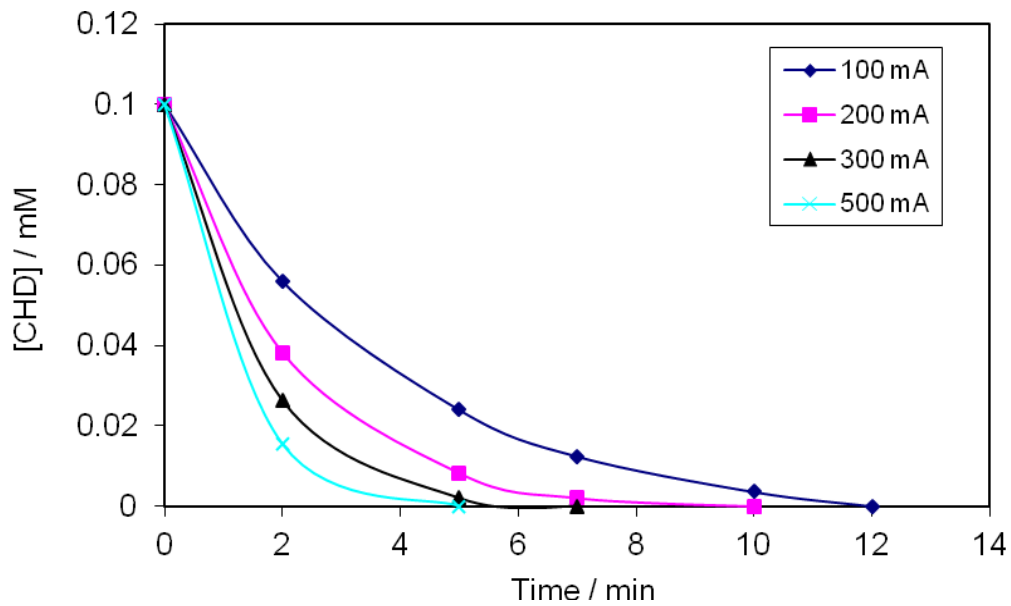


Figure III-20. Cinétiques de dégradation de la CHD (1,3 cyclohexanedione) en fonction de l'intensité de courant d'électrolyse appliqué lors du traitement par le procédé EF-BDD. $[CHD]_0 = 0.1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$

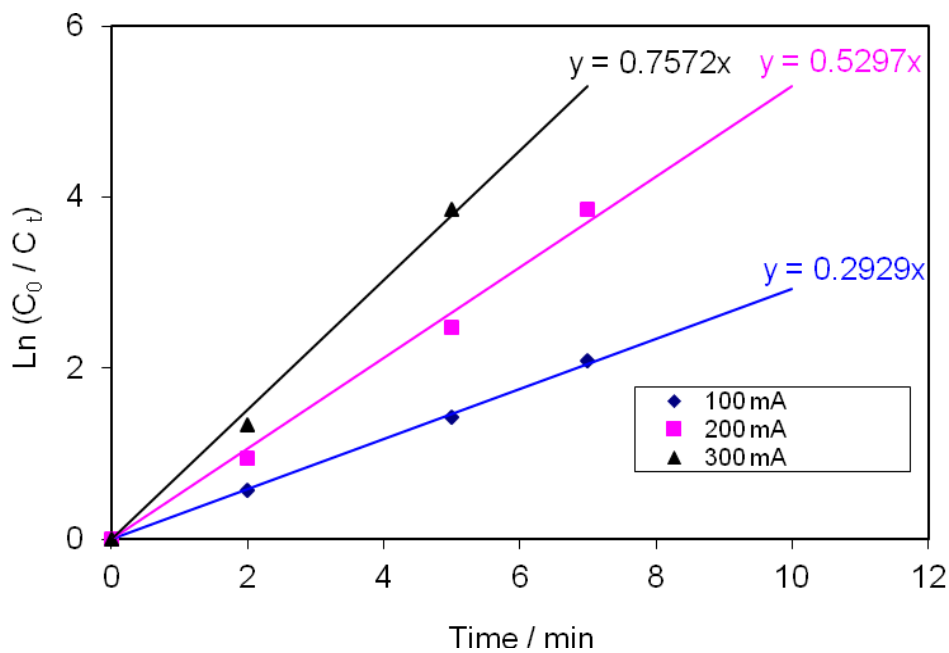


Figure III-21. Détermination des constantes de vitesse apparentes lors de traitement de la CHD par le procédé EF-BDD pour différentes valeurs de l'intensité de courant d'électrolyse (sous mêmes conditions opératoires que la Figure III-20).

Comme on peut le voir dans les figures III-18 et III-20, les courbes des cinétiques de

dégradation de la CHD obtenues avec les procédés EF-Pt et EF-BDD, pour I = 100, 200, 300 et 500 mA, se caractérisent par une baisse relativement régulière et exponentielle de la concentration de CHD en fonction du temps d'électrolyse. Les valeurs des constantes de vitesse apparentes de pseudo-premier ordre de dégradation de la CHD (Figure III-19 et III-21) augmentent de 0.25 à 0.59 min⁻¹ et de 0.29 à 0.75 min⁻¹ avec l'intensité du courant, respectivement, pour des électrolyses effectuées avec les procédés EF-Pt et EF-BDD (Tableau III-2). La cinétique étant très rapide (Faible nombre de points) les valeurs pour I = 500 mA ne sont pas portées sur les Figures III-19 et III-21. Ces valeurs des constantes de vitesse apparentes nous confirment à nouveau l'augmentation de l'efficacité de traitement de la CHD pour les électrolyses réalisées avec de plus grandes intensités de courant et en utilisant l'anode de BDD plutôt que l'anode de Pt. En outre, ces valeurs des constantes de vitesse de dégradation du CHD s'avèrent nettement plus élevées que les valeurs correspondantes de dégradation de la sulcotrione, ce qui suggère que la CHD est dégradée plus rapidement par les radicaux •OH que la sulcotrione et donc son élimination simultanée lors de dégradation de la sulcotrione.

Tableau III-2. Constantes de vitesse apparente pour l'oxydation du CHD par les radicaux •OH lors de sa dégradation par EF-Pt et EF-BDD sous conditions des Figures III-18 et IV-20.

I (mA)	100	200	300
k _{app} (min ⁻¹) / EF-Pt)	0,250	0,445	0,598
k _{app} (min ⁻¹) / EF-BDD	0,293	0,530	0,757

Nous avons aussi déterminé les constantes de vitesse absolues d'hydroxylation du CMBA et de la CHD par la méthode de cinétique compétitive en utilisant, comme pour la sulcotrione, le 4-HBA comme composé de référence (Figures III-22, III-23, III-24 et III-25). Cette détermination utilise la méthode graphique basée sur l'expression suivante (Özcan et al., 2009)[18]:

$$k_S = k_{Ref} \times \left\{ \ln ([S]_0 / [S]_t) / \ln ([Ref]_0 / [Ref]_t) \right\}$$

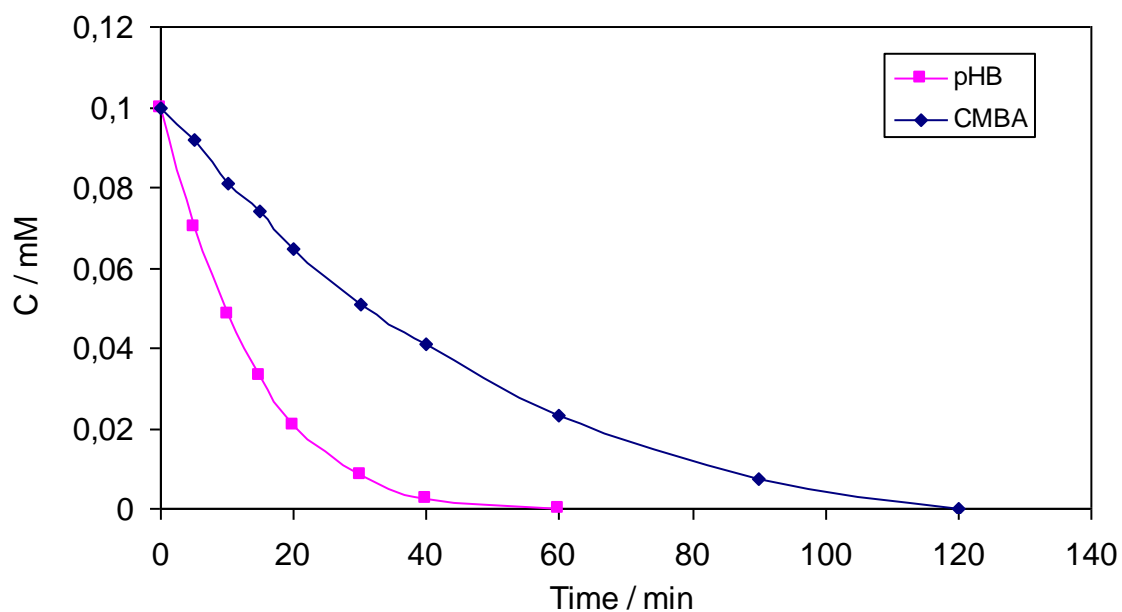


Figure III-22. Evolution de la cinétique de dégradation compétitive entre le CMBA et l'acide 4-Hydroxybenzoïque (4-HB) lors de l'application du procédé EF-BDD. pH = 3; $[Fe^{2+}] = 0,1$ mM, $[Na_2SO_4] = 50$ mM ; I = 50 mA.

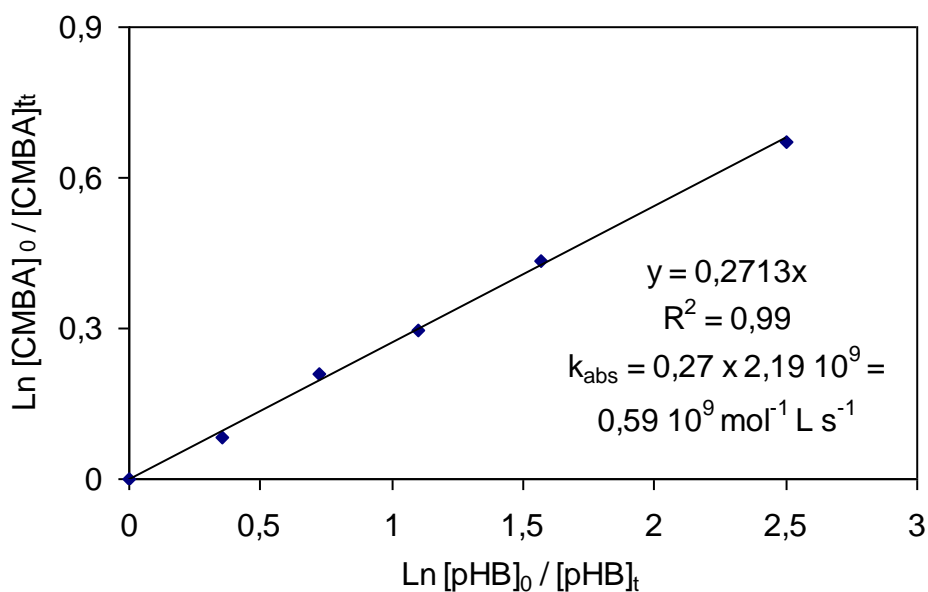


Figure III-23. Détermination de la constante de vitesse absolue (k_{abs}) du CMBA par la méthode de cinétique compétitive (sous conditions de la Figure III-22).

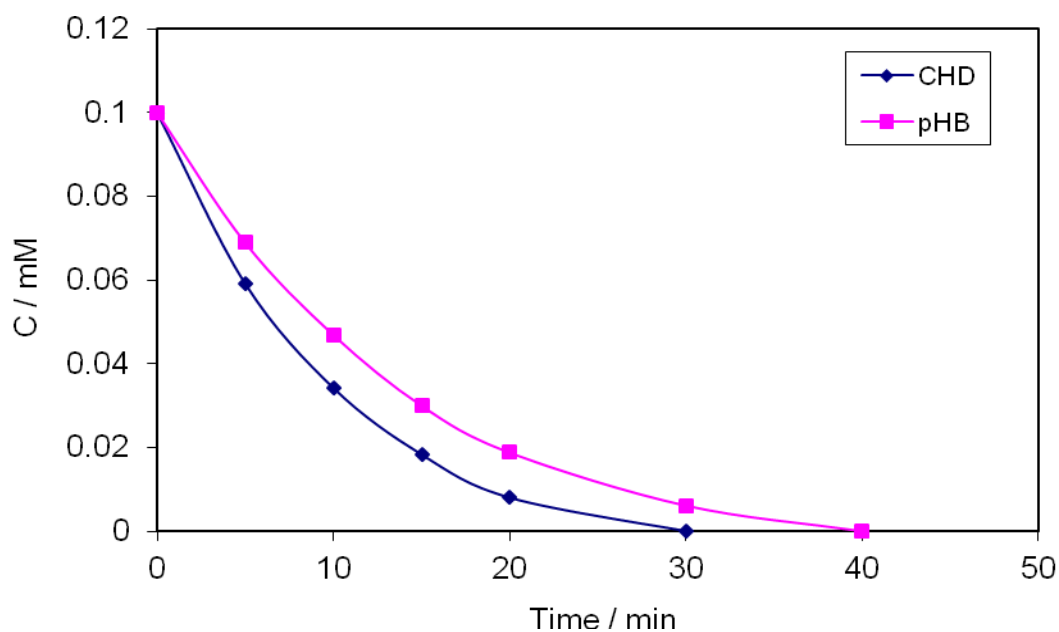


Figure III-24. Cinétique de dégradation compétitive entre la CHD et le 4-HB lors de l'application du procédé EF-BDD. pH =3; $[Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$; $I = 50 \text{ mA}$.

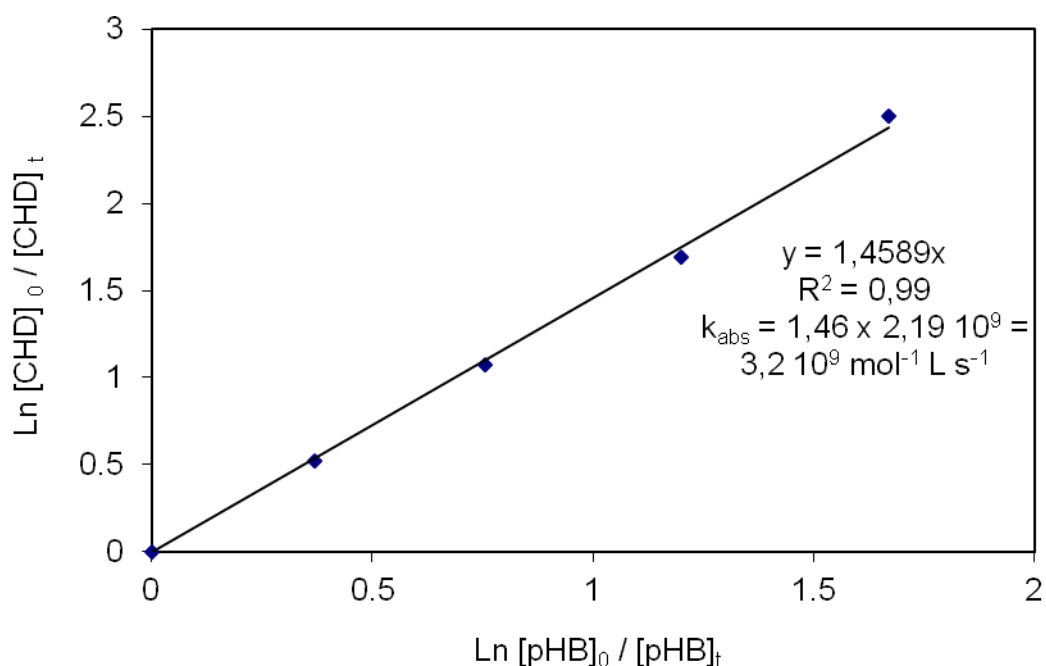


Figure III-25. Détermination de la constante de vitesse absolue de dégradation de (k_{abs}) de la CHD par les radicaux hydroxyles (sous conditions opératoires de la Figure III-24).

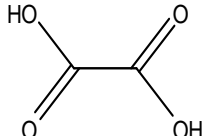
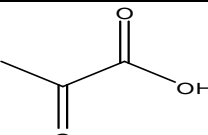
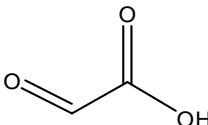
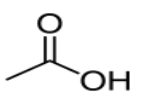
Nous avons trouvé les valeurs suivantes des constantes de vitesse absolues: $k_{abs} (CHD) = 3.29 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_{abs} (CMBA) = 5.90 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Nos résultats démontrent donc que le

produit de dégradation CMBA est beaucoup moins réactif, vis-à-vis les radicaux $\bullet\text{OH}$, que sa molécule mère, la sulcotrione. En effet, le CMBA est capable de se former et de s'accumuler dans le milieu réactionnel, et sa disparition complète demande beaucoup plus de temps que la sulcotrione pendant le traitement électro-Fenton. De plus, l'ordre observé des constantes de vitesse absolues: $k_{\text{abs}}(\text{CHD}) \gg k_{\text{abs}}(\text{CMBA})$ indique que la CHD est un produit de dégradation ayant une réactivité environ cinq fois plus grande vis-à-vis des radicaux $\bullet\text{OH}$ que le CMBA. Cela montre que l'attaque des radicaux hydroxyles sur le noyau du cyclohexane 1,3-dione est plus rapide que sur le noyau aromatique du CMBA.

IV.2.5 Suivi de la formation et évolution des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques formés lors du traitement électro-Fenton des solutions aqueuses de sulcotrione ont été suivis par chromatographie d'exclusion d'ions (colonne Supelco H) à une longueur d'onde de détection $\lambda = 230 \text{ nm}$. Les concentrations ont été déterminées à l'aide de courbes d'étalonnage externe préparées à partir de solutions standard. Les acides carboxyliques à courte chaîne formés lors de l'oxydation de la sulcotrione par procédé électro-Fenton sont regroupés dans le tableau III-3.

Tableau III-3 : Acides carboxyliques formé lors de traitement électro-Fenton avec l'anode Pt d'une solution de sulcotrione.

Acide carboxylique	Formule chimique
Acide Oxalique	
Acide Oxalique	
Acide Glyoxylique	
Acide Acétique	

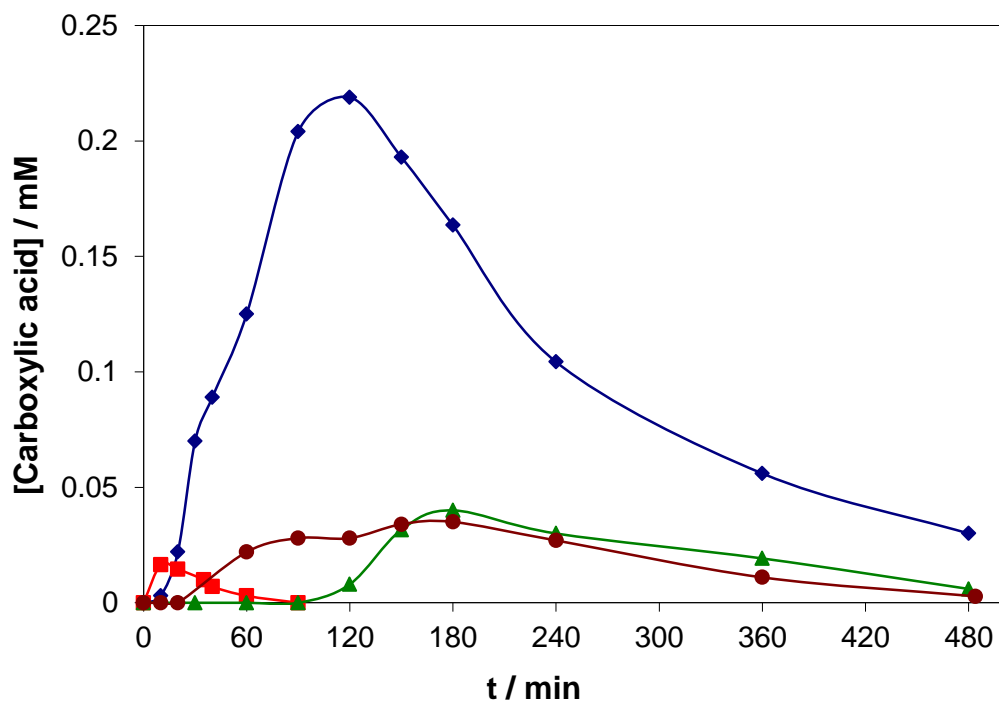


Figure. III-26. Evolution des concentrations des acides carboxyliques formés en fonction du temps d'électrolyse, lors du traitement par le procédé électro-Fenton (EF-Pt) d'une solution aqueuse de sulcotrione 0.1 mM. Acides: oxalique (-♦-), pyruvique (-■-), acétique (-●-) et glycolique (-▲-). $I = 300$ mA, $[Fe^{2+}] = 0.1$ mM, $pH = 3.0$, $[Na_2SO_4] = 50$ mM.

La Figure III-26 montre que la dégradation des différents acides carboxyliques formés est une étape plus ou moins lente sur le plan cinétique, à cause de la résistance très variable de ces molécules à l'attaque des radicaux $\cdot OH$. Ainsi, la dégradation de l'acide pyruvique est achevée après seulement 1 h 30 d'électrolyse, tandis que l'acide oxalique persiste encore dans la solution après environ 8 h d'électrolyse.

L'acide oxalique atteint une concentration maximale d'environ 0.22 mM pour un temps d'électrolyse des solutions de sulcotrione d'approximativement 120 min et se dégrade à plus de 80% en environ 480 min, alors que les acides acétique et glycolique atteignent des concentrations maximales d'approximativement 0.04 mM après environ 180 min d'électrolyse et se dégradent ensuite lentement, aboutissant à une concentration presque nulle au bout d'environ 480 min de traitement. Dans le cas de l'acide pyruvique, une concentration maximale d'approximativement 0.015 mM est atteinte en environ 20 min, sa dégradation étant pratiquement complète en moins de 100 min.

III.2.6 Analyse des ions minéraux (chlorures et sulfates)

Nous avons suivi la libération des ions chlorures et sulfates au cours de la minéralisation de solutions aqueuses de sulcotrione ($C_0 = 0.2 \text{ mM}$) (Figure III-27). Les prélèvements ont été effectués à différents temps d'électrolyse, et l'évolution des ions Cl^- et SO_4^{2-} a été suivie par chromatographie ionique (CLHP-IC).

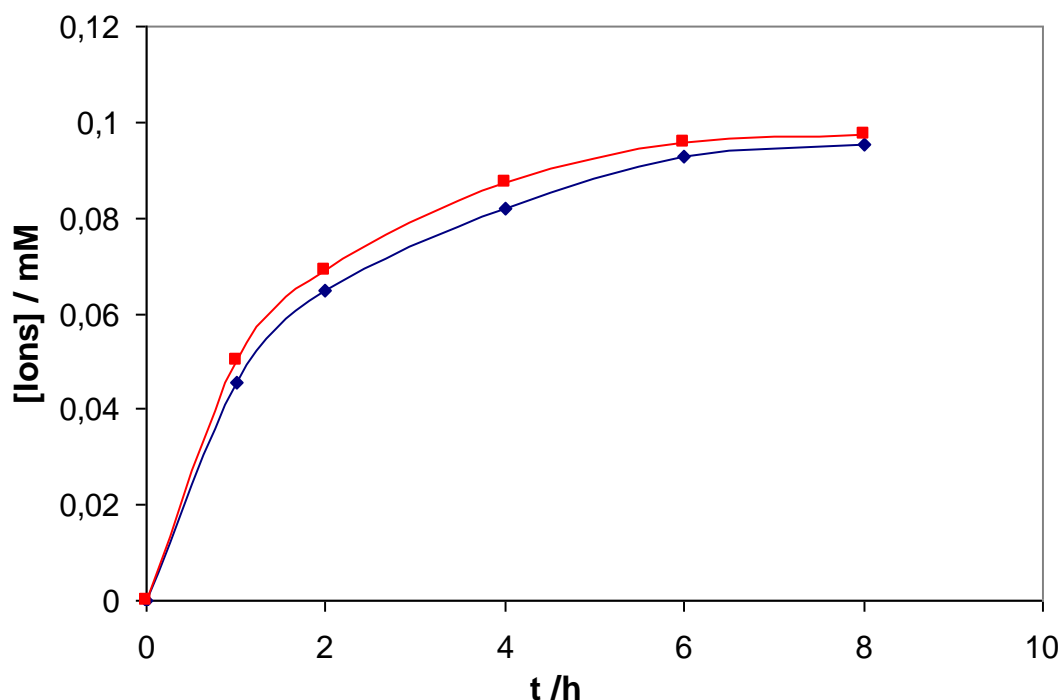


Figure. III-27. Evolution de la concentration des ions chlorures (-◆-) et sulfates (-■-) lors de la minéralisation d'une solution de sulcotrione 0.1 mM par le procédé électro-Fenton (EF-Pt). $I = 300 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3.0$, $[\text{NaSO}_4] = 50 \text{ mM}$.

On observe qu'au début de l'électrolyse, les concentrations des ions sulfates et chlorures dans la solution augmentent exponentiellement avec le temps d'électrolyse. Au delà de 2 h d'électrolyse, la vitesse de libération des ions minéraux diminue pour atteindre un plateau vers 6h d'électrolyse. Les concentrations maximales atteintes après environ 8 h de traitement électro-Fenton étaient d'environ 0.010 mM pour les ions sulfates et 0,097 mM pour les ions chlorures, correspondant à une valeur de concentration quasi-stoechiométrique des atomes de soufre de chlore présents initialement dans la molécule mère. Ce résultat constitue un indice supplémentaire à la minéralisation quasi-totale des solutions de sulcotrione, et par conséquent l'efficacité du procédé électro-Fenton.

III.2.7. Evolution de la toxicité durant le traitement de la sulcotrione par le procédé électro-Fenton

La toxicité des solutions initiales de sulcotrione et des produits formés lors de sa dégradation a été évaluée sur des échantillons des solutions aqueuses de l'herbicide et des intermédiaires aromatiques formés pendant le traitement par le procédé électro-Fenton. Pour les mesures de toxicité, nous avons choisi la méthode Microtox®, basée sur la détermination de la bioluminescence des bactéries *Vibrio fischeri*. Les mesures de bioluminescence ont été réalisées sur des solutions aqueuses de sulcotrione ($C_0 = 0.1$ mM). L'électrolyse des solutions a été effectuée en appliquant un courant d'intensité $I = 1000$ mA aux solutions de sulcotrione et à un blanc ($C_0 = 0$ mM).

Dans tous les cas, l'intensité de bioluminescence des bactéries *V. fischeri* a été mesurée après 5 et 15 minutes d'exposition aux échantillons des solutions de sulcotrione traitées à 15 °C.

La procédure des mesures de toxicité comprend cinq étapes. Dans la première étape, les échantillons de 3 mL ont été prélevés dans des solutions aqueuses de sulcotrione électrolysées à différents temps de traitement, leur pH ayant été ajusté à une valeur de 6.5 et une filtration étant effectuée avec des filtres RC (Regenerated Cellulose) 0.2 μm pour enlever le précipité de Fe^{3+} .

Dans la deuxième étape, les tubes contenant des bactéries *V. fischeri* et le réactif d'activation ont été dégelés pendant 10 min. Puis, une première portion de 0.5 mL de réactif d'activation a été ajoutée aux bactéries dégelées, l'ensemble étant conservé à 15 °C pendant 15 min, et on a ajouté une deuxième portion de 4.5 mL de réactif d'activation. Finalement, une partie de la solution de bactéries préparée ci-dessus a été introduite à l'intérieur du compartiment du luminomètre pré-refroidi à 3-5 °C.

Dans la troisième étape, 100 μL d'une solution aqueuse de NaCl 22% et 1 mL d'échantillon, préparé comme dans la première étape, ont été successivement ajoutés dans chacun des dix tubes de l'incubateur (étiquetés B1 - B10). Dix autres tubes de l'incubateur (étiquetés A1 - A10) contenant 100 μL de la solution de bactéries préparée pendant l'étape 2 ont été conservés pendant 15 min à 15 °C.

Dans la quatrième étape, l'intensité de luminescence relative (RLU) des tubes A1 - A10 a été mesurée après 15 min d'exposition. Dans la cinquième et dernière étape, 900 μL de la solution de tubes de B1 et B2 (blanc = solution aqueuse de travail ne contenant que 0.2 mM de Fe^{2+} + 50 mM de Na_2SO_4) ont été ajoutés dans les tubes A1 et A2.

De manière similaire, 900 μL de solution des tubes B3 – B10 ont été ajoutés, respectivement, dans les tubes A3-A10, puis les valeurs de RLU ont été mesurées après 5 ou 15 min d'exposition. Tous les pourcentages d'inhibition de luminescence (I%) ont été calculés à partir des valeurs de RLU et corrigés pour l'effet du blanc.

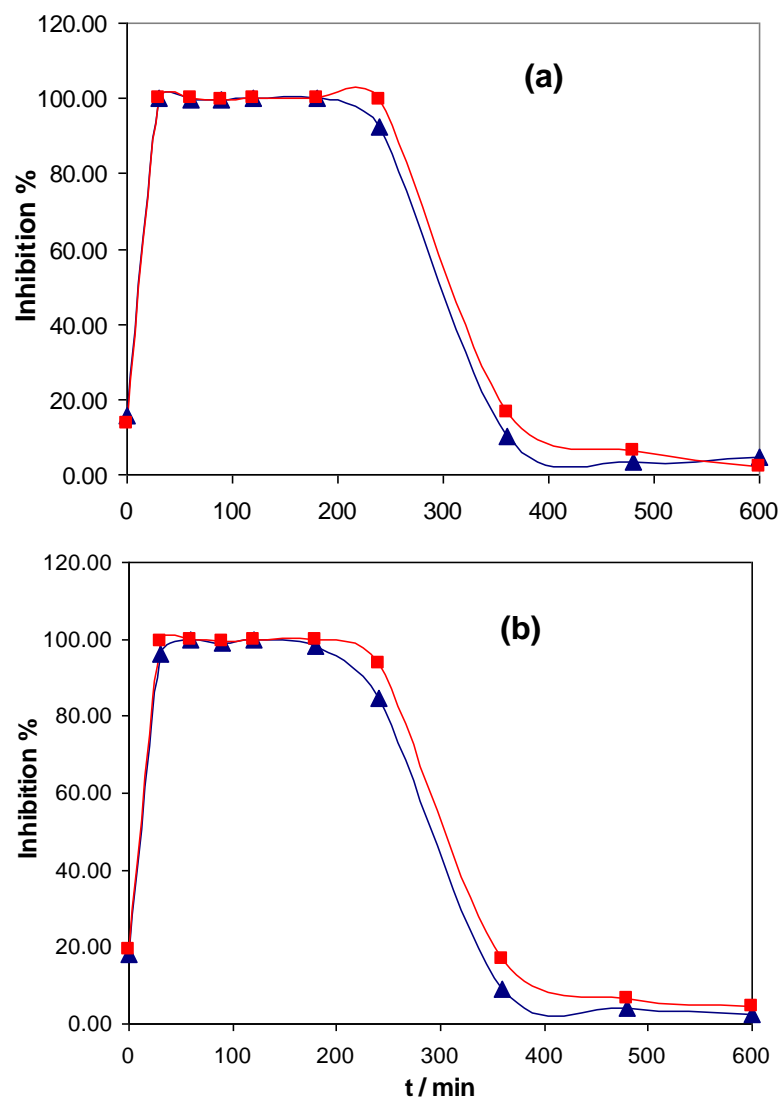


Figure III-28. Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries *V. fischeri* lors de la minéralisation des solutions aqueuses de sulcotrione par le procédé électro-Fenton avec anode de (a) BDD et (b) Pt, après 5 (▲) et 15 (■) min d'exposition.

[Sulcotrione] = 0,2 mM; $V = 220$ mL; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$ Mm. pH = 3; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; $I = 1000$ mA.

La Figure III-28 présente les courbes d'évolution du % d'inhibition de luminescence des bactéries *V. fischeri* en fonction du temps d'électrolyse après 5 et 15 min d'exposition, lors de la minéralisation des solutions aqueuses de sulcotrione par électro-Fenton avec les anodes Pt et BDD. La solution de sulcotrione est initialement légèrement toxique vis-à-vis des bactéries *V. fischeri*, car l'inhibition de la luminescence n'est que 20%. Les courbes obtenues se caractérisent par une augmentation importante du % d'inhibition de luminescence lors des 20-30 premières min, due à la formation des intermédiaires plus toxiques que la sulcotrione. La toxicité de la solution demeure très élevée avec un % d'inhibition de luminescence sur un palier pendant environ 200 min. Après approximativement 260 min de traitement électro-Fenton, les courbes indiquent une diminution

assez rapide du % d'inhibition de luminescence, ce qui suggère que la toxicité vis-à-vis des bactéries des solutions de sulcotrione traitées disparaît progressivement. La comparaison des courbes (a) et (b) établies pour les deux anodes de BDD et de Pt indique qu'elles présentent des comportements très similaires.

III.3 DEGRADATION DE LA MESOTRIONE PAR LE PROCÉDE ELECTRO-FENTON

III.3.1. Etude des cinétiques de dégradation de la mésotrione par le procédé électro-Fenton - Effets du courant appliqué et de la nature de l'anode

Nous avons étudié l'effet de l'intensité du courant appliqué sur la dégradation de la mésotrione par le procédé électro-Fenton lors de l'électrolyse de solutions aqueuses de mésotrione ($C_0 = 0,1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3,0$ ajusté avec $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$) à température ambiante et pour des courants constants d'intensité $I = 50, 100, 200, 300$ et 500 mA . Nous avons utilisé des anodes de Pt et de BDD et une cathode en feutre de carbone.

Les courbes cinétiques d'oxydation de la mésotrione obtenues lors du traitement électro-Fenton réalisé avec une anode de Pt sont présentées dans la Figure III-29.

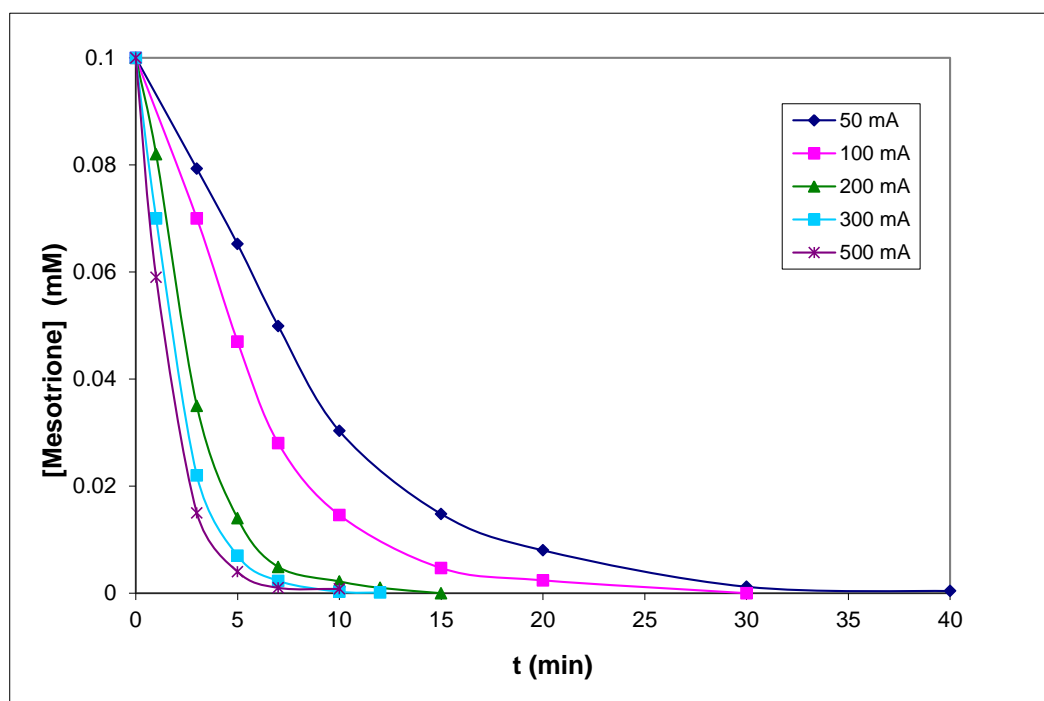


Figure III-29. Effet de l'intensité du courant appliqué sur la cinétique de dégradation de la mésotrione ($C_0 = 0,1 \text{ mM}$) par le procédé électro-Fenton avec l'anode Pt. $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$.

Ces courbes montrent une diminution exponentielle régulière et assez rapide de la concentration de mésotrione avec le temps au cours de l'électrolyse. Comme dans le cas de la sulcotrione, on admet que la concentration des radicaux $\bullet\text{OH}$, qui sont l'espèce réactive principale dans l'oxydation de la mésotrione, à une valeur quasi-stationnaire pendant la durée du traitement

électro-Fenton. Dans ces conditions, on peut considérer que la réaction d'hydroxylation de la mésotrione par les radicaux $\cdot\text{OH}$ obéit à une cinétique du pseudo-premier ordre.

La durée du traitement électro-Fenton pour la disparition complète de mésotrione varie avec l'intensité du courant d'électrolyse. Ainsi, la mésotrione disparaît presque totalement au bout d'environ 35, 30, 15, 12 et 8 min, respectivement, pour des valeurs de $I = 50, 100, 200, 300$ et 500 mA. On constate donc que la dégradation de la mésotrione est de plus en plus rapide au fur et à mesure de l'augmentation de l'intensité du courant d'électrolyse. Cette augmentation de la vitesse d'oxydation de la mésotrione avec l'intensité du courant peut s'expliquer par l'augmentation de la vitesse des réactions électrochimiques, ce qui conduit à une génération plus rapide du réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) dans le milieu réactionnel. On peut également constater que la dégradation de mésotrione est comparable, dans les mêmes conditions, à celle de sulcotrione.

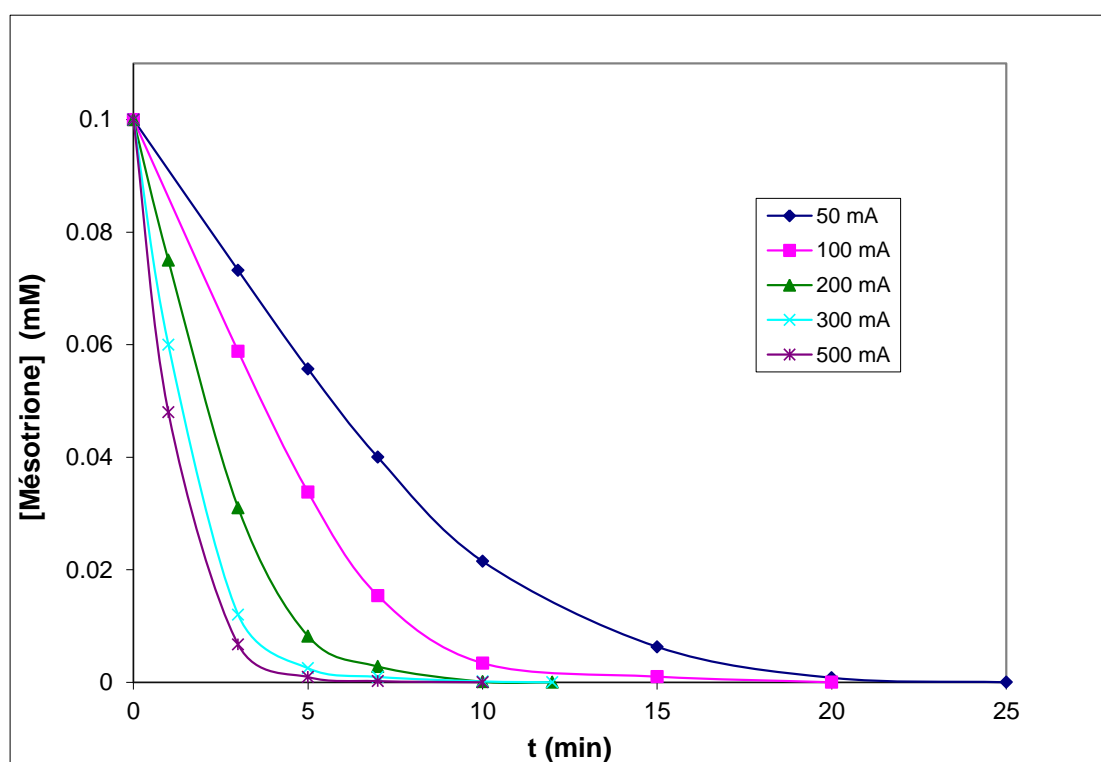


Figure III-30. Effet de l'intensité du courant appliqué sur la dégradation de la mésotrione ($C_0 = 0,1$ mM) par le procédé électro-Fenton avec l'anode BDD. $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ mM ; $\text{pH} = 2,9$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM.

Nous avons aussi cherché à comparer l'effet de l'emploi des anodes de BDD et de Pt sur l'oxydation de la mésotrione par le procédé électro-Fenton. Nous avons donc présenté dans la Figure IV-30 les courbes cinétiques d'oxydation de la mésotrione obtenues lors du traitement électro-Fenton réalisé avec une anode de BDD, dans les mêmes conditions opératoires que celles

utilisées avec l'anode de Pt, pour des valeurs de $I = 50, 100, 200, 300$ et 500 mA. Comme dans le cas d'une anode de Pt, ces courbes montrent une diminution exponentielle régulière de la concentration de mésotrine avec le temps au cours de l'électrolyse. On constate aussi que, pour une anode de BDD comme pour une anode de Pt, la durée du traitement électro-Fenton correspondant à la disparition complète de mésotrine diminue lorsque l'intensité du courant d'électrolyse augmente. Ainsi, comme le montrent les courbes cinétiques de la Figure IV-30 établies avec une anode de BDD, la mésotrine disparaît presque totalement au bout d'environ 25, 20, 15, 10 et 7 min, respectivement, pour des valeurs de $I = 50, 100, 200, 300$ et 500 mA. On remarque donc que, pour les mêmes valeurs de I , la vitesse de dégradation est nettement plus rapide en employant une anode de BDD qu'en utilisant une anode de Pt, ce qui suggère que l'anode de BDD est plus efficace que l'anode de Pt pour dégrader la mésotrine.

III.3.2. Détermination de la constante de vitesse absolue d'hydroxylation de la mésotrine

Nous avons calculé la constante de vitesse absolue ($k_{abs(Mesot)}$) de la réaction entre la mésotrine (Mesot) et les radicaux hydroxyles selon la même méthode de cinétique compétitive, déjà utilisée dans le cas de la sulcotrine, avec le 4-HBA comme substance de référence (voir : paragraphe III-2-2).

Comme précédemment, on applique l'hypothèse cinétique de l'état quasi-stationnaire aux radicaux $\bullet OH$, très réactifs, pendant la durée du traitement électro-Fenton. Dans ces conditions, on peut admettre que la réaction d'hydroxylation de la mésotrine avec les radicaux $\bullet OH$ obéit à une cinétique du pseudo-premier ordre. L'équation cinétique pour l'hydroxylation de la mésotrine s'écrit alors:

$$-d[Mesot]/dt = k_{abs(Mesot)} [Mesot] [\bullet OH] = k_{app(Mesot)} [Mesot] \quad (III.7)$$

Avec $k_{app(Mesot)} = k_{abs(Mesot)} [\bullet OH]$; $k_{app(Mesot)}$ (en s^{-1}), constante de vitesse apparente; $k_{abs(Mesot)}$ (en $M^{-1} s^{-1}$), constante de vitesse absolue d'hydroxylation de la mésotrine.

En admettant une loi cinétique du pseudo-premier ordre et l'absence de réaction secondaire de la mésotrine et du 4-HBA, nous avons déterminé graphiquement les constantes de vitesse apparentes d'hydroxylation $k_{app(Mesot)}$ et $k_{app(4-HBA)}$, et nous avons obtenu des valeurs de 0.07 et 0.19 min^{-1} , respectivement (Figure III-31). En combinant les mêmes équations cinétiques intégrées de pseudo-premier ordre que précédemment et en utilisant ces valeurs de constantes de vitesse apparentes et la valeur $k_{abs(4-HBA)} = 1.63 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$, nous avons pu calculer la valeur de la constante de vitesse absolue d'hydroxylation de la mésotrine, selon l'expression suivante :

$$k_{abs(Mesot)} = k_{abs(4-HBA)} \times (k_{app(Mesot)}/k_{app(4-HBA)}) = 8.20 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$$

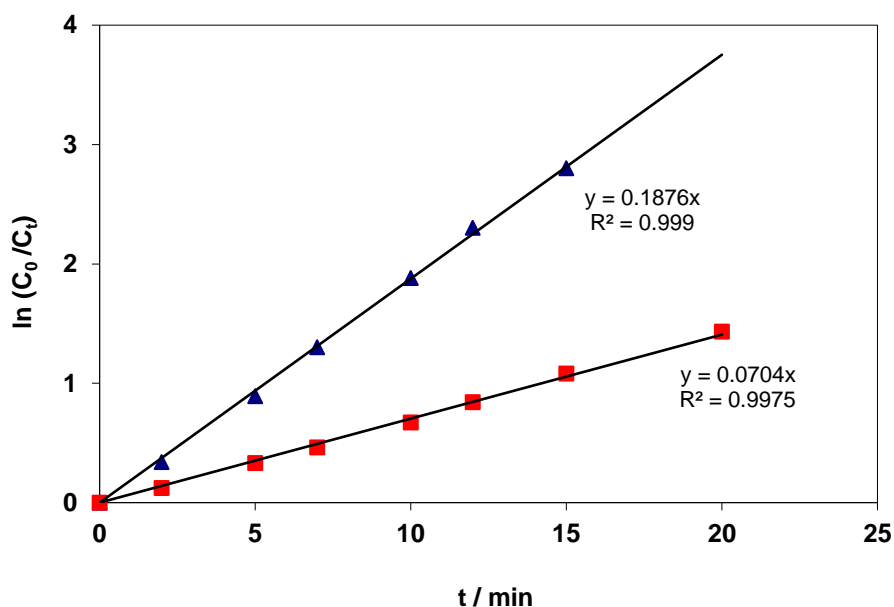


Figure III-31. Détermination des constantes de vitesse apparentes d'hydroxylation de la mésotrione 0,1 mM (■) et du 4-HBA 0.1 mM (▲). V = 220 mL. I = 50 mA . [Na₂SO₄] = 50 mM. [Fe²⁺] = 0,1 mM.

III.3.3. Etude des cinétiques de dégradation de la mésotrione par le procédé d'oxydation anodique

Nous avons étudié la cinétique de dégradation de la mésotrione par le procédé d'oxydation anodique (OA) avec l'anode de BDD, dans les mêmes conditions opératoires que le procédé électro-Fenton (mais sans ajout de Fe²⁺) et en appliquant des intensités de courant de 50,100 200, 300 et 500 mA.

Nous avons présenté dans la Figure III-32 les courbes cinétiques d'oxydation de la mésotrione obtenues par le procédé OA. Ces courbes se caractérisent par une décroissance régulière et exponentielle relativement rapide de la concentration d'herbicide avec le temps d'électrolyse pour toutes les intensités de courant appliqué. On peut admettre que la concentration des radicaux •OH, qui sont l'espèce réactive principale dans l'oxydation de la mésotrione, est quasi-stationnaire pendant la durée de traitement par le procédé OA. Dans ces conditions, la réaction d'hydroxylation de la sulcotrione par les radicaux •OH doit obéir à une cinétique du pseudo-premier ordre.

La Figure III-32 montre aussi que la disparition quasi-totale de la mésotrione nécessite un temps de traitement par le procédé OA (avec anode de BDD) allant d'environ 10 à 30 min, pour des intensités de courant comprises, respectivement, entre 500 et 50 mA.

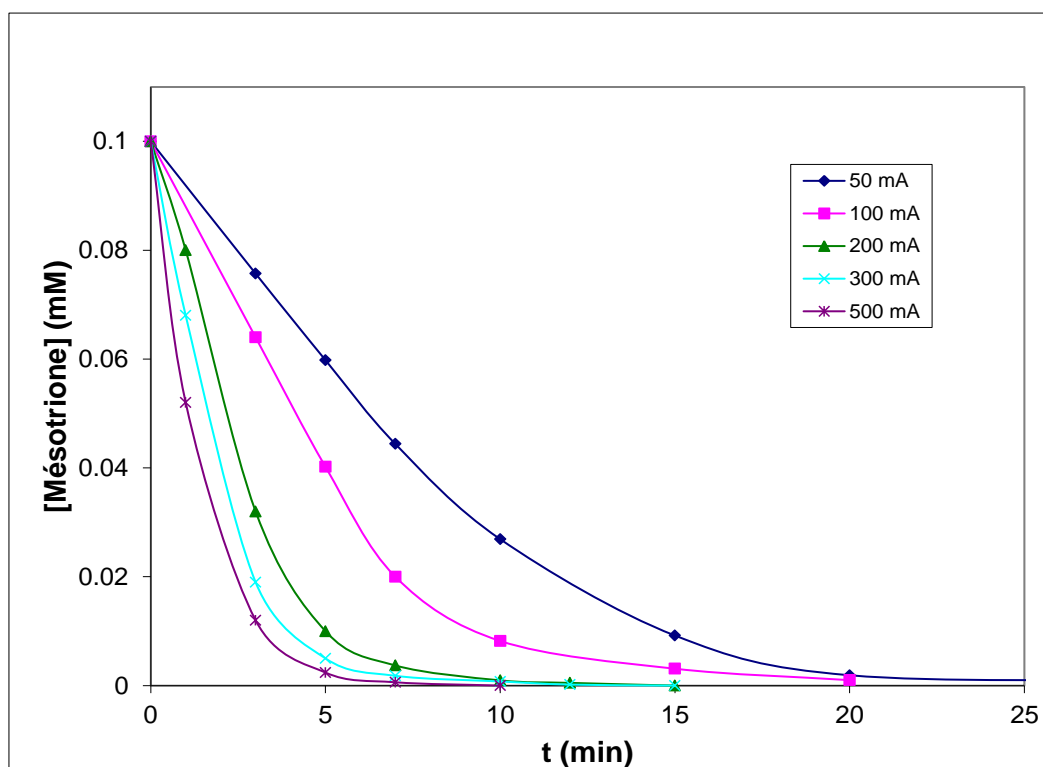


Figure III-32. Cinétiques de dégradation de mésotrione par le procédé d'oxydation anodique (OA) avec l'anode BDD. $V = 220$ mL; $\text{pH} = 2,9$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM. Anode = BDD. $I = 50, 300, 500$ et 1000 mA.

III.3.4. Etude des cinétiques de minéralisation de la mésotrione

Nous avons également suivi l'évolution de la minéralisation des solutions aqueuses de mésotrione en les soumettant au procédé électro-Fenton avec une anode de Pt ou de BDD, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment et en appliquant des intensités de courant d'électrolyse allant de 50 à 1000 mA.

Les résultats concernant l'usage du procédé électro-Fenton avec une anode de Pt sont illustrés par les courbes d'abattement du COT des solutions aqueuses de mésotrione 0,1 mM en fonction du temps d'électrolyse, données dans la figure III-33. On constate que les vitesses de minéralisation sont rapides au début du traitement pour toutes les intensités de courant élevées (supérieures ou égales à 300 mA), puis qu'elles diminuent lorsque la durée d'électrolyse atteint plusieurs heures. On peut interpréter ce comportement en considérant qu'au début du traitement, la molécule mère et les intermédiaires aromatiques formés sont plus facilement oxydés par les radicaux hydroxyles, mais qu'ils conduisent ensuite à la formation de composés aliphatiques (acides carboxyliques) lesquels résistent beaucoup plus efficacement à la minéralisation par ces mêmes radicaux.

Les courbes de la Figure III-33 indiquent aussi que le taux de minéralisation atteint environ 67,6% pour des solutions de mésotrione soumises à une faible intensité de courant de 50 mA, tandis que l'application de plus fortes intensités de courant de 500 et 1000 mA conduit à des taux de minéralisation respectifs d'environ 89.3 et 93,5 %, après 8 h d'électrolyse avec l'anode Pt.

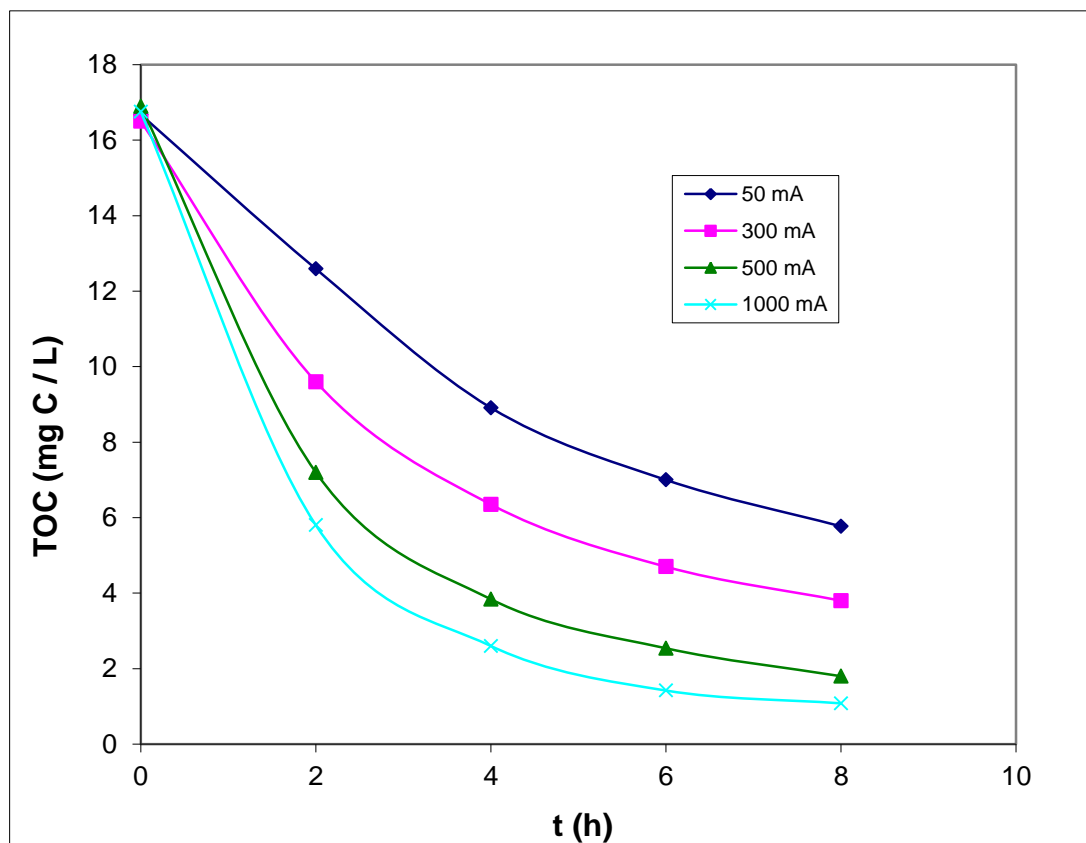


Figure III-33. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse lors du traitement électro-Fenton avec anode Pt de solutions aqueuses de mésotrione 0.1 mM, à différentes valeurs d'intensité du courant appliqué. I (mA) = 50 (-◆-), 300 (-■-), 500 (-▲-) et 1000 (-×-). $V = 220\text{mL}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1\text{ mM}$; $\text{pH} = 2.9$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50\text{ mM}$.

Nous avons représenté dans la figure III-34 les courbes d'abattement du COT des solutions aqueuses de mésotrione 0,1 mM en fonction du temps d'électrolyse, obtenues dans les mêmes conditions expérimentales, mais en appliquant le procédé électro-Fenton avec une anode de BDD. Les courbes ont une allure similaire à celles effectuées avec une anode de Pt, ce qui montre que le processus minéralisation doit suivre un mécanisme analogue. Toutefois, on remarque qu'aux intensités de courant égales les vitesses de minéralisation sont nettement plus rapides avec l'anode de BDD qu'avec l'anode de Pt, ce qui confirme la plus grande efficacité de l'usage d'une anode de BDD pour minéraliser les solutions de mésotrione. Ainsi, le calcul des taux de minéralisation des solutions aqueuses de mésotrione à partir des courbes de la figure III-34 aboutit à des valeurs

d'environ 86,8, 91,8, 94,4 et 97,2%, respectivement, pour des intensités de courant de 50, 300, 500 et 1000 mA, après 8 h d'électrolyse. Ces résultats indiquent aussi que l'usage d'une anode de BDD conduit à des taux de minéralisation nettement supérieurs à ceux obtenus avec une anode de Pt.

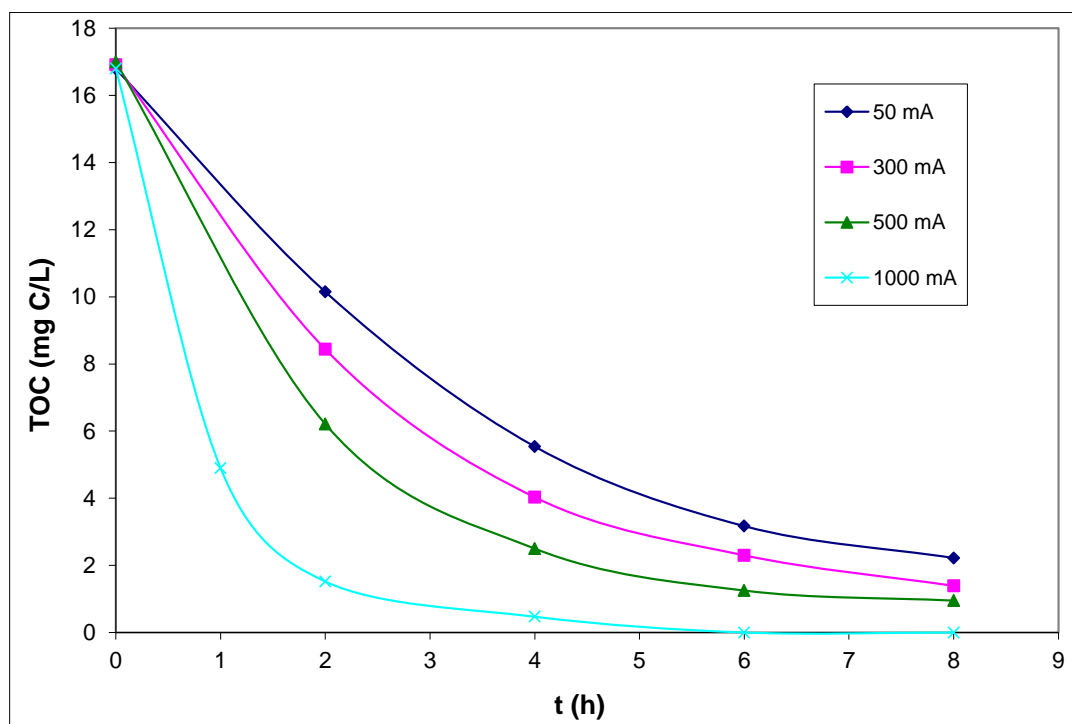


Figure III- 34. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse lors du traitement électro-Fenton (avec l'anode BDD) de solutions aqueuses de mésotrine 0.1 mM, à différentes valeurs d'intensité du courant appliqué. I (mA) = 50 (-◆-), 300 (-■-), 500 (-▲-) et 1000 (-×-). $V = 220$ mL; $[Fe^{2+}] = 0.1$ mM; $pH = 2.9$; $[Na_2SO_4] = 50$ mM

Enfin, nous avons étudié les cinétiques de minéralisation de la mésotrine, en appliquant le procédé OA avec une anode de BDD et en utilisant des intensités de courant d'électrolyse allant de 50 à 1000 mA. Les courbes d'abattement du COT avec le temps d'électrolyse ont une allure similaire à celles obtenues avec le procédé électro-Fenton et les vitesses de minéralisation varient de la même manière avec l'intensité de courant (Figure III-35). Les valeurs des taux de minéralisation des solutions aqueuses de mésotrine calculées à partir des courbes de la figure IV-35 sont d'environ 85,3, 90,4, 93,4 et 94,8 %, respectivement, pour des intensités de courant de 50, 300, 500 et 1000 mA, après 8 h d'électrolyse. Ces valeurs s'avèrent très proches de celles obtenues en appliquant le procédé électro-Fenton avec une anode de BDD.

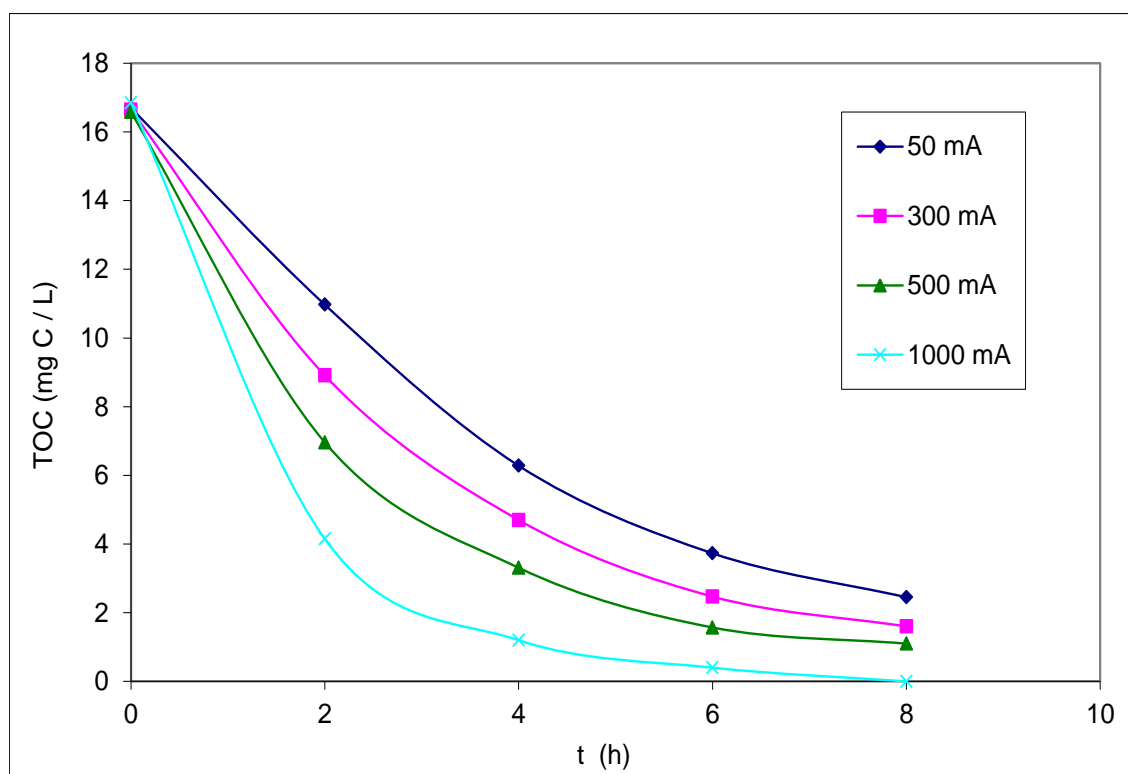


Figure. III-35. Cinétiques d'abattement du COT en fonction du temps d'électrolyse au cours du traitement par OA (anode BDD) de solutions aqueuses de mésotrione 0.1 mM. I (mA) = 50 (-♦-), 300 (-■-), 500 (-▲-) et 1000 (-×-). $V = 220$ mL; $\text{pH} = 2.9$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.50$ mM.

III.3.5. Identification et évolution des ions inorganiques formés lors de la minéralisation des solutions aqueuses de mésotrione

Le processus de minéralisation de la mésotrione implique la conversion de la matière organique en dioxyde de carbone et en ions inorganiques provenant de la présence des hétéroatomes dans la molécule-mère, à savoir le soufre et l'azote. Par ailleurs, des travaux antérieurs [19-21] (Joseph et al., 2000; Stylidi et al., 2003; Stylidi et al., 2004) ont montré que les molécules organiques contenant de l'azote et du soufre sont minéralisées respectivement avec la formation de NH_4^+ et/ou NO_3^- , et SO_4^{2-} . Ce comportement a été vérifié dans ce travail pour la dégradation de l'herbicide étudié. La libération d'ions nitrate, ammonium et sulfate pendant le traitement électro-Fenton a pu être déterminée et suivie par chromatographie ionique.

Nous avons donc présenté dans la figure III-36 l'évolution des ions nitrate, ammonium et sulfate observée lors du traitement électro-Fenton des solutions aqueuses de mésotrione 0.1 mM dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment et avec une anode de Pt. Par contre, nous n'avons pas trouvé de traces d'ions nitrites (NO_2^-).

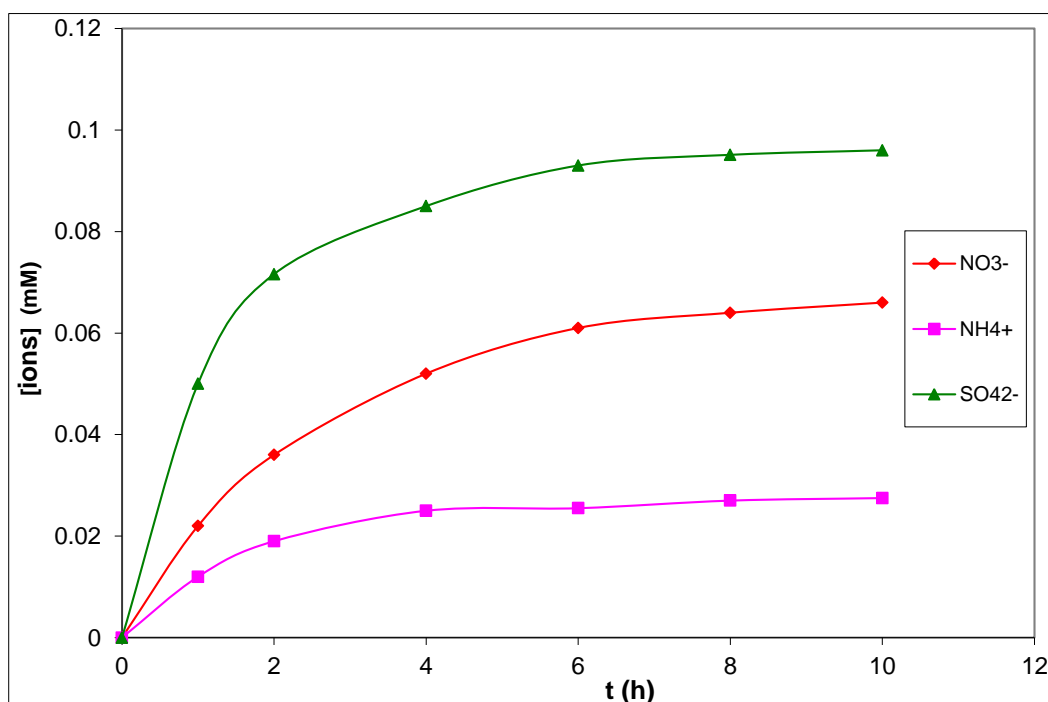


Figure III-36. Evolution des ions nitrate (-♦-), ammonium (-■-) et sulfate (-▲-) lors du traitement électro-Fenton (anode Pt) des solutions aqueuses de mésotrione 0.1 mM. $V = 220$ mL, $[Fe^{2+}] = 0.1$ mM. $pH = 2.9$. $[Na_2SO_4] = 0.050$ M, $I = 300$ mA.

La Figure III-36 montre que les trois ions (nitrate, ammonium et sulfate) commencent à se former dès le début de l'électrolyse.

Nous avons trouvé que la formation des ions nitrates et sulfates était plus lente que celle des ions ammoniums, avec l'apparition d'un plateau après des temps d'environ 480 et 240 min, respectivement. Environ 96% de la quantité initiale d'atomes de soufre, présente dans les molécules mère, ont été transformés en ions sulfates, tandis que seulement à peu près 66% des atomes d'azote ont été convertis en ions nitrates. Par ailleurs, les ions ammoniums ont été formés en plus faible quantité, puisque seulement 27% des atomes d'azote initialement présents dans la mésotrione ont été transformés en ions ammoniums à la fin du traitement. L'équilibre de masse des atomes d'azote (93% de minéralisation) s'avère donc légèrement inférieur à la valeur prévue par la stœchiométrie de la réaction, ce qui indique soit la présence probable de composés organiques azotés stables dans les solutions traitées soit la perte d'azote sous forme de composés gazeux volatiles.

La libération d'ions d'ammonium en plus petite concentration que les ions nitrate peut être attribuer à la minéralisation d'un autre produit de dégradation de la mésotrione, à savoir l'acide 2-amino-4-méthylsulfonylbenzoïque, moins abondant que le principal produit de dégradation (acide 4-(méthylsulfonyl)-2-nitrobenzoïque, MNBA), qui résulterait de l'hydroxylation du noyau aromatique de la mésotrione, de la coupure de la molécule et de la réduction du groupe -nitrosé,

comme précédemment rapporté par Bonnet et al [22].

En conclusion, la libération d'ions inorganiques à des concentrations proches des quantités stœchiométriques dans les solutions de mésotrione traitées peut être considérée comme une preuve de la minéralisation presque complète des solutions aqueuses de cet herbicide par le processus électro-Fenton.

III-3.6 Identification et évolution des acides carboxyliques formés lors de la minéralisation des solutions aqueuses de mésotrione

Nous avons aussi étudié l'évolution des acides carboxyliques produits pendant la minéralisation de la mésotrione. En effet, la formation de ce type d'acides a déjà été démontrée lors de la minéralisation de solutions aqueuses d'autres herbicides aromatiques au moyen du procédé électro-Fenton [23, 24, 17].

En effet, les réactions d'oxydation successives de molécules aromatiques fragilisent le noyau aromatique par addition de groupes hydroxyles et oxydation en forme quinone, ce qui conduit à leur rupture oxydative. Les composés émanant de la fragmentation du noyau sont des hydrocarbures saturés et insaturés C₁-C₆ porteurs de groupes fonctionnels carboxyle, aldéhyde, cétone ou alcool [25-28]. Le milieu étant fortement oxydant, les groupes fonctionnels alcools sont oxydés en aldéhydes, eux-mêmes convertis en acides carboxyliques. Étant donné la multiplicité des structures envisageables, seuls les acides carboxyliques ont été suivis dans notre étude. Par conséquent, nous avons essayé d'identifier qualitativement et quantitativement les acides carboxyliques qui se forment lors de la minéralisation de la mésotrione. Ainsi, les solutions de mésotrione, traitées par le procédé électro-Fenton avec l'anode de Pt à une intensité de courant de 300 mA, ont été analysées par chromatographie d'exclusion ionique (colonne Supelcogel H) dans les conditions d'élution données précédemment (chapitre II) avec une détection UV à $\lambda = 230$ nm. La concentration des acides carboxyliques a été déterminée grâce à des courbes d'étalonnage préparées à partir de produits standard. L'identification a été vérifiée par l'ajout interne de standards (composés authentiques) dans les solutions traitées.

Les acides carboxyliques, détectés lors de la dégradation de la mésotrione, sont présentés dans le Tableau III-1. Il s'agit des mêmes acides que ceux issus de la minéralisation de la sulcotrione, à savoir les acides oxaliques, pyruvique, glycolique et acétique.

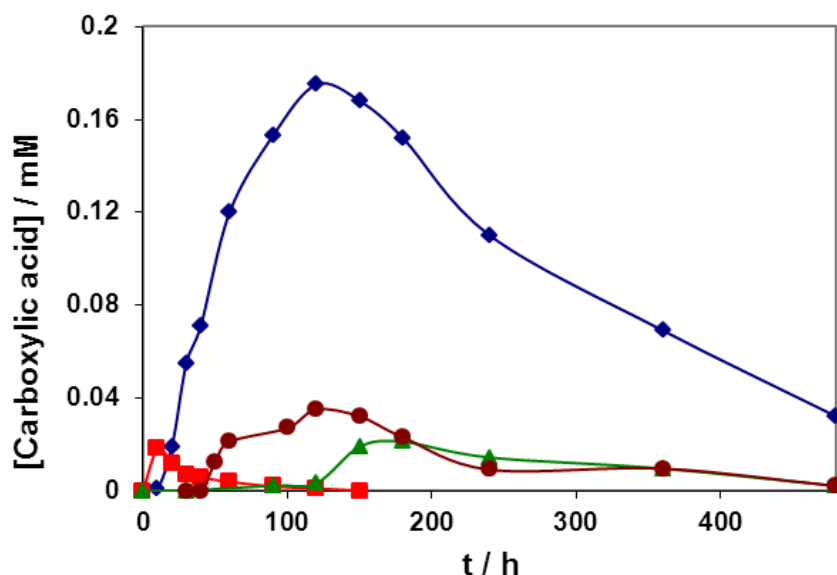


Figure III-37. Evolution de la concentration des acides carboxyliques: (◆) oxalique, (■) pyruvique, (●) acétique et (▲) glycolique, en fonction du temps d'électrolyse lors du traitement électro-Fenton (EF-Pt) d'une solution aqueuse de mésotrione 0.1 mM. $I = 300$ mA, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$ mM, $\text{pH} = 3.0$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM.

La Figure III-37 montre l'évolution de la concentration des différents acides carboxyliques en fonction du temps d'électrolyse durant le traitement des solutions de mésotrione par le procédé électro-Fenton avec l'anode de Pt. On remarque que les courbes de formation et de dégradation des acides oxalique, acétique, glycolique et pyruvique, établies pour la minéralisation de la mésotrione, sont très proches de celles obtenues pendant le traitement électro-Fenton de la sulcotrione, ce qui peut être compris facilement ; la structure de ces deux molécules étant très proche.

III.3.7. Identification des intermédiaires aromatiques formés au cours de la dégradation de la mésotrione

La dégradation de composés organiques toxiques par des procédés d'oxydation peut engendrer des intermédiaires aromatiques pouvant être plus toxiques que la molécule mère. Ces intermédiaires peuvent donc contribuer également à la pollution des eaux et des sols, posant ainsi de réels problèmes environnementaux. L'identification et le suivi de ces intermédiaires de dégradation oxydative s'avèrent donc importants. En outre, le suivi de la cinétique de formation et de disparition des intermédiaires réactionnels devrait de mieux comprendre les voies de dégradation de la molécule mère et ainsi de pouvoir proposer un mécanisme réactionnel de dégradation et minéralisation de la mésotrione par les radicaux hydroxyles.

Dans ce paragraphe, nous avons tenté d'identifier et de déterminer les produits aromatiques

générés lors de l'électrolyse de la mésotrione par le procédé électro-Fenton. L'identification de ces produits de dégradation constitue aussi la clé de l'amélioration de l'efficacité et du rendement global du procédé électro-Fenton. En effet, comme les radicaux hydroxyles intervenant dans le procédé électro-Fenton sont généralement très réactifs et peu sélectifs, il en résulte qu'il se forme souvent un grand nombre de produits de réaction en concentrations relativement faibles. Nous avons aussi examiné la cinétique des principaux produits de dégradation

Pour caractériser les principaux produits de dégradation, nous avons analysé par CLHP l'évolution de la mésotrione et de ses produits de réaction oxydative au cours des vingt premières minutes de traitement par le procédé électro-Fenton. L'identification des pics des chromatogrammes a été effectuée en comparant les temps de rétention de la mésotrione et de ses produits de réaction avec ceux de composés standard et elle a été vérifiée par l'ajout interne du composé authentique dans les solutions traitées. Les concentrations ont été déterminées à l'aide de courbes d'étalonnage préparées à partir des standards.

Nous avons ainsi trouvé que les deux principaux produits de dégradation de la mésotrione formés durant le traitement par le procédé électro-Fenton étaient le cyclohexane 1,3-dione (CHD) et l'acide 4-(méthylsulfonyl)-2-nitrobenzoïque (MNBA). Il est intéressant de souligner que nos résultats sont en accord avec l'identification de ces mêmes produits de réaction, précédemment réalisée par Chaabane et al. (2007) pour la photodégradation de la sulcotrione et de la mésotrione et par Wiszniowski et al. (2009) comme métabolites de ces herbicides dans des sols et dans les cultures. Nous avons aussi observé la formation de plusieurs autres produits de dégradation secondaires qui n'ont pas pu être identifiés jusqu'à présent.

Les courbes d'évolution des concentrations des principaux produits de dégradation, c'est-à-dire la CHD et le MNBA, en fonction du temps de l'électrolyse sont données dans la Figure III-38. En ce qui concerne la courbe correspondant à la CHD, on constate une rapide augmentation de sa concentration pendant les 20 premières min d'électrolyse, suivie de sa disparition progressive et quasi-complète après 100-120 min. Dans le cas de la courbe relative au MNBA, le second produit de dégradation principal de la mésotrione, on observe une rapide augmentation de la concentration avec un maximum, apparaissant pour une durée d'électrolyse d'environ 40 min, suivie d'une disparition presque totale après environ 180 min.

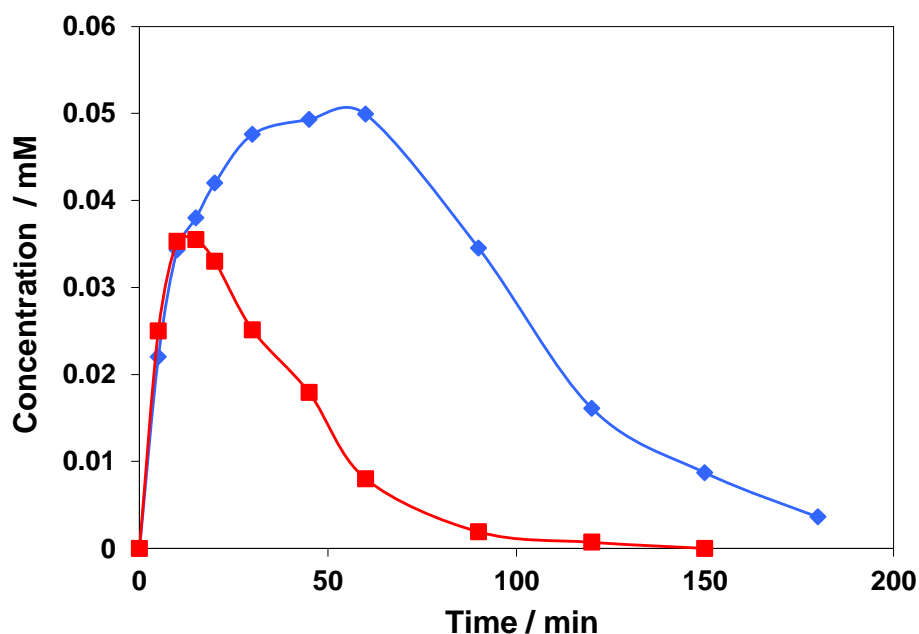


Figure III-38. Evolution de deux intermédiaires aromatiques identifiés (par CLHP) lors du traitement d'une solution 0.1 mM de mésotrione par procédé électro-Fenton (EF-Pt) : MNBA (◆) et CHD (■). Conditions opératoires : $I = 100$ mA, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$ mM, $\text{pH} = 3.0$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM.

L'évolution cinétique des autres intermédiaires aromatiques encore non identifiés lors du traitement d'une solution 0.1 mM de mésotrione par le procédé électro-Fenton présente une allure très similaire à celle du MNBA et de la CHD, comme le montre la Figure III-39.

Nous avons aussi étudié les cinétiques de dégradation de la CHD, dont les résultats ont été présentés précédemment (voir paragraphe III-2-4 sur la sulcotrione), et du MNBA, lorsque ces produits intermédiaires sont traités par le procédé électro-Fenton, avec l'anode de Pt ou de BDD et en appliquant des intensités de courant différentes allant de 100 à 500 mA. L'étude de ces cinétiques a été effectuée par CLHP dans les mêmes conditions opératoires que celles employées pour les molécules mères.

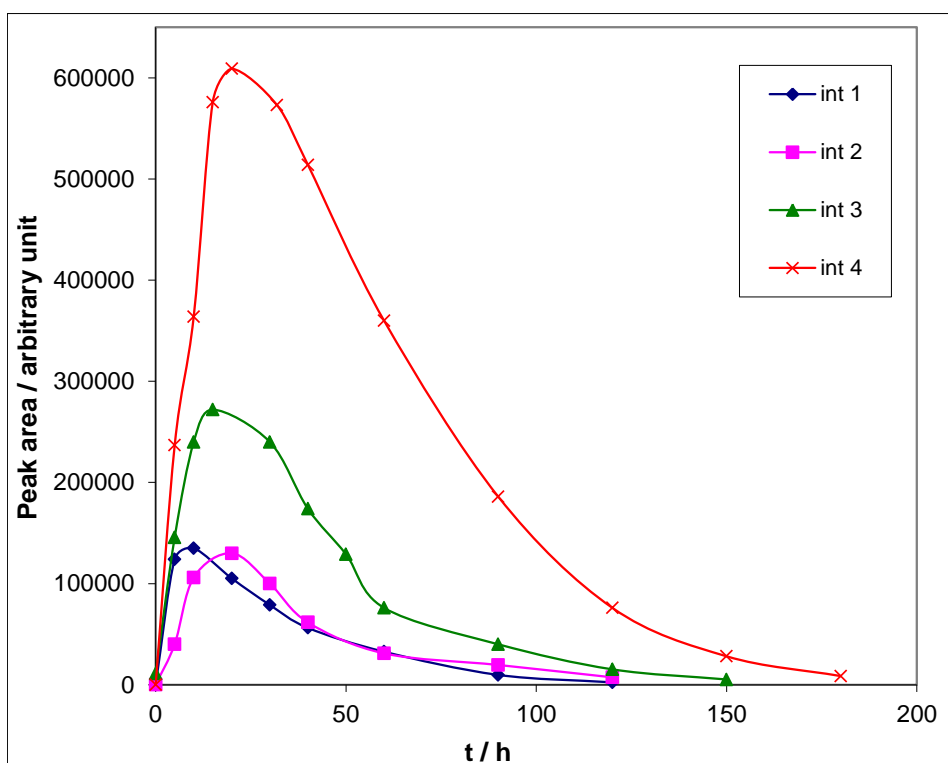


Figure III-39. Evolution des intermédiaires aromatiques lors du traitement d'une solution 0.1 mM de mésotrione par le procédé électro-Fenton (EF-Pt). Intermédiaires non identifiés: Int 1 (-◆-), Int 2 (-■-), Int 3 (-▲-), Int 4 (-×-). $I = 100 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3.0$, $[\text{NaSO}_4] = 50 \text{ mM}$.

Les cinétiques de dégradation du MNBA présentent une décroissance exponentielle régulière dans tous les cas, la vitesse de réaction variant en fonction de l'électrode employée (Pt ou BDD), ainsi que de l'intensité du courant d'électrolyse, comme le montrent les Figures III-40 et III- 42. Les valeurs des constantes de vitesse apparentes de pseudo-premier ordre de dégradation du MNBA augmentent, respectivement, de 0.054 à 0.219 min^{-1} et de 0.064 à 0.255 min^{-1} avec l'intensité de courant, pour les électrolyses effectuées avec le procédé EF-Pt et avec le procédé EF-BDD (Figure III-41 et III-43). Ces valeurs des constantes de vitesse apparentes nous confirment encore l'augmentation de l'efficacité de traitement de la CHD pour les électrolyses réalisées avec de plus grandes intensités de courant et en utilisant l'anode de BDD plutôt que l'anode de Pt.

De plus, les constantes de vitesse apparentes du MNBA s'avèrent nettement plus faibles que celle du CHD, déterminées dans les mêmes conditions expérimentales (voir paragraphe III-2-4 sur la sulcotrione).

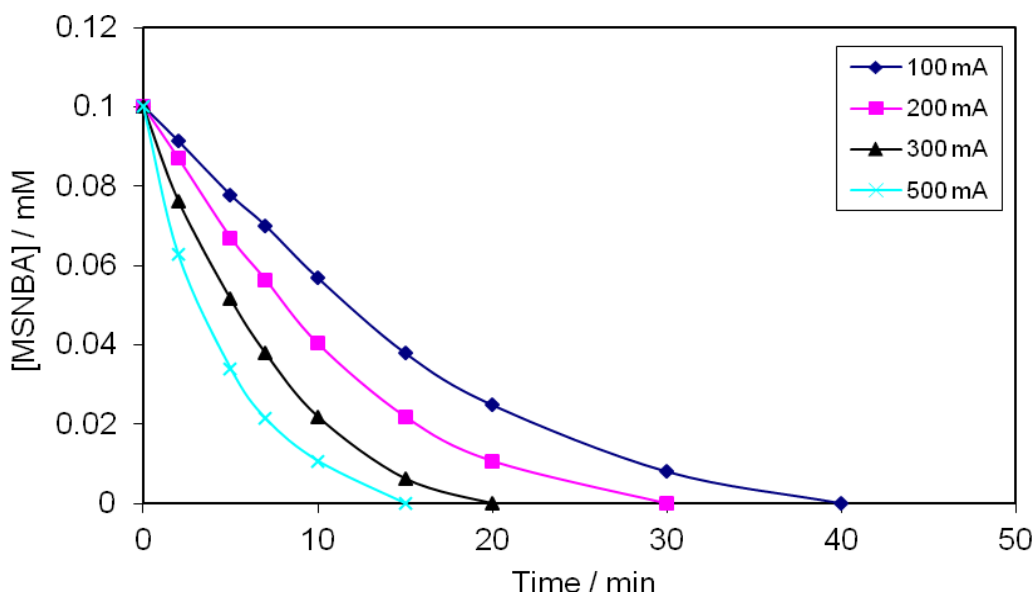


Figure III-40. Evolution de la cinétique de dégradation du MNBA en fonction du courant appliqué lors du traitement de sa solution aqueuse par le procédé électro-Fenton (EF-Pt). $[MNBA]_0 = 0.1$ mM; pH =3; $[Fe^{2+}] = 0.1$ mM; $[Na_2SO_4] = 50$ mM; $I = 1000$ mA.

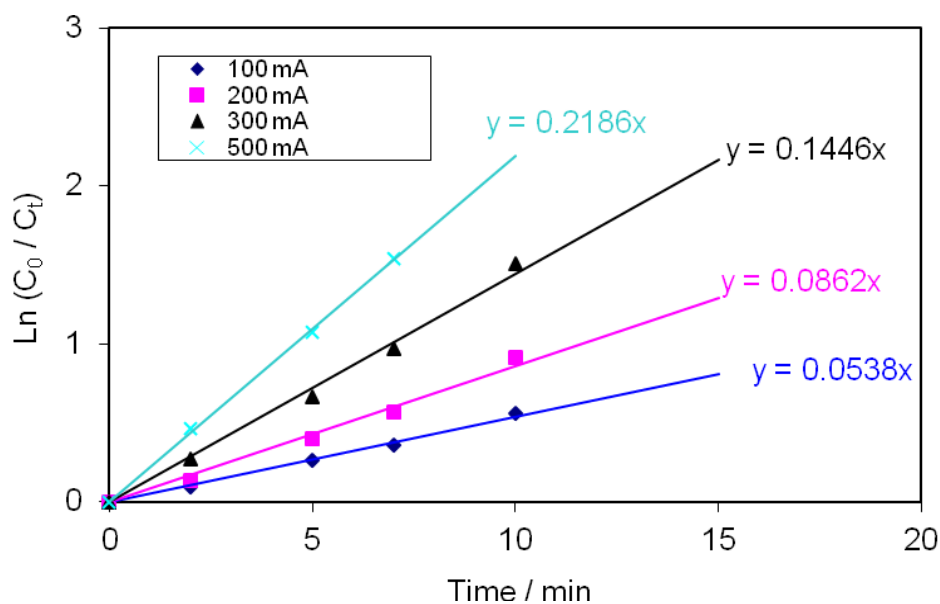


Figure III-41. Détermination graphique des constantes de vitesse apparentes de dégradation du MNBA par les radicaux hydroxyles (selon une loi de pseudo-premier ordre), obtenues à différentes valeurs de I , lors du traitement par le procédé électro-Fenton (EF-Pt) dans les conditions de la Figure III-40.

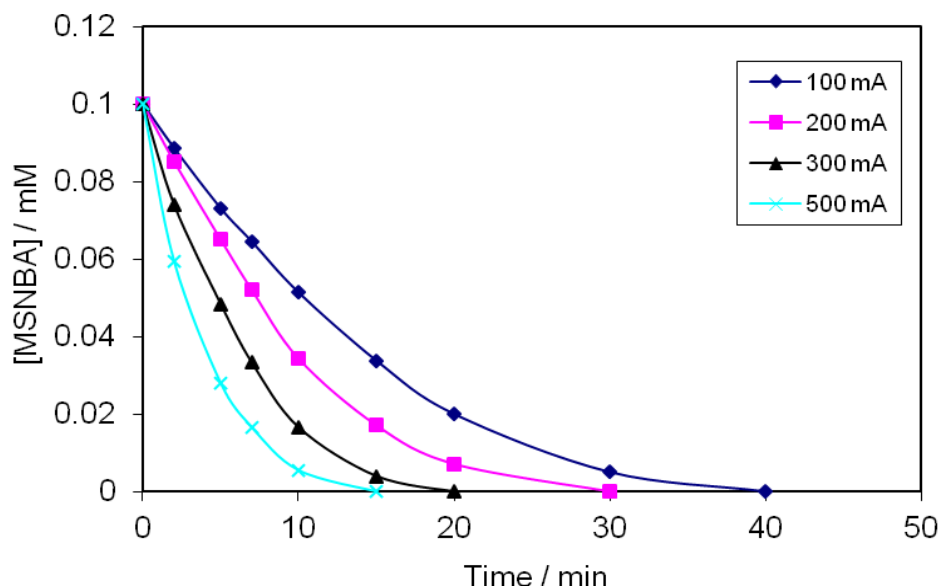


Figure III-42. Evolution de la cinétique de dégradation de MNBA en fonction du courant appliqué lors du traitement par le procédé électro-Fenton (EF-BDD).

$[MNBA]_0 = 0.1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ MmI} = 1000 \text{ mA}$.

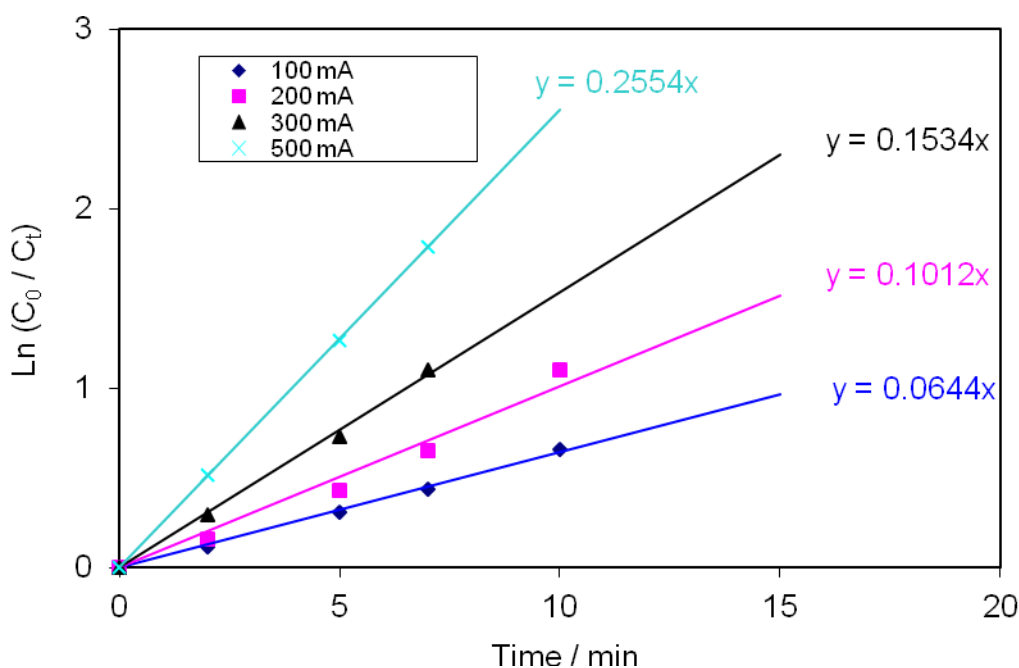


Figure III-43. Détermination graphique des constantes apparentes de vitesse de dégradation de la MNBA par les radicaux hydroxyyles, obtenues à différentes valeurs de I, lors du traitement par le procédé électro-Fenton (EF-BDD) sous les conditions de la Figure III-42.

Enfin, nous avons calculé les constantes de vitesse absolues respectives en appliquant la même méthode de cinétique compétitive que celle utilisée précédemment (Figures III-44 et III-45).

Nous avons trouvé les constantes de vitesse absolues suivantes: $k_{\text{abs}}(\text{CHD}) = 3.29 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (voir : paragraphe IV-2-4) et $k_{\text{abs}}(\text{MNBA}) = 6.00 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Nos résultats démontrent également que le MNBA est nettement moins réactif que la mésotriane, sa molécule mère, vis-à-vis des radicaux hydroxyles.

Les produits de dégradation aromatiques, comme le MNBA (ou le CMBA dans le cas de la sulcotriane), qui sont moins réactifs que leur molécule mère respective, sont donc capables de se former et de s'accumuler dans le milieu réactionnel, et, comme on l'a remarqué auparavant, leur disparition complète demande plus de temps au cours du traitement par le procédé électro-Fenton. De plus, l'ordre des constantes de vitesse absolues observé: $k_{\text{abs}}(\text{CHD}) \gg k_{\text{abs}}(\text{MNBA})$ indique que le CHD est un produit de dégradation possédant une réactivité environ cinq fois plus grande vis-à-vis des radicaux $\cdot\text{OH}$ que le MNBA. Cela montre que l'attaque des radicaux hydroxyles sur le cycle du cyclohexane 1,3-dione est beaucoup plus rapide que sur le noyau aromatique du MNBA.

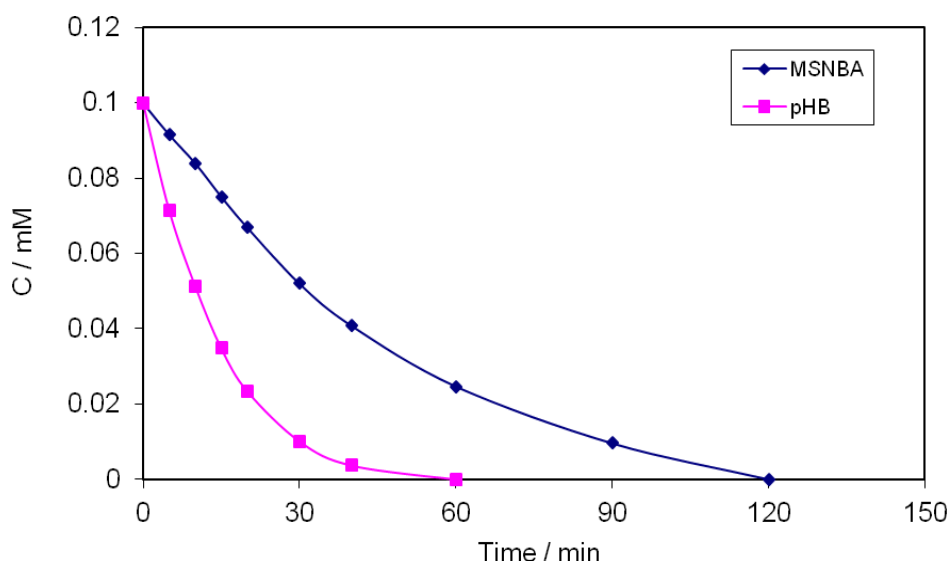


Figure III-44. Evolution de la cinétique de dégradation du MNBA en fonction du courant appliqué lors du traitement par le procédé électro-Fenton (EF-BDD). Anode : BDD; $[\text{MNBA}]_0 = 0.1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ Mm}$; $I = 50 \text{ mA}$.

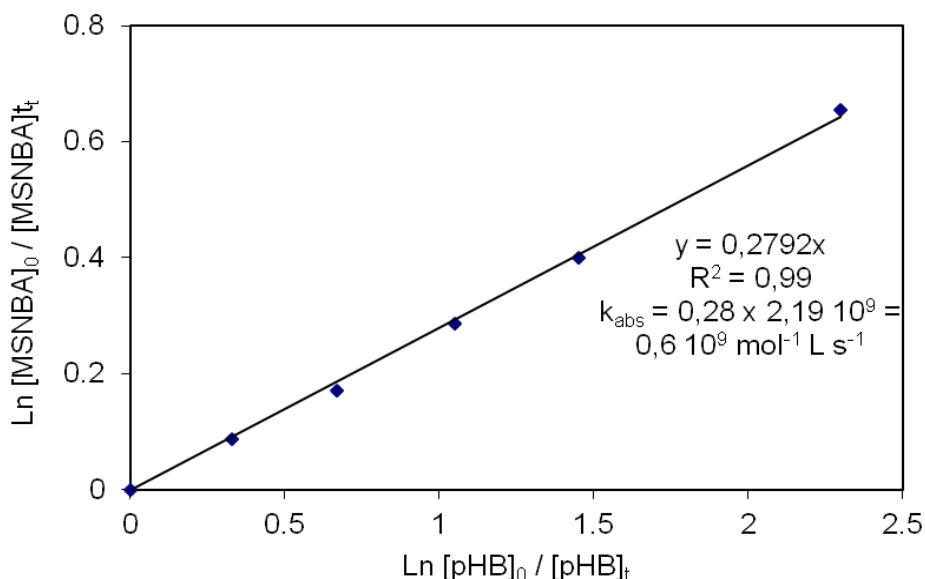


Figure III- 45. Détermination graphique de la constante de vitesse absolue de dégradation de MNBA par les radicaux hydroxyyles. $V = 220 \text{ mL}$, $I = 50 \text{ mA}$ $[MNBA]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[HB]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$.

III.3.8. Evolution de la toxicité durant le traitement de la mésotrione par le procédé électro-Fenton

Des solutions de 220 mL de mésotrione ont été traitées par le procédé électro-Fenton à une intensité de courant $I = 1000 \text{ mA}$ avec une anode de Pt ou BDD. Les échantillons ont été prélevés à différents temps de traitement, et les mesures de toxicité de ces échantillons ont été effectuées par le test Microtox[®], après exposition des échantillons aux bactéries marines luminescentes *V. fischeri* pendant 5 et 15 min, afin de mesurer leur bioluminescence.

La Figure III-46 représente les courbes d'évolution du pourcentage d'inhibition de la luminescence des bactéries *V. fischeri* en fonction du temps d'électrolyse, après 5 et 15 min d'exposition à la solution de mésotrione, lors de la minéralisation de cet herbicide, réalisée avec les anodes de BDD (Figure III-46 a) et de Pt (Figure III-46 b). On observe une augmentation importante et rapide de l'inhibition de luminescence au cours des 20-30 premières min, suivie par une diminution beaucoup plus lente de l'inhibition de luminescence entre environ 180 et 380 min, ce qui suggère l'élimination de la molécule de départ et les intermédiaires aromatiques de la toxicité de la solution traitée vis-à-vis de ces bactéries. L'apparition d'autres pics de faible intensité pour des temps d'électrolyse plus élevés pourrait correspondre à la formation de produits secondaires de la mésotrione. La comparaison des courbes obtenues pour la minéralisation effectuée avec les deux anodes indique qu'elles présentent des comportements similaires.

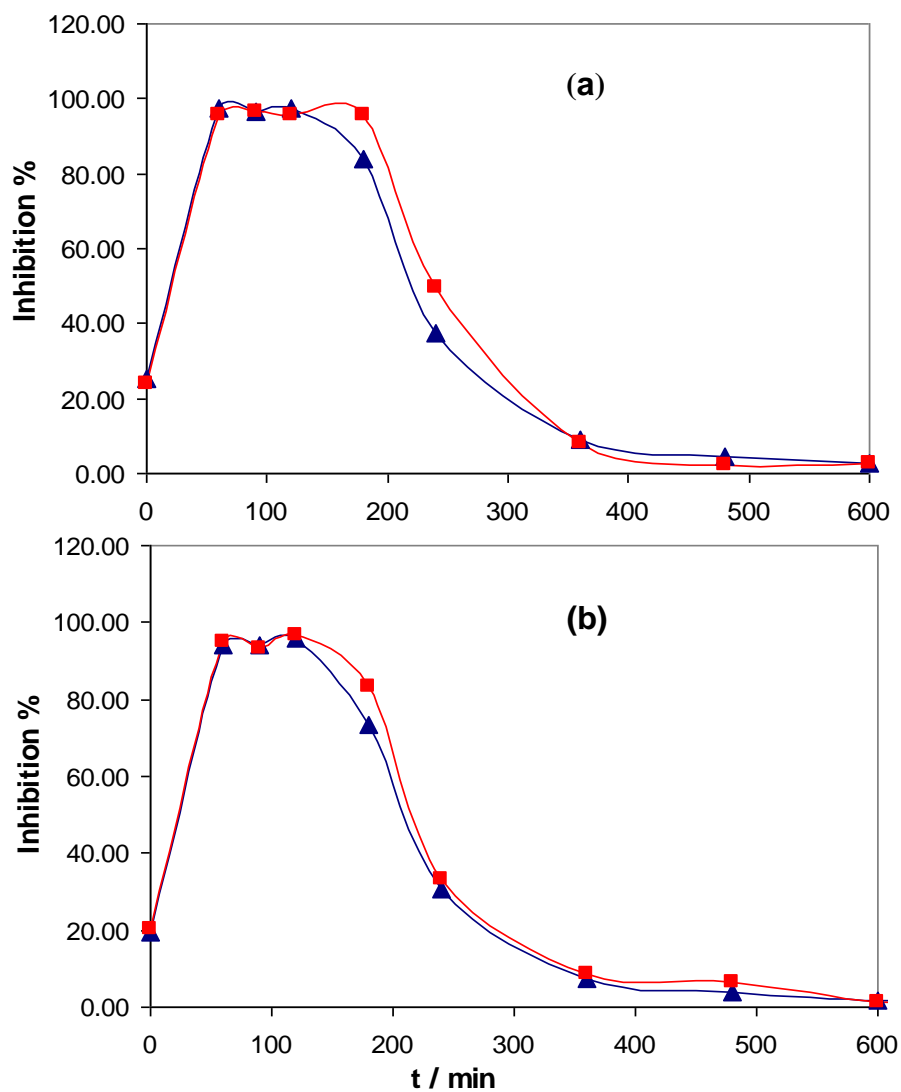


Figure III-46. Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries *Vibrio fischeri* lors de la minéralisation de mésotrine 0,2 mM par le procédé électro-Fenton avec anode de (a) BDD et (b) Pt après 5 et 15 min d'exposition à la mésotrine : 5 min (▲), 15 min (■) $V = 220$ mL; $[Fe^{2+}] = 0.1$ mM. pH = 3; $[Na_2SO_4] = 50$ mM; $I = 1000$ mA.

III. 4. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre concernant l'atrazine, la sulcotrione et la mésotrione ont montré que le procédé électro-Fenton est capable de dégrader efficacement ces trois herbicides. Dans ce travail, nous avons pu étudier les cinétiques de dégradation de deux herbicides tricétones, à savoir la sulcotrione et la mésotrione, ainsi que celle de l'atrazine dans des solutions acides (pH=3) en utilisant le procédé électro-Fenton (EF).

La minéralisation de l'atrazine, de la sulcotrione et de la mésotrione est quasi-totale ($\geq 95\%$) au bout de 8 h d'électrolyse. En ce qui concerne l'atrazine, un taux de minéralisation si élevé n'a jamais été rapporté avec un procédé d'oxydation avancée. La cinétique de d'oxydation et de minéralisation de l'atrazine sont plus lentes par rapport à celles de la sulcotrione et de la mésotrione. La structure polycyclique des deux herbicides tricétones, pourrait être à l'origine de cette différence. Les radicaux hydroxyles attaquent plus facilement les positions libres du noyau aromatique de la sulcotrione et de la mésotrione (hydroxylation) que l'atrazine, pour laquelle les positions du cycle aromatique sont bloquées. Au niveau de la cinétique de dégradation initiale, nous avons réussi à obtenir des résultats comparables. La disparition totale de ces deux herbicides nécessite approximativement une durée d'électrolyse de 35 min dans les mêmes conditions expérimentales.

Les études précédentes concernant l'oxydation de l'atrazine par les procédés d'oxydation avancée ont rapporté l'acide cyanurique comme ultime produit de dégradation. Cette molécule résiste en effet à l'oxydation chimique. L'utilisation d'une électrode de BDD comme anode pour le procédé électro-Fenton avec un courant plus élevé nous a permis d'obtenir un taux de minéralisation supérieur à 95%. Ces résultats montrent que le procédé électro-Fenton utilisant une anode de BDD est capable de minéraliser l'acide cyanurique.

Les résultats obtenus dans cette étude sur la dégradation de l'atrazine peuvent être résumés de la manière suivante. Lorsque le procédé électro-Fenton, dans sa version classique (anode Pt) et avec l'anode de BDD a été appliqué à la dégradation des solutions aqueuses d'atrazine et d'acide cyanurique, il a été démontré que le remplacement de l'anode de Pt par l'anode de BDD conduisait à une amélioration significative du taux de minéralisation d'atrazine et de l'acide cyanurique. Ceci peut être expliqué par le fait que la minéralisation de l'acide cyanurique est facilitée grâce à l'emploi d'une anode de BDD. L'expérience portant sur la minéralisation des solutions de l'acide cyanurique confirme sa minéralisation après de longues durées d'électrolyse. Les résultats obtenus au cours de ce travail montrent que le procédé électro-Fenton peut donc constituer une alternative intéressante pour la décontamination d'eaux résiduaires agricoles contenant de l'atrazine.

La méthode de cinétique compétitive nous a permis d'obtenir des valeurs particulièrement élevées des constantes de vitesse absolues de réaction (k_{abs}) des deux herbicides tricétones avec les

radicaux $\bullet\text{OH}$: $k_{\text{abs}}[\text{Sulc}] = 1.01 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour la sulcotrione et $k_{\text{abs}}[\text{Mesot}] = 8.20 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour la mésotrione. Enfin, nous avons pu identifier les principaux produits de dégradation formés lors du traitement électro-Fenton, à savoir le CHD, le CMBA et le MNBA et nous avons aussi suivi leur cinétique et déterminé leurs constantes de vitesse apparentes et absolues de dégradation. Nous avons également démontré l'intérêt des procédés électro-Fenton pour augmenter les taux de minéralisation des herbicides tricétones étudiés et pour améliorer la décontamination de solutions aqueuses de ces herbicides.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES - CHAPITRES III

- [1] Sun, Y, Pignatello, J.J., 1993. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ / UV. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 304-310.
- [2] Brillas, E., Sirès, I., Oturan, M.A., 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.*, **109**, 6570-6631.
- [3] Guivarch, E., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne La Vallée, 2004
- [4] Diagne, M., Oturan, N., Oturan, M.A., 2007. Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *Chemosphere*, **66**, 841-848.
- [5] Hammami, S., Bellakhal, N., Oturan, N., Oturan, M. A., Dachraoui, M., 2008. Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated $\cdot\text{OH}$ radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: a mechanistic study. *Chemosphere*, **73**, 678-684.
- [6] Malpass, G.R.P, Miwa D.W., Machado S.A.S., Olivi P., Motheo A.J., 2006. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA electrode. *J. Hazard. Mater.*, **B137**, 565-572.
- [7] Huston P., Pignatello J.J., 1999. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Res.* **33**, 1238-1246.
- [8] McMurray T.A., Dunlop P.S.M., Byrne J.A., 2006. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO_2 films. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **182**, 43-51.
- [9] Pelizzetti, E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Pramauro E., Zerbinati O., Tosato, M.L., 1990. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1559-1565.
- [10] Adams, C.D., Randtke, S.J., 1992. Ozonation by-products of atrazine in synthetic and natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2218-2227.
- [11] Nelieu, S., Kerhoas, L., Einhorn, J., 2000. Degradation of atrazine into ammeline by combined

- ozone/hydrogen peroxide treatment in water. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 430-437.
- [12] Wojtowicz, J.A., 1991. Cyanuric and isocyanuric acids. 4th edition.; Kroschwitz, J.I., Ed., Wiley: New York, Vol. 7, pp. 835-851.
- [13] De Heredia, J.B., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Peres, J.A., 2001. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent, *Chemosphere*, **45**, 85-90.
- [14] Rouchaud, J., Neus, O., Bulcke, R., Cools, K., Eelen, H., 1998. Sulcotrione soil metabolism in summer corn crops. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.*, **61**, 669-676.
- [15] Cherrier, R., Perrin-Garnier, C., Schiavon, M., 2004. Degradation of sulcotrione in a brown soil amended with various organic matters. *Agronomy* **24**, 29-33.
- [16] Chaabane, H., Vulliet, E.; Joux, F.; Lantoine, F.; Conan, P.; Cooper, J.-F.; Coste, C.-M., 2007. Photodegradation of sulcotrione in various aquatic environments and toxicity of its photoproducts for some marine micro-organisms *Water Res.*, 41 1781-1789.
- [17] Wiszniowski, J., Ter Halle, A., Richard, C., Hitmi, A., Ledoigt, G., 2009. Photodegradation product of sulcotrione and the physiological response of maize (*Zea mays*) and white mustard (*Sinapis alba*), *Chemosphere*, **74**, 1224-1230.
- [18] Özcan, A., Oturan M.A., Oturan N., Şahin Y., 2009. Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.*, **163**, 1213-1220.
- [19] Joseph, J. M., Destailats, H., Hung, H., Hoffman, M. R., 2000. The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions. *J. Phys.Chem., A*, **104**, 8930-8935
- [20] Styliidi, M., Kondarides, D. I., Verykios, X. E., 2003. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Appl. Catal. B: Environ.*, **40**, 271-286.
- [21] Styliidi, M., Kondarides, D.I., Verykios, X. E., 2004. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. *Appl. Catal. B: Environ.*, **47**, 189-201.

- [22] Bonnet J.L, Bonnemoy F, Dusser M, Bohatier J., 2008. Toxicity assessment of the herbicides sulcotrione and mésotrione toward two reference environmental microorganisms: *Tetrahymena pyriformis* and *Vibrio fischeri*. *Arch. Environ. Contamin. Toxicol.*, **55**, 576-583.
- [23] Farré, M.J., Franch, M.I., Malato, S., Ayllón, J.A., Peral, J., Doménech, X., 2005. Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation, *Chemosphere*, **58**, 1127-1133.
- [24] Guinea, E., Garrido, J.A., Rodriguez, R.M., Cabot, P.L., Arias, C., Centellas, F., Brillas, E., 2010. Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration, *Electrochim. Acta* **55**, 2101-2115.
- [25] Alvarez-Gallegos, A., Pletcher, D., 1999. The removal of low organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. *Electrochim. Acta*, **44**, 2483-2492.
- [26] Chou, S., Huang, Y.H., Lee, S.N., 1999. Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method. *Water Res.*, **33**, 751-759.
- [27] Oturan, M.A., Pieroten, J. L., Chartin, P., Acher, A. J., 2000. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3474-3479.
- [28] Oturan, M.A., Oturan, N., Lahitte, C., Trévin, S., 2001. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent. Application to the mineralization of an organic pollutant, pentachlorophenol. *J. Electroanal. Chem.*, **507**, 96-102.
- [29] Jacob, R., 1995. The integrated antioxidant system. *Nutrition Res.*, **15**, 755-766.
- [30] Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R.J., Ross, A.B., 1985. Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, **14**, 1041-1100
- [31] Frimer, A.A., Dans: Simiuc, M.G, et al. (Eds.), 1988, Oxygen radicals in biology and medicine. *Plenum Press*, New York, pp. 29-38.

- [32] Balci, B., Oturan, N., Cherrier, R., Oturan, M.A., 2009. Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study. *Water Res.*, 43, 1924-1934.
- [33] Buxton, G.U., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet/\text{O}^{\bullet-}$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-886.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse était d'étudier l'application d'une technique électrochimique indirecte d'oxydation avancée (procédé électro-Fenton) au traitement des eaux chargées en polluants organiques, et en particulier des herbicides de maïs. Basée sur la réaction de Fenton électrochimiquement assistée pour générer des radicaux hydroxyles *in situ*, cette technique a été appliquée à trois herbicides: un très largement utilisés dans le passé, l'atrazine et les 2 remplaçants de cette dernière, la sulcotrione et la mésotrione.

L'influence de la nature et de la concentration du catalyseur utilisé sur l'efficacité de la dégradation a été étudiée. Parmi les catalyseurs testés, les ions métalliques Fe^{2+} ou Fe^{3+} donnent les meilleurs résultats dans la dégradation des herbicides sélectionnés et dans la minéralisation de leur solution aqueuse. Ces catalyseurs présentant une efficacité remarquable à faibles concentrations, ce qui constitue un avantage considérable.

L'oxydation par le procédé électro-Fenton a été réalisée à pH acide (pH = 2,8-3,0) afin de maintenir le catalyseur (fer ferrique) en solution.

Les études précédentes ont montré que l'oxydation chimique de l'atrazine s'arrête au niveau de l'acide cyanurique, qui est présenté comme réfractaire à la dégradation par les radicaux hydroxyles.

Le procédé électro-Fenton utilise une anode de Pt et une cathode de feutre de carbone dans sa version classique. Afin d'augmenter les performances du procédé, nous avons remplacé l'anode de Pt par une électrode de BDD (Boron Doped Diamond) qui possède un pouvoir oxydant nettement plus fort. Les résultats obtenus montrent que ce système est capable d'oxyder l'acide cyanurique. Un taux de minéralisation de 95% a été obtenu dans le traitement des solutions d'atrazine avec l'anode BDD contre un abattement de 80% avec l'anode Pt. D'après nos connaissances, ces taux de minéralisation n'ont encore jamais été rapportés pour la dégradation de l'atrazine par un procédé d'oxydation avancée.

Le procédé électro-Fenton avec l'anode de BDD a été ensuite appliqué à une solution aqueuse d'acide cyanurique. Cette expérience conduit à une minéralisation partielle de 25% en terme d'abattement de TOC et confirme la possibilité d'oxydation de l'acide cyanurique sur l'anode de BDD.

La sulcotrione et la mésotrione ce sont des herbicides proposés pour remplacer l'atrazine après son interdiction. Elles sont actuellement utilisées en France. C'est pour cette raison nous avons choisie d'étudier ces deux herbicides afin de connaître leur dégradation par le procédé électro-Fenton. Les résultats montrent que la sulcotrione et la mésotrione se dégradent plus efficacement que l'atrazine. Dans les mêmes conditions opératoires, nous avons obtenu 70%, 94% et 95% de minéralisation respectivement pour l'atrazine, la sulcotrione et la mésotrione.

Les mesures cinétiques réalisées sur l'atrazine, la sulcotrione et la mésotrione ont démontré que la réaction initiale d'oxydation de ces trois molécules par les radicaux hydroxyles est très rapide (de l'ordre de $10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les trois herbicides) et très peu sélective. L'identification des intermédiaires de minéralisation a permis de préciser les mécanismes d'attaque des radicaux $\cdot\text{OH}$.

Dans ce but, le processus électrochimique d'oxydation avancé (électro-Fenton) peut être mis en application dans un premier temps pour augmenter juste la biodégradabilité de solution de lavage de sol (oxydation des composés aromatiques dans les acides carboxyliques aliphatiques, ces derniers étant beaucoup plus biodégradables que les premiers).