



**HAL**  
open science

# Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée

Aida Kesraoui-Abdessalem

## ► To cite this version:

Aida Kesraoui-Abdessalem. Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée. Ingénierie de l'environnement. Université de Marne la Vallée, 2008. Français. NNT: . tel-00742462

**HAL Id: tel-00742462**

**<https://theses.hal.science/tel-00742462v1>**

Submitted on 16 Oct 2012

**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.

## THÈSE

pour obtenir le grade de Docteur  
des universités Paris-Est et Tunis El Manar

Spécialité : Géomatériaux

Présentée et soutenue publiquement par

**AIDA KESRAOUI-ABDESSALEM**

le 12 Décembre 2008

# Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée

## Degradation of pesticides chlortoluron, carbofuran and bentazone in aqueous medium by advanced oxidation processes

**Directeurs de thèse (co-tutelle) :** Prof. Mehmet A. OTURAN (Univ. Paris-Est)

Prof. Mohamed DACHRAOUI (Univ. Tunis El Manar)

### **Jury :**

<b>Président</b>	Prof. Radouane CHTARA	Université Tunis El Manar
<b>Rapporteurs:</b>	Prof. Enric BRILLAS	Université de Barcelone
	Prof. Khaled Boujlel	Université Tunis El Manar
	Prof. Philippe GARRIGUES	Université de Bordeaux 1
<b>Examineur</b>	Dr. Nihal OTURAN	Université Paris-Est

---

# Dédicaces

*À tous ceux qui me sont chers  
en témoignage de ma profonde affection*

*Aïda*

---

# Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés en co-tutelle au laboratoire de Chimie Analytique et Electrochimie de la Faculté des Sciences de Tunis à l'Université de Tunis El Manar, sous la direction du Professeur **Mohamed DACHRAOUI** et au Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur (CNRS FRE 2455) de l'Université Paris - Est Marne-La-Vallée, sous la direction du Professeur **Mehmet Ali Oturan**.

Je tiens à leur adresser mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe et de m'avoir dirigé et guidé avec sérieux et compétence tout le long de ce travail. Leur disponibilité tout au long de ces années de recherche, leur critique judicieuse, leur attention inlassable, leur soutien moral et leur enthousiasme de chercheur a instauré une ambiance propice au travail. Qu'ils soient assurés de ma profonde gratitude.

Que Monsieur Nizar BELLAKHAL, Maître de conférence à l'INSAT, veuille trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour m'avoir aidé à s'intégrer au sein du laboratoire des géomatériaux à l'université Paris-Est et à la réalisation de ce travail. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude pour son apport de point de vue scientifique, pour l'attention permanente qu'il a porté à ce travail.

---

Monsieur Radhouane CHTARA, Professeur à la faculté des Sciences de Tunis, m'a fait un grand honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il soit assuré de mes sentiments de respects et de haute considération.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Khaled BOUJLEL, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis et Monsieur Enric BRILLAS, Professeur à l'Université de Barcelone, pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail en me faisant l'honneur de participer au jury en tant que rapporteurs.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur Philippe GARRIGUES pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Madame Nihal OTURAN Docteur ingénieur au laboratoire des Géomatériaux, CNRS FRE 2455 de l'université Paris-Est. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour son aide scientifique qui m'a permis de mener à bien ce travail, ainsi pour la bienveillance et la confiance qu'elle a toujours bien voulu me témoigner.

Mes remerciements vont également à Monsieur Nejib Ben HAMIDA, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis pour m'avoir autorisé de travailler dans son laboratoire et à Mademoiselle Faten BOUJELBEN pour l'aide aux analyses des échantillons. Qu'ils soient assurés de mes sentiments de reconnaissance et de haute considération.

Je ne saurais passer sous silence la cordiale collaboration dont j'ai bénéficiée de la part de mes collègues du Laboratoire de Chimie Analytique et d'Électrochimie, en particulier à Samiha HAMMAMI, Ali OUJHANI, Emna

---

BELHAJ HMIDA, Manel Zaid, Ibtissem BOUDABOUS, Amira ZAOUK, Walid MABROUK, Souhaila TRABELSI, Bairem TRIFI, Amel MESSAOUDI,

C'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma sympathie à mes collègues du laboratoire des Géomatériaux, pour leur bonne humeur et leur collaboration, en particulier à Beytul Balci, Mabab DiAGNE, Ignacio Sirés, Marcio Pimentel.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

# *TABLE DES MATIÈRES*

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
----------------------------	---

## **CHAPITRE I :ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

I-1 GÉNÉRALITÉ SUR LES PESTICIDES.....	7
I-1-1 Introduction .....	7
I-1-2 Définition et classification des pesticides.....	7
I-1-3 Dégradation des pesticides .....	10
I-1-4 Impacts environnementaux des pesticides.....	10
I-1-5 Propriétés physico-chimiques des pesticides étudiés dans ce travail .....	11
I-2. TRAITEMENT DES PESTICIDES .....	14
I-2-1 Les procédés classiques .....	14
I-2-2 Comparaison des procédés .....	15
I-3 LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE.....	16
I-3-1 Introduction .....	16
I-3-2 Procédés d'oxydation avancée.....	16
I-3-3 Production des radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ : procédés d'oxydation avancée.....	22
II-3-4 COMPARAISON DES POA .....	47
II-4 CONCLUSION.....	49

## **CHAPITRE II : PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES ANALYTIQUES**

II.1 PRODUITS CHIMIQUES.....	52
II.2 LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX .....	52
II.2.1 Dispositif électrochimique .....	52
II.2.2 Dispositif photochimique.....	54
II.2.3 Dispositif d'une décharge glissante .....	55
II.3 TECHNIQUES ANALYTIQUES .....	57
II.3.1 Analyse par chromatographie liquide à haute performance (CLHP).....	57
II.3.2 Analyse par chromatographie ionique .....	60
II.3.3 Mesure du Carbone Organique Total (COT).....	62
II.3.4 Mesure des nitrates et nitrites .....	63
II.3.5 Mesure de la toxicité.....	64
II.4 CALCUL DU COUT DE FONCTIONNEMENT .....	65

## **CHAPITRE III: TRAITEMENT DU CHLORTOLURON PAR PLASMA D'AIR HUMIDE**

III-1 INTRODUCTION .....	67
III-1 DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES DU GLIDARC .....	67
III-1.1 Suivi du pH.....	67
III-1.2 Suivi de la conductivité .....	68
III-1.4 Suivi de la concentration de $\text{NO}_3^-$ et $\text{NO}_2^-$ .....	69
III-2 ÉTUDE DE LA DISPARITION DU CHLORTOLURON PAR PLASMA D' AIR HUMIDE	70
III-2.1 Étude de l'influence du $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$ .....	71
III-2.3 Étude de l'influence de $\text{TiO}_2$ .....	72
III-2.4 Comparaison des catalyseurs .....	73
III-3 SUIVI DE LA MINÉRALISATION PAR ANALYSE DU COT .....	75
III-4 CONCLUSION.....	<b>76</b>



## **CHAPITRE IV: OXYDATION DES PESTICIDES PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON**

IV-1 INTRODUCTION .....	78
IV-2 ÉTUDE CINÉTIQUE .....	78
IV-2.1 Influence des conditions expérimentales .....	78
IV-2.2 Suivi de l'oxydation du chlortoluron par CLHP .....	84
IV-2.3 Détermination de la constante cinétique absolue des pesticides par cinétique compétitive .....	85
IV-2.4 Etude de la toxicité.....	86
IV-3 ÉTUDE DE LA MINÉRALISATION .....	89
IV-3.1 Optimisation de la minéralisation .....	89
IV-3.2 Suivi de la minéralisation par analyse du COT.....	95
IV-4 IDENTIFICATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES .....	96
IV-5 IDENTIFICATION DES IONS INORGANIQUES.....	99
IV-6. CONCLUSION .....	102

## **CHAPITRE V: OXYDATION D'UN MÉLANGE DE PESTICIDES PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE ELECTOCHIMIQUE ET PHOTOCHIMIQUE**

V.1 INTRODUCTION.....	104
V-2 MINÉRALISATION DU MÉLANGE DE PESTICIDES PAR LE PROCÉDÉ PHOTO-FENTON.....	104
V-2.1. Effet de la concentration de $Fe^{3+}$ .....	105
V-2.2. Effet du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ .....	106
V-2.4. Effet de la concentration initiale de pesticides .....	108
V-3 MINÉRALISATION DU MÉLANGE DE PESTICIDES PAR LE PROCÉDÉ D'OXYDATION ANODIQUE .....	109
V-4 COMPARAISON DE PERFORMANCES DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE .....	110
V-4.1. Étude cinétique .....	111
V-4.2. Étude la minéralisation .....	113
V-4.3. Identification et suivi des ions inorganiques .....	115
V-5 CONCLUSION.....	116

CONCLUSION GÉNÉRALE .....	118
REFERANCES BIBLIORAPHIQUES.....	122
ANNEXES .....	140

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES PESTICIDES

<b>Figure I-1.</b> Cycle de contamination atmosphérique par les pesticides .....	11
<b>Figure I-2.</b> Schéma d'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle .....	21
<b>Figure I-3.</b> Schéma des réactions chimiques lors la réaction de Photo-Fenton .....	30
<b>Figure I-4.</b> Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé Electro-Fenton.....	34
<b>Figure I-5.</b> Effet du pH et du milieu sur le taux d'abattement du COT. Dégradation de 150 mL d'une solution aqueuse de 0,2 mM en Méthyle Parathion durant le traitement par électro-Fenton.....	36
<b>Figure I-6.</b> Effet de la concentration en $Fe^{3+}$ (catalyseur) sur la cinétique de dégradation des chlorophénylurées par procédé Electro-Fenton.....	37
<b>Figure I-7.</b> Effet de la densité de courant sur la minéralisation du picloram par le procédé électro-Fenton.....	38
<b>Figure I-8.</b> Cinétique de dégradation du malachite green acidifié à pH 3 par $H_2SO_4$ , $H_3PO_4$ , $HNO_3$ .....	39
<b>Figure I-9.</b> Effet de l'ajout d'électrolyte sur la conversion d'un colorant, le méthylène blue	40
<b>Figure I-10.</b> Cycle réactionnel des radicaux $H^\bullet$ , $OH^\bullet$ et $HO_2^\bullet$ .....	41
<b>Figure I-11.</b> Processus général de dégradation radicalaire oxydante d'une chaîne aliphatique saturée.....	44
<b>Figure I-12.</b> Corrélation entre le carré du diamètre de la buse d'alimentation ( $\Phi^2$ ) et le temps de neutralisation .....	45
<b>Figure I-13.</b> Corrélation entre le débit $Q_v$ et le temps de neutralisation .....	45
<b>Figure I-14.</b> Corrélation entre la distance électrodes-cibles H et le temps de neutralisation..	46
<b>Figure I-15.</b> Influence de l'écartement e des électrodes sur le temps de neutralisation.....	47

## CHAPITRE II : PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES ANALYTIQUES

<b>Figure II-1.</b> Montage électrochimique. ....	53
<b>Figure II-2.</b> Photo du réacteur photochimique utilisé. ....	55
<b>Figure II-3.</b> Dispositif expérimental d'une décharge glissante (Glidarc). ....	56
<b>Figure II-4.</b> Phases caractéristiques de l'évolution d'une décharge glissante.....	56
<b>Figure II-5.</b> Courbe d'étalonnage obtenu pour le dosage des pesticides par CLHP .....	59
<b>Figure II-6.</b> Courbes de calibration obtenues pour le dosage des anions .....	61
<b>Figure II-7.</b> Courbe de calibration obtenue pour le dosage des ammoniums .....	62
<b>Figure II-8.</b> Courbe d'étalonnage obtenu pour le dosage des anions par UV-Visible.....	64

## CHAPITRE III: TRAITEMENT DU CHLORTOLURON PAR PLASMA D'AIR HUMIDE

<b>Figure III-1.</b> Évolution du pH d'une solution aqueuse d'eau distillée au cours du temps de traitement par plasma d'air humide.....	68
<b>Figure III-2.</b> Évolution de la conductivité d'une solution aqueuse d'eau distillée au cours du temps de traitement par plasma d'air humide.. ....	69
<b>Figure III-3.</b> Évolution de la concentration des ions $\text{NO}_3^-$ et $\text{NO}_2^-$ formés lors du traitement de l'eau distillée par plasma d'air humide en fonction du temps de traitement.....	70
<b>Figure III-4.</b> Évolution de la concentration du chlortoluron en fonction du temps de traitement par plasma d'air humide.....	70
<b>Figure III-5.</b> Effet de la concentration du $\text{Fe}^{2+}$ sur la cinétique de disparition du chlortoluron. ....	71
<b>Figure III-6.</b> Effet de la concentration du $\text{Fe}^{3+}$ sur la cinétique de disparition du chlortoluron. ....	72
<b>Figure III-7.</b> Principe de l'attaque photocatalytique sur les polluants organiques .....	72
<b>Figure III-8.</b> Effet de la concentration du $\text{TiO}_2$ sur la cinétique de disparition du chlortoluron. ....	73
<b>Figure III-9.</b> Influence de la nature du catalyseur sur la cinétique de disparition du chlortoluron .....	75
<b>Figure III-10.</b> Suivi de la minéralisation du chlortoluron par plasma d'air humide.....	76

## CHAPITRE IV: OXYDATION DES PESTICIDES PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

<b>Figure IV-1.</b> Effet de la concentration du $Fe^{3+}$ sur la cinétique de disparition du chlortoluron. .....	79
<b>Figure IV-2.</b> Analyse graphique des effets .....	82
<b>Figure IV-3.</b> Analyse graphique de Pareto.....	83
<b>Figure IV-4.</b> Cinétiques de disparition des pesticides par procédé Electro-Fenton. Chlortoluron .....	84
<b>Figure IV-5.</b> Évolution du taux d'inhibition de la luminescence de <i>Vibrio fischeri</i> par une solution aqueuse de carbofurane ayant subit un traitement par électro-Fenton à différent intensité de courant.....	87
<b>Figure IV-6.</b> Évolution du taux d'inhibition de la luminescence de <i>Vibrio fischeri</i> par une solution aqueuse de pesticide ayant subit un traitement par électro-Fenton .....	89
<b>Figure IV-7.</b> (a) courbe isoréponse du taux d'abattement du COT dans le plan (C,I). (b) Variation du taux d'abattement du COT en fonction de la concentration du chlortoluron et de l'intensité du courant.....	93
<b>Figure IV-8.</b> (a) Courbe isoréponse du taux d'abattement du COT dans le plan (t,I). (b) Variation du taux d'abattement du COT en fonction du temps d'électrolyse et de l'intensité du courant.....	94
<b>Figure IV-9.</b> (a) courbe isoréponse du taux d'abattement du COT dans le plan (C,t). (b) Variation du taux d'abattement du COT en fonction de la concentration du chlortoluron et du temps d'électrolyse.....	94
<b>Figure IV-10.</b> Évolution du taux d'abattement du COT des solutions aqueuses du chlortoluron, du carbofurane et du bentazone .....	96
<b>Figure IV-11.</b> Évolution des acides carboxyliques au cours de l'électrolyse du chlortoluron. .....	98
<b>Figure IV-12.</b> Évolution des acides carboxyliques au cours de l'électrolyse du carbofurane.	98
<b>Figure IV-13.</b> Évolution des acides carboxyliques au cours de l'électrolyse du bentazone ...	99
<b>Figure IV-14.</b> Évolution des ions nitrate, ammonium et chlorure au cours de l'électrolyse du chlortoluron .....	101

<b>Figure IV-15.</b> Évolution des ions nitrate et ammonium au cours de l'électrolyse du carbofurane.....	101
<b>Figure IV-16</b> Évolution des ions nitrate, ammonium et sulfate au cours de l'électrolyse du bentazone.....	102

## CHAPITRE V: OXYDATION D'UN MÉLANGE DE PESTICIDES PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE ELECTOCHIMIQUE ET PHOTOCHIMIQUE

<b>Figure V-1.</b> Influence de la concentration initiale de $Fe^{3+}$ sur la minéralisation du mélange de pesticides par photo-Fenton .....	106
<b>Figure V-2.</b> Influence du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ sur la minéralisation du mélange de pesticides par photo-Fenton .....	107
<b>Figure V-3.</b> Influence de la concentration initiale des pesticides sur la minéralisation du mélange de pesticide par photo-Fenton.....	108
<b>Figure V-4.</b> Influence du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ sur la minéralisation du mélange de pesticide par photo-Fenton.....	109
<b>Figure V-5.</b> Influence pH sur la minéralisation du mélange de pesticide par oxydation anodique .....	110
<b>Figure V-6.</b> Cinétiques de disparition du mélange de pesticides par les procédés d'oxydation avancée .....	112
<b>Figure V-7.</b> Minéralisation du mélange de pesticides par les procédés d'oxydation avancée.. .....	114
<b>Figure V-8.</b> Évolution des ions inorganiques au cours du traitement du mélange de pesticides.. .....	116

## LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉ SUR LES PESTICIDES

<b>Tableau I-1.</b> Propriétés physico-chimiques et données de toxicité du chlortoluron, carbofurane et bentazone .....	12
<b>Tableau I-2.</b> Comparaison des différents procédés de dépollution.....	15
<b>Tableau I-3.</b> Potentiel standard d'oxydo-réduction ( $E^\circ$ ) d'agents oxydants en milieu acide acid .....	17
<b>Tableau I-4.</b> Quelques valeurs de constantes de vitesse de réactions de $\cdot\text{OH}$ avec des composés minéraux et organiques.....	20
<b>Tableau I-5.</b> Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire .....	22
<b>Tableau I-6.</b> Réactions d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de $\text{H}_2\text{O}_2$ catalysée par $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$ .....	25
<b>Tableau I-7.</b> Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de $\text{Fe}(\text{III})$ .....	29
<b>Tableau I-8.</b> Potentiels standard de quelques couples oxydo-réducteurs présents dans un plasma d'air humide .....	42
<b>Tableau I-9.</b> Comparaison des procédés d'oxydation avancée .....	48

### CHAPITRE II : PROCÉDÉS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES ANALYTIQUES

<b>Tableau II-1.</b> Paramètres d'analyse chromatographique utilisés pour les pesticides étudiés au cours de ce travail.....	58
--	----

### CHAPITRE III: TRAITEMENT DU CHLORTOLURON PAR PLASMA D'AIR HUMIDE

<b>Tableau III-1.</b> Comparaison des constantes apparentes pour les différents catalyseurs.....	75
--	----

## CHAPITRE IV: OXYDATION DES PESTICIDES PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

<b>Tableau IV-1.</b> Domaine expérimental pour la destruction du chlortoluron.....	80
<b>Tableau IV-2.</b> Matrice d'expérience .....	81
<b>Tableau IV-3.</b> Plan d'expérience .....	82
<b>Tableau IV-4.</b> Constantes de vitesse apparentes ( $k_{app}$ ) et absolues ( $k_{abs}$ ) pour l'oxydation du chlortoluron, carbofuran et bentazone, déterminées par procédé électro-Fenton, par compétition avec l'acide benzoïque .....	86
<b>Tableau IV-5.</b> Domaine expérimental pour la minéralisation du chlortoluron.....	90
<b>Tableau IV-6.</b> Matrice d'expérience .....	91
<b>Tableau IV-7.</b> Plan d'expérimentation.....	93
<b>Tableau IV-8.</b> Expériences répétées au centre du domaine expérimental .....	95
<b>Tableau IV-9.</b> Acides carboxyliques détectés lors de la dégradation des trois pesticides.....	97
<b>Tableau IV-10.</b> Temps de rétention des ions identifiés .....	99

## CHAPITRE V: OXYDATION D'UN MÉLANGE DE PESTICIDES PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE ELECTOCHIMIQUE ET PHOTOCHIMIQUE

<b>Tableau V-1.</b> Conditions opératoires des différents procédés .....	110
<b>Tableau V-2.</b> Comparaison des temps nécessaires à la destruction totale et les constantes apparentes des trois pesticides par les différents procédés d'oxydation avancée électrochimiques.....	113
<b>Tableau V-3.</b> Comparaison de performance de minéralisation du mélange de pesticides par les différents procédés et calcul du coût.....	114



## LISTE DES ABBRÉVIATIONS

AB	Acide Benzoïque
BDD	Diamant Dopé au Bore
CLHP	Chromatographie Liquide à Haute Performance
cm	Centimètre
COT	Carbone Organique Total
CT	Carbone Total
2,4-D	Acide 2,4-Dichlorophenoxyacétique
DAD	Détecteur à Barrette de Diode
DDT	Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane
DBO	Demande Biochimique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DL <sub>50</sub>	Dose Létale 50
DT <sub>50</sub>	Temps de Demi-vie
e <sup>-</sup>	Électron
ESH	Electrode Standard d'Hydrogène
h	Heure
h <sup>+</sup>	Trous positifs
I	Intensité du courant
k <sub>app</sub>	Constantes de vitesse apparentes
k <sub>abs</sub>	Constantes de vitesse absolue
KW	Kilowatt
L	Litre
mA	Milliampère
min	Minute
mL	Millilitre
Mol.L <sup>-1</sup>	Mmole / Litre
mm	Millimètre
Mol <sup>-1</sup> Ls <sup>-1</sup>	Litre / Mole seconde
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement
POA	Procédé d'Oxydation Avancée

POPs	Polluants Organiques Persistants
Pt	Platine
s	Seconde
t	Temps d'électrolyse
t <sub>R</sub>	Temps de Rétention
UV	Ultra Violet
V	Volte
W	Watt

# *INTRODUCTION GÉNÉRALE*

L'usage des insecticides, herbicides, fongicides, etc. regroupés sous le nom de pesticides ou encore produits phytosanitaires, a permis d'améliorer les rendements et la diversité des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle liée à l'accroissement de la population mondiale. Cependant, cette utilisation a également provoqué des effets indirects et néfastes sur l'environnement. 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]. Malheureusement, une très grande partie des pesticides répandus n'atteint pas leur cible. Une partie importante des pesticides répandus est dispersée dans l'atmosphère, soit lors de leur application, soit par évaporation ou par envol à partir des plantes ou des sols sur lesquels ils ont été répandus. Disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, ils retombent avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols d'où ils sont ensuite drainés jusqu'aux milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration) [3].

Les pesticides sont ainsi aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine toutes les eaux continentales : cours d'eau, eaux souterraines et zones littorales.

Si les pesticides sont d'abord apparus bénéfiques, 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 [4,5]. Estimer les effets sur les écosystèmes d'une pollution liée aux pesticides s'avère difficile, car il existe un millier de familles de pesticides, soit des dizaines de milliers de principes actifs. Ils sont en outre utilisés à faibles doses et leurs comportements sont très divers. 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 [6-7]. Leurs effets sur les êtres vivants sont, eux aussi, encore très mal connus.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose [8]. Malgré les apparences, la transmission des maladies par une eau polluée n'est pas l'apanage des pays en voie de développement et l'élaboration de normes sur

l'eau destinée à la consommation humaine vise à fournir aux consommateurs une eau ne constituant pas de risques pour la santé humaine.

En définitif, la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles.

Reconnaissant la gravité de ce problème, le programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) a créé en 1998 un Comité intergouvernemental ayant pour mission de conduire les négociations au niveau mondial pour élaborer un instrument international juridiquement contraignant sur les Polluants Organiques Persistants (POPs). Ces négociations ont abouti le 23 Mai 2001 à l'adoption de la convention de Stockholm sur les composés chimiques toxiques [9]. La Tunisie a été l'un des premiers pays du continent africain à signer cette convention.

Lorsque l'eau est polluée par des substances toxiques et persistantes, un traitement adéquat est nécessaire pour la protection de l'environnement. Il existe des techniques classiques d'élimination des pesticides tels que les méthodes physiques de transfert de masse (décantation [10], précipitation [11], adsorption des polluants sur le charbon actif [12]), l'incinération [13], ou la voie biologique [14]. L'expérience a montré que tous ces procédés sont soit inefficaces devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût rédhibitoire, soit source de pollution secondaire (formation de boue). En effet, les traitements physicochimiques requièrent des quantités considérables d'agents oxydants (coûteux) et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et même toxiques. De plus certains produits résistent à ce type de traitement. Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant certains composés toxiques et persistants tels que les pesticides d'où la nécessité de rechercher de meilleures alternatives.

D'autres alternatives pour dégrader les polluants organiques récalcitrants font aujourd'hui l'objet d'études, notamment les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) dont la particularité est de générer *in situ* des radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) qui sont des puissants oxydants et capables de décomposer la plupart des composés organiques les plus récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Les POA incluent des procédés d'oxydation en phase homogène ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (réactif de Fenton),  $\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , etc.) des procédés photochimiques (UV seul,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ , photo-Fenton,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ , etc.), des procédés électrochimiques directs (oxydation anodique) et indirects (électro-Fenton, plasma non thermiques, etc.) des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électrons, etc.).

L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions optimales de dégradation et de minéralisation de quelques pesticides en solution aqueuse par le biais de procédés d'oxydation avancée électrochimique et photochimique. Il consiste en la dégradation du chlortoluron, du carbofurane et du bentazone par les procédés d'oxydation électrochimique (électro-Fenton, oxydation anodique et plasma d'air humide) et photochimique (photo-Fenton). Toutes ces techniques sont basées sur l'attaque de la matière organique par des entités radicalaires oxydantes et non sélectives (radicaux hydroxyles) vis-à-vis de la matière organique à éliminer. Ces radicaux sont générés par le réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) qui a fait l'objet de nombreuses études pour la dépollution de la matière organique dans les eaux de boisson [15], dans les rejets d'explosifs [16,17], dans les rejets industriels et agricoles [18-26], des surfactants [27] et dans le traitement des sols pollués [28,29] et par plasma d'air humide qui a été utilisé pour l'étude de la dégradation des colorants [30,31], des surfactants [32] et les rejets industrielle [33,34].

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur les pesticides ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques, leur impact sur l'environnement et les différentes techniques de leur traitement. Egalement, nous présentons les différents procédés d'oxydation avancée, les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles, les réactions prépondérantes intervenant dans le réactif de Fenton et dans les procédés d'oxydation par voie photochimique et électrochimique, et les paramètres influençant leur rendement notamment la concentration et la nature du catalyseur, l'intensité de courant, la nature du milieu, le pH et le rapport des concentrations  $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$  mais aussi sur les réactions parasites pouvant affecter ces techniques.

Le deuxième chapitre, décrira les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.

Le troisième chapitre étudiera les propriétés du plasma d'air humide (pH, conductivité, présence de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$ ), ainsi que l'étude de l'influence de différents catalyseurs ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{TiO}_2$ ) sur la dégradation du chlortoluron par cette technique.

Le quatrième chapitre sera consacré à la détermination des facteurs influençant la dégradation du chlortoluron ainsi que la détermination des conditions optimales de minéralisation. Les conditions optimales trouvées seront appliquées à la minéralisation des solutions aqueuses du carbofurane et bentazone. Également, il y aura identification et suivie des composées aliphatiques et des ions inorganiques ainsi que l'étude de la toxicité des trois pesticides.

Quant au dernier chapitre, il sera consacré à la détermination des conditions optimales de minéralisation du mélange de pesticides par le procédé photo-Fenton et une comparaison des différents procédés d'oxydations avancées, à savoir l'oxydation anodique, le procédé électro-Fenton avec l'anode Pt et BDD et le procédé photo-Fenton.

*CHAPITRE I :*  
*ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE*



## **I-1 GÉNÉRALITÉ SUR LES PESTICIDES**

### **I-1-1 Introduction**

L'impact sur l'environnement des pesticides utilisés pour l'agriculture est aujourd'hui une réalité manifeste et une menace sérieuse à moyen terme pour la qualité des nappes souterraines. Les risques potentiels liés à l'utilisation des pesticides sont un sujet controversé. En effet, la pollution environnementale est en grande partie dépendante des phénomènes naturels dont l'intensité relève des aléas météorologiques mais aussi de techniques agricoles utilisées qui sont parfois inadaptées.

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 cancérigènes et la plupart d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens [4,5].

La toxicité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan dans les processus d'homologation. Or, même si la plupart des traitements sont appliqués sur les parties aériennes des plantes, une certaine proportion du produit atteint toujours le sol où vivent des bactéries, des champignons, des algues, des vers de terre et des insectes. Les effets toxiques sur la microflore du sol sont considérables et destructeurs car celle-ci est essentielle au maintien de la fertilité du sol.

### **I-1-2 Définition et classification des pesticides**

#### **I-1-2-1 Historique**

Les premières descriptions de l'utilisation des pesticides remontent à mille ans avant JC avec le soufre. En Orient, dès le XVI<sup>ème</sup> siècle, l'arsenic et la nicotine étaient utilisés. Au XIX<sup>ème</sup> siècle, les premières études scientifiques mettent en évidence l'intérêt du sulfate de cuivre pour détruire les plantes adventives. L'utilisation des produits phytosanitaires connaît un réel essor à partir des années 40, période à laquelle les premiers pesticides de synthèse (lindane, DDT, aldrine, ...) apparaissent sur le marché. Les résultats, très positifs quant aux rendements agricoles, ont été immédiats, cependant les premières accusations d'atteinte à la santé humaine et à l'environnement se firent entendre dès les années 60 [35]. Dans les années 70 et 80, la mise sur le marché de molécules moins stables que les organochlorés n'a pas permis la diminution des contaminations. Au contraire, la consommation croissante des produits phytosanitaires en agriculture mais aussi dans d'autres secteurs d'activité a généré non seulement des contaminations des eaux de surface et souterraine mais également des brouillards et des eaux de pluie. En effet, dans les années 90, de nombreuses études scientifiques [36-38] ont relaté la présence de produits phytosanitaires dans les brouillards.

### **I-1-2-2 Définition**

Les pesticides sont définis comme étant des substances destinées à lutter contre les parasites des cultures au sens large, c'est-à-dire contre des organismes «indésirables». Ils regroupent des composés organiques et inorganiques à action plus ou moins spécifique, tels que les herbicides, les fongicides et les insecticides, qui sont les trois plus importantes familles de produits utilisés.

En France, les pesticides sont utilisés principalement (environ 90%) en agriculture. D'un point de vue économique, l'utilisation des pesticides apparaît bénéfique : en l'absence de traitements adéquats les pertes dues aux dégâts sur les cultures seraient quatre fois plus importantes [39]. Les autres utilisations sont liées aux industries (bois, textile, agro-alimentaire) ou aux traitements des voies ferrées, routes et étangs.

L'utilisation de substances de synthèse telles que les pesticides pose cependant des problèmes en matière de santé publique et de dommages sur les écosystèmes naturels. Aucun pesticide introduit dans l'environnement ne peut être a priori considéré comme étant inoffensif. Les préoccupations concernant les effets des pesticides ne sont apparues que récemment, avec l'augmentation du nombre de molécules synthétisées et l'extension de leur action à de très nombreux organismes.

### **I-1-2-3 Classification**

Devant le nombre considérable de pesticides (plus de 800 matières actives différentes dans près de 7000 formulations 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, dieldrin, ...) 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 : servant 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 : les plus utilisés 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).

#### **I-1-2-4 Efficacité des pesticides**

Les formulations commerciales de pesticides se composent de deux éléments, la matière active, souvent hautement toxique, et les adjuvants qui lui servent de support. En raison de cette toxicité élevée, il est indispensable que tout traitement phytosanitaire soit au préalable très soigneusement étudié.

L'efficacité de l'action toxique d'un produit, tout comme sa capacité à atteindre un certain stade de l'organisme cible, sont largement fonction de sa persistance dans le milieu, et donc des processus de dégradation ainsi que de la vitesse de dégradation. Il a été constaté depuis quelques décennies que certains pesticides très employés, en particulier la plupart des insecticides organochlorés, présentent une remarquable stabilité dans le temps. Leur composition chimique reste inchangée. Ils peuvent être stockés, à des doses sublétales, par les

organismes vivants, et sont ainsi susceptibles d'être progressivement accumulés et concentrés tout au long de la chaîne alimentaire. La vie animale toute entière se trouve ainsi menacée, même l'homme, qui se trouve à la tête de la chaîne alimentaire peut être touché (voir Annexe 1). Ainsi, tout traitement phytosanitaire doit respecter deux impératifs parfaitement contradictoires [40]:

- d'une part, une persistance optimale de l'action du pesticide utilisé est nécessaire pour obtenir un contrôle efficace et durable de l'organisme nuisible visé;
- il est d'autre part, tout aussi indispensable, pour éviter les risques de bioaccumulation évoqués ci- haut, que ce produit perde rapidement la plus grande partie de sa toxicité.

### **I-1-3 Dégradation des pesticides**

La vitesse de disparition, ou le degré de persistance d'un produit, dépend d'un certain nombre de facteurs qui peuvent être [41]:

- mécaniques (pluie, vent) ou physiques (tension de vapeur, solubilité dans l'eau ou les lipides, codistillation 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 endotherapies...).

### **I-1-4 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. I-1). 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;
- la volatilisation après le traitement. C'est une des causes principales de fuite des pesticides hors de la zone cible, notamment quand les traitements visent la surface du sol ou celle des végétaux;
- l'érosion éolienne des particules de sol sur lesquelles les pesticides sont adsorbés.

Avant de retomber sur le sol, les pesticides peuvent être en partie décomposés dans l'air par des réactions de photolyse sous l'action des rayons ultraviolets ou par des réactions d'oxydation initiées par différents oxydants tels que les radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  ou l'ozone  $\text{O}_3$ . Si certains pesticides peuvent avoir une durée de vie de quelques jours, d'autres sont très stables [42]. Certaines molécules peuvent effectuer plusieurs centaines de kilomètres avant de retomber sur la lithosphère, soit par redéposition sèche, soit par lessivage de l'atmosphère par les précipitations [36].

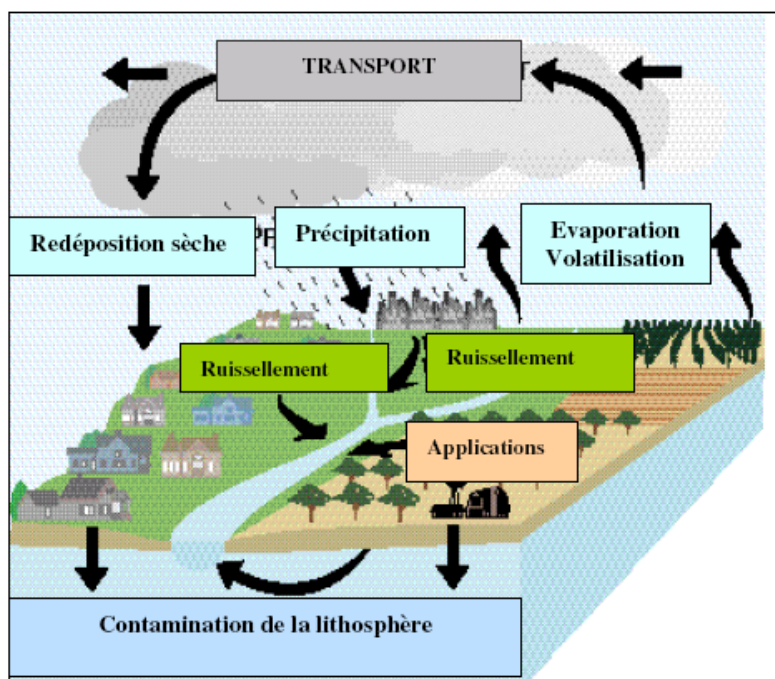


Figure I-1. Cycle de contamination atmosphérique par les pesticides [3].

## I-1-5 Propriétés physico-chimiques des pesticides étudiés dans ce travail

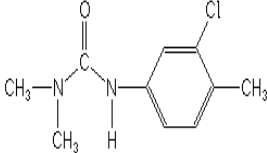
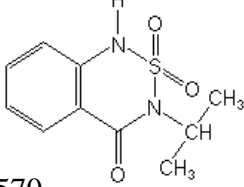
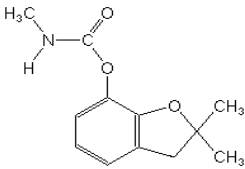
### I-1-5-1 Le Chlortoluron

Depuis leur découverte au début des années 50, les phénylurées substituées sont de plus en plus utilisés pour lutter contre la croissance des mauvaises herbes [43]. En effet, les phénylurées sont thermosensibles et par conséquent sont facilement dégradés en isocyanates [44]. Leur dégradation est par contre lente dans l'environnement. Ils sont assez persistants et se retrouvent assez souvent dans les eaux [45]. La présence de différents herbicides dans les eaux a été détectée par Martinez et al. [46] dans plusieurs échantillons avec la limite de détection de  $1,2 \mu\text{g.L}^{-1}$  qui est largement supérieur aux normes pour l'eau potable.

Les valeurs les plus élevées ont été trouvées pour le chlortoluron qui est employé dans des cultures de céréale. En fait, le chlortoluron est un herbicide de la famille des phénylurées.

Les propriétés physico-chimiques du chlortoluron sont présentées dans le tableau I-1 ci-dessous.

**Tableau I-1.** Propriétés physico-chimiques et données de toxicité du chlortoluron, carbofurane et bentazone [47, 48]

Pesticide	Chlortoluron	Bentazone	Carbofurane
<b>Famille</b>	Phenylurée	Benzothiadiazole	Carbamate
<b>Formule brute</b>	$C_{10}H_{13}N_2OCl$	$C_{10}H_{12}N_2O_3S$	$C_{12}H_{15}NO_3$
<b>Structure</b>			
<b>Solubilité dans l'eau à 20 °C (mg L<sup>-1</sup>)</b>	74	570	700
<b>Apparence</b>	Poudre blanche	Cristaux incolores	Cristaux blancs
<b>Masse molaire (g mol<sup>-1</sup>)</b>	212,68	240,30	221,30
<b>Densité à 20 °C (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1,34	1,50	1,18
<b>Point de fusion (°C)</b>	148.1	137-139	151,5
<b>DT<sub>50</sub> (jour)</b>	30-40 dans le sol + 200 dans l'eau	21 dans le sol 21 dans l'eau	26 à 110 dans le sol 690 dans l'eau
<b>DL<sub>50</sub> (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	>2000 sur les rats	5800	2 chez les souris
<b>Nature</b>	Herbicide	Herbicide	Insecticide
<b>Utilisation</b>	blé d'automne, épeautre, orge d'automne, seigle d'automne, triticale d'automne	Céréales (Avoine, blé, orge, maïs), haricot nain, pomme de terre	Toutes les cultures

**DT<sub>50</sub>** : le temps de demi-vie dans un milieu donné, est la période nécessaire à la disparition de la moitié du produit appliqué (en jours).

**DL<sub>50</sub>** : La dose létale 50 (concentration létale 50) est un indicateur quantitatif de la toxicité d'une substance.

### **I-1-5-2 Bentazone**

Le Bentazone est un herbicide de la famille des benzothiadiazole, utilisé pour lutter contre les dicotylédones annuelles telles que les amarantes, arroches, camomilles, capselles, chénopodes, colza, gaillets, galinsoga, mourons, senèves etc. Sa dégradation est complète dans les couches supérieures de sol. Grâce à sa solubilité élevée dans l'eau et sa faible adsorption dans le sol, le bentazone est exposés à lixiviation dans des conditions des précipitations extrêmes. Les propriétés physico-chimiques du bentazone sont présentées dans le tableau I-1.

### **I-1-5-3 Carbofurane**

Le carbofurane ( $C_{12}H_{15}NO_3$ ) est un insecticide du groupe des carbamates utilisé dans la lutte contre une grande variété d'organismes défoliateurs et fousseurs qui s'attaquent à de nombreuses cultures de fruits et de légumes. Le carbofurane est dégradé dans le sol par hydrolyse, par action microbienne et, dans une moindre mesure, par photodécomposition. Sa persistance dépend du pH, du type de sol, de la température, de la teneur en eau et de la population microbienne [49]. Dans le sol, il est dégradé en différents composés comprenant le carbofuranéphénol, le 3-hydroxycarbofurane et le 3-cétocarbofurane. Des études sur le terrain ont indiqué une demi-vie de 26 à 110 jours dans le sol [50]. Les propriétés physico-chimiques du carbofurane sont présentées dans le tableau I-1.

## **I-2. TRAITEMENT DES PESTICIDES**

### **I-2-1 Les procédés classiques**

#### **I-2-1-1 Procédés biologiques**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines [14,51]. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans le cas de contaminants non favorables au traitement biologique (difficilement minéralisables), il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs plus efficaces que ceux adoptés dans des procédés de traitement conventionnels. De plus, ces techniques génèrent des quantités de boues biologiques importantes à retraiter.

La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport  $DBO_5/DCO > 0,5$ , par contre elle est très limitée lorsque ce rapport est inférieur à 0,2 [52]. Ce rapport appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est élevée quand ce rapport tend vers zéro [53].

#### **I-2-1-2 Procédés physico-chimiques**

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires [54], les techniques d'adsorption [55], d'échange d'ions [56], de séparation sur charbon actif [12] et des procédés de séparation solide-liquide (précipitation [11], coagulation [57], floculation [58] et décantation [10]). Le principe de ces techniques est de concentrer les polluants, puis de les incinérer ou les mettre en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur.

#### **I-2-1-3 L'incinération**

L'incinération [13,48] est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération.



### I-2-2 Comparaison des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le tableau I.2 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques.

**Tableau I-2** Comparaison des différents procédés de dépollution

<b>Procédés</b>	<b>Biologique</b>	<b>Physico-chimique</b>	<b>Incinération</b>
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible coût de traitement.</li> <li>• Approprié pour les polluants particuliers.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilisation simple et rapide.</li> <li>• Réduction significative de la DCO.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Approprié pour les petits volumes de concentration élevée.</li> </ul>
<b>Inconvénients</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Génération de grandes quantités de boue.</li> <li>• Besoins énergétiques importants.</li> <li>• Non efficace contre les polluants toxiques et/ou récalcitrants.</li> <li>• Nécessite des grands réservoirs d'aération.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formation de boues.</li> <li>• Pré et post traitements nécessaires.</li> <li>• Ajout de produits chimiques nécessaire.</li> <li>• Produits d'oxydation inconnus.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût de traitement très élevé.</li> <li>• Production de dioxines.</li> <li>• Problèmes de stockage, transport et délai d'attente.</li> </ul>

## **I-3 LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE**

### **I-3-1 Introduction**

Les pesticides et les métaux lourds représentent une menace réelle pour les ressources en eau. Cette pollution affecte en priorité les eaux de surface, où l'on observe une présence de pesticides et de métaux lourds sur l'ensemble des cours d'eau. De plus, les procédés classiques de traitement des eaux usées issues de l'agriculture ou de l'industrie trouvent très souvent des limites liées à leur toxicité, à leur biodisponibilité, ou à leur faible réactivité chimique ou physique, d'où une forte persistance de cette pollution dans l'eau. Pour remédier à la non efficacité des procédés classiques, (biodégradabilité réduite des effluents industriels à cause de leurs fortes concentrations en polluants toxiques, concentration de la pollution par les procédés de séparation non dégradants (physiques), coût de traitement élevé et délais d'attente importants pour l'incinération et une toxicité de plus en plus accrue de nouveaux produits), l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des  $\cdot\text{OH}$ .

Les radicaux hydroxyles sont utilisés pour dégrader par voie oxydante les polluants organiques contenus dans l'eau soit en sous-produits biodégradables, soit conduire à la minéralisation (transformation en eau, dioxyde de carbone et ions minéraux) [15,21,28,59,60]. Ils présente l'avantage de :

- ne pas induire de pollution secondaire;
- ne pas être toxique;
- ne pas être corrosif pour les équipements;
- être le plus rentable possible;
- être relativement simple à manipuler.

### **I-3-2 Procédés d'oxydation avancée**

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies on note les

POA. Ces derniers sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés toxiques, récalcitrants aux procédés classiques et non biodégradables. Ils offrent de nombreux avantages, en comparaison avec les procédés biologiques ou physico-chimiques :

- efficacité de traitement;
- production catalytique de l'entité oxydante ( $\cdot\text{OH}$ );
- minéralisation des polluants;
- pas de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ou d'accumulation de boues d'hydroxyde ferriques en fin du traitement;
- capacité à traiter des molécules organiques de composition très variables.

### I-3-2-1 Réactivité des radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ )

Le radical hydroxyle est l'espèce possédant le pouvoir oxydant le plus élevée parmi ceux basés sur l'oxygène (Tableau I-3) ( $E^\circ = 2,7 \text{ V/ESH}$  [61]). En milieu alcalin fort, les radicaux  $\cdot\text{OH}$  existent sous leur forme conjuguée : le radical anion oxygène  $\text{O}^{\cdot-}$  ( $\text{pK}_a = 11,9$  [61]) réagissant plus lentement par attaque nucléophile. Pour les pH acides (proche de 3) qui sont utilisés dans cette étude, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile.

**Tableau I-3.** Potentiel standard d'oxydo-réduction ( $E^\circ$ ) d'agents oxydants en milieu acide acid ( $T=25^\circ\text{C}$ ) [62].

Réaction rédox	$E^\circ$ (V/ESH*)
$\text{XeF} + \text{e}^- \rightarrow \text{Xe} + \text{F}^-$	3,4
$2\text{OF}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{HF}$	3,29
<b><math>\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>2,70</b>
<b><math>\cdot\text{OH} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-</math></b>	<b>2,33</b>
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{O}_2^+$	1,77
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,57
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

\* ESH : Électrode Standard à Hydrogène.

### I-3-2-2 Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

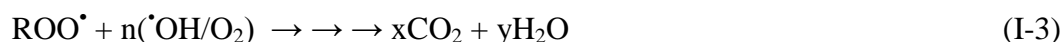
Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle  $\cdot\text{OH}$  est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques et organométalliques essentiellement par 3 mécanismes différents :

➤ **Arrachement d'un atome d'hydrogène :**

Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H,



Le radical libre  $\text{R}\cdot$  réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde  $\text{ROO}\cdot$ , initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation complète du polluant organique [61]:



➤ **Addition électrophyle sur une liaison non saturée:**

Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.



➤ **Transfert d'électronique :**

Ce mode d'action des  $\cdot\text{OH}$  conduit à l'ionisation de la molécule. Contrairement aux composés inorganiques le transfert d'électron ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.



Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupées par des halogènes (attaque *ipso*), conduisant à la génération des phénols correspondants. Atkinson [63] a démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles est proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique. La nature activant ou désactivant des substituants joue aussi un rôle très important dans la réactivité de ces radicaux. Il est à noter que  $\text{CCl}_4$  et  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  ne subissent pas de dégradation par le radical hydroxyle, car ces molécules ne possèdent ni double liaison, ni atome d'hydrogène.

### II-3-2-3 Constantes cinétiques de réactions entre les $\cdot\text{OH}$ et composés organiques

La connaissance des constantes cinétiques de réaction est essentielle pour prévoir les taux d'oxydation et l'efficacité des différents POA. Si beaucoup de données cinétiques sont disponibles pour les réactions entre les  $\cdot\text{OH}$  et les substrats organiques dans l'eau (Tableau I-6), il y a néanmoins une pénurie en ce qui concerne les constantes cinétiques d'oxydation des polluants environnementaux.

La cinétique de la réaction des radicaux hydroxyles sur les composés organiques S (réaction d'initiation) est régie par une loi cinétique d'ordre 2 selon la réaction I-9, S étant le substrat organique :



La constante de vitesse de cette réaction peut être déterminée par la méthode de cinétique compétitive en mettant en compétition le substrat de constante  $k_S$  à déterminer avec un composé de référence dont la constante cinétique est connue. Dans le cas où l'on admet que la dégradation des deux composés S (substrat) et S' (composé de référence) ne résulte que de l'attaque par les radicaux hydroxyles, les variations des concentrations au cours du temps sont données par les équations I-10 et I-11.

$$-d[\text{S}]/dt = k_S [\cdot\text{OH}] [\text{S}] \quad (\text{I-10})$$

$$-d[\text{S}']/dt = k'_S [\cdot\text{OH}] [\text{S}'] \quad (\text{I-11})$$

L'intégration et le rapport des équations I-10 et I-11 donnent l'équation I-12 :

$$\ln([\text{S}]_0/[\text{S}]_t) = k_S / k'_S \times \ln([\text{S}']_0/[\text{S}']_t) \quad (\text{I-12})$$

La constante  $k'_S$  étant connue, la pente du graphe  $\ln([\text{S}]_0/[\text{S}]_t)$  en fonction de  $\ln([\text{S}']_0/[\text{S}']_t)$  permet la détermination de  $k_S$ . C'est la méthode qui a été utilisée dans cette

étude pour déterminer les constantes cinétiques de l'oxydation des composés organiques étudiés par les radicaux hydroxyles.

Avec les composés aromatiques ou oléfiniques, les radicaux hydroxyles ont un comportement électrophile et réagissent facilement sur des liaisons insaturées. Ils peuvent aussi réagir avec les composés inorganiques présents dans les eaux ou avec les réactifs utilisés dans le traitement des eaux (Tableau I-4) par différents mode d'action.

**Tableau I-4.** Quelques valeurs de constantes de vitesse de réactions de  $\cdot\text{OH}$  avec des composés minéraux et organiques. [65-67].

<b>Composé</b>	<b>k (mol<sup>-1</sup> L s<sup>-1</sup>)</b>
<b>CO<sup>2+</sup></b>	<b>8 × 10<sup>5</sup></b>
<b>HSO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>3,5 - 17 × 10<sup>5</sup></b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>2,7 × 10<sup>7</sup></b>
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>3,2 × 10<sup>8</sup></b>
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>3,5 × 10<sup>8</sup></b>
<b>Ag<sup>+</sup></b>	<b>1,2 × 10<sup>10</sup></b>
<b>ClO<sup>-</sup></b>	<b>8,8 × 10<sup>9</sup></b>
<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>4,3 × 10<sup>9</sup></b>
<b>Benzène</b>	<b>7,8 × 10<sup>9</sup></b>
<b>Chlorobenzène</b>	<b>4 × 10<sup>9</sup></b>
<b>Trichloroéthylène</b>	<b>4 × 10<sup>9</sup></b>
<b>Aromatique</b>	<b>10<sup>8</sup> – 10<sup>10</sup></b>
<b>Phénols</b>	<b>10<sup>9</sup> – 10<sup>10</sup></b>
<b>Acide oxalique</b>	<b>0,014 × 10<sup>8</sup></b>
<b>Acide formique</b>	<b>1,3 × 10<sup>8</sup></b>
<b>Acide acétique</b>	<b>0,2 × 10<sup>8</sup></b>

Le mécanisme d'addition des radicaux hydroxyles sur les composés aromatiques aboutit à la formation de radicaux cyclohexadiényles. Les positions en ortho et para d'un substituant électro-donneur sont attaquées de préférence. Les cinétiques de dégradation définies dans une gamme très variable dépendent essentiellement de la nature du composé mis en jeu. En général, l'oxydation des composés minéraux présente des valeurs de constantes cinétiques faibles comparées à celles des composés organiques.

En présence d'oxydants comme  $O_2$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ , les dérivés aromatiques hydroxylés vont subir des réactions d'oxydation conduisant finalement à la formation des composés aliphatiques suite à l'ouverture du squelette aromatique. Glaze et *al.*, [68] estiment que la concentration des radicaux hydroxyles lors de la dégradation de la matière organique reste très faible. Elle varie entre  $10^{-10}$  et  $10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup>.

Le mode d'action du radical hydroxyle le plus dominant sur les alcools aliphatiques est l'arrachement d'un atome d'hydrogène porté par le carbone lié au groupement alcool. Ceci est lié à l'effet inductif donneur du groupement alkyle qui stabilise le radical formé [68]. Il faut aussi noter que les radicaux hydroxyles ne réagissent pas sur les composés dépourvus d'atomes d'hydrogène et d'insaturations.

La Figure I-2 résume la dégradation de la matière organique par les radicaux hydroxyles selon deux cas :

- en absence d'oxygène, on assiste à des réactions de propagation, de terminaison et d'oxydoréduction après oxydation de la matière organique par les radicaux  $\cdot OH$ ;
- en présence d'oxygène, des radicaux peroxy se forment par réaction entre les radicaux  $R\cdot$  et  $O_2$ . Ils réagissent soit avec les radicaux hydroperoxyde et superoxyde pour donner des chaînes sans rupture des liaisons carbone-carbone, soit entre eux-mêmes par réaction terminale ou par un mécanisme redox pouvant libérer de l'oxygène.

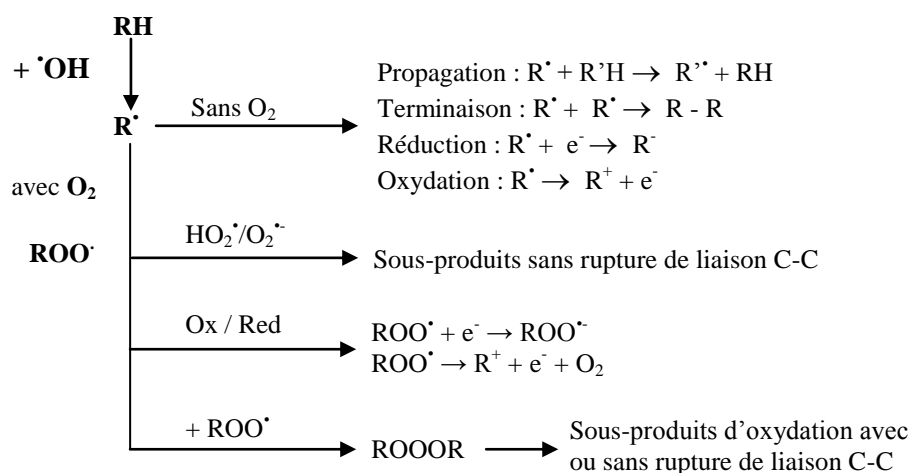


Figure I-2. Schéma d'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle [69].

### II-3-2-3 Réactions parasites

Les réactions des radicaux  $\cdot OH$  avec les composés organiques se déroulent à des vitesses cinétiques approchant les limites du contrôle des réactions par diffusion ( $10^{10}$  mol<sup>-1</sup> L s<sup>-1</sup>, [65]), ce qui implique que les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux de

formation des  $\cdot\text{OH}$  et la mise en compétition avec d'autres espèces chimiques plutôt que par la réactivité inhérente du composé avec l'oxydant. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, des composés inorganiques présents dans la matrice ( $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) et /ou les réactifs eux-mêmes ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) (Tableau I-5). Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques.

**Tableau I-5.** Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux  $\cdot\text{OH}$  par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire [65,74-78].

Réactions	k ( $\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$ )
$\cdot\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{HO}^- + \text{HCO}_3\cdot$	$8,5 \times 10^6$
$\cdot\text{OH} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HO}^- + \text{CO}_3^{2\cdot}$	$3,9 \times 10^8$
$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$1 \times 10^{12}$ (pKa=10,33)
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$1 \times 10^{12}$ (pKa=6,35)
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4\cdot + \text{HO}^-$	$2 \times 10^4$
$\cdot\text{OH} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{HO}^- + \text{PO}_4^{2\cdot}$	$1 \times 10^7$
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{HO}^-$	$7,5 \times 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{HO}^- + \text{Fe}^{3+}$	$3,2 \times 10^8$
$\cdot\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{O}_2$	$2,0 \times 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{HO}^-$	$4,3 \times 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4\cdot^- + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^7$

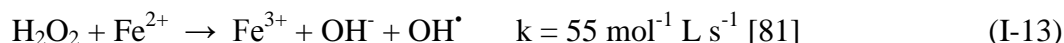
### I-3-3 Production des radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ : procédés d'oxydation avancée

Les POA sont définis par Glaze et *al.* [68] comme étant des « *procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau* ». Une large gamme de procédés d'oxydation avancée est connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyles sont très variables. Ainsi, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits *in situ* de façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques, photochimiques et/ou électrochimiques.



### I-3-3-1 Procédé Fenton

Fenton décrit à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [75]. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de Fe<sup>2+</sup> nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [76-79]. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [80] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton :



Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- les radicaux hydroxyles produits dans l'équation (I-13) réagissent très rapidement;
- les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement;
- les produits finaux (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Les radicaux hydroxyles réagissent très rapidement sur les composés organiques pour conduire à leur minéralisation. Mais ce procédé, comme il sera expliqué au paragraphe suivant, est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif. Ce qui contraint à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène et peut augmenter les coûts de traitement.

#### I-3-3-1-1 Mécanisme de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> en solution aqueuse

Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par les espèces Fe(II) et/ou Fe(III) en solution aqueuse, acide et homogène (pH < 4) passe par la formation de radicaux hydroxyles et hydroperoxydes, en mettant en jeu la formation de complexes du fer [80,82-85]. Par souci de lisibilité, les molécules d'eau coordonnées dans les sphères de coordination du fer ne sont pas représentées dans les formules chimiques. Le tableau I-6 dresse un inventaire non exhaustif des réactions mises en jeu entre les différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel. Les réactions impliquées dans le mécanisme de dégradation du peroxyde d'hydrogène par le fer II et III peuvent être découpées en quatre types :

- *L'hydrolyse de Fe(III)* (Eq. I-14 à I-19 du Tableau I-6),
- *L'étape d'initiation* du mécanisme de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par Fe(II) ou Fe(III) inclut la formation des complexes Fe<sup>III</sup>-hydroperoxyde : [Fe<sup>III</sup>(HO<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> et [Fe<sup>III</sup>(OH)(HO<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>,

en équilibre acido-basique à  $\text{pH} \leq 3$  ( $k=1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) (Eq. I-22 à I-24) et leur décomposition moléculaire en  $\text{Fe}^{2+}$  et radicaux hydroperoxydes  $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$  (Eq. I-25 à I-27).  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2^-)]^+$  se forme à partir de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$  (réaction I-23) qui est l'espèce dominante à  $\text{pH} > 2,3$  (Eq. I-14).

- *Les étapes de propagation de chaîne.* Selon Gozzo [86], l'étape initiale de réaction de Fenton (Eq. I-20) passerait par la formation d'un complexe  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  ou  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  qui se décomposerait en milieu acide en  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  puis  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (Eq. I-17). Dans les réactions I-28 à I-32, le fer oscille entre les formes  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$  par réaction avec les radicaux  $^\bullet\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , tandis que les radicaux hydroxydes consomment le peroxyde d'hydrogène dans la réaction I-33 et les radicaux hydroperoxyde produits sont en équilibre avec leur base conjuguée (Eq. I-34).
- *Les réactions de terminaison* impliquant la recombinaison des radicaux entre eux (Eq. I-35 à I-39).

Parmi toutes ces réactions, seule la réaction de propagation de chaîne dite de Fenton (Eq. I-20) est intéressante pour la production des radicaux  $^\bullet\text{OH}$ , tandis que les réactions I-28 – I-30 et I-32 consomment les radicaux  $^\bullet\text{OH}$  et  $\text{HO}_2^\bullet$ . Ainsi une part substantielle des oxydants est indisponible pour l'oxydation des substrats organiques. Par ailleurs, dans le système Fenton, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  s'accumulent via les réactions I-20, I-22 - I-23, I-28 - I-29 et I-32, conduisant à leur précipitation sous forme  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ne sont pas suffisamment régénérés par les réactions I-25 - I-27 et I-31 - I-32 notamment les réactions limitantes I-25 - I-26 et I-30 dont les cinétiques de réaction sont relativement lentes. De ce fait, le système Fenton livré à lui-même s'épuise rapidement par manque de régénération de son catalyseur.

**Tableau I-6.** Réactions d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysée par Fe<sup>II</sup> / Fe<sup>III</sup> [70,79,86-95]

N°	Réaction	Constante de réaction
I-14	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{FeIII}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$	$2,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (pKa = 2,3)
I-15	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	$7,62 \times 10^{-7} (\text{mol L}^{-1})^2$
I-16	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	pka = 3,6
I-17	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}^+$	pka = 7,9
I-18	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	$0,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
I-19	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	$1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$
I-20	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \cdot\text{OH}$ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	$53 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
I-21	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^+ \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{OH}^-$ $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{OH}^-$	
I-22	$\text{Fe}^{2+} + 3/2 \text{ H}_2\text{O}_2 = [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}^-)(\text{HO}_2)]^+ + \text{H}^+$	$K = 3,1 \times 10^{-3}$
I-23	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}^-)(\text{HO}_2)]^+ + \text{H}^+$	$K = 2,0 \times 10^{-4}$
I-24	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+} + \text{H}^+$	$3,1 \times 10^{-3}$
I-25	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot$	$2,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
I-26	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \cdot\text{OH}$	$2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
I-27	$[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+} + [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} \rightarrow 2 \text{ Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5 \times 10^7 (\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1})$
I-28	$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	$4 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
I-29	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$8 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
I-30	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$< 2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
I-31	$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
I-32	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^{2+}$	$1,2 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
I-33	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$3,0 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
I-34	$\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2$	$1 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (pKa = 4,8)
I.35	$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,8 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
I.36	$\text{HO}_2\cdot + \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{HO}^-$	$9,7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
I.37	$\text{HO}_2\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$0,71 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
I.38	$\cdot\text{OH} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{HO}^- + \text{O}_2$	$1,01 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
I.39	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$

### I-3-3-1-2 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

#### ➤ *Effet de la concentration des réactifs – rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>]*

Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une élévation de la quantité de

peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique [96]. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux.

#### ➤ *Effet de pH*

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 4 [91]. En effet, en dessous du pH 2,5 trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction :

- la formation de complexe ferreux;
- l'inhibition de la réaction entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  (réaction de fenton) [97];
- l'accroissement à faible pH du rôle de piègeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène.

Pour des valeurs de pH plus élevées ( $> 4$ ), les ions ferriques précipitent sous forme de hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ce précipité étant très stable ( $K_s = 10^{-38}$ ), la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  devient très lente et la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$ , comme initiateur de production de radicaux  $\cdot\text{OH}$ , devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

#### ➤ *Effet de température*

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide *p*-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation [98].

### **II-3-3-1-3 Inconvénients du système Fenton**

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients :

- absence de régénération du  $\text{Fe}^{2+}$  (catalyse très lente en présence de l'excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par la réaction :  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2\cdot$ ) d'où son ajout continu en cours de traitement;
- la nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH;
- l'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés organiques;
- la production de boues d'hydroxydes ferriques  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Un pH de 3 et un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au  $\text{Fe}^{2+}$  doivent être requis pour optimiser le procédé Fenton.

Ces inconvénients font que depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques : Fenton + électrochimie (électro-Fenton), Fenton + photochimie (photo-Fenton) afin d'optimiser la génération des radicaux hydroxyles pour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux.

### I-3-3-2 Procédés photochimiques

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessite une source artificielle de rayonnement [99] (généralement des lampes à haute pression de mercure ou arc à xénon) ou l'irradiation par des rayonnements solaires [100]. La photochimie directe requière une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et c'est rarement qu'on obtient une dégradation complète des polluants.

Le rendement de dégradation des polluants organiques par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photocatalyse homogène ou hétérogène [101]. Les procédés homogènes (photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , photo-Fenton, etc.) se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc. comme catalyseur.

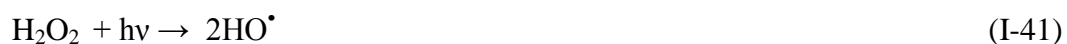
#### I-3-3-2-1 Photochimie assistée : Photolyse de $\text{H}_2\text{O}_2$

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieure à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène ( $\text{HO}_2^-$ ) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).



À la longueur d'onde de 254 nm, les coefficients d'extinction molaire de  $\text{HO}_2^-$  et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont respectivement égaux à  $240 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$  et  $18,6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ .

Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV. Les données bibliographiques indiquent ainsi que l'irradiation de solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) par coupure homolytique de la liaison O-O [102]. Ces radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires :



$\text{H}_2\text{O}_2$  peut aussi entrer en réaction avec les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  :



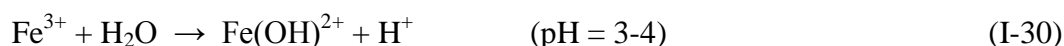
La réaction globale, en absence d'un composé organique est la suivante :



Le rendement quantique de la réaction initiale (I-41) est égal à la moitié du rendement quantique globale de photolyse du peroxyde d'hydrogène (I-44). Cette valeur a été confirmée par Baxendale et Wilson [103]. La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle est très rapide. Sa photodécomposition conduit à la formation d'eau et d'hydrogène comme produits de fin de réaction. En conclusion, le rendement quantique global de photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est important mais son faible coefficient d'extinction ( $18,6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) constitue le facteur limitant de ce procédé.

### I-3-3-2 Photocatalyse homogène : procédé photo-Fenton

Dans le cas du réactif de Fenton, les données bibliographiques indiquent que l'irradiation UV permet d'améliorer les vitesses d'oxydation [104-109]. Cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux et l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à la production du radical hydroxyle. Dans les conditions optimales de pH (pH : 3-4), l'ion fer(III) se trouve en grande partie sous forme  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ . Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région  $250 < \lambda < 400 \text{ nm}$  nettement mieux que l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ . La réduction photochimique de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  en solution aqueuse permet de produire des  $\bullet\text{OH}$  supplémentaires d'une part, et de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  d'autre part :



La vitesse de photoréduction de Fe(III) ainsi que la vitesse de production des radicaux  $\bullet\text{OH}$  dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH car les diverses espèces de fer ferrique ne présentent pas la même photo-réactivité. Les valeurs de rendement quantiques pour les différentes spéciations du fer ferriques sont présentées dans le tableau I-7.

**Tableau I-7.** Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de Fe(III) [88,110].

$\lambda$ (nm)	Espèces	$\Phi$ (Rendement quantique de production de $\cdot\text{OH}$ )
254	$\text{Fe}^{3+}$	0,065
313	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	0,100-0,200
360	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	0.017

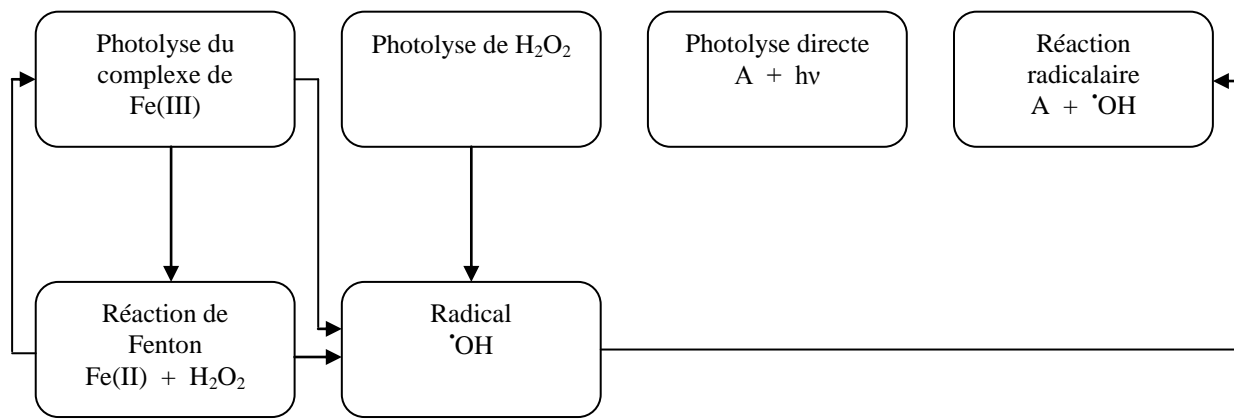
Il convient également de signaler que la plupart de ces données sont issues de travaux réalisés par irradiation visible et ayant pour objectif de mieux comprendre la chimie des milieux aquatiques.

Par rapport au réactif de Fenton l'irradiation UV réalisée dans le procédé photo-Fenton permet d'obtenir une régénération plus rapide de Fe(II). Les ions ferreux formés par photoréduction du Fe(III) (Equation I-31) participent ensuite à la formation de radicaux  $\cdot\text{OH}$  via la réaction de Fenton (Equation I-32). Le peroxyde d'hydrogène présent dans le milieu réactionnel peut aussi être photolysé à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm pour induire la formation du radical hydroxyle. Comme pour le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  :



Le rendement quantique de photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est égal à 1 à 254 nm. Ces valeurs ne sont pas fonction du pH. Bien que le rendement quantique de formation de  $\cdot\text{OH}$  par photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\phi = 1$ ) soit beaucoup plus élevé que par photoréduction de Fe(III) ( $\phi \approx 0,07$  à 254 nm), la vitesse de production du radical hydroxyle est beaucoup plus rapide par photoréduction de Fe(III) car le fer ferrique absorbe beaucoup plus les photons que  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 254 nm (Fe(III) :  $\epsilon \approx 1500$  à  $3500 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$  :  $\epsilon \approx 18,6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ). Lors de la mise en oeuvre du procédé photo-Fenton, nous pouvons considérer que les principales voies de production de  $\cdot\text{OH}$  seront (Fig. I-3) :

- photoréduction directe du Fe(III);
- photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (cette voie joue un rôle mineur en raison d'une part de l'absorption des photons par le fer ferrique et d'autre part de sa faible vitesse de photolyse);
- réaction de Fenton : réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec les ions Fe(II) formés par photoréduction du Fe(III).



**Figure I-3.** Schéma des réactions chimiques lors la réaction de Photo-Fenton [111].

A est le micropolluant à dégrader

#### ➤ Avantages

Les avantages du procédé photo-Fenton au-delà de la réaction de Fenton sont les suivants :

- un apport supplémentaire de radicaux  $\cdot\text{OH}$  par la photo-réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  (complexe ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ );
- une production *in situ* d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton;
- une minimisation de la réduction des  $\cdot\text{OH}$  par le  $\text{Fe}^{2+}$  puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénéré *in situ* [112];
- élimination de la formation de boues de process.

#### ➤ Inconvénients

Un des inconvénients de cette technique est l'apport continu d'énergie externe (rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie et l'énergie électrique consommée est à prendre en compte.

### I-3-3-2-2 Photocatalyse hétérogène à $\text{TiO}_2$

L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des micropolluants organiques [113,114] par la photocatalyse. Il s'agit d'un semi-conducteur qui absorbe de la lumière à  $\lambda < 385$  nm. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, une bonne performance et un prix intéressant. L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation des paires électrons-trous positives.





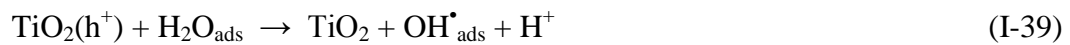
Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction du métal peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire  $\text{O}_2^{\bullet-}$  [115]:



L'ion superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  peut réagir avec  $\text{H}_2\text{O}$  pour donner  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{O}_2$  comme il est montré sur les réactions suivantes :



D'autre part les  $h^+$  (trous positifs) sont capables d'oxyder  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{OH}^-$  adsorbé, en radical  $\bullet\text{OH}$  [116,117] selon les réactions suivantes :



Ces réactions ont une grande importance dans le procédé de dégradation oxydante, étant donné la grande concentration de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{OH}^-$  adsorbé sur les surfaces des particules. On peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé à la surface selon la réaction :



Une grande partie des paires électron-trous se recombinent, ce qui diminue le rendement quantique. Cependant beaucoup de travaux sont consacrées à l'obtention d'un  $\text{TiO}_2$  dopé caractérisé par un large spectre d'absorption et un rendement quantique élevé. La photocatalyse avec  $\text{TiO}_2$  peut aussi fonctionner en utilisant des rayonnements solaires comme source d'énergie [114].

L'électro-photocatalyse utilisant des électrodes de  $\text{TiO}_2$  a été étudié par Vinodgopal et *al.* [118]. Récemment, l'utilisation des supports catalytiques absorbants (comme le carbone activé) pour l'oxyde de titane a augmenté la vitesse de minéralisation de quelques-uns de micropolluants organiques [119].

### I-3-3-2-2 Photolyse de $\text{O}_3$

Le procédé  $\text{O}_3/\text{UV}$  est un procédé d'oxydation avancée utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires [120]. Le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  de  $\text{O}_3$  à 254 nm est de l'ordre de  $3600 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ . Le procédé d'oxydation par  $\text{O}_3/\text{UV}$  est complexe, parce que les radicaux  $\bullet\text{OH}$  sont produits à travers différents chemins réactionnels :





Le coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon$  d' $\text{O}_3$  est ( $3600 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) largement supérieur à celui de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $18,6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ) à 254 nm. Donc, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations qu'offre la photolyse de peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure.

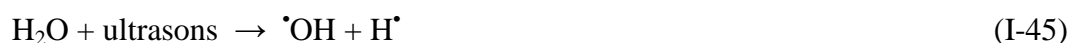
### I-3-3-3 Irradiation avec les ultrasons

L'irradiation d'une solution aqueuse par des ultrasons avec des fréquences allant de 15 à 100 MHz provoque plusieurs transformations chimiques et physiques [121]:

- des phénomènes physiques, avec micro-mélange de la solution et amélioration du transfert de matière;
- des phénomènes chimiques, avec l'apparition de température et de pression très élevées (Hot Spot) lors de la compression des bulles de cavitation et la génération d'espèces oxydantes comme les radicaux oxygénés  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ .

La dégradation des micropolluants organiques par les ultrasons en solution aqueuse se produit principalement par deux types de réaction :

- pyrolyse dans les bulles de cavitation;
- oxydation par les radicaux  $\cdot\text{OH}$  formés lors de la sonolyse de l'eau :



### I-3-3-4 Procédés électrochimique

#### I-3-3-4-1 Oxydation anodique

Un nombre important de travaux de recherches a été récemment publié concernant l'oxydation électrochimique des composés organiques toxiques et réfractaires dans l'eau. L'oxydation anodique [122,123] est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants (conversion en  $\text{CO}_2$ , eau et ions inorganiques). Elle est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ( $\cdot\text{OH}$ ) sur la surface d'anode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène



La plupart de solutions de composées aromatiques sont lentement dépollués lorsqu'on utilise des anodes comme le Pt [124],  $\text{PbO}_2$  [125],  $\text{PbO}_2$  dopé [126],  $\text{SnO}_2$  dopé [127] et  $\text{IrO}_2$

[128], à cause de la production des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables. Gherardini et *al.* [129] ont trouvé que le 4-chlorophénol, et les acides carboxyliques comme les acides acétique, formique et oxalique sont rapidement et complètement minéralisés lorsqu'on utilise une anode plus efficace constituée de couches minces de diamant dopé au bore (BDD pour « boron doped diamond »).

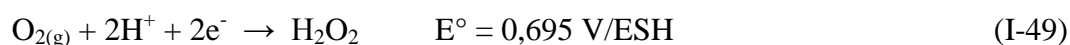
#### I-3-3-4-2 Procédé électro-Fenton

Lorsque le réactif de Fenton est préparé par simple mélange du fer ferreux et du peroxyde d'hydrogène, l'oxydation du substrat est difficile à contrôler, des réactions parasites se mettent en place, notamment la consommation des  $\cdot\text{OH}$  par les réactifs  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$  et la minéralisation risque d'être inachevée. De plus, la régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique (Eq. I-25-31 et I-47) est très lente et incomplète. Or le peroxyde d'hydrogène est un oxydant instable dont l'activité décroît par auto-décomposition et dont le transport et le stockage sont dangereux. De plus la quantité de peroxyde d'hydrogène à ajouter n'est pas facilement estimable avant traitement.

Pour accroître l'efficacité du procédé Fenton et limiter les apports de réactif chimiques plusieurs équipes de recherche ont suggéré de régénérer électrochimiquement les ions ferreux par réduction du fer ferrique à la cathode (Eq. I-48) [59,130-133]. Qiang et al. [134] ont estimé que le potentiel cathodique optimal pour la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  était de -0,1 V/ECS.



De même, le peroxyde d'hydrogène constituant le réactif de Fenton peut être produit électrochimiquement par réduction de l'oxygène à la cathode en milieu acide (Eq. I-49) [135-138].



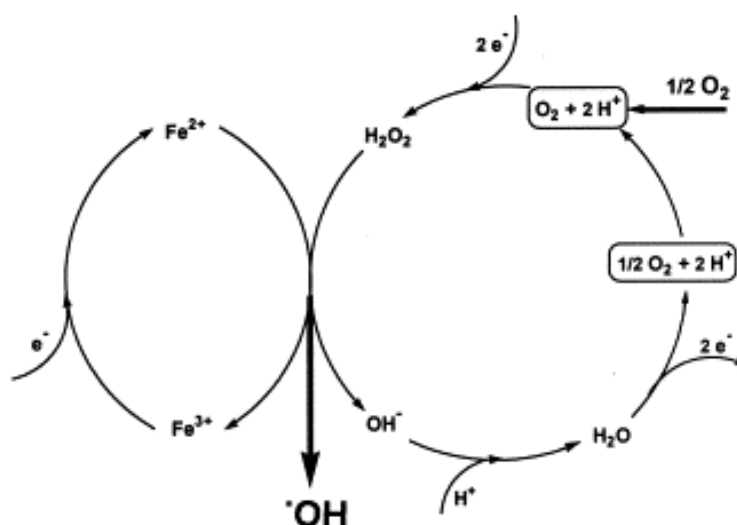
En l'absence de catalyseur,  $\text{H}_2\text{O}_2$  s'accumule sous le passage d'un courant électrique et la quantité accumulée est proportionnelle au courant appliqué jusqu'à une concentration donnée [138]. En présence de fer(II),  $\text{H}_2\text{O}_2$  se décompose en radicaux hydroxyyles par la réaction de Fenton (Eq II-13) [20,134,139-141].

La formation du peroxyde d'hydrogène est une des étapes limitantes du procédé électro-Fenton à cause de la solubilité limitée du dioxygène en phase aqueuse (approximativement  $8,32 \text{ mg L}^{-1}$  [142] et de son transfert de masse de la phase aqueuse jusqu'à la surface cathodique. La saturation de la solution en dioxygène est assurée par un bullage permanent dans la solution [19,120,143] dans le cas d'une cathode 3D (feutre de carbone) ou par

utilisation d'une cathode à diffusion d'oxygène en carbone-PTFE [137,144,145] et par oxydation anodique de l'eau sur l'anode. Oturan *et al.* [141] estiment que théoriquement 75% du dioxygène exploité par le système est fourni par la réaction anodique de l'eau à une électrode de platine (Eq. I-50).



Dans le procédé d'oxydation avancé électro-Fenton, l'ensemble des réactions de Fenton (Eq. I-14-35) combinées aux réactions électrochimiques (Eq. I-48 – I-49), sont à l'origine de la mise en place d'un cycle catalytique [46,147] dont la schématisation a été proposée par Oturan *et al.* [141] (Fig. I-4). Ce cycle catalytique est le principal atout du procédé électro-Fenton. Il permet de s'affranchir de l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de contrôler plus précisément la dégradation des polluants organiques. De plus les quantités de sels de fer sont considérablement réduites puisque le catalyseur de fer ferreux est continuellement régénéré à la cathode. Les polluants toxiques organiques sont alors détruits par les radicaux hydroxyles produits par la réaction de Fenton (Eq. I-13) mais également par les radicaux  $\text{HO}_2^\bullet$  formés par oxydation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à l'anode (réaction I-51) [148].



**Figure I-4.** Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé Electro-Fenton [141].

#### I-3-3-4-2-1 Paramètres expérimentaux affectant la dégradation

Le procédé électro-Fenton simple dans son principe fait malgré tout intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres, on trouve le type d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de

Fenton, les facteurs électrochimiques (courant, potentiel), thermodynamiques (température) et cinétiques (concentration en catalyseur  $[\text{Fe}^{3+}]$ ).

### ➤ *Les électrodes*

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface d'un conducteur électronique (l'électrode) dans un milieu conducteur d'ions (l'électrolyte). Les performances des procédés électrochimiques hétérogènes peuvent souffrir des limitations de transfert de masse et de la taille des surfaces spécifiques d'électrode. Ce qui impose que les composants de la cellule et en particulier l'activité du matériel d'électrode, en contact avec un milieu agressif, soient chimiquement stables à long terme.

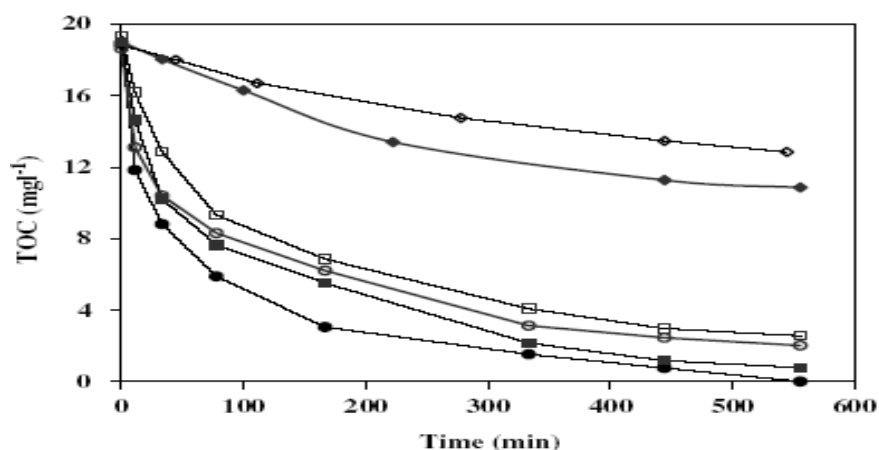
La réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène s'effectue avec un haut rendement électrique seulement sur certains matériaux cathodiques incluant le mercure, l'or et le carbone [149]. Les matériaux carbonés (feutre de carbone, carbone vitreux réticulé, carbone vitreux) sont connus pour posséder des groupes oxygénés fonctionnels en surface qui facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques et sont sûrs d'un point de vue environnemental. Ce type d'électrode est très répandu dans les différentes équipes de recherche travaillant sur le procédé électro-Fenton car simple d'utilisation, moins onéreuse et surtout moins polluante que ses consœurs notamment celles au mercure [21].

Les métaux nobles sont communément utilisés comme anode pour ces applications, en raison en partie de leur résistance aux conditions sévères d'oxydation. L'anode de platine est préférée aux autres types d'électrodes car elle ne libère pas d'ions métalliques toxiques [60], son surpotentiel permet la production de  $\text{O}_2$  par oxydation de l'eau et également la production supplémentaire de  $\cdot\text{OH}$ . Le potentiel des électrodes auxiliaires est également un facteur clé dans l'obtention de fortes efficacités de courant. Malheureusement les réactions se produisent d'une façon souvent non sélective aux électrodes et une partie de l'énergie est perdue dans des réactions parasites et l'échauffement du système.

### ➤ *Le pH*

L'efficacité du traitement dépend fortement du pH [150-152]. Pour les pesticides, Diagne et *al.* [18] ont montré que le pH optimal de dégradation obtenu pour le methyl paration était de 3 (Fig. I-5). Pour des pH supérieurs, le taux de minéralisation diminue rapidement. Ce pH optimal de 3 obtenu également pour d'autres composés [134,153,154], correspond au pH pour lequel la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles est optimale :  $\text{pH} = 2,8$  [107,112]. Selon Pignatello [10] et Arnold et *al.*

[155], la diminution de la vitesse d'oxydation pour des pH > 2,8, diminution encore plus prononcée pour des pH > 6, est liée à la précipitation du fer ferrique sous forme d'hydroxydes ferriques  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{(s)}$  dont la réactivité avec le peroxyde d'hydrogène est très faible. La diminution de concentration des espèces libres de  $\text{Fe}^{3+}$  inhibe la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  et par conséquent la production des radicaux  $\cdot\text{OH}$ , mais est également responsable de la passivation des électrodes par agglomération des particules sur la surface [134].



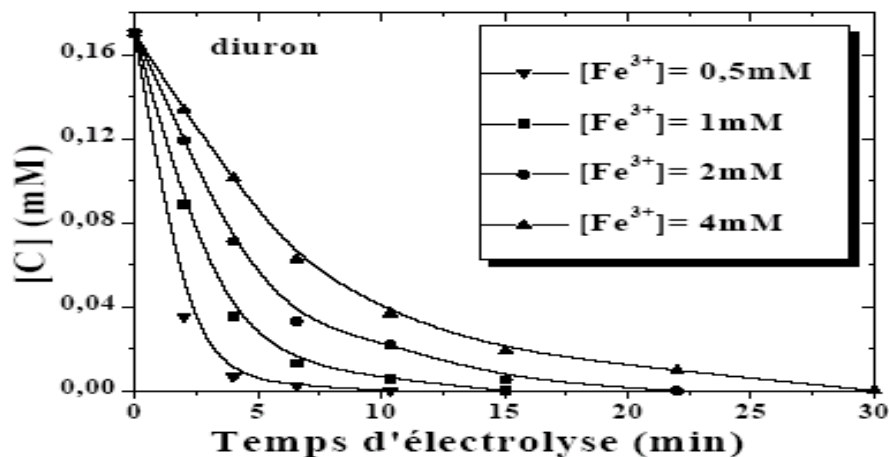
**Figure I-5.** Effet du pH et du milieu sur le taux d'abattement du COT. Dégradation de 150 mL d'une solution aqueuse de 0,2 mM en Méthyle Parathion durant le traitement par électro-Fenton.  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $I = 150 \text{ mA}$ , pH: 1 (◇); 3 (○), 4 (□) en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; pH: 1 (◆); 3 (●), 4 (■) en milieu  $\text{HClO}_4$ . [18].

#### ➤ *Catalyseur (sel de $\text{Fe}^{\text{II}}$ ou $\text{Fe}^{\text{III}}$ )*

La capacité des espèces du fer en solution pour catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène dépend de leur forme oxydée qui change au cours de l'électrolyse.  $\text{Fe}(\text{II})$  fraîchement additionnée au milieu est un catalyseur efficace de la dégradation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La quantité de radicaux hydroxyles produite par la réaction de Fenton électrochimiquement assistée est liée à la concentration en catalyseur.

Dans leur étude sur l'influence de la concentration de  $\text{Fe}(\text{III})$  sur la dégradation du phénol, Tomat et al., [156] ont conclu que pour une gamme de concentration variant de  $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  à  $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , le rendement de dégradation augmentait lorsque la concentration en fer diminuait. Ces auteurs ont suggéré que le taux de formation du fer ferreux devait être égal au taux de formation du peroxyde d'hydrogène. Néanmoins il est difficile de déterminer avec exactitude la concentration de fer à ajouter dans le milieu, car la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dépend de la solubilité de l'oxygène et la quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  régénérés chimiquement et électrochimiquement est difficilement contrôlable. Qiang et al. [134] ont

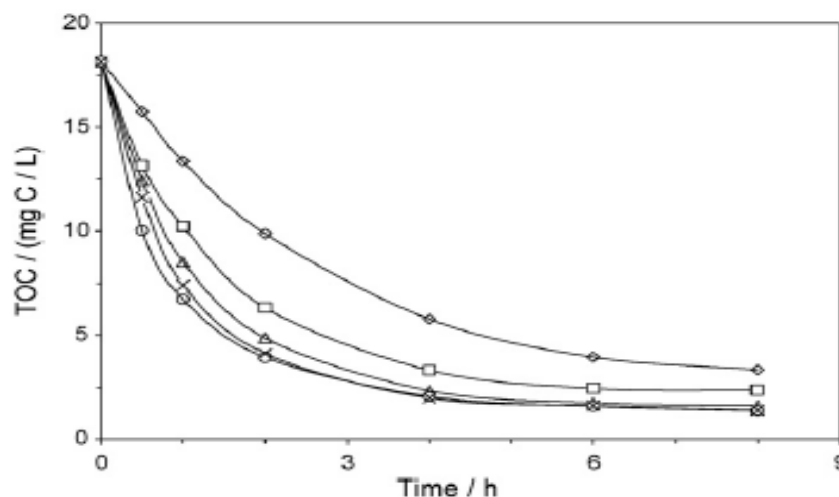
ajouté qu'à potentiel constant une hausse de concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  entraînait une hausse du courant et par conséquent une augmentation de l'électricité consommée. En revanche, dans l'étude faite par Edelahi et *al.* [157] (Fig I-6), la vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  augmente.



**Figure I-6.** Effet de la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  (catalyseur) sur la cinétique de dégradation des chlorophénylurées par procédé Electro-Fenton.  $[\text{diuron}]_0 = 0,17 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $I = 100 \text{ mA}$  et  $V = 125 \text{ mL}$  [157].

### ➤ *Le courant d'électrolyse*

La réaction de Fenton électrochimiquement assistée peut-être gouvernée soit par le potentiel soit par le courant. La hausse du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques [24,60,140]. L'accélération de la dégradation associée à la hausse du courant s'explique par une production plus importante en peroxyde d'hydrogène (Fig. I-7) et une accélération de régénération de  $\text{Fe}^{2+}$ , soit une production plus importante en radicaux  $\cdot\text{OH}$ . Ce phénomène est également observé avec le procédé photo-Electro-Fenton où une minéralisation totale ne nécessite que 2h à 450 mA contre 3 h à 100 mA [24]. Mais au cours de la minéralisation, pour les courants les plus élevés, l'efficacité du courant apparent diminue progressivement avec le temps d'électrolyse, par formation graduelle de produits plus difficiles à oxyder [20,21]. Ainsi, de faibles courants semblent plus indiqués pour la minéralisation complète. Le transfert de masse de  $\text{Fe}^{3+}$  gouverne la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  ce qui implique qu'au-delà d'un certain seuil, tout surcroît de courant est inutile et surconsommateur d'énergie électrique. De plus la surabondance de courant favorise l'évolution de  $\text{H}_2$  et consécutivement réduit l'efficacité de courant.



**Figure I-7.** Effet de la densité de courant sur la minéralisation du picloram par le procédé électro-Fenton.. (◆) 60 mA; (■) 100 mA; (▲) 200 mA; (×) 300 mA; (○) 500 mA.  $C_0$ :  $0,25 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ;  $[Fe^{3+}] = 0,2 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ;  $[Na_2SO_4] = 50 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ;  $V = 0,15$  L;  $pH = 3$  [20].

#### ➤ *La température*

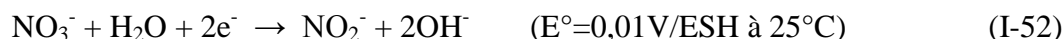
La température de la solution affecte le transfert d'électrons et les taux de transfert de masse, et par conséquent influe sur la régénération de  $Fe^{2+}$ . Pour des températures variant entre 10 °C à 46 °C, Qiang *et al.* [134] ont montré que le pourcentage de régénération de  $Fe^{2+}$  augmentait avec la température : 48% à 10°C et 80% à 46°C en fin d'électrolyse. Si la hausse de température facilite la régénération de  $Fe^{2+}$  en revanche, elle diminue la solubilité de  $O_2$ . Pour une augmentation de 10 °C à 35°C, la solubilité d' $O_2$  chute de 11,27 mg L $^{-1}$  à 6,93 mg L $^{-1}$  [158], ce qui a pour effet de réduire la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène. De plus la constante cinétique de réaction entre  $H_2O_2$  et  $Fe^{2+}$  varie avec la température. La variation de température a donc deux effets antagonistes vis-à-vis du procédé électro-Fenton. A partir d'une certaine valeur, toute hausse de température aura plus d'effets néfastes sur le processus de minéralisation que d'effets positifs.

#### ➤ *Nature de l'acide utilisé pour régler le pH*

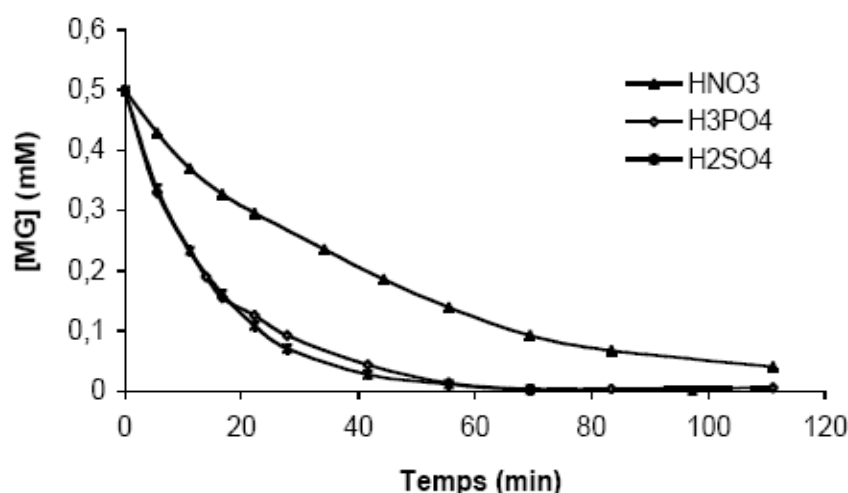
Si le pH est un facteur qui contrôle l'efficacité du procédé électro-Fenton, l'acide employé pour régler le pH du milieu peut également être un facteur déterminant du bon déroulement du traitement. Pour vérifier ce point de vue, Guivarch *et al.* [26] ont vérifié l'influence de trois acides forts ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  et  $HNO_3$ ) sur la cinétique et le rendement du traitement du Malachite Green (Fig. I-8). Ils ont montré que pour le procédé électro-Fenton, la vitesse de dégradation du colorant Triphénylméthane était plus importante dans une solution



acidifiée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que  $\text{HNO}_3$ . Il semble que, comparé à un système Fenton classique, une réaction de réduction ait lieu à la cathode selon l'équation I-52 :



Cette réaction serait responsable de la perte d'efficacité électrique du système par consommation d'une partie du courant total délivré, ce qui diminue le rendement de formation des radicaux  $\cdot\text{OH}$ . De plus comme  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , l'utilisation de  $\text{HNO}_3$  introduit des ions minéraux responsables de l'eutrophisation du milieu aquatique. Par conséquent, parmi les acides proposés et testés,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  semble être le choix le plus pertinent pour réguler le pH des effluents organiques avant traitement par procédé Electro-Fenton.



**Figure I-8.** Cinétique de dégradation du malachite green acidifié à pH 3 par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ .  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \times \text{mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{MG}] = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $V = 250 \text{ mL}$ ,  $I = 60 \text{ mA}$  [26].

### ➤ L'électrolyte

La Figure I-9 montre que le taux de conversion du colorant méthylène bleu dépend de la concentration en électrolyte mais également de sa nature [26]. En présence de sels d'halogénure, le taux et l'étendue de la dégradation diminuent, alors qu'elle est plus prononcée avec du sulfate de sodium. Les électrolytes halogénures inhibent les taux de dégradation par consommation des radicaux  $\cdot\text{OH}$  par les ions de chlore. Parmi les cinq sels d'électrolytes utilisés, le pourcentage de conversion du méthylène bleu est plus élevé pour la concentration la plus grande en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ce sel électrolyte est couramment utilisé par les différentes équipes de recherche sur le procédé électro-Fenton notamment Alvarez-Gallegos et *al.* [135]; Boye et *al.* [24] et Brillas et *al.* [159].

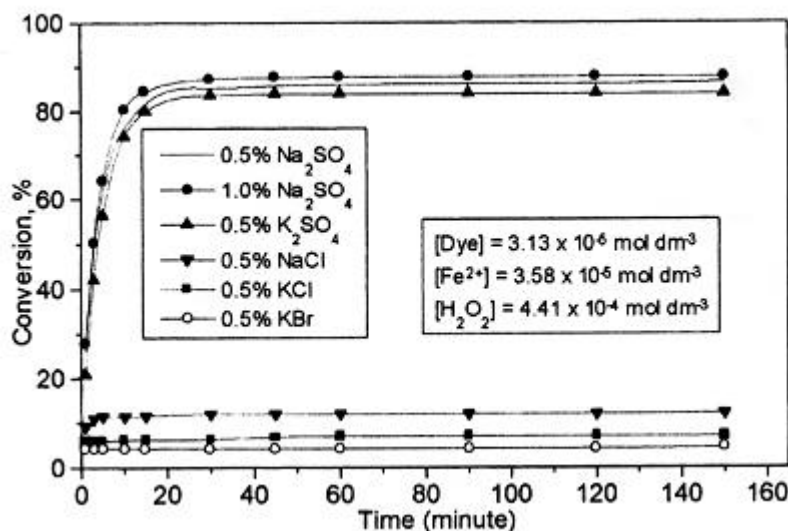


Figure I-9. Effet de l'ajout d'électrolyte sur la conversion d'un colorant, le méthylène bleu [26].

### I-3-3-5 Plasma d'air humide

#### I-3-3-5-1 Définition du plasma

Le terme «plasma» a été introduit par Langmuir pour désigner des gaz plus ou moins ionisés formés au sein de décharges électriques. Un plasma est donc un milieu qui résulte d'un apport d'énergie (bombardement électrique, rayonnement, décharge électrique, onde de choc, champ électromagnétique, énergie thermique ou ultrasonique...) à un gaz. Ce milieu contient des électrons libres, des ions, des photons et des particules atomiques ou moléculaires diversement excitées. L'ensemble est électriquement neutre [160]. Le plasma est le siège d'une chimie très complexe mettant en jeu ions, électrons, photons, molécules, radicaux et atomes. Cette chimie confère au milieu une réactivité particulière. En effet certaines molécules excitées ont une réactivité fortement accrue. C'est la présence de radicaux libres et d'espèces monoatomiques qui permet l'application des plasmas aux traitements de surfaces ou à la dépollution. L'avantage des plasma hors équilibres par rapport aux autres procédés est la possibilité de générer de telles espèces à partir d'un corps très stable ( $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ...) sans utiliser un quelconque réactif. De plus, contrairement aux milieux condensés, les espèces ne sont pas ou peu solvatées, ce qui accentue encore leur réactivité [170].

#### I-3-3-5-2 Plasma d'air humide

Le plasma d'air humide constitue un milieu complexe difficile à modéliser en raison du grand nombre de réactions qui y sont présentes. Le modèle de Peyroux [161,162] représente bien les propriétés acides et oxydantes du plasma d'air. Ces propriétés ont été mises en évidence lors du traitement de solutions aqueuses par décharges couronne [163,164] ou

glidarc [165]. Ce modèle montre aussi les contributions négatives de la vapeur d'eau, de l'azote et des oxydes d'azote sur le taux de conversion de l'oxygéné en ozone, au profit de la synthèse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$  et  $\text{HNO}_3$ . Le modèle de Peyroux montre un phénomène de cycle au niveau des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{HO}_2\cdot$  qui retarde ainsi leur disparition (Fig. I.10).

Cependant le modèle de Peyroux ne tient pas compte des réactions d'oxydation et de décomposition de l'acide nitreux :



Ceci explique pourquoi ce modèle donne une majorité permanente de  $\text{HNO}_2$  par rapport à  $\text{HNO}_3$  même dans le cas des impulsions répétées. La disparition progressive de l'acide nitreux par oxydation en acide nitrique a été mise en évidence dans les solutions aqueuses traitées par décharge couronne [163,164]. La réaction I-53 explique l'instabilité de l'acide nitreux qui n'a jamais pu être isolé. Le modèle ne mentionne pas non plus l'espèce  $\text{HO}_2\text{NO}_2$  formée par la réaction I-55 [63].

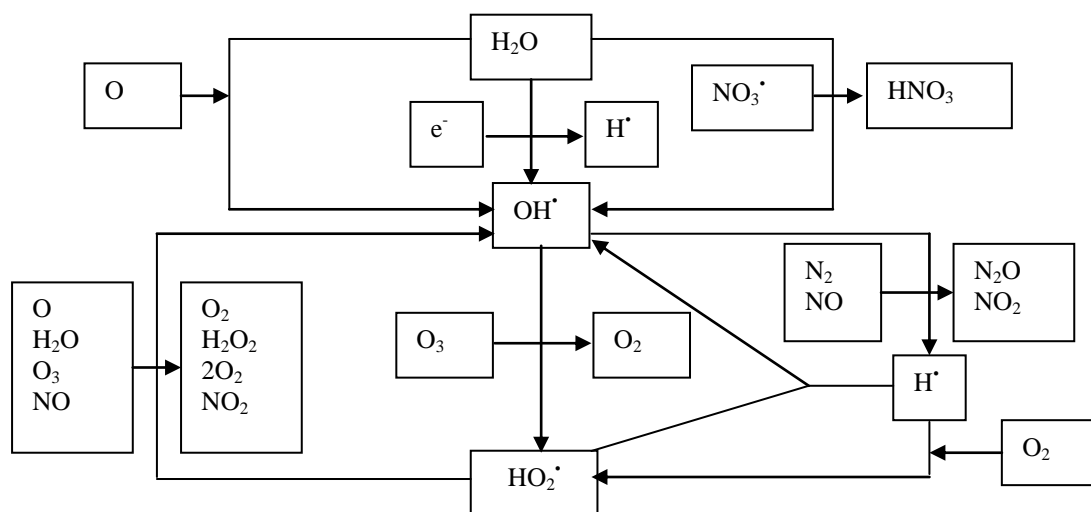
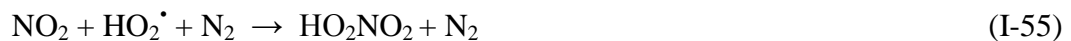


Figure I-10. Cycle réactionnel des radicaux  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{OH}\cdot$  et  $\text{HO}_2\cdot$  [162].

### I-3-3-5-3 Propriétés d'un plasma d'air humide

#### ➤ *Pouvoir oxydant*

Les espèces  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}$  et  $\text{O}_3$  ont des pouvoirs oxydant très élevés comme le montre leurs potentiels rédox en conditions standards (Tableau I-8).

**Tableau I-8** Potentiels standard de quelques couples oxydo-réducteurs présents dans un plasma d'air humide [62].

Système d'oxydo-réduction						Potentiel normal	
						$E^\circ$ (V/ESH)	
$\text{OH}\cdot$	+	$\text{H}^+$	+	$e^-$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}$	2.85
$\text{O}$	+	$2\text{H}^+$	+	$2e^-$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}$	2.42
$\text{O}_3$	+	$2\text{H}^+$	+	$2e^-$	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{OH}\cdot$			+	$e^-$	$\rightarrow$	$\text{OH}^-$	2.02
$\text{H}_2\text{O}_2$	+	$2\text{H}^+$	+	$2e^-$	$\rightarrow$	$2\text{H}_2\text{O}$	1.78
$\text{HO}_2\cdot$	+	$\text{H}^+$	+	$e^-$	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{O}_2$	1.50
$2\text{HNO}_2$	+	$6\text{H}^+$	+	$6e^-$	$\rightarrow$	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1.45
$2\text{HNO}_2$	+	$4\text{H}^+$	+	$4e^-$	$\rightarrow$	$\text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.29
$\text{O}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	+	$2e^-$	$\rightarrow$	$\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24
$\text{O}_2$	+	$4\text{H}^+$	+	$4e^-$	$\rightarrow$	$2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{NO}_2$	+	$\text{H}^+$	+	$e^-$	$\rightarrow$	$\text{HNO}_2$	1.09
$\text{N}_2\text{O}_4$	+	$2\text{H}^+$	+	$2e^-$	$\rightarrow$	$2\text{HNO}_2$	1.07
$\text{HNO}_2$	+	$\text{H}^+$	+	$e^-$	$\rightarrow$	$\text{NO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	1.00
$\text{NO}_3^-$	+	$3\text{H}^+$	+	$2e^-$	$\rightarrow$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94

D'après ces valeurs,  $\cdot\text{OH}$  est l'espèce la plus oxydante. En conséquence, le plasma d'air présente des propriétés très oxydantes d'où son pouvoir élevé d'oxyder des surfaces métalliques [166, 167], des cations et des composés organiques en solution [168-170].

#### ➤ *Pouvoir acide*

Lors du traitement d'une solution aqueuse par le plasma d'air humide, il y a production d'acides nitreux et nitrique. Cette production de  $\text{HNO}_2$  et  $\text{HNO}_3$  est due à la formation d'oxydes d'azote ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) qui réagissent avec  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la phase plasma, ou s'hydratent directement dans la phase aqueuse (réaction I- 56 et I-57). L'acide nitreux est également synthétisé par addition de  $\cdot\text{OH}$ , sur le monoxyde d'azote (réaction I-58).



Lors du traitement, la concentration en nitrite augmente jusqu'à un maximum puis décroît tandis que la concentration en nitrates est constamment croissante. L'oxydation de l'acide nitreux en acide nitrique est due aux processus suivant :



-----



L'évolution de  $\text{HNO}_2$  et  $\text{HNO}_3$  est en accord avec les valeurs respectives des potentiels rédox des couples  $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4/\text{HNO}_2$  et  $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$  (Tableau I-8).

#### I-3-3-5-4 Propriétés des espèces actives sur les composés organiques

Nous avons conclu d'après les paragraphes précédents que le plasma d'air humide est le siège des espèces  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^{\cdot}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ , très oxydantes ainsi que d'oxydes d'azote ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ...). Ces espèces et en particulier les radicaux  $\cdot\text{OH}$  sont capables d'attaquer des substrats organiques par des mécanismes variés. En effet, la fonctionnalisation et la dégradation d'une chaîne carbonée sont initiées soit par arrachement d'hydrogène sur les carbones saturés ( $\text{sp}_3$ ) soit par addition des espèces actives sur les doubles liaisons.

Dans le cas des composés aliphatiques (chaînes carbonées saturées) l'arrachement d'hydrogène est favorisé lorsque le radical carboné correspondant est stabilisé par hyperconjugaison ou par mésomérie. Ce radical carboné capte une molécule d'oxygène pour former un radical peroxy qui se dégrade soit par réaction avec  $\text{NO}$  dans la phase gazeuse, soit par dimérisation et décomposition du tétrouxyde correspondant. Nous pouvons ainsi résumer le processus de dégradation par le schéma de la Fig. I-11 suivant.

Nous en déduisons qu'une source importante de radicaux  $\cdot\text{OH}$ , d'oxygène atomique et de  $\text{NO}$  dans le plasma d'air humide est susceptible de minéraliser les composés organiques

dont les pesticides. Pour généré de telles espèces en quantités notables, nous avons choisi le réacteur à décharges glissantes.

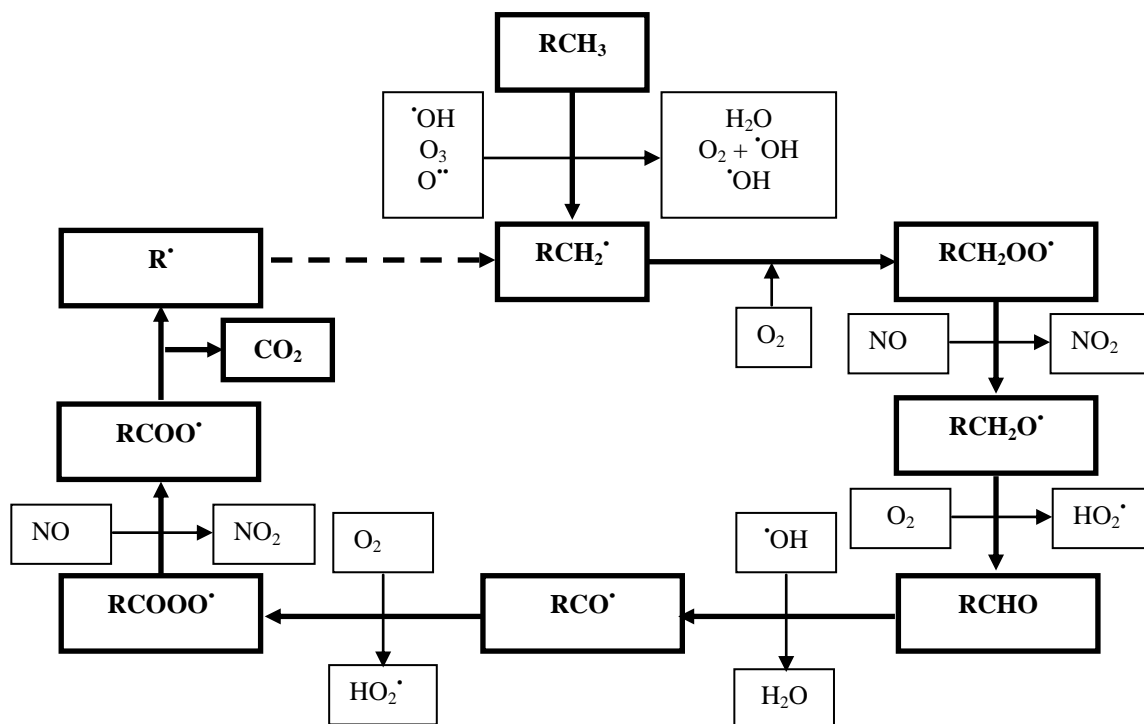


Figure I-11. Processus général de dégradation radicalaire oxydante d'une chaîne aliphatique saturée [167].

### I-3-3-5-5 La décharge glissante ou glidarc

#### I-3-3-5-5-1 Présentation du glidarc

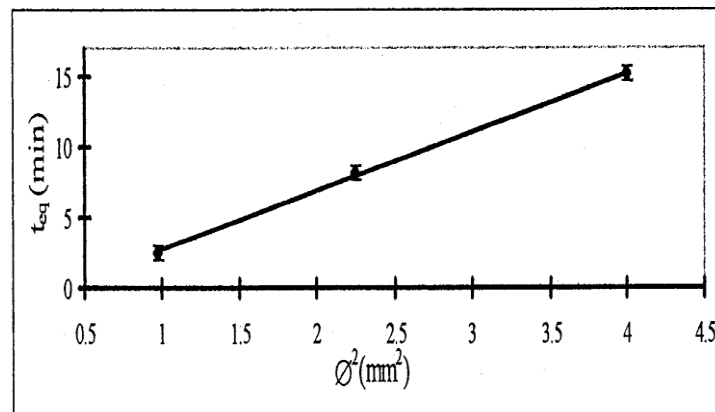
Le glidarc est un dispositif très peu onéreux sur le plan matériel comparé aux autres techniques utilisant les plasmas. Ce dispositif permet, par phénomène de « trempe », de générer un plasma hors équilibre avec une densité électronique et un champ électrique élevé et dans des domaines de pression élevée ( $P \geq 1$  atm). De plus ce dispositif peut fonctionner avec des puissances électriques pouvant atteindre 50 kW. Le glidarc permet donc de produire un flux important d'espèces excitées et réactives à température modérée, ce qui conduit à de nombreuses applications en chimie [171,172].

### I-3-3-5-5-2 Etude des différents paramètres géométriques

#### ➤ Influence du diamètre de la buse d'alimentation et du débit

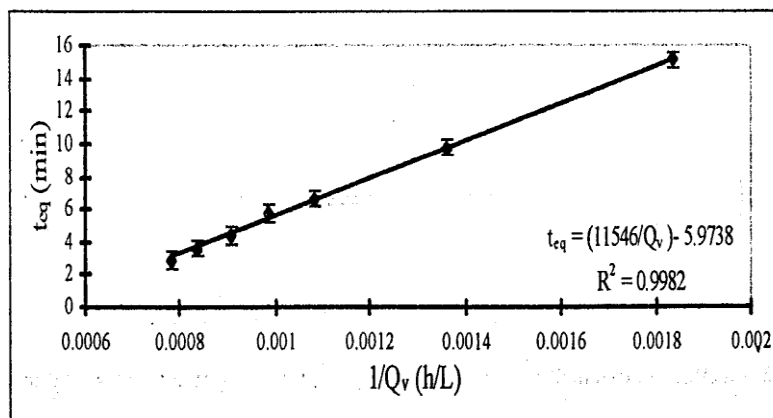
Moussa [167] a montré que le débit et le diamètre de la buse d'alimentation sont liés par la vitesse d'écoulement du gaz plasmagène (Fig. I-12 et I-13) :

$$v = \frac{Q_v}{S} = \frac{4Q_v}{\pi \Phi^2} \quad (\text{I-64})$$



**Figure I-12.** Corrélation entre le carré du diamètre de la buse d'alimentation ( $\Phi^2$ ) et le temps de neutralisation.  $H = 77$  mm,  $Q_v = 545$  L/h,  $e = 4$  mm et  $c = 40$  mm [16].

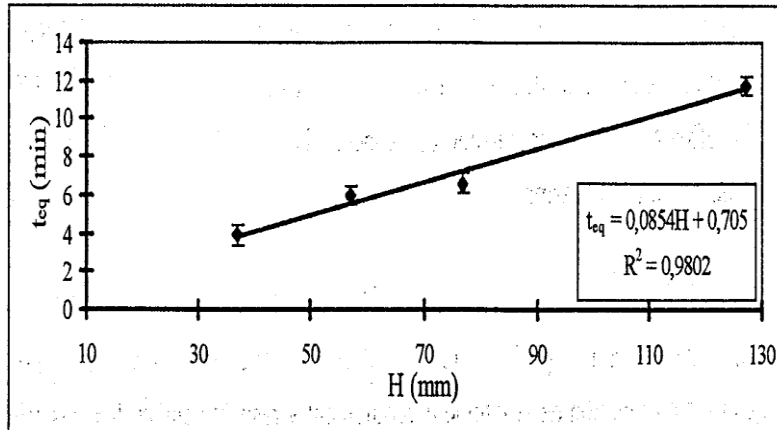
Les espèces actives migrent donc d'autant plus rapidement dans la cible aqueuse que le débit est plus élevé, et le jet de gaz, plus étroit. Lorsque les espèces migrent plus rapidement leur taux de désactivation sur le trajet électrode-cible est plus faible. La cible aqueuse capte ainsi plus d'espèces par unité de temps d'où une neutralisation plus rapide.



**Figure I-13.** Corrélation entre le débit  $Q_v$  et le temps de neutralisation.  $\Phi = 2$  mm,  $H = 77$  mm,  $e = 4$  mm et  $c = 40$  mm [167].

➤ **Influence de la distance électrodes-cible**

Moussa *et al.* [160] ont montré que le rapprochement des électrodes de la cible en gardant une vitesse de jet constante, diminue le temps de migration des espèces vers la cible (Fig. I-14).

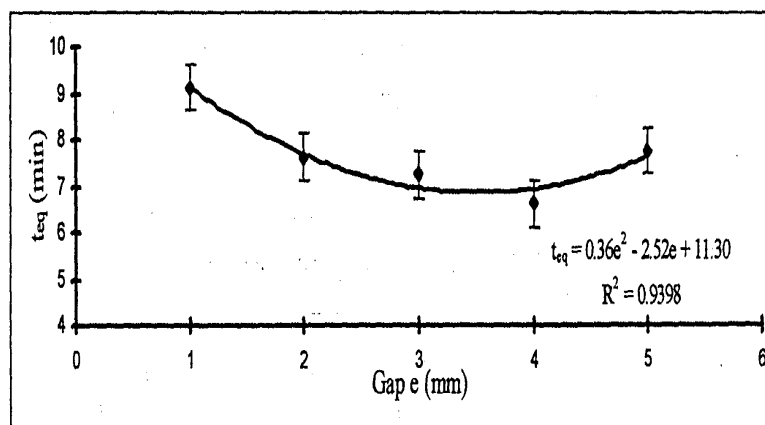


**Figure I-14.** Corrélation entre la distance électrodes-cibles H et le temps de neutralisation.  $\Phi = 2$  mm,  $Q_v = 925$  L/h,  $e = 4$  mm et  $c = 40$  mm [160].

➤ **Influence de l'écartement**

Moussa [167] a montré que l'effet chimique du glidar est maximum pour un écartement de 3,5-4 mm (Fig. I-15). Pour cet écartement, la durée de vie d'une décharge est maximisée. En conséquence, il y a une zone d'effluvage électrique maximale, d'où une production optimale d'espèces actives. Pour un écartement plus important, l'arc arrive plus rapidement à sa longueur de rupture. De ce fait la durée de vie de chaque décharge est écourtée. Il y a éclatement précoce, et la zone d'effluvage est alors moins importante. En revanche, un écartement plus faible augmente l'intensité du champ électrique entre les électrodes pour une même différence de potentiel. Aux faibles écartements (1 à 2 mm), la diminution du volume de la zone d'effluvage électrique est nettement visible.





**Figure I-15.** Influence de l'écartement  $e$  des électrodes sur le temps de neutralisation.  $\Phi = 2$  mm,  $Q_v = 925$  L/h,  $H = 77$  mm et  $c = 40$  mm [167].

### II-3-4 Comparaison des POA

Il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à tout type de matière organique n'existe pas. L'applicabilité dépend du composé cible, de l'étendue et de la gravité de la pollution, de la localisation géographique de la pollution et de l'efficacité d'exécution du POA employé. Néanmoins certains POA semblent plus aptes que d'autres à traiter la matière organique toxique notamment les pesticides. Dans leur étude sur les coûts opératoires correspondant à la réduction de 90% de la concentration initiale en nitrophénols, Goi et Trapido [173] ont mis en évidence que pour les quatre procédés testés : UV, UV/  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2$  et UV/  $Fe^{2+}/H_2O_2$ , les coûts les plus faibles sont obtenus pour les procédés Fenton et photo-Fenton. Les études d'Edelahi et al [174] et Kaichouh et al. sur la minéralisation de différents pesticides par plusieurs procédés conforte l'idée que les systèmes Fenton sont mieux adaptés aux pesticides plus que les autres POA.

En comparant les principaux avantages et inconvénients des POA (Tableau I-9), il ressort que la plupart d'entre eux requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. De plus, les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement du polluant ou encore pour éliminer les boues formées. Aujourd'hui les investisseurs demandent des procédés moins consommateurs en énergie électrique, qui limitent la pollution secondaire et réduisent les quantités de réactifs.

Tableau I-9. Comparaison des procédés d'oxydation avancée

Technique	Avantage	Inconvénient
<b>O<sub>3</sub>/UV</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxydant puissant.</li> <li>• Production relativement simple.</li> <li>• Formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Traitement très onéreux.</li> <li>• Réactions limitées par le transfert de masse d'O<sub>3</sub>.</li> <li>• Dégradation plus lente que les radicaux <sup>•</sup>OH.</li> <li>• Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.</li> <li>• Faible pénétration des UV dans l'eau trouble.</li> <li>• Sous produits d'oxydation inconnus.</li> <li>• Minéralisation incomplète.</li> </ul>
<b>Procédé Fenton</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxydant puissant.</li> <li>• Décoloration rapide de la solution.</li> <li>• Minéralisation des colorants organiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite apport constant en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</li> <li>• Régénération du catalyseur limitée.</li> </ul>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>/UV</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Source directe de radicaux hydroxyles.</li> <li>• Activation par UV et/ou sel de fer (II/III).</li> <li>• Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Transport, stockage et manipulation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</li> <li>• Nécessite d'ajout de réactif chimique.</li> <li>• Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.</li> <li>• Coefficient d'absorption H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> faible.</li> <li>• Eaux usées troubles posant des problèmes.</li> <li>• Production de sous-produits inconnus.</li> </ul>
<b>Photocatalyse hétérogène</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Installation simple</li> <li>• Dégradation efficace des organiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible.</li> <li>• Limitation par le transfert de masse.</li> <li>• Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.</li> <li>• Colmatage des filtres.</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.</li> <li>• Eaux usées troubles posant des problèmes.</li> </ul>	
<b>Électrocoagulation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible quantité de produits chimiques</li> <li>• Élimination efficace des polluants organiques</li> <li>• Grande efficacité de courant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Production de H<sub>2</sub> à la cathode empêchant la matière organique de précipiter.</li> <li>• Agglomération d'hydroxyde insoluble.</li> <li>• Formation de boues.</li> <li>• Passivation de l'anode.</li> </ul>
<b>Electro-Fenton</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> par exemple).</li> <li>• Simple d'utilisation.</li> <li>• Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efficacité de courant diminuant au cours du traitement.</li> <li>• Évolution de la réaction parasite de production de H<sub>2</sub> pour des courants trop forts.</li> <li>• Précipitation de Fe<sup>3+</sup> pour des pH trop élevés.</li> </ul>
<b>Plasma d'air humide</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simple d'utilisation.</li> <li>• Peu coûteux.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efficacité limitée pour certains polluants organiques□</li> <li>• Milieu corrosif</li> </ul>

## II-4 CONCLUSION

L'ensemble des travaux antérieurs prouvent la capacité des radicaux hydroxyles, en tant qu'oxydants puissants, à dégrader la matière organique en l'occurrence les pesticides en milieux aqueux. Ces radicaux produits par divers processus sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers. Par voie chimique, ils sont essentiellement produits par le réactif de Fenton, mélange de peroxyde d'hydrogène et de fer ferreux. Leur action sur les composés organiques se fait soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit une addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit un transfert électronique (oxydoréduction). Ces radicaux réagissent aussi sur les composés organométalliques et sur certains composés minéraux. Cependant, malgré sa forte réactivité

sur la matière organique en solution, la dégradation des composés organiques est fortement influencée par les paramètres comme le pH, la température, la concentration du catalyseur, la nature du milieu réactionnel, l'intensité du courant appliqué, le rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$  mais aussi par les réactions parasites pouvant participer à la consommation de ces radicaux.

Le traitement des polluants toxiques et/ou non biodégradables en milieu aqueux par le réactif de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients tels que l'absence de régénération du  $Fe^{2+}$  ce qui entraîne son addition en continu durant le traitement. Il s'y ajoute également la nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3 et la production de boues d'hydroxydes ferriques  $Fe(OH)_3$ .

Pour éviter ces inconvénients et augmenter l'efficacité du traitement, différents couplages ont été étudiés. Parmi ces couplages, les procédés électro-Fenton (seule) et électro\_Fenton couplé à l'oxydation anodique et plasma d'air humide (réaction de Fenton assisté par électrochimie), et photo-Fenton (réaction de Fenton assisté par photochimie) sont particulièrement intéressants. C'est pour cette raison que dans ce travail ces quatre procédés ont été utilisés pour le traitement des pesticides.

*CHAPITRE II : PROCÉDÉS  
EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES  
ANALYTIQUES*

## II.1 PRODUITS CHIMIQUES

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultrapure de résistivité  $R = 18,2 \Omega \times \text{cm}^{-1}$  obtenue d'un système Millipore Simplicity 185. Les différents réactifs employés au cours de cette étude qui ont été utilisés sans purification préalable, sont les suivants :

- Chlortoluron (pureté 99,8%) : Sigma Aldrich
- Carbofurane (pureté 99,9%) : Sigma Aldrich
- Bentazone (pureté 99,1%) : Sigma Aldrich
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (pureté 99%) : Acros
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pureté 99%) : Acros,
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pureté 96% dans l'eau) : Acros
- Méthanol (pureté 98%) : Acros
- Acétate d'ammonium (pureté 99%) : Aldrich
- $\text{H}_2\text{O}_2$  : (pureté 30%) : Fluka
- Acide acétique (pureté 99%) : Acros
- Bicarbonate de sodium (pureté 99,7%) : Fluka
- Carbonate de sodium (pureté 99,8%) : Prolabo
- $\text{KNO}_3$  (pureté >99%) : Fluka
- Acide oxalique (pureté 98%) : Prolabo
- Acide formique (pureté 99%) : Acros
- Acide glyoxylique (pureté 98%) : Acros
- Acide malonique (pureté 99%) : Fluka
- Acide benzoïque (pureté 99,7%) : Prolabo
- $\text{HCl}$  (pureté 32%) : Riedel-de Haën
- $\text{NaCl}$  (pureté 99,5%) : Fluka
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  (pureté 85%) : Labisi
- $\text{TiO}_2$  (pureté 99%) : Riedel-de Haën
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (pureté 99,5%) : Riedel-de Haën

## II.2 LES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

### II.2.1 Dispositif électrochimique

La dégradation de la matière organique par procédé électro-Fenton a été réalisée dans une cellule électrochimique non divisée. L'électrode de travail est constituée de feutre de carbone ( $12 \times 7$  cm), un matériau souple, résistant et facile à manipuler. L'anode est une

électrode cylindrique de platine ( $4,5 \times 3,1$  cm) ou une électrode de bore dopé au diamant (BDD) ( $7 \times 5$  cm) (Fig. II-1). Les deux électrodes sont introduites dans la cellule contenant la solution à traiter. Le courant appliqué entre ces deux électrodes est imposé par un potentiostat/galvanostat EG&G de model 273 A (Princeton Applied Research).

La solution est saturée en oxygène pendant une dizaine de minutes avant chaque électrolyse par bullage d'air comprimé à la température ambiante. Cet air est injecté dans la cellule électrochimique 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 (pH entre 2,8 et 3) pour éviter la précipitation des ions ferriques sous formes d'hydroxydes. Une concentration de  $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  d'électrolyte de support ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) est ajoutée dans la solution avant le début d'électrolyse. Le transport de la matière organique jusqu'à la cathode est assuré par une agitation magnétique constante ( $400 \text{ tr min}^{-1}$ ). Les prélèvements des échantillons ont été effectués manuellement par des pipettes Pasteur à intervalles de temps réguliers.

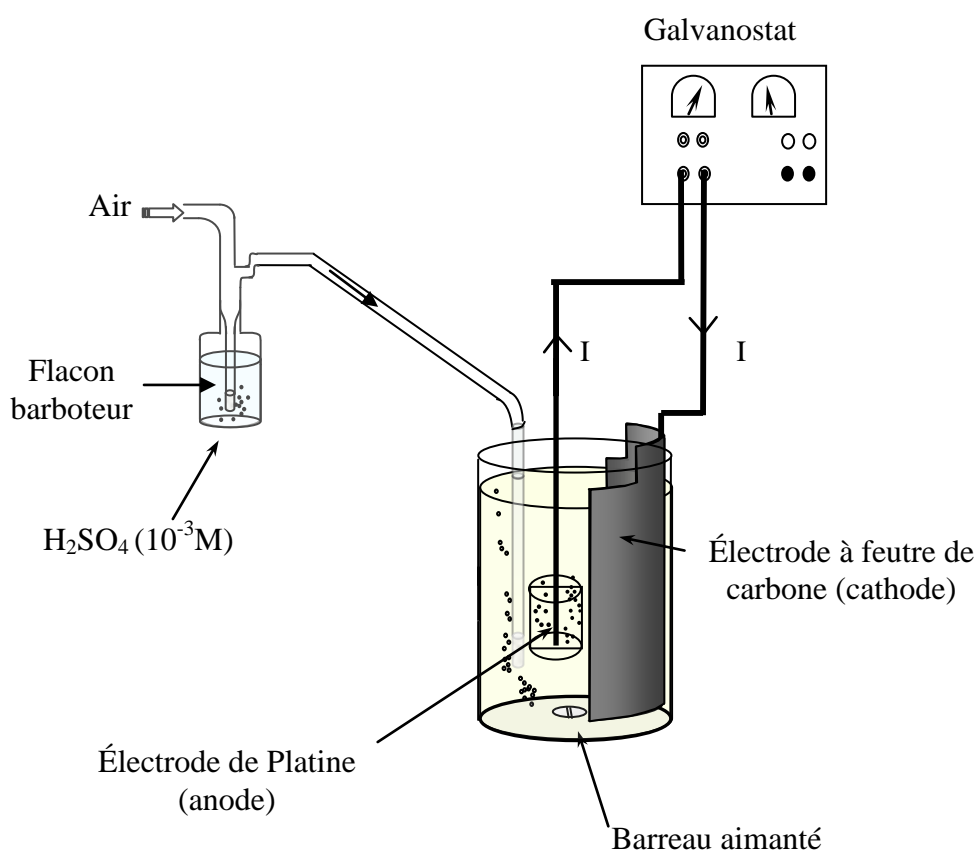


Figure II-1. Montage électrochimique.

L'oxydation des pesticides par le procédé d'oxydation avancée a été effectuée dans la même cellule électrochimique que celle du procédé électro-Fenton. La cellule était équipée de deux électrodes : une cathode en feutre de carbone, et d'une anode de diamant dopée au bord (BDD) de surface 35 cm<sup>2</sup>. Ce procédé ne nécessite pas l'utilisation d'un catalyseur.

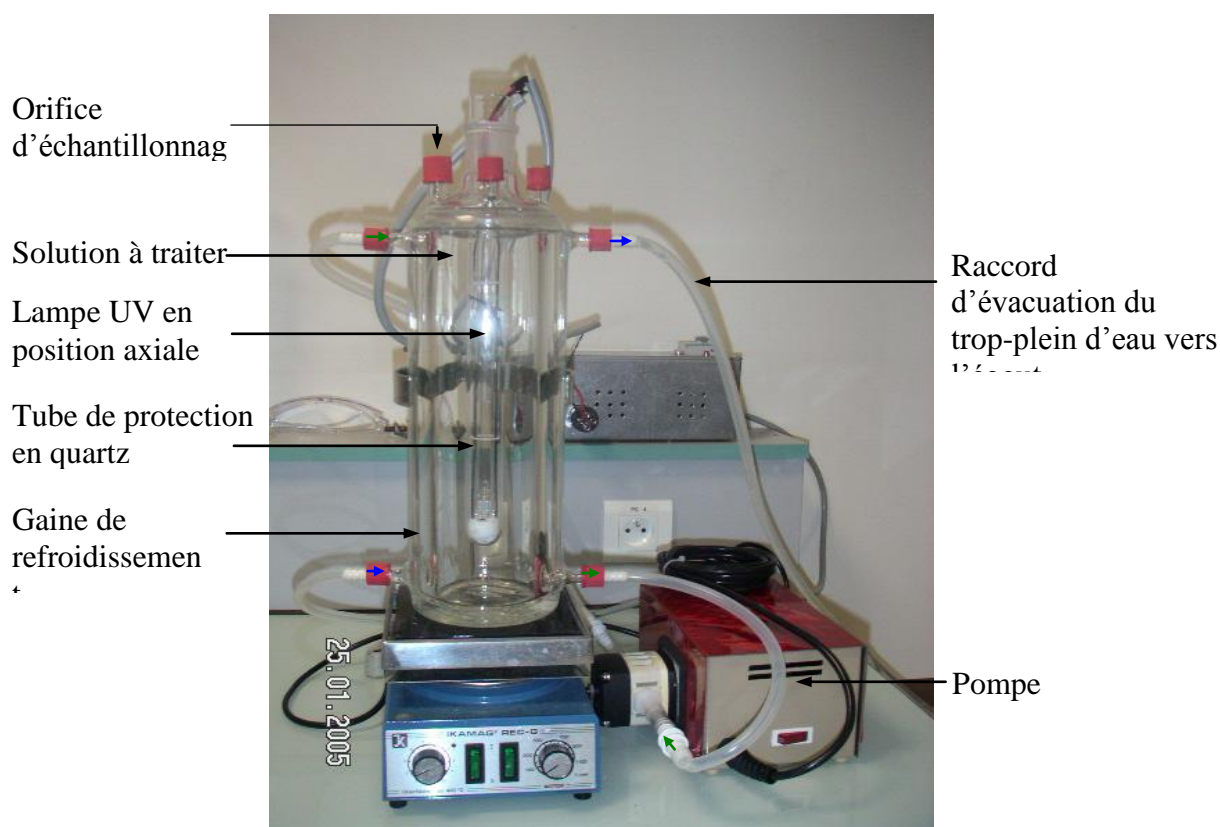
### II.2.2 Dispositif photochimique

La minéralisation des pesticides par procédé photo-Fenton (système Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) a été réalisée dans un photoréacteur de 1,4 L équipé d'une lampe à basse pression de vapeur de mercure qui fonctionne au voisinage de la température ambiante (Heraeus-Noblelight NNI 40/20). L'excitation des atomes de mercure permet l'émission des radiations grâce à la décharge électrique entre les électrodes. La lampe possède une puissance nominale électrique de 40 W et d'une puissance nominale de 12 W. Elle est protégée de la solution par un tube en quartz placé en position axiale. La pression dans la lampe varie entre 10<sup>-3</sup> et 10 mm de Hg. Un rayonnement monochromatique de 253,7 nm est émis avec un flux photonique incident de 1,12×10<sup>-5</sup> Einstein s<sup>-1</sup>. Cette longueur d'onde correspond à la raie de résonance du mercure. Ce photoréacteur comporte une double paroi pour la circulation d'eau de refroidissement du système. Le mélange de la solution a été assuré par une pompe (KNF Neuberger) à membrane de débit maximal de 3 L min<sup>-1</sup>. La Fig. II-2 montre une photo de ce réacteur ainsi que de la pompe utilisée. Les prélèvements ont été effectués à intervalles de temps réguliers.

Au niveau de la Fig. II-2, les flèches bleues donnent le sens de circulation de l'eau de refroidissement tandis que les flèches vertes donnent le sens de circulation de la solution à traiter à travers le réacteur et la pompe.

La quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de Fe<sup>3+</sup> est introduite dans le photo-réacteur juste avant d'allumer la lampe UV. La quantité variable de Fe<sup>3+</sup> est inférieure aux limites admises dans les décharges municipales qui sont de quelques dizaines de mg L<sup>-1</sup> [29]. Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe pour se protéger du rayonnement UV émis d'une part et éviter toute réaction impliquant la lumière solaire d'autre part.





**Figure II-2.** Photo du réacteur photochimique utilisé.

### II.2.3 Dispositif d'une décharge glissante

Le dispositif expérimental de la décharge glissante de traitement des pesticides est représenté sur la Fig. II-3. L'air humide est injecté dans le réacteur grâce à une buse autour de laquelle sont disposées deux électrodes. Pour les électrodes, nous avons choisi l'aluminium. En effet, bien que ce dernier fonde à 660 °C, il se recouvre d'une couche d'alumine réfractaire ( $PF > 2000$  °C). Ce film d'oxyde protège le métal d'une attaque thermique et oxydante pendant au moins 20 h de fonctionnement à l'air.

Le réacteur est constitué d'une cuve d'une contenance de 500 mL pourvue d'une double enveloppe refroidie par un circuit d'eau. L'alimentation électrique est assurée par un transformateur électrique délivrant à la sortie un courant périodique d'environ 100 mA sous une tension de 9000 V, la puissance injectée est donc de 900 W. La connexion entre le générateur et les électrodes est assurée par des câbles électriques standard conformes aux normes en vigueur, les jonctions électriques sont soigneusement protégées de tout choc électrique. Le gaz employé est de l'air provenant directement d'un compresseur. L'air passe à travers un barboteur rempli d'eau, là où il sort humide avant de passer à travers un débitmètre à bille monté en série travaillant dans une gamme de 0 à 1000 L h<sup>-1</sup>.

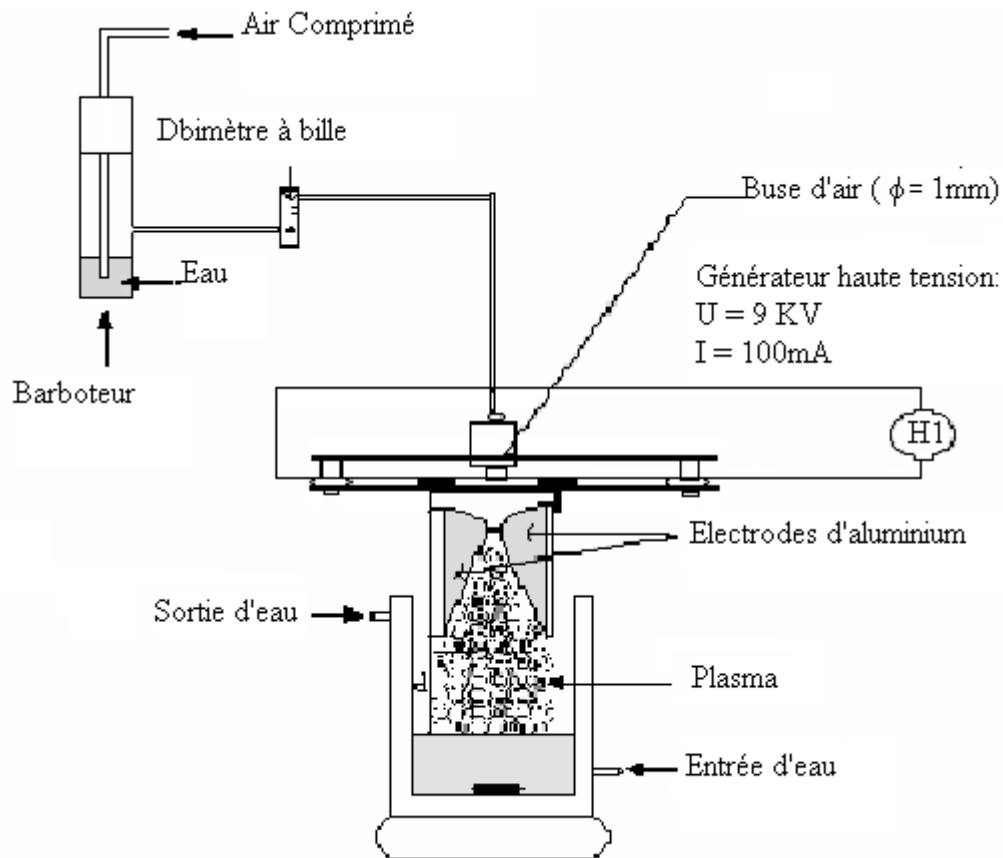


Figure II-3. Dispositif expérimental d'une décharge glissante (Glidarc).

Les électrodes sont préparées à partir d'un profilé plat d'aluminium en forme de T, d'environ 2 mm d'épaisseur, et sont disposées verticalement et symétriquement par rapport à l'axe du réacteur passant par la buse d'admission de jet cylindrique de diamètre de 1 mm à un écartement minimum de l'ordre de 3,5 mm (Fig. II-4).

Le volume de l'échantillon traité est de 200 mL. Le débit du gaz est fixé à  $750 \text{ L h}^{-1}$  et la distance entre les électrodes et l'échantillon est de 2,5 cm.

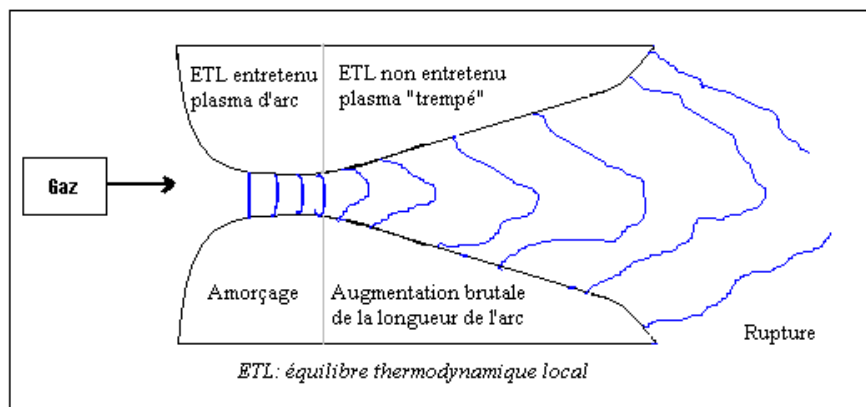


Figure II-4. Phases caractéristiques de l'évolution d'une décharge glissante

## II.3 TECHNIQUES ANALYTIQUES

Différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour déterminer les concentrations des composés organiques et minéraux et leur évolution lors des électrolyses et les teneurs en carbone organique total.

### II.3.1 Analyse par chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est une technique de séparation et d'analyse des constituants à la fois qualitative et quantitative. Les séparations des constituants du mélange étudié sont fondées sur les différences d'affinité entre deux phases non miscibles :

- une phase stationnaire constituée d'un lit de matériau fixe: une colonne chromatographique apolaire en phase inversée RP-18, ou à exclusion d'ions dans notre étude,
- une phase mobile traversant en continu la phase stationnaire sous l'effet d'une pression.

Les analyses CLHP ont été effectuées à l'aide d'une chaîne chromatographique Merck Lachrom composé de :

- Dégazeur L-7614
- Pompes d'injection L-7100 Merck Lachrom équipées d'une boucle d'injection de 20  $\mu\text{L}$
- Colonne chromatographique Purospher RP-18, 5  $\mu\text{m}$ , 4,6  $\times$  250 mm de Merck pour la détection des composés aromatiques
- Colonne chromatographique Supelcogel H Supelcogel, 9 $\mu\text{m}$ , 7,8  $\times$  300 mm pour la détection d'acides carboxyliques,
- Four Merck L-7350 (température constante à 40 °C),
- Détecteur DAD-UV Visible L-7455 réglé à la longueur d'onde d'absorption maximale du composé étudié.

Ce système est relié à une unité d'acquisition et de traitement des données à l'aide du logiciel d'analyse EZChrom Elite 3.1.

### II.3.1.1 Analyse des pesticides

Les échantillons de pesticides sont prélevés à des intervalles de temps réguliers au cours des électrolyses et analysés par CLHP. Ces échantillons sont séparés sur une colonne chromatographique Purospher RP-18, 5  $\mu\text{m}$ , 4,6  $\times$  250 mm (Merck) à 40 °C.

Les conditions de détection des différents pesticides étudiés sont regroupées dans le tableau II-1. Les phases mobiles sont des mélanges de méthanol/eau /acide acétique.

**Tableau II-1.** Paramètres d'analyse chromatographique utilisés pour les pesticides étudiés au cours de ce travail.

Pesticides	Composition de la phase mobile			Débit (mL/min)	Longueur d'onde (nm)	Temps de rétention (min)
	CH <sub>3</sub> OH (%)	H <sub>2</sub> O (%)	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (%)			
<b>Chlortoluron</b>	49	49	2	0,8	241	16,22
<b>Carbofurane</b>	49	49	2	0,8	272	10,65
<b>Bentazone</b>	49	49	2	0,8	225	12,52

La détermination des concentrations est basée sur l'air des pics chromatographiques à l'aide des courbes d'étalonnage (externe) construites à partir des standards (Fig. II-5).

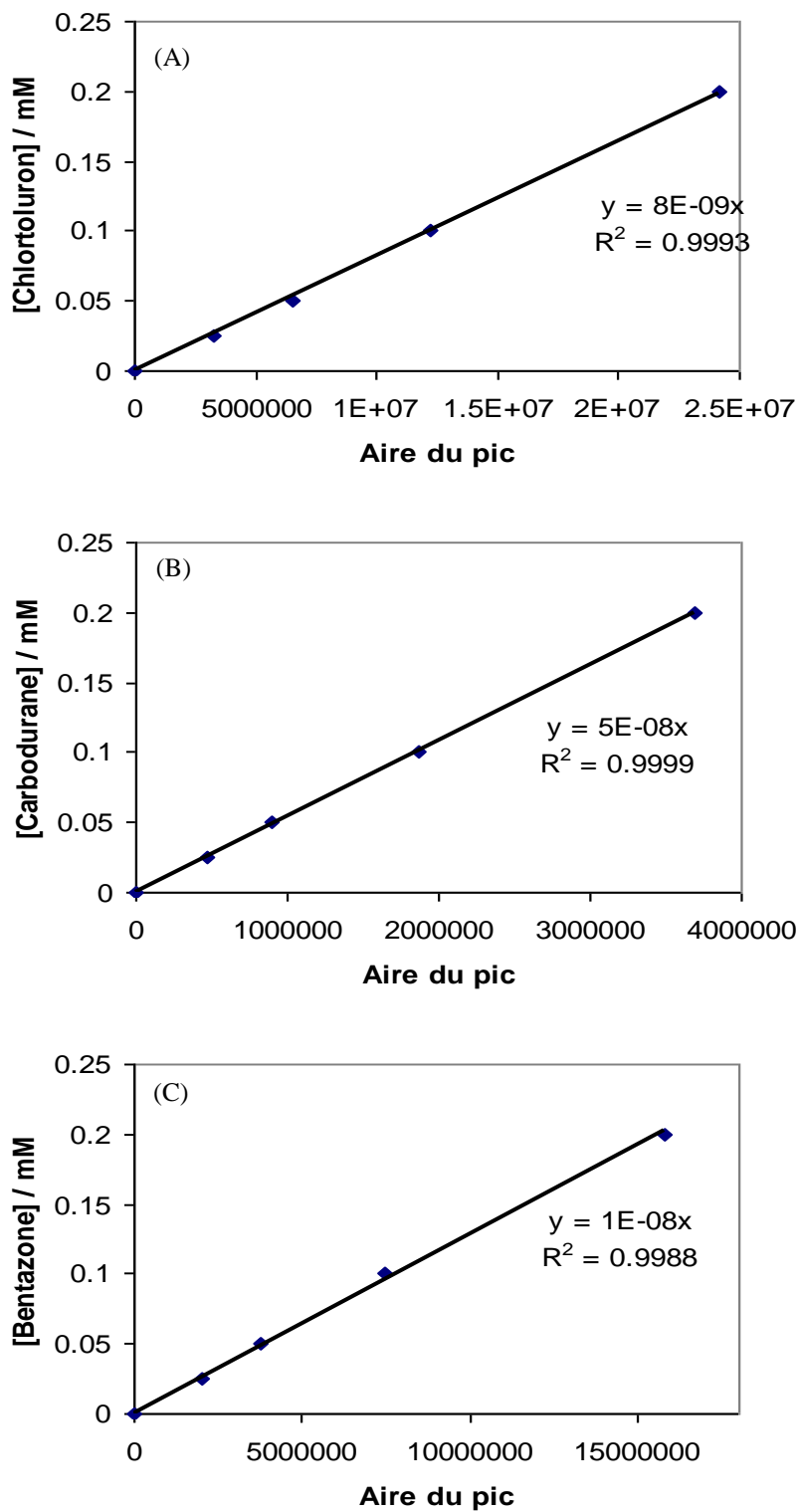


Figure II-5. Courbe d'étalonnage obtenu pour le dosage des pesticides par CLHP. (A) chlortoluron, (B) carbofurane et (C) bentazone.

### II.3.1.2 Analyse des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont séparés sur une colonne chromatographique « Supelcogel H », 9  $\mu\text{m}$ , 7,8  $\times$  300 mm à 40 °C.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de  $4 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  est utilisé comme éluant à un débit de 0,2 mL  $\text{min}^{-1}$ . La longueur d'onde de détection était fixée à 210 nm et la température maintenue à 40 °C.

### II.3.2 Analyse par chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative (par séparation des espèces présentes) et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension.

Les ions minéraux ont été dosés par chromatographie ionique de type DIONEX ICS-1000, équipée d'un détecteur de conductivité DS 56. L'acquisition et traitement des données a été possible grâce au logiciel «Chroméléon».

#### ➤ *Analyse des anions*

Les échantillons sont séparés sur une colonne AS4A-SC, 4 mm  $\times$  250 mm, en utilisant un éluant constitué de  $1,8 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et  $1,7 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ). L'emploi du tampon  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  permet une détection des pics en un temps très court, c'est à dire une élution rapide des ions. Une boucle d'injection de 50  $\mu\text{L}$  a été utilisée. Le débit de la phase mobile a été fixé à 2 mL  $\text{min}^{-1}$ . Un courant de suppression SRS (suppresseur auto régénérant) de 30 mA a été appliqué pour augmenter la conductivité des ions à analyser par rapport à celle de l'éluant utilisé. Son rôle est de supprimer la conductivité de l'éluant, afin que l'ion à analyser soit mieux détecté sur le chromatogramme. Les courbes d'étalonnage (Fig. II-6) ont été réalisées avec les sels suivants : chlorure de sodium pour le dosage des ions chlorure, nitrate de potassium pour les ions nitrates et sulfate de sodium pour les ions sulfates.

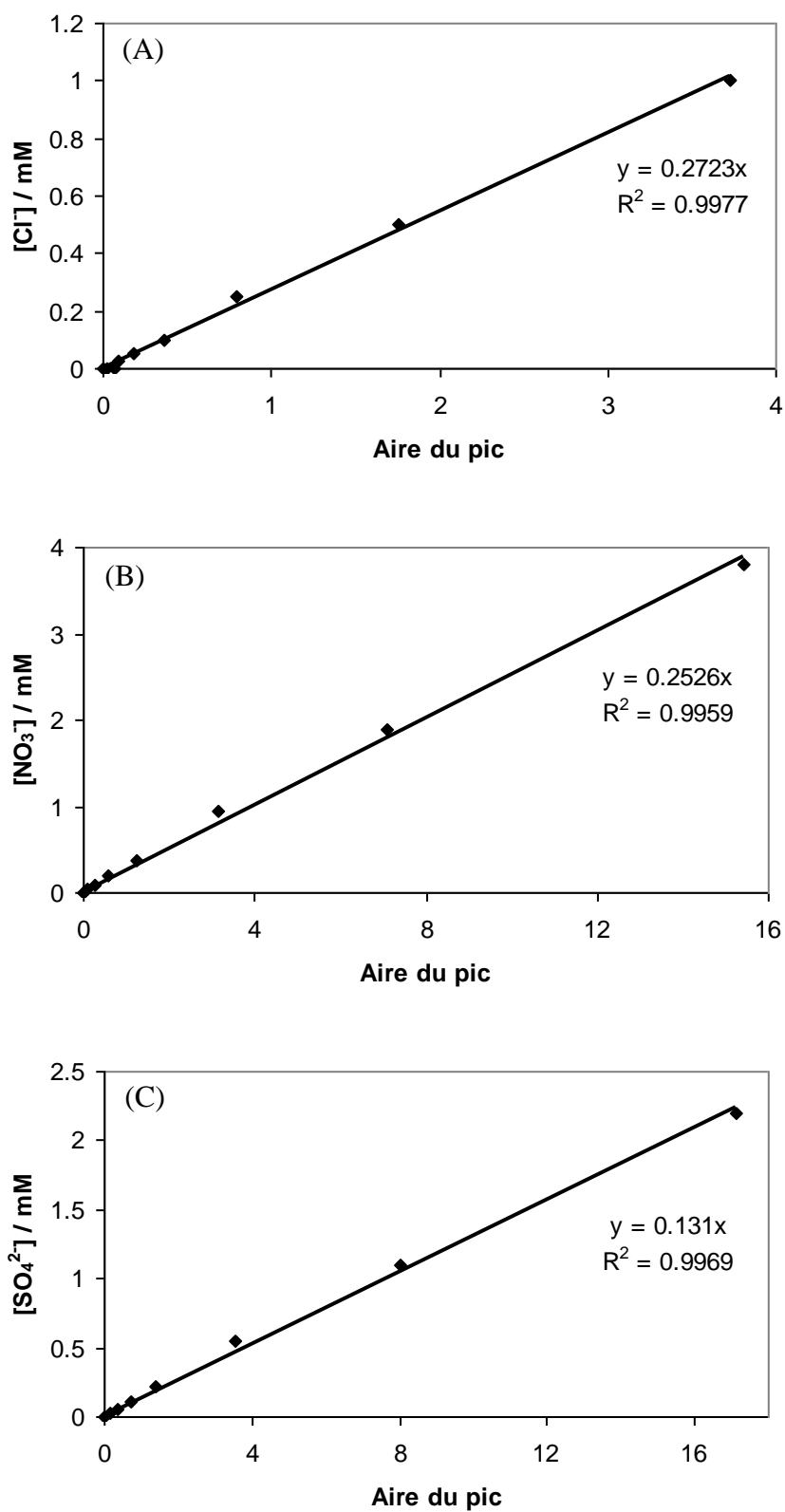


Figure II-6. Courbes de calibration obtenues pour le dosage des anions : (A)  $\text{Cl}^-$ , (B)  $\text{NO}_3^-$  et (C)  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### ➤ Analyse des cations

Les cations sont séparés sur une colonne CS4A-SC, 4 mm × 250 mm, en utilisant un éluant constitué de  $9 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Une boucle d'injection de 50 µL a été utilisée. Le débit de la phase mobile a été fixé à 1 mL min<sup>-1</sup>. Un courant de suppression SRS (suppresseur auto régénérant) de 53 mA a été appliqué. La courbe d'étalonnage (Fig. II-7) a été réalisée avec l'acétate d'ammonium pour le dosage des ions d'ammonium.

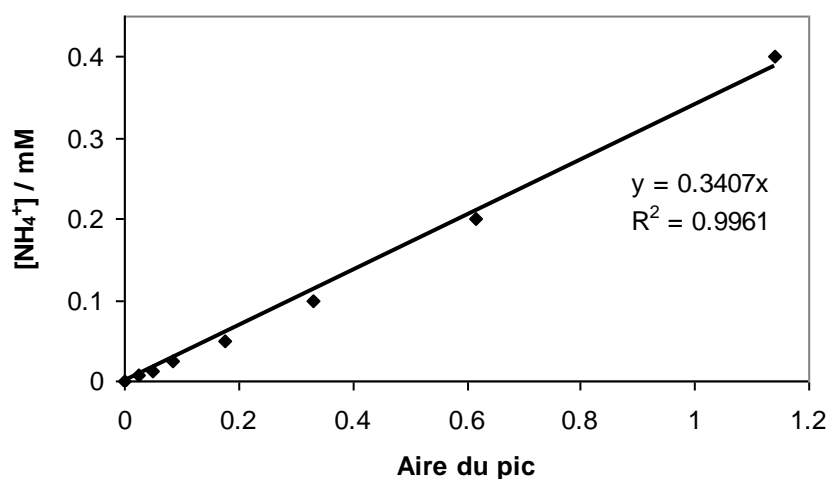


Figure II-7. Courbe de calibration obtenue pour le dosage des ammoniums

### II.3.3 Mesure du Carbone Organique Total (COT)

Le carbone organique, composé d'une grande diversité d'origine à plusieurs états d'oxydation, est susceptible d'être oxydé par les procédés chimiques ou biologiques. Le dosage du COT se révèle être très adapté dans le cas où une partie de ce carbone échappe à ses mesures chimiques ou biologiques. La valeur du COT détermine complètement les composés difficilement ou non biodégradables biochimiquement qui sont d'une grande importance pour l'évaluation de la pollution de l'eau et des effluents. Pour déterminer la teneur en carbone total, les molécules organiques doivent être converties en une forme moléculaire capable d'être mesurée quantitativement. Cette forme moléculaire est le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). La conversion nécessite des oxydants chimiques ou de l'énergie thermique (T = 680 °C en présence d'un catalyseur en platine) et de l'oxygène pur pour convertir le carbone organique en carbone minéral (CO<sub>2</sub>).

Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur Shimadzu VCSH TOC équipé d'un injecteur automatique par la méthode carbone total (CT). Les échantillons sont acidifiés à 1% par de l'acide chlorhydrique pour éviter la présence du carbone minérale (CO<sub>2</sub>). 50 µL sont prélevés pour être analysés. Chaque mesure est effectuée



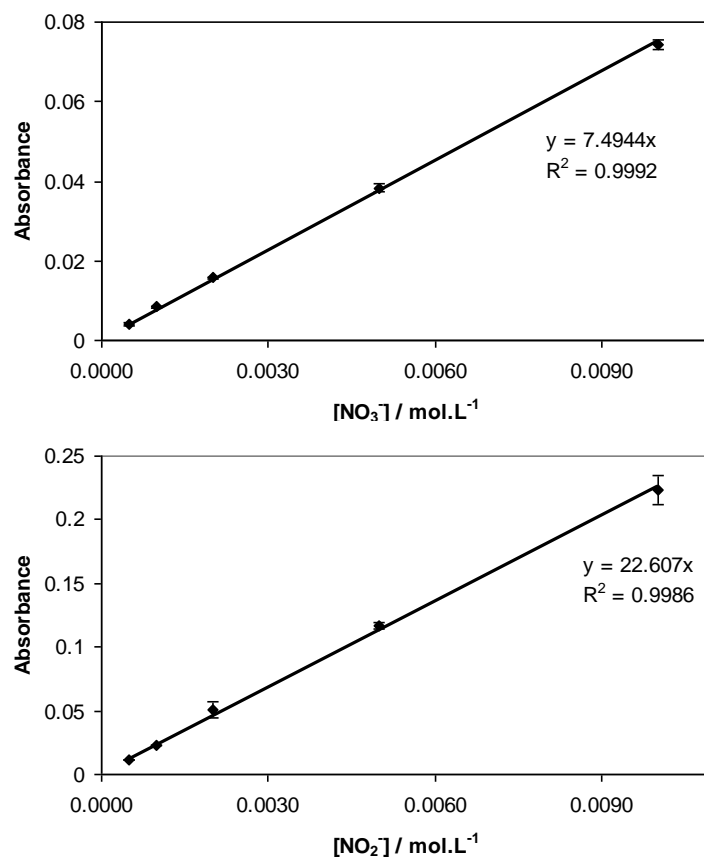
3 fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux meilleures valeurs (les plus proches) obtenues. Les analyses ont été effectuées par étalonnage externe. Les calibrations ont été effectuées par les solutions initiales des composés organiques ou de phtalate d'hydrogène de potassium.

### **II.3.4 Mesure des nitrates et nitrites**

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. La détermination de la concentration d'une substance est effectuée par mesure de l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. Une lumière sensiblement monochromatique est employée en analyse spectrophotométrique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

Les nitrates et nitrites générés par le plasma d'air humide sont déterminés par mesure de l'absorbance à 298 et 351 nm respectivement, par spectrophotométrie UV-Visible de type Beckman DU 640 B.

Les courbes d'étalonnage (Fig. II-8) ont été réalisées avec les sels suivants : nitrate de potassium pour le dosage des ions nitrate et nitrite de sodium pour les ions nitrites.



**Figure II-8.** Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage des anions par UV-Visible. (A)  $\text{NO}_3^-$  et (B)  $\text{NO}_2^-$ .

### II.3.5 Mesure de la toxicité

Les mesures de toxicité des solutions aqueuses des trois 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. Les mesures de bioluminescence sont réalisées à l'aide du système Microtox® M2055, selon le procédé standard international (OIN11348-3). Ces mesures ont été réalisées pour des solutions aqueuses de concentration initiale de pesticide égale à  $0,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et traitées par électrolyse à courant constant ( $I = 50 \text{ mA}$ ). La bioluminescence des bactéries a été mesurée après 5 et 15 min d'exposition à ces solutions.

## II.4 CALCUL DU COÛT DE FONCTIONNEMENT

Le coût de fonctionnement des différents procédés d'oxydation avancée est calculé à partir du coût énergétique (énergie consommée au cours de l'expérience) et coût des produits (produits consommés au cours de l'expérience).

$$\text{Coût de fonctionnement} = \text{Coût énergétique} + \text{Coût des produits} \quad (\text{II-1})$$

### ➤ *Coût énergétique*

Le coût énergétique est calculé par la relation II-3.

$$W = \frac{U \times I \times \Delta t \times 10^{-3}}{3600} \quad (\text{II-2})$$

$$\text{Coût énergétique} = W \times p \quad (\text{II-3})$$

Avec : W : énergie électrique (KW h);

P : prix unitaire du (euro ou dinar);

U : tension (V);

I : intensité du courant (A);

$\Delta t$  : temps d'électrolyse (s).

### ➤ *Coût des produits*

Le coût des produits est calculé par la relation II-4.

$$\text{Coût des produits} = \sum_1^i m_i p_i \quad (\text{II-4})$$

Avec :  $m_i$  : masse du réactif chimique nécessaire pour 1 m<sup>3</sup> d'échantillon traité (Kg) ;

$P_i$  : prix unitaire du réactif chimique.

*CHAPITRE III:*

*TRAITEMENT DU CHLORTIOLURON*

*PAR PLASMA D'AIR HUMIDE*

### III-1 INTRODUCTION

Les plasmas sont des milieux fortement énergétiques. Ils sont caractérisés par leurs propriétés acides, oxydantes et complexantes. Ils ont été utilisés pour la dégradation des polluants organiques tels que Acide Orange 7 [30], Bleu de Bromothymol [31], 4-chlorophénol [175], surfactant [32], rejet industriel [33,34], etc.

Dans ce chapitre nous étudierons tout d'abord les caractéristiques du plasma d'air humide, à savoir le pH, la conductivité et le suivi de la concentration des ions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Par la suite, nous traiterons l'influence de trois catalyseurs ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{TiO}_2$ ) sur la dégradation d'une solution aqueuse de chlortoluron traité par plasma d'air humide et sa minéralisation.

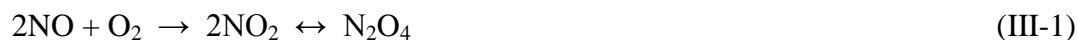
### III-1 DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES DU GLIDARC

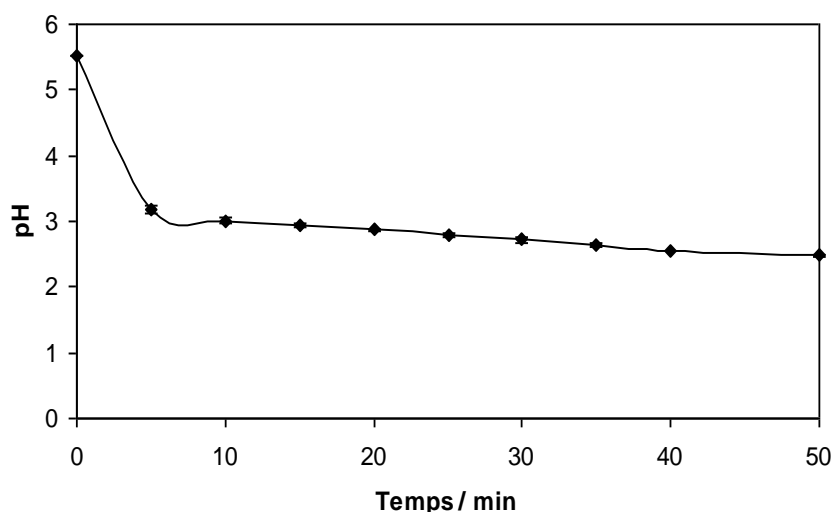
Dans cette partie nous avons suivi le pH, la conductivité et les concentrations de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$  d'une solution d'eau distillé traité par plasma d'air humide, dans le but de déterminer les caractéristiques du glidarc.

#### III-1.1 Suivi du pH

Pour maître en évidence le pouvoir acide du plasma d'air humide, nous avons suivi le pH d'une solution d'eau distillé au cours du traitement par le plasma (Fig. III-1). Le pH diminue rapidement en fonction du temps de traitement en passant d'un pH initial de 5,5 jusqu'à atteindre une valeur de 2,5 au bout de 50 min. L'acidité de la solution augmente par la présence d'espèces acides générées par le plasma et leurs diffusions dans la solution [165, 176].

En effet,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}_5$  sont formés par oxydation de l'oxyde NO dans la phase plasma ou à l'interface plasma/liquide [177] selon les réaction III-1 et III-2. Ces espèces s'hydratent rapidement en milieu aqueux pour générer les acides  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HNO}_2$  (réaction III-3 - III.5). La formation de  $\text{NO}_x$  et des acides  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HNO}_2$  au sein du plasma confèrent à ce dernier des propriétés acidifiantes prononcées [157,165,178].





**Figure III-1.** Évolution du pH d'une solution aqueuse d'eau distillée au cours du temps de traitement par plasma d'air humide.  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $\Phi = 650 \text{ L / h}$ ,  $d = 3,5 \text{ cm}$ .

### III-1.2 Suivi de la conductivité

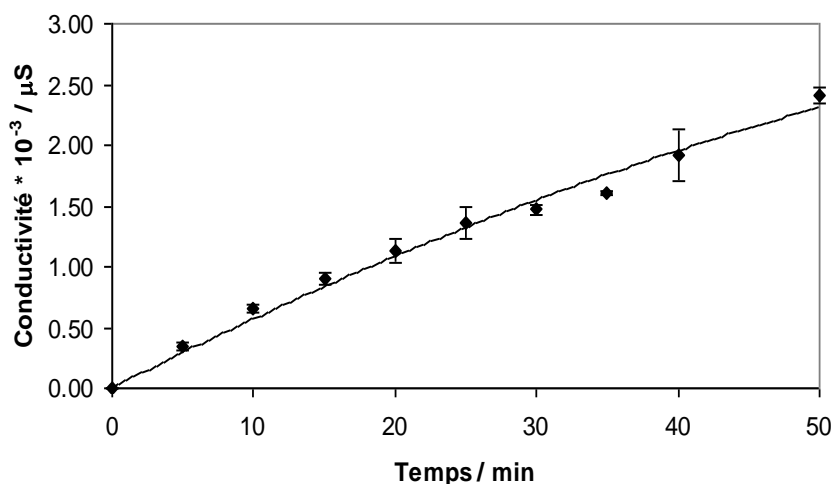
La conductivité de l'eau distillée traitée par plasma d'air humide a été mesurée par un conductimètre de type CONSORT C832. L'augmentation de l'acidité de l'eau est accompagnée par une augmentation de la conductivité comme le montre la Fig. III-2. Ceci peut être expliqué par la formation des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans l'eau suite au bombardement électronique et ionique [179]. L'étude des effets des rayonnements ionisants [180] de la phase liquide, de la décharge luminescente à l'interface gaz-liquide [181], et les réactions de collisions avec des électrons de vapeur d'eau dans les gaz humides [182] suggère la formation de la réaction III-6.



$\text{H}_2\text{O}^+$  se transforme rapidement en radical hydroxyle et en  $\text{H}_3\text{O}^+$  selon la réaction III- 7.



Vue que la mobilité des protons est très élevée dans l'eau, la conductivité due à  $\text{H}_3\text{O}^+$  est beaucoup plus élevée que celle des autres cations de taille similaire [183].



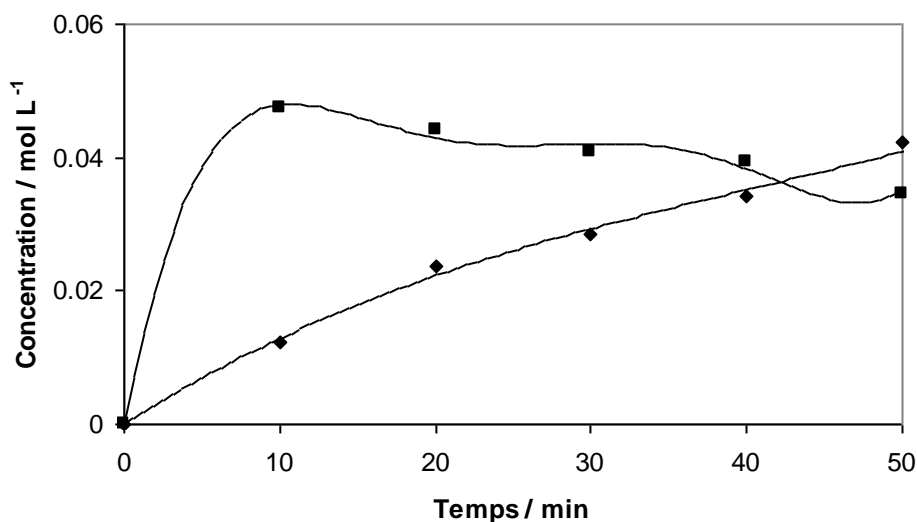
**Figure III-2.** Évolution de la conductivité d'une solution aqueuse d'eau distillée au cours du temps de traitement par plasma d'air humide.  $V = 200$  mL,  $\Phi = 650$  L / h,  $d = 3,5$  cm.

### III-1.4 Suivi de la concentration de $\text{NO}_3^-$ et $\text{NO}_2^-$

La Figure III-3 présente l'évolution de la concentration des ions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$  formés lors du traitement de l'eau distillée par plasma d'air humide en fonction du temps de traitement. La présence des ions nitrates et nitrites dans l'eau distillée est due aux réactions suivantes [184]:



La concentration des ions  $\text{NO}_3^-$  augmente proportionnellement en fonction du temps de traitement, alors que les ions  $\text{NO}_2^-$  augmente jusqu'à atteindre un maximum ( $0.0475 \text{ mol L}^{-1}$ ) au bout de 10 min, au-delà, la concentration diminue. Cette diminution est due à l'oxydation des ions  $\text{NO}_2^-$  en ions  $\text{NO}_3^-$  [176]. En effet, l'acide nitreux réagit avec les radicaux  $\cdot\text{OH}$  pour former l'acide nitrique (Réaction III-10 et III-11). L'acide nitreux est donc un intermédiaire formé au début du traitement, puis diminué pour former de l'acide nitrique. Alors que l'acide nitrique est un produit final d'une part et s'augmente au cours de la décharge dans la phase liquide d'autre part [16,184].



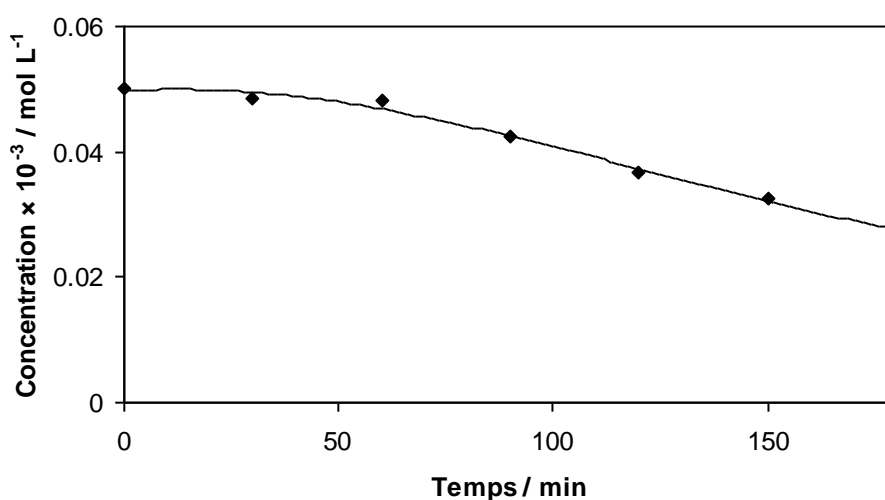
**Figure III-3.** Évolution de la concentration des ions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NO}_2^-$  formés lors du traitement de l'eau distillée par plasma d'air humide en fonction du temps de traitement. (♦)  $\text{NO}_2^-$ , (■)  $\text{NO}_3^-$ .  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $\Phi = 650 \text{ L/h}$ ,  $d = 3,5 \text{ cm}$ .

### III-2 Étude de la disparition du chlortoluron par plasma d'air humide

Le plasma d'air humide possède un pouvoir oxydant qui est dû à la présence des espèces oxydantes tel que :  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}$  et  $\text{O}_3$ . Une solution de  $0,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de chlortoluron est traitée par plasma d'air humide afin de suivre la disparition de ce pesticide.

La Figure III- 4 montre une évolution très faible de la concentration du chlortoluron au cours du traitement. Au bout de 180 min, 45% seulement du chlortoluron est disparu.

Afin d'améliorer ce rendement, nous avons utilisé trois catalyseurs tels que le  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{TiO}_2$ .



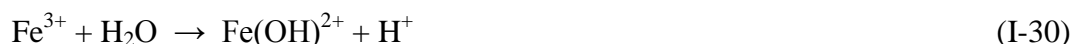
**Figure III-4.** Évolution de la concentration du chlortoluron en fonction du temps de traitement par plasma d'air humide.  $[\text{Chlortoluron}] = 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $\Phi = 650 \text{ L/h}$ ,  $d = 3,5 \text{ cm}$ .



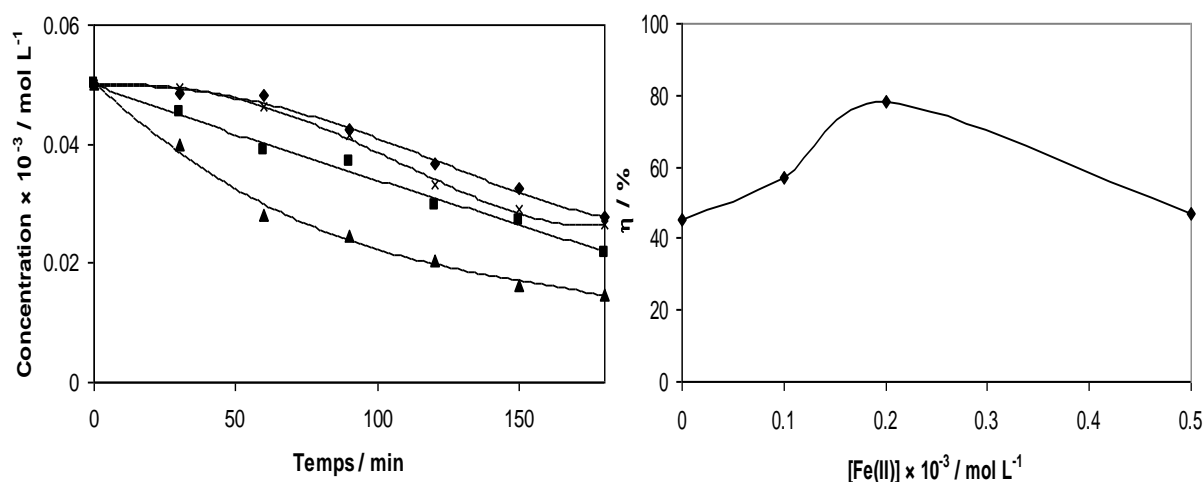
### III-2.1 Étude de l'influence du $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$

Dans cette partie nous avons fait le couplage entre plasma (le plasma est constitué par des particules chargées (électrons et ions), non chargées (molécules, atomes et radicaux) et par la lumière ( $h\nu$ )) [167] et réaction de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$ ). Les radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  sont formés :

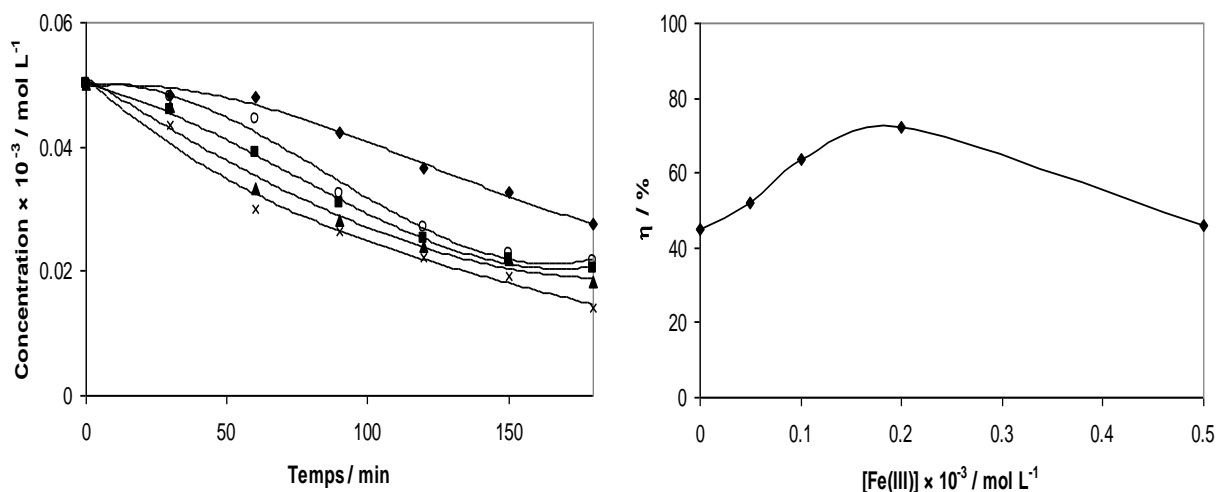
- directement dans le plasma ;
- à partir de la réaction de Fenton selon la réaction I-13 ;
- générés à partir de la photolyse d'ions ferriques selon les réactions I-30 – I-32.



Les Figures. III-5 et III-6 montrent que le rendement de la disparition du chlortoluron augmente en fonction de l'augmentation de la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  jusqu'à une concentration de  $0,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Pour des concentrations supérieures à  $0,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , le rendement diminue. En effet, les fortes concentrations de catalyseur dans la solution ne sont pas en faveur d'un meilleur rendement de disparition du chlortoluron. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (réaction I-28) entre  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .



**Figure III-5.** Effet de la concentration du  $\text{Fe}^{2+}$  sur la cinétique de disparition du chlortoluron.  $C = 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $\Phi = 650 \text{ L/h}$ ,  $d = 3,5 \text{ cm}$ .  $[\text{Fe}^{2+}]$ : (◆)  $0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , (■)  $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , (▲)  $0,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , (×)  $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

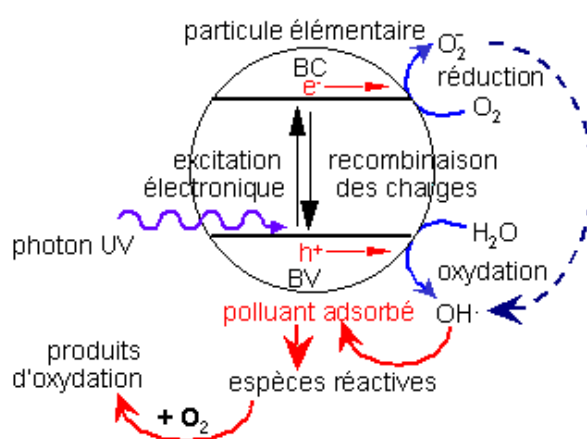


**Figure III-6.** Effet de la concentration du Fe<sup>3+</sup> sur la cinétique de disparition du chlortoluron.

$C = 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $\Phi = 650 \text{ L/h}$ ,  $d = 3,5 \text{ cm}$ . [Fe<sup>3+</sup>]: (◆)  $0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , (■)  $0,05 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , (▲)  $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , (x)  $0,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , (○)  $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

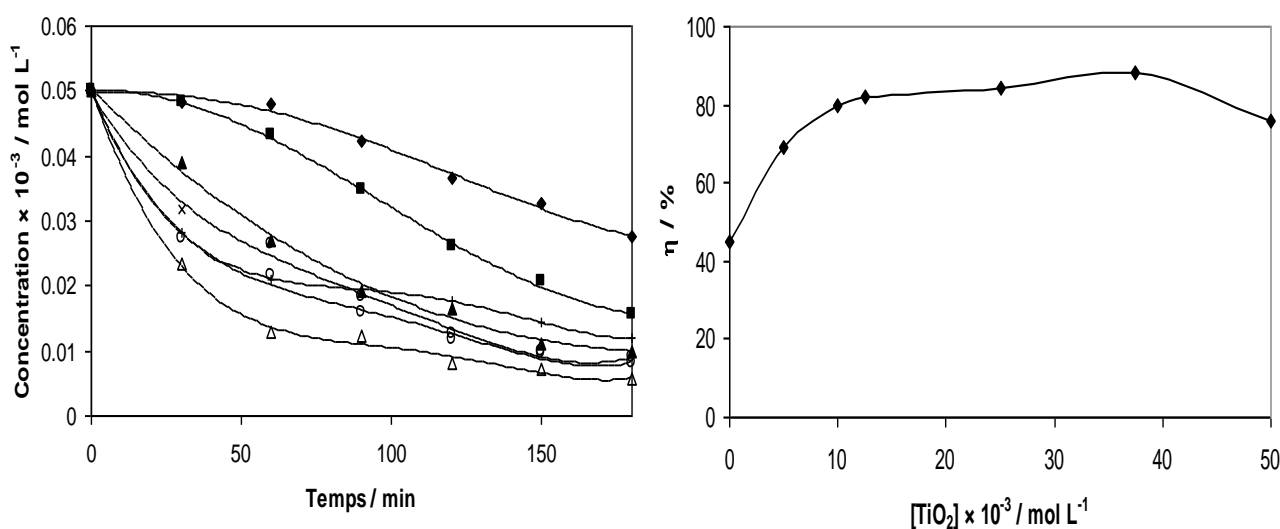
### III-2.3 Étude de l'influence de TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane cristallisé présente la particularité de former en présence de l'oxygène et de l'eau des radicaux libres sous irradiation ultra-violette, et par conséquent d'initier l'oxydation radicalaire des polluants organiques (Fig. III-7). Comme le plasma renferme les photons ( $h\nu$ ), H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>, en ajoutant le catalyseur TiO<sub>2</sub> à la solution, nous pouvons réaliser une dégradation photocatalytique. Dans cette partie, nous avons combiné l'attaque du chlortoluron par plasma d'air humide et par photocatalytique pour améliorer le rendement de disparition du chlortoluron.



**Figure III-7.** Principe de l'attaque photocatalytique sur les polluants organiques

La Figure III-8 présente l'effet de la concentration de  $\text{TiO}_2$  sur le rendement de disparition du chlortoluron par plasma d'air humide. Le rendement augmente en fonction de l'augmentation de la concentration de  $\text{TiO}_2$  jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de  $37,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Au-delà de cette valeur, le rendement diminue. En effet, l'effet photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  induit par le plasma augmente en fonction de l'augmentation de la concentration de  $\text{TiO}_2$ . Par contre, pour des concentrations supérieures à  $37,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  l'effet photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  diminue. Pour des concentrations élevées, la solution devient saturée en  $\text{TiO}_2$  ce qui va diminuer l'interaction entre le plasma et la solution d'où diminution du transfert d'énergie et de matière entre l'espèce gazeuse excitée (le plasma) et la surface de la solution, et par conséquent, la diminution de la formation des  $\cdot\text{OH}$  conduisant à la diminution du rendement de disparition du chlortoluron [30].



**Figure III-8.** Effet de la concentration du  $\text{TiO}_2$  sur la cinétique de disparition du chlortoluron.

$C = 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $\Phi = 650 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $d = 3,5 \text{ cm}$ .  $[\text{TiO}_2]$ : (◆)  $0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (▲)  $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (×)  $12,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (○)  $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (Δ)  $37,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , (+)  $50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

### III-2.4 Comparaison des catalyseurs

Dans ce travail, nous avons constaté que la concentration optimale des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  pour la disparition du chlortoluron est de l'ordre de  $0,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  dans les conditions expérimentales exprimées dans les Figs. III-5 et III-6. Concernant le  $\text{TiO}_2$  la concentration optimale est de l'ordre de  $37,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  dans les conditions expérimentales exprimées dans la Figure III-8. Pour comparer les effets des ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{TiO}_2$ , nous avons retenu la

concentration  $0,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , et la concentration  $37,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  pour le  $\text{TiO}_2$ .

La Figure III-9 montre que la vitesse de disparition du chlortoluron en présence de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{TiO}_2$  est plus rapide que celle en absence du catalyseur. En plus, la vitesse de disparition est plus élevée en présence du  $\text{TiO}_2$  que le  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . En comparant la valeur de la constante apparente (Tableau III-1), nous constatons que le mélange  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{TiO}_2$  seul possèdent les constantes apparentes les plus élevées ( $0,018$  et  $0,014 \text{ min}^{-1}$  respectivement). En effet, l'effet des catalyseurs est classé comme suit :  $\text{TiO}_2 + \text{Fe}^{2+} > \text{TiO}_2 > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ . Ceci peut être expliqué par le fait que la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  ou de  $\text{Fe}^{3+}$  entraîne la production des radicaux  $\cdot\text{OH}$  via la réaction de Fenton. Alors que le  $\text{TiO}_2$  réagit tout d'abord avec les photons  $h\nu$  pour former des paires électrons-trous positif (Réactions I-35).



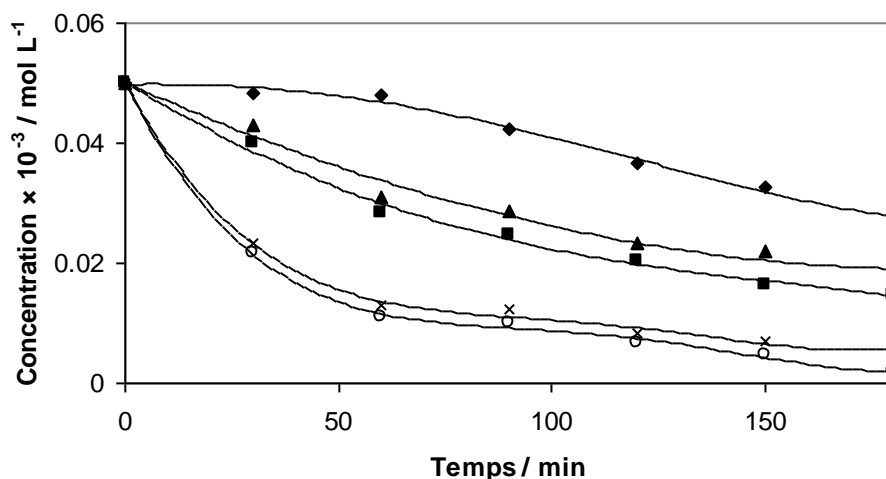
Les électrons ( $e^-$ ) et les trous positif ( $h^+$ ) vont oxyder  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  en radical  $\cdot\text{OH}$  selon les réactions I-36 – I-39.



La réaction I-39 a une grande importance dans la disparition du chlortoluron, étant donné la grande concentration de  $\text{H}_2\text{O}$ . Le  $\text{TiO}_2$  peut également oxyder directement le chlortoluron selon la réaction I-40.



Comme nous l'avons montré, le  $\text{TiO}_2$  est le meilleur catalyseur permettant d'améliorer le rendement de la disparition en passant de 45% à 88%. Pour améliorer d'avantage le taux de disparition du chlortoluron, nous avons mélangé le  $\text{TiO}_2$  ( $37,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) et le  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) afin de combiner la réaction de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et la réaction photocatalytique de  $\text{TiO}_2$ . Nous avons constaté une amélioration. En effet, nous sommes passés de 88% en présence de  $\text{TiO}_2$  seule à 96% en présence de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$  au bout de 3 h de traitement.



**Figure III-9.** Influence de la nature du catalyseur sur la cinétique de disparition du chlortoluron.  $C = 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $\Phi = 650 \text{ L/h}$ ,  $d = 3,5 \text{ cm}$ . (◆) Sans catalyseur, (■)  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , (▲)  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , (×)  $[\text{TiO}_2] = 37,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (○)  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} + [\text{TiO}_2] = 37,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

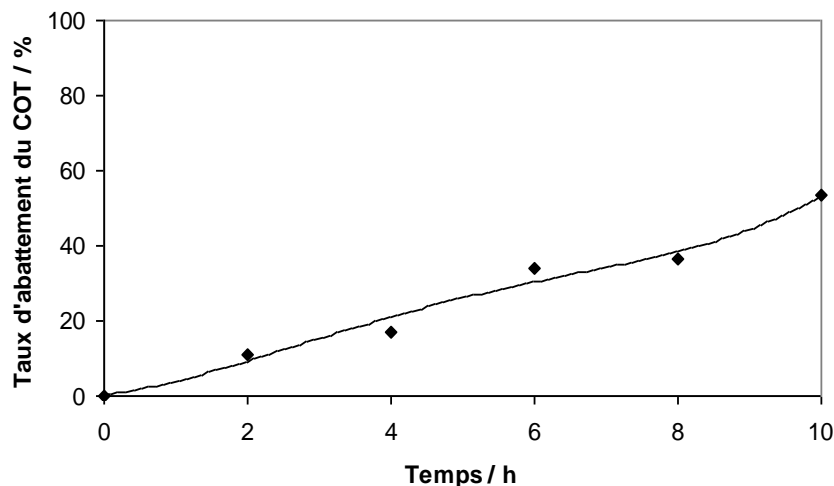
**Tableau III-1.** Comparaison des constantes apparentes pour les différents catalyseurs

Catalyseur	$K_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$
Sans catalyseur	0,003
$\text{Fe}^{3+}$	0,006
$\text{Fe}^{2+}$	0,007
$\text{TiO}_2$	0.014
$\text{TiO}_2 + \text{Fe}^{2+}$	0.018

### III-3 SUIVI DE LA MINÉRALISATION PAR ANALYSE DU COT

La Figure III-10 donnant l'évolution du taux d'abattement du COT en fonction du temps de traitement par plasma d'air humide montre une augmentation progressive du taux d'abattement sous l'effet de l'effluage électrique. L'abattement du COT confirme ainsi la dégradation du chlortoluron par oxydation due aux espèces  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2\text{H}\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}$  générées par le plasma d'air humide [185]. En effet, la dégradation par oxydation s'obtient par addition des  $\cdot\text{OH}$  sur le cycle benzénique et ouverture de ce dernier par oxydation poussée, puisque les propriétés oxydantes dues aux entités générées par le plasma d'air humide sont assez importantes comme le montrent les valeurs de quelques potentiels de couples redox en conditions standards ( $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 2,72 \text{ V/ESH}$ ;  $\text{O}_3/\text{O}_2 = 2,07 \text{ V/ESH}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,76 \text{ V/ESH}$ ;  $\text{HO}_2\cdot/\text{H}_2\text{O}_2 = 1,5 \text{ V/ESH}$ ) [62].

Le taux d'abattement du COT atteint son maximum de 54% au bout de 10 h de traitement. Ce taux est nettement inférieur à celui trouvé avec les procédés utilisés dans les chapitres suivants (> 90%). Donc, nous pouvons conclure que le plasma d'air humide n'est pas un procédé performant pour la minéralisation du chlortoluron.



**Figure III-10.** Suivi de la minéralisation du chlortoluron par plasma d'air humide.  $C = 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $\Phi = 650 \text{ L/h}$ ,  $d = 3,5 \text{ cm}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 37,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### III-4 CONCLUSION

L'interaction entre un plasma d'air humide et une solution aqueuse met en jeu des processus complexes (diffusion, réactions radicalaires). L'intérêt est le résultat global de toutes ces interactions qui confèrent au plasma de fortes propriétés acides et oxydantes. En effet, nous avons mis en évidence le caractère acide du plasma d'air humide par le suivi du pH, de la conductivité et de la formation des ions nitrates et nitrites.

La combinaison entre plasma d'air humide, la réaction de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et la réaction photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  a amélioré considérablement l'oxydation du chlortoluron en passant de 45% à 96% au bout de 3 h de traitement.

Afin d'augmenter les performances du plasma d'air humide, il est nécessaire de travailler avec un réacteur fermé pour minimiser les pertes de produit. Pour améliorer le taux de minéralisation de l'échantillon, il serait indispensable d'augmenter le contact entre le plasma et l'échantillon et ceci en injectant l'échantillon directement dans le plasma (voir annexe 2). Un projet de développement de ce procédé est en cours de réalisation au sein de notre laboratoire.

*CHAPITRE IV:*  
*OXYDATION DES PESTICIDES PAR LE*  
*PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON*

## IV-1 INTRODUCTION

Le traitement des effluents contaminés par des polluants organiques persistants, en particulier des polluants agricoles et industriels, par le procédé électrochimique « électro-Fenton » semble être particulièrement attractif. Cette méthode a été appliquée pour la destruction in situ de plusieurs pesticides tels que l'imazapyr [186], le diuron [174], le chlorophenoxy [187], les chlorophénols [188], etc.

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'oxydation de trois pesticides par le procédé électro-Fenton dans le but :

- D'étudier l'influence d'un certain nombre de paramètres sur la vitesse de destruction et de minéralisation par des radicaux hydroxyles produits in situ dans la solution en adoptant la méthodologie de recherche expérimentale et de déterminer les constantes de vitesse apparentes des pesticides étudiés;
- D'identifier les sous-produits générés lors de l'oxydation du chlortoluron (acides aliphatiques et ions inorganiques);
- D'étudier l'évolution de la toxicité de solutions aqueuses étudiées lors du traitement.

## IV-2 ÉTUDE CINÉTIQUE

### IV-2.1 Influence des conditions expérimentales

Dans cette partie, nous avons étudié, en un premier temps, l'influence de la concentration du catalyseur ( $\text{Fe}^{3+}$ ) sur la cinétique de disparition du chlortoluron. Pour l'étude quantitative, nous avons étudié l'influence des trois facteurs supplémentaires à savoir : la concentration du chlortoluron ( $[\text{Chlortoluron}]_0$ ), le temps d'électrolyse ( $t$ ) et l'intensité du courant ( $I$ ) sur la cinétique de disparition du chlortoluron, et nous avons utilisé la méthodologie de plan d'expérience en appliquant la matrice factorielle complète  $2^k$ .

#### IV-2.1.1 Effet de la concentration du catalyseur

Les quantités de radicaux  $\cdot\text{OH}$  générés par le procédé électro-Fenton (réaction de Fenton électrochimiquement assistée) dépendent des paramètres expérimentaux, notamment la concentration de fer (III) en tant que catalyseur. Le chlortoluron a été électrolysé en milieu acide (pH 3) en présence de  $\text{Fe}^{3+}$  de concentrations variant de  $0,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  à  $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pour un volume de solution de 150 mL, afin de déterminer la concentration de catalyseur la plus adaptée à son oxydation. Des expériences réalisées avec le  $\text{Fe}^{3+}$  comme catalyseur montrent qu'une forte concentration ne semble pas jouer un rôle positif dans la disparition du chlortoluron. La Figure IV-1 montre que la vitesse de disparition du chlortoluron diminue avec

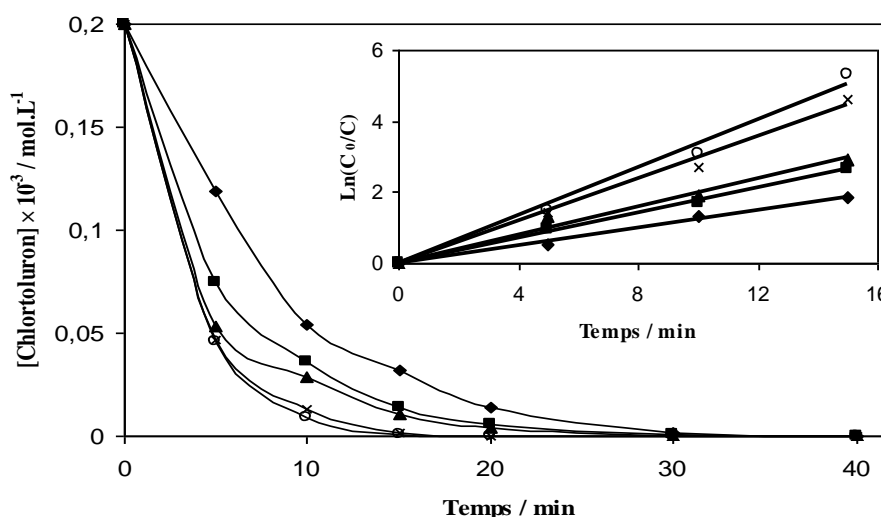


l'augmentation de la concentration du  $\text{Fe}^{3+}$ . En effet, l'intensité du courant est maintenue constante à 60 mA au cours de toutes les expériences, donc la vitesse de production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  suite à la réduction de l'oxygène est la même pour toutes les expériences. Par contre la vitesse de production de  $\text{Fe}^{2+}$  via la réduction des ions  $\text{Fe}^{3+}$  augmente en fonction de l'augmentation de la concentration du catalyseur.

La diminution de la vitesse de dégradation du chlortoluron lors de l'augmentation du catalyseur peut s'expliquer par la présence de réaction parasite consommant les radicaux hydroxyles:



Des observations similaires ont été déjà rapportées par quelques publications [18,19,22,107]. La réaction (I-28) devient une réaction de compétition pour la consommation des radicaux hydroxyles, ce qui diminue la vitesse de disparition du chlortoluron. Dans ce qui suit, nous allons fixer la concentration du catalyseur  $\text{Fe}^{3+}$  à  $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . La concentration  $0,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  reste insuffisante pour la minéralisation car une partie du  $\text{Fe}^{3+}$  va former un complexe avec les acides carboxylic et en particulier l'acide oxalique produit en fin de minéralisation [25].



**Figure IV-1.** Effet de la concentration du  $\text{Fe}^{3+}$  sur la cinétique de disparition du chlortoluron.  $C = 0,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $I = 60 \text{ mA}$ ,  $V = 150 \text{ mL}$ . ( $\blacklozenge$ )  $[\text{Fe}^{3+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , ( $\blacksquare$ )  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , ( $\blacktriangle$ )  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , ( $\times$ )  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , ( $\circ$ )  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

### IV-2.1.2. Influence des autres paramètres sur la cinétique de la réaction de disparition

Pour déterminer l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la cinétique de disparition du chlortoluron, nous avons eu recours au plan factoriel complet. Ce dernier étudie toutes les combinaisons des différents facteurs. Ils sont notés  $2^k$  ( $2^k$  essais) avec  $k$  le nombre de facteurs fixé à deux niveaux minimum (-1) et maximum (+1).

#### IV-2.1.2.1 Réponse expérimentale et facteurs choisis

La réponse expérimentale considérée est la constante apparente ( $k_{app}$ ). Elle est exprimée en  $\text{min}^{-1}$ . Elle est déterminée par analyse HPLC.

Les facteurs susceptibles d'influencer la réponse enregistrée sont :

- $U_1$  : Intensité du courant (I);
- $U_2$  : Concentration du chlortoluron  $[\text{Chlortoluron}]_0$ ;
- $U_3$  : Temps d'électrolyse (t).

#### IV-2.1.2.2 Domaine expérimental étudié

Les niveaux expérimentaux choisis pour les trois facteurs étudiés [157] sont présentés dans le tableau IV-1

**Tableau IV-1.** Domaine expérimental pour la destruction du chlortoluron.

Variables	Facteurs	Unité	Niveaux	
			-1	+1
$X_1$	$U_1$ : temps	min	30	60
$X_2$	$U_2$ : $[\text{Chlortoluron}]_0$	$\times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	0,05	0,2
$X_3$	$U_3$ : Intensité	mA	30	60

#### IV-2.1.2.3 Matrice d'expérience

Nous avons choisi de travailler avec une matrice factorielle complète  $2^k$  pour l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la vitesse de disparition du chlortoluron. En effet, les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples, ils sont aussi les plus utiles car ils forment la base de tous les débuts d'étude. Des plans permettent de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs, leurs interactions 2 à 2, 3 à 3, etc. jusqu'à l'interaction générale entre  $k$  facteurs [189].

Dans notre travail, le plan comportant l'étude de trois facteurs prenant chacun deux niveaux, est constitué de huit expériences représentées dans le tableau IV-2.

**Tableau IV-2.** Matrice d'expérience

N° d'expérience	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

#### IV-2.1.2.4 Modèle choisi

Pour traduire la variation des réponses expérimentales étudiées, dans le domaine expérimental choisi, nous utilisons le modèle mathématique suivant [190]:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123} X_1X_2X_3 \quad (\text{IV-1})$$

Avec :

Y : réponse expérimentale ( $k_{\text{app}}$  ( $\text{min}^{-1}$ ));

$b_i$  : estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse Y;

$b_{ij}$  : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse Y.

#### IV-2.1.2.5 Résultats

Le plan d'expérience et les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3. Plan d'expérience

N° d'expérience	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>	U <sub>3</sub>	Y	R <sup>2</sup>
1	30	0,05	30	0,54	0.99
2	60	0,05	30	0,60	0.98
3	30	0,2	30	0,18	0.97
4	60	0,2	30	0,18	0.97
5	30	0,05	60	1,00	0.98
6	60	0,05	60	1,23	0.99
7	30	0,2	60	0,32	0.98
8	60	0,2	60	0,32	0.98

D'après les résultats obtenus, l'équation du modèle s'écrit :

$$Y = 0,546 + 0,036 X_1 - 0,296 X_2 + 0,171 X_3 - 0,036 X_1X_2 + 0,021 X_1X_3 - 0,101 X_2X_3 - 0,021 X_1X_2X_3 \quad (\text{IV-2})$$

#### IV-2.1.2.6 Analyse des résultats

Les effets des différents facteurs ainsi que leurs interactions sont représentés dans la Fig. IV-2.

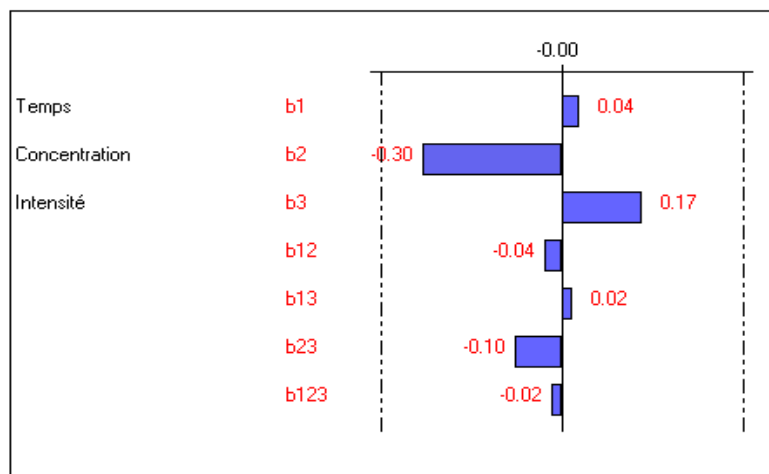


Figure IV-2. Analyse graphique des effets

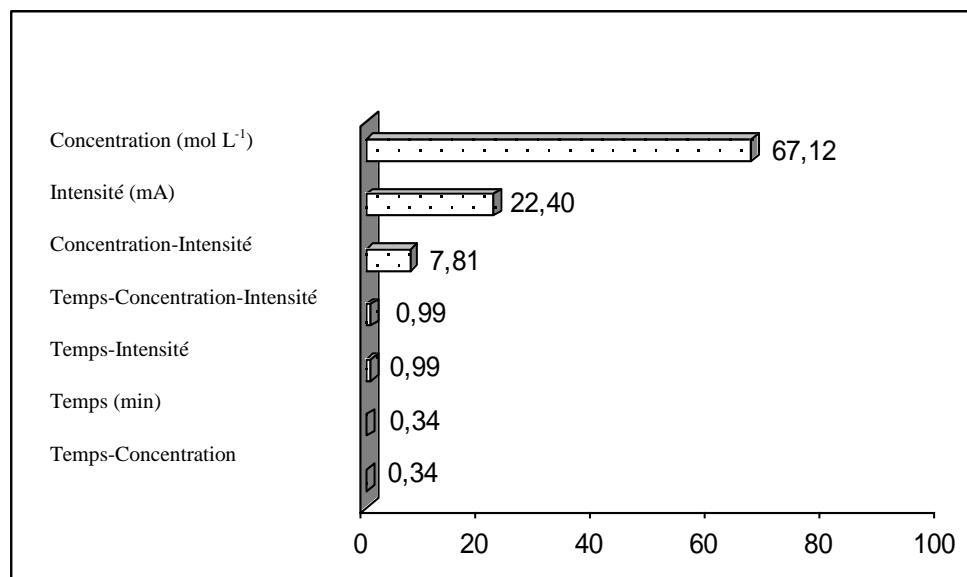
D'après l'analyse graphique des effets, nous constatons que :

- la concentration du chlortoluron est l'effet le plus important sur la vitesse de disparition. Son effet est négatif. Lorsque la concentration du chlortoluron diminue, la vitesse de disparition augmente;
- l'intensité du courant présente une influence sur la vitesse de disparition. Son effet est positif. Toute augmentation de l'intensité, augmente la vitesse de disparition;
- le temps d'électrolyse présente un effet négligeable sur la vitesse de la réaction;
- l'interaction entre la concentration et l'intensité a un effet négatif important sur la réponse.

Pour connaître la contribution de chaque effet ainsi que leurs interactions sur la réponse, nous avons eu recours à l'analyse de Pareto [191]. En effet, Pareto se calcul comme suit:

$$P_i = (b_i^2 / \sum b_i^2) * 100 \quad (\text{IV-3})$$

L'analyse graphique de Pareto est représentée sur la Fig. IV-3.



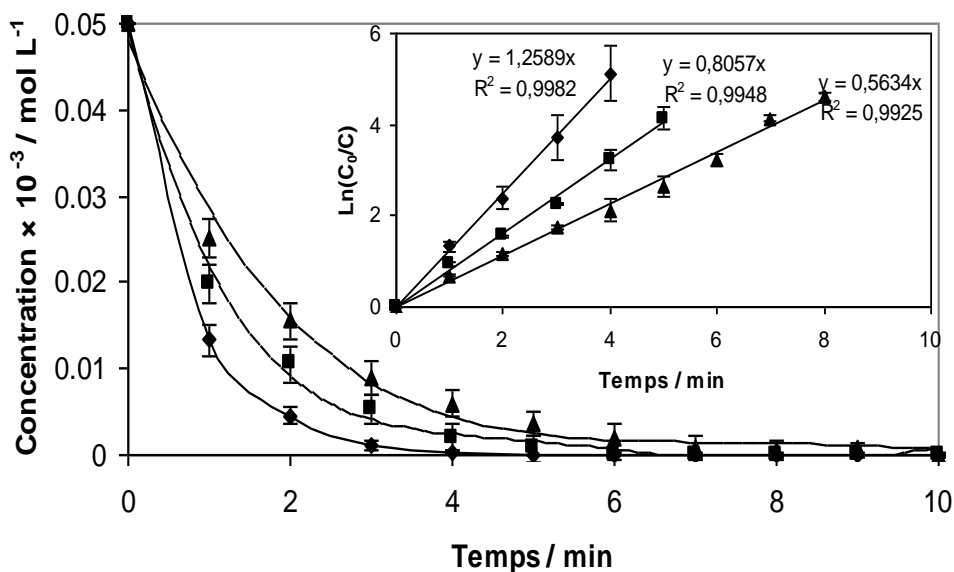
**Figure IV-3.** Analyse graphique de Pareto

D'après l'analyse graphique de Pareto, nous constatons que la concentration a une influence de 75% sur la vitesse de disparition et que l'intensité a une influence de 19%. La concentration, l'intensité et l'interaction entre la concentration et l'intensité présentent 98% et le temps d'électrolyse et les autres interactions ne présentent que 2%.

Pour augmenter la vitesse de disparition du chlortoluron, il vaut mieux travailler avec une concentration faible ( $0,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) et une intensité élevée (60 mA).

#### IV-2.2 Suivi de l'oxydation du chlortoluron par CLHP

Les conditions optimales déterminées précédemment, ont été appliquées pour l'oxydation de trois pesticides à savoir le chlortoluron, le carbofurane et le bentazone. L'analyse chromatographique nous a permis de suivre qualitativement l'évolution de la composition chimique des solutions aqueuses de ces trois pesticides au cours de l'électrolyse à courant constant (Fig. IV-4). Ces trois pesticides manifestent des comportements cinétiques similaires. En effet, au cours du traitement, il y a diminution exponentielle et rapide de la concentration de pesticides jusqu'à leur disparition totale au bout de 4, 7 et 10 min respectivement pour le chlortoluron, le bentazone et le carbofurane, accompagnée de l'apparition des produits de dégradation aromatiques.



**Figure IV-4.** Cinétiques de disparition des pesticides par procédé Electro-Fenton. Chlortoluron (◆), carbofurane (■), bentazone (▲).  $[\text{Chlortoluron}]_0 = [\text{Carbofuran}]_0 = [\text{Bentazon}]_0 = 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $V = 150 \text{ mL}$ .

L'allure de la courbe cinétique montre que la destruction des trois pesticides par les radicaux hydroxyles générés électrochimiquement suit une cinétique de pseudo-premier ordre.

Ce comportement est conforme aux études précédentes sur le procédé électro-Fenton [18,20,23].



En faisant l'hypothèse de l'état quasi stationnaire pour la concentration du radical hydroxyle (espèce extrêmement réactif), la cinétique d'ordre 2 se réduit à une cinétique de pseudo premier ordre:

$$V = d[\text{Pesticides}]/dt = k_{\text{app}} \times [\text{Pesticides}] \quad (\text{IV-5})$$

avec  $k_{\text{app}} = k_{\text{abs}} [\cdot\text{OH}]$ ,  $k_{\text{abs}}$  étant la constante de cinétique absolue en unité de  $\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$ .

### IV-2.3 Détermination de la constante cinétique absolue des pesticides par cinétique compétitive

Les constantes cinétiques de réactions des radicaux hydroxyles sur les trois pesticides, sont déterminées par la méthode de cinétique compétitive en utilisant l'acide benzoïque (AB), dont la constante absolue de vitesse de réaction avec les radicaux hydroxyles est connue ( $k_{\text{abs}} = 4,3 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$ , [61]) comme le compétiteur standard. Les mesures sont effectuées en début d'électrolyse, car dans ces conditions, les concentrations des intermédiaires sont suffisamment faibles pour être négligées d'un point de vue cinétique. En considérant qu'il n'y a pas de réactions des radicaux hydroxyles autres que celles avec le pesticide et le composé compétiteur, la vitesse de disparition du pesticide est donnée par :

$$-\frac{d[\text{Pesticide}]}{dt} = k_{\text{abs}(\text{Pesticide})} [\text{Pesticide}] [\cdot\text{OH}] \quad (\text{IV-6})$$

$$-\frac{d[\text{AB}]}{dt} = k_{\text{abs}(\text{AB})} [\text{AB}] [\cdot\text{OH}] \quad (\text{IV-7})$$

Pour des électrolyses réalisées à courant constant dans un milieu saturé en oxygène, la concentration en  $\cdot\text{OH}$  peut-être considérée comme quasi-stationnaire, d'où :

$$-\frac{d[\text{Pesticide}]}{dt} = k_{\text{app}(\text{Pesticide})} [\text{Pesticide}] \quad (\text{IV-8})$$

$$-\frac{d[\text{AB}]}{dt} = k_{\text{app}(\text{AB})} [\text{AB}] \quad (\text{IV-9})$$

En intégrant et combinant ces deux équations, on obtient :

$$\text{Ln} \left( \frac{[\text{Pesticide}]_0}{[\text{Pesticide}]_t} \right) = \left( \frac{k_{\text{abs}}(\text{Pesticide})}{k_{\text{abs}}(\text{AB})} \right) \text{Ln} \left( \frac{[\text{AB}]_0}{[\text{AB}]_t} \right) \quad (\text{IV-10})$$

où les indices 0 et t indiquent les concentrations au début de l'expérience et au temps t.

Dans ces conditions, les constantes absolues des trois pesticides ont été déterminées en traçant  $\text{Ln}([\text{Pesticide}]_0/[\text{Pesticide}]_t)$  en fonction de  $\text{Ln}([\text{AB}]_0/[\text{AB}]_t)$  (Tableau IV-4).

**Tableau IV-4.** Constantes de vitesse apparentes ( $k_{\text{app}}$ ) et absolues ( $k_{\text{abs}}$ ) pour l'oxydation du chlortoluron, carbofuran et bentazone, déterminées par procédé électro-Fenton, par compétition avec l'acide benzoïque  $k_{\text{abs}}(\text{AB}) = 4,3 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ .

Pesticides	$K_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$	$k_{\text{abs}} (\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1})$
<b>Chlortoluron</b>	$1,26 \pm 0,18$	$(4,92 \pm 0,19) \times 10^9$
<b>Carbofurane</b>	$0,81 \pm 0,12$	$(3,24 \pm 0,16) \times 10^9$
<b>Bentazone</b>	$0,56 \pm 0,10$	$(2,63 \pm 0,10) \times 10^9$

Ces valeurs se situent dans les ordres de grandeur des constantes cinétiques obtenues pour les réactions entre les composés aromatiques et les radicaux hydroxyles [19,61,174,192].

## IV-2.4 Etude de la toxicité

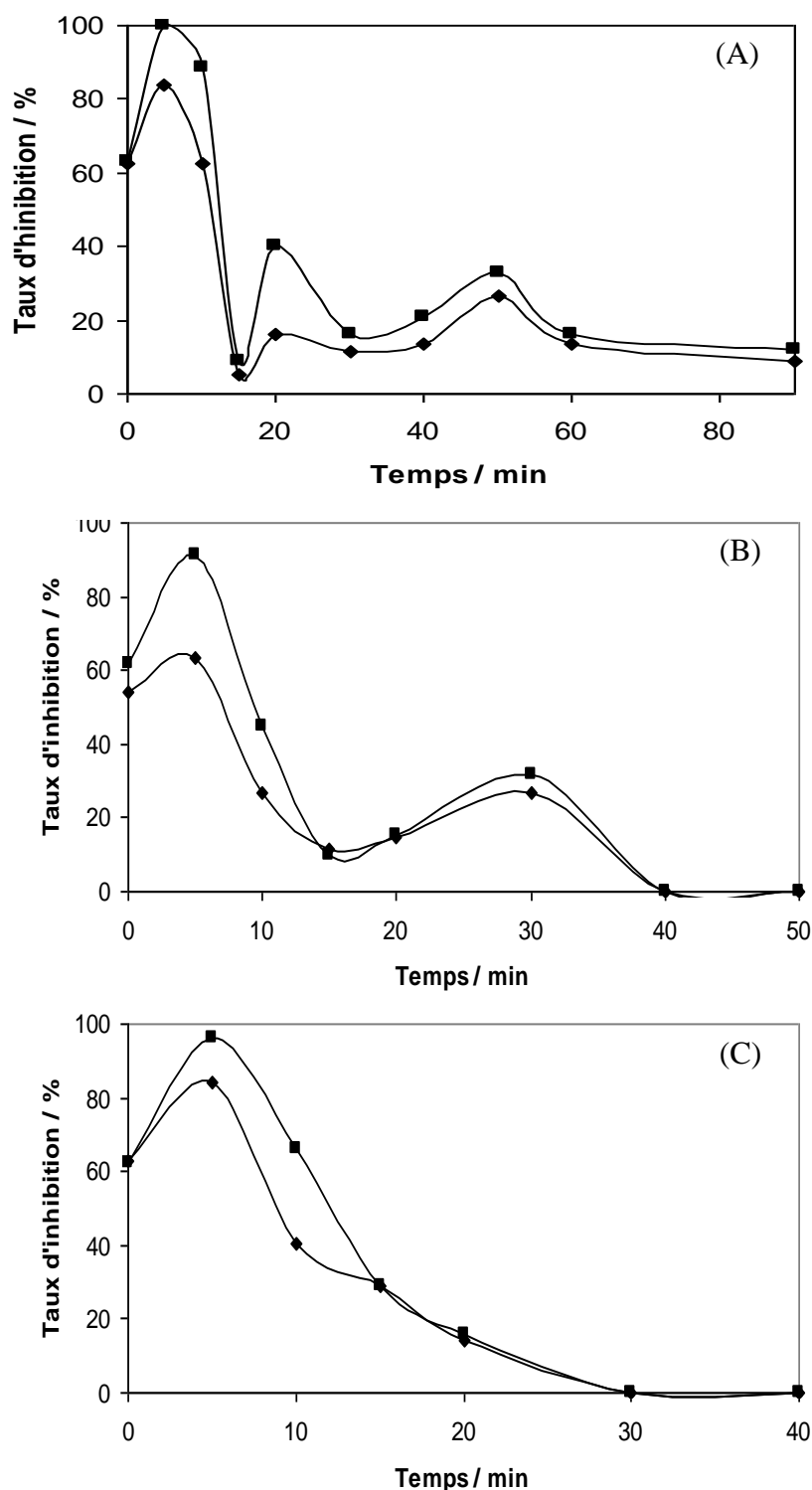
### IV-2.4.1 Détermination de l'intensité de courant optimale

Nous avons tout d'abord réalisé une étude préliminaire pour déterminer l'intensité de courant adéquate qui permet de bien suivre l'évolution de la toxicité au cours du traitement par le procédé électro-Fenton. En effet, une solution de  $0,05 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de carbofurane a été électrolysée à différentes intensités de courant (50, 150, 300 mA).

Les échantillons ont été prélevés à différents temps du traitement. Les mesures de toxicité ont été effectuées par le test Microtox<sup>®</sup> après exposition des échantillons aux bactéries marines luminescentes *Vibrio fischeri* pendant 5 et 15 min. La Figure IV-5 présente l'évolution de la toxicité d'une solution aqueuse de carbofurane traitée par électro-Fenton à différentes intensités de courant. L'intensité de courant 50 mA est l'intensité la plus appropriée qui donne une information plus complète sur l'évolution de la toxicité des produits de dégradation au cours de l'électrolyse parce que l'oxydation du carbofurane est lente, ce qui permet de suivre l'évolution de la toxicité des produits de dégradation. Alors que les deux autres intensités ne donnent qu'une information globale sur la toxicité parce que les intensités sont élevées d'où l'oxydation



est trop rapide au point que certains produits de dégradation se forment et disparaissent très rapidement sans pouvoir mesurer leurs toxicités.



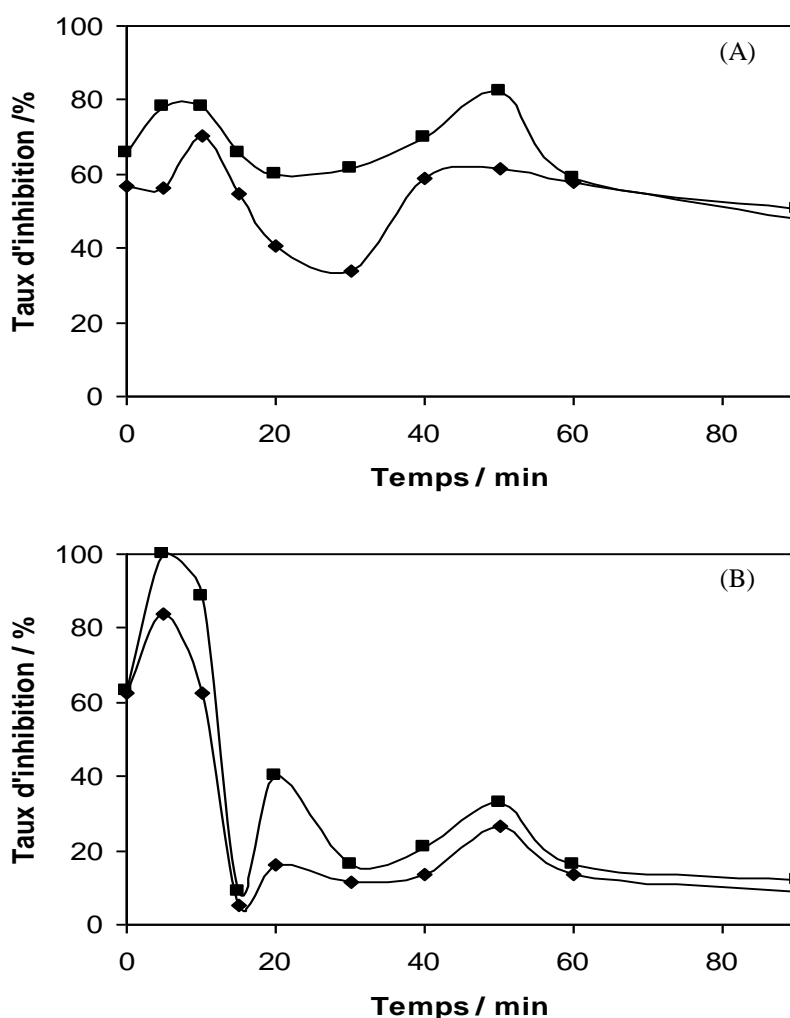
**Figure IV-5.** Évolution du taux d'inhibition de la luminescence de *Vibrio fischeri* par une solution aqueuse de carbofurane ayant subi un traitement par électro-Fenton à différent intensité de courant. (A) 50 mA, (B) 150 mA et (C) 300 mA.  $[\text{Carbofurane}]_0 = 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $V = 250 \text{ mL}$ . Temps d'exposition des échantillons : (♦) 5 min, (■) 15 min

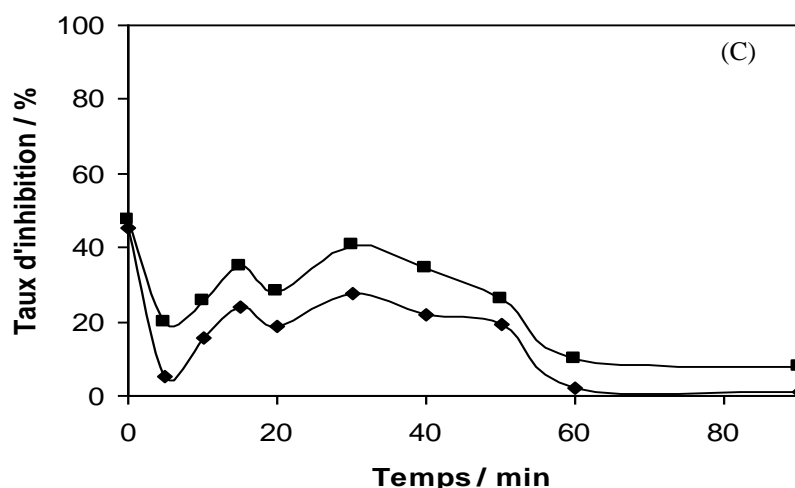
#### IV-2.4.2 Evolution de la toxicité de solutions aqueuses de pesticides

L'évolution de la toxicité d'une solution aqueuse de concentration initiale de  $0,05 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone lors de leurs traitements par le procédé électro-Fenton est représentée dans la Fig. IV-6. L'inhibition de la luminescence atteint un maximum après 5 et 10 min d'électrolyse pour le carbofurane et le chlortoluron respectivement, ce qui indique une toxicité maximum de la solution (Fig. IV-6. A et B) dans cette intervalle du temps. Pour des temps supérieurs à 5 et 10 min, la toxicité diminue tout d'abord et atteint une valeur inférieure à celle de la solution initiale non traitée, puis re-augmente pour des temps d'électrolyse de 20 et 50 min pour le carbofurane et de 50 min pour le chlortoluron. Ce phénomène peut être expliqué par la formation des produits de dégradation du carbofurane et du chlortoluron, plus toxiques que le carbofurane et le chlortoluron eux-mêmes.

Concernant le bentazone, l'inhibition de la toxicité atteint un minimum après 5 min de traitement puis augmente pour atteindre un maximum à 15 et à 30 min (Fig. IV-6 C). Les produits de dégradation du bentazone sont moins toxiques que le bentazone lui-même.

Le chlortoluron et le carbofurane ont le même ordre de toxicité ( $\approx 60\%$ ) alors que le bentazone présente une toxicité plus faible ( $\approx 47\%$ ) d'inhibition.





**Figure IV-6.** Évolution du taux d'inhibition de la luminescence de *Vibrio fischeri* par une solution aqueuse de pesticide ayant subi un traitement par électro-Fenton. (A) chlortoluron, (B) carbofurane et (C) bentazone.  $[\text{Chlortoluron}]_0 = [\text{Carbofurane}]_0 = [\text{Bentazone}]_0 = 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $I = 50 \text{ mA}$ ,  $V = 250 \text{ mL}$ . Temps d'exposition des échantillons : (◆) 5 min, (■) 15 min

### IV-3 ÉTUDE DE LA MINÉRALISATION

#### IV-3.1 Optimisation de la minéralisation

Pour l'optimisation des conditions de minéralisation du chlortoluron par le procédé électro-Fenton, nous avons eu recours à la méthodologie de la recherche expérimentale [193]. Compte tenu de la difficulté d'obtenir les conditions optimales, les plans d'expériences représentent une alternative intéressante. En effet, cet outil permet de modéliser les réponses d'un système à l'aide des polynômes empiriques d'ordre postulé a priori. Cette technique possède également l'avantage de structurer la campagne expérimentale, afin de minimiser le nombre d'essais à réaliser [194].

Nous avons choisi l'approche de Doehlert [1195], car elle permet :

- l'utilisation d'un modèle polynomial d'ordre 2;
- la transformation aisée dans l'espace des variables en gardant la majeure partie des essais déjà réalisés;
- et l'ajout de variables complémentaires, tout en conservant encore les essais déjà effectués.

En effet, les matrices d'expériences de Doehlert sont des mailles élémentaires d'un réseau de points distribués uniformément dans l'espace des variables codées. Ces matrices permettent d'estimer les coefficients d'un modèle mathématique polynomial du second degré dont l'intérêt

essentiel est de pouvoir prédire en tout point du domaine expérimental les valeurs de la réponse.

### IV.3.1.1 Réponse expérimentale et facteurs choisis

Dans la recherche des conditions optimales de la minéralisation, la réponse expérimentale considérée est le taux d'abattement du carbone organique totale (COT) des solutions traitées.

Les facteurs (k) susceptibles d'influencer la réponse enregistrée sont :

- $U_1$  : Intensité du courant (I);
- $U_2$  : Concentration du chlortoluron [Chlortoluron]<sub>0</sub>;
- $U_3$  : Temps d'électrolyse (t)

### IV-3.1.2 Domaine expérimental choisi

Suite à une étude préliminaire, les niveaux expérimentaux choisis pour les trois facteurs étudiés sont présentés dans le tableau IV-5.

**Tableau IV-5.** Domaine expérimental pour la minéralisation du chlortoluron.

Variables	Facteurs	Unit	Niveaux	
			-1	+1
$X_1$	$U_1 : I$	mA	100	300
$X_2$	$U_2 : [\text{Chlortoluron}]_0$	$\times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	0,05	0,2
$X_3$	$U_3 : t$	h	2	8

### IV-3.1.3 Modèle choisi

Pour cette étude, le polynôme retenu sera d'ordre 2 (coefficient  $b_{ii}$ ), avec une interaction entre les variables (coefficient  $b_{ij}$ , avec  $i \neq j$ ).

Le modèle utilisé pour relier la réponse expérimentale aux facteurs étudiés est le suivant :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (\text{IV-11})$$

Avec :

$Y$  : réponse expérimentale (le taux d'abattement du COT);

$b_0$  : valeur de la réponse au centre du domaine;

$b_i$  : estimation de l'effet principal du facteur  $i$  pour la réponse  $Y$ ;

$b_{ii}$  : estimation de l'effet du second ordre du facteur  $i$  pour la réponse  $Y$ ;

$b_{ij}$  : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur  $i$  et le facteur  $j$  pour la réponse  $Y$ .

#### IV-3.1.4 Matrice d'expérience

Dans ce travail, nous avons utilisé les réseaux uniformes de Doelhart [195] pour déterminer les coefficients du modèle (IV-11). Ainsi, nous devons réaliser treize expériences ( $N = k^2 + k + 1$ ) (tableau IV-6), permettant l'étude des trois facteurs prenant chacun deux niveaux.

**Tableau IV-6.** Matrice d'expérience

N° d'expérience	$X_1$	$X_2$	$X_3$
1	1,0	0,000	0,000
2	-1,0	0,000	0,000
3	0,5	0,866	0,000
4	-0,5	-0,866	0,000
5	0,5	-0,866	0,000
6	-0,5	0,866	0,000
7	0,5	0,287	0,816
8	-0,5	-0,287	-0,816
9	0,5	-0,287	-0,816
10	0,0	0,577	-0,816
11	-0,5	0,287	0,816
12	0,0	-0,577	0,816
13	0,0	0,00	0,000

Une fois ces expériences effectuées, nous utiliserons la méthode de moindres carrés [196], pour déterminer les coefficients de l'équation du modèle.

$$B = (X'X)^{-1} X'Y \quad (IV-12)$$

Avec :

$B$  : vecteur d'estimation des coefficients;

$(X'X)$  : matrice d'information;

$(X'X)^{-1}$  : matrice de dispersion;

$X'$  : matrice transposée de la matrice du modèle;

$Y$  : vecteur des résultats expérimentaux.

La transformation d'une variable réelle  $U_{ij}$  en une variable codée  $X_{ij}$  est obtenue par la relation IV-13 [194,196,197] :

$$X_i = \left[ \frac{U_i - \bar{U}_i}{\Delta U_i} \right] \alpha \quad (\text{IV-13})$$

Avec :  $X_{ii}$  : valeur de la variable codée  $i$ ;

$U_i$  : valeur de la variable réelle  $i$ ;

$\bar{U}_i$  : valeur de la variable réelle  $i$  au centre du domaine expérimental;

$\Delta U_j$  : pas de variation de la valeur réelle  $i$ ;

$\alpha$  : valeur codé limite pour chaque facteur.

Les équations obtenues sont les suivantes :

$$U_1 = 100 X_i + 200 \quad (\text{IV-14})$$

$$U_2 = 0,086 X_i + 0,125 \quad (\text{IV-15})$$

$$U_3 = 3,67 X_i + 5 \quad (\text{IV-16})$$

#### IV-3.1.4 Résultats

Le plan d'expérience et les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau IV-7.

D'après les résultats obtenus, l'équation du modèle s'écrit :

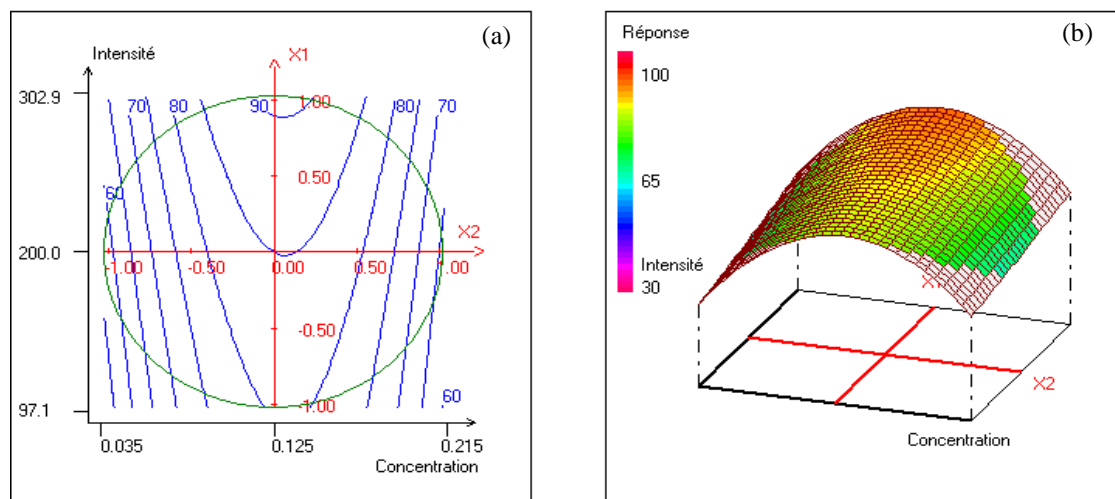
$$Y = 85 + 5,1 X_1 + 3,1 X_2 + 23,5 X_3 + 0,5 X_1^2 - 23,2 X_2^2 - 11,6 X_3^2 - 0,6 X_1 X_2 - 8,4 X_1 X_3 - 16,9 X_2 X_3 \quad (\text{IV-17})$$

Tableau IV-7. Plan d'expérimentation

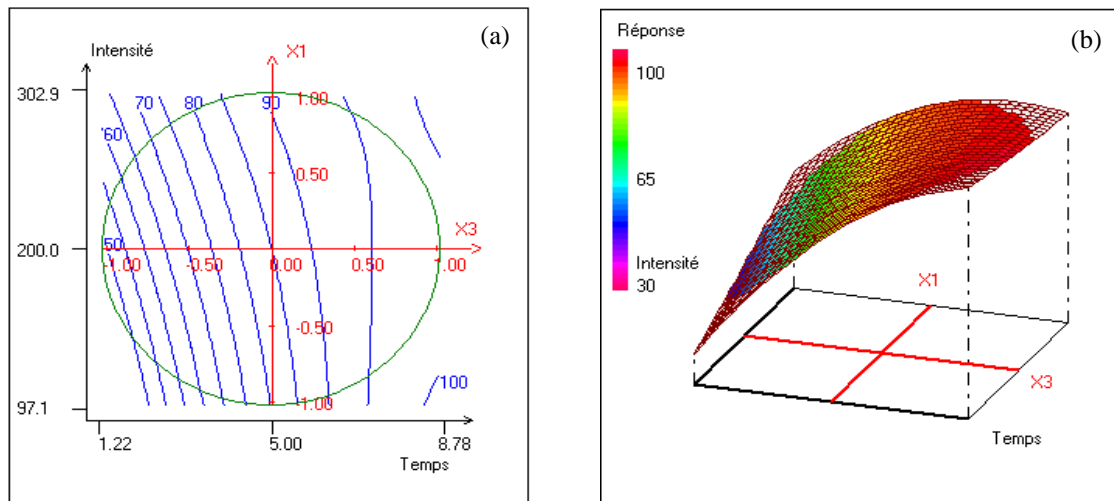
N° d'expérience	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>	U <sub>3</sub>	Y(%)
1	300	0,125	5	92
2	100	0,125	5	79
3	250	0,200	5	75
4	150	0,05	5	60
5	250	0,05	5	69
6	150	0,200	5	67
7	250	0,150	8	87
8	150	0,100	2	49
9	250	0,100	2	55
10	200	0,175	2	59
11	150	0,150	8	95
12	200	0,075	8	96
13	200	0,125	5	86

#### IV-3.1.5 Analyse des résultats

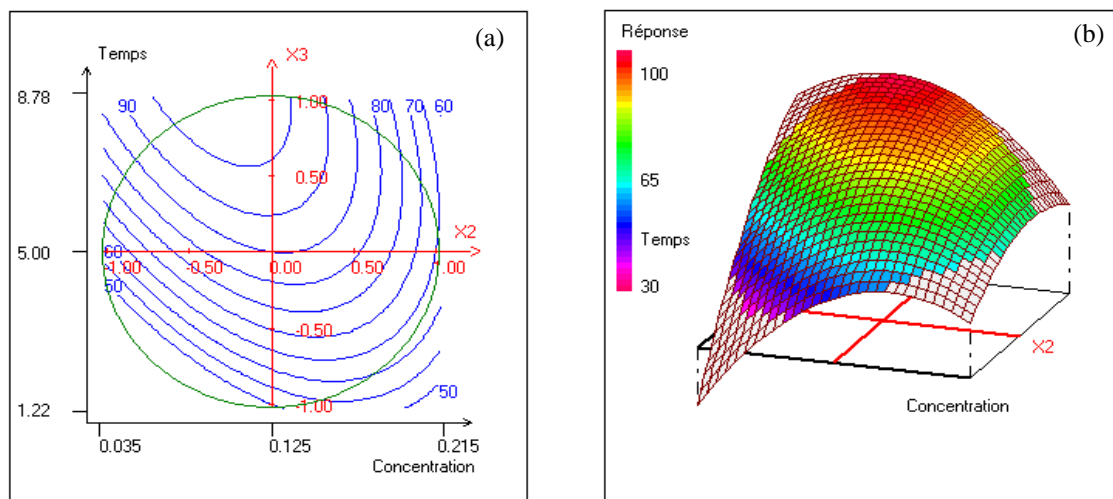
Pour déterminer les conditions optimales de la minéralisation, nous avons tracé l'évolution du taux d'abattement du COT en fonction de la concentration du chlortoluron, de l'intensité du courant et du temps d'électrolyse (Figs. IV-7 – IV-9).



**Figure IV-7.** (a) courbe isoréponse du taux d'abattement du COT dans le plan (C,I). (b) Variation du taux d'abattement du COT en fonction de la concentration du chlortoluron et de l'intensité du courant.



**Figure IV-8.** (a) Courbe isoréponse du taux d'abattement du COT dans le plan (t,I). (b) Variation du taux d'abattement du COT en fonction du temps d'électrolyse et de l'intensité du courant.



**Figure IV-9.** (a) courbe isoréponse du taux d'abattement du COT dans le plan (C,t). (b) Variation du taux d'abattement du COT en fonction de la concentration du chlortoluron et du temps d'électrolyse.

D'après les Figures ci-dessus, nous constatons que :

- l'augmentation du temps d'électrolyse favorise l'augmentation du taux d'abattement du COT. Plus le temps d'électrolyse est long, plus la minéralisation est meilleure. Donc, nous avons fixé le temps au maximum du domaine expérimental choisi.



- de même pour l'intensité, plus l'intensité augmente plus la réponse est meilleure. Donc, nous avons fixé l'intensité au maximum du domaine expérimental choisi.
- la réponse est maximale lorsque la concentration est au centre du domaine choisie. Donc nous avons fixé la concentration au centre du domaine.

D'après ces constatations, nous avons fixé la concentration à  $0,125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , le temps d'électrolyse à 8 h et l'intensité du courant à 300 mA avec une bonne répétabilité (RSD = 1,68%).

Les expériences répétées au centre du domaine expérimental (expérience N° 13) qui ont servi à la détermination de la répétabilité sont représentées dans le tableau IV-8.

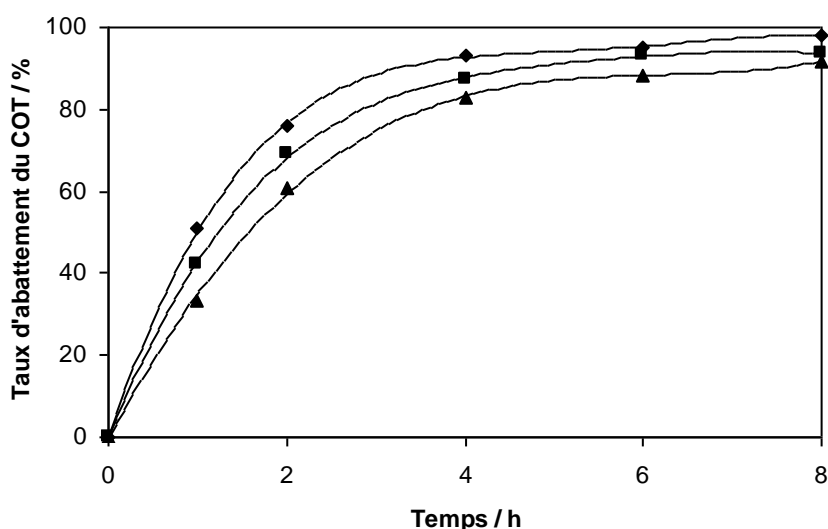
**Tableau IV-8.** Expériences répétées au centre du domaine expérimental

N°	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>	U <sub>3</sub>	Y
<b>13</b>	200	0,125	5	86
<b>14</b>	200	0,125	5	85
<b>15</b>	200	0,125	5	83

### IV-3.2 Suivi de la minéralisation par analyse du COT

Les conditions optimales déterminées précédemment ont été appliquées pour la minéralisation de trois pesticides à savoir le chlortoluron, le carbofurane et le bentazone. La minéralisation de ces pesticides par des radicaux hydroxyles consiste en leurs transformations en produits minéraux.

L'évolution de la minéralisation au cours du traitement par le procédé électro-Fenton des trois pesticides, a été suivie par analyse du COT. Le taux d'abattement du COT des solutions augmente régulièrement au cours de l'électrolyse (Fig. IV-10). Après 8 heures d'électrolyse, plus de 98, 94 et 92% respectivement pour le chlortoluron, le carbofurane et le bentazone, du carbone organique initialement présent dans la solution est minéralisé. La vitesse de minéralisation qui est élevée au début de traitement diminue vers la fin d'électrolyse. A ce stade du traitement, le COT présent est attribué aux acides carboxyliques restant qui possèdent une réactivité faible contre les radicaux hydroxyles. Ceci a été démontré par Oturan et *al.* [198] et par Brillas et *al.* [137] en étudiant la dégradation de plusieurs pesticides par des procédés d'oxydation avancée.



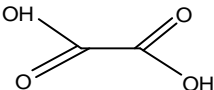
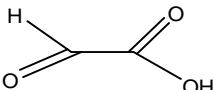
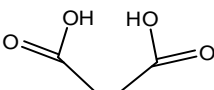
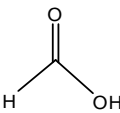
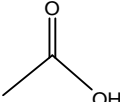
**Figure IV-10.** Évolution du taux d'abattement du COT des solutions aqueuses du chlortoluron, du carbofurane et du bentazone.  $[\text{Chlortoluron}]_0 = [\text{Carbofurane}]_0 = [\text{Bentazone}]_0 = 0,125 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $I = 300 \text{ mA}$ . (◆) chlortoluron, (■) carbofurane, (▲) bentazone.

#### IV-4 IDENTIFICATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES

L'oxydation successive des pesticides fragilise le noyau aromatique et conduit à son ouverture. Les composés émanant de la fragmentation du noyau sont des hydrocarbures saturés et insaturés  $C_1$ - $C_6$  porteurs de groupes fonctionnels carboxyle, aldéhyde, cétone ou alcool [21,135,140,199]. En milieu oxydant, les groupes fonctionnels alcools sont oxydés en aldéhyde, eux-mêmes convertis en acides carboxyliques. Étant donné la multiplicité des structures envisageables, seules les acides carboxyliques, ont été suivis dans cette étude. Les acides carboxyliques lors de la minéralisation du chlortoluron, du carbofurane et du bentazone ont été identifiés, suivis et quantifiés pendant une durée d'électrolyse de 8 heures. La détection de ces acides a été effectuée par CLHP d'exclusion sur une colonne Supelcogel H ( $\phi = 7,8 \times 300 \text{ mm}$ ) à 210 nm. Leurs temps de rétention ( $t_R$ ) sont donnés dans le tableau IV-9.

**Tableau IV-9.** Acides carboxyliques détectés lors de la dégradation des trois pesticides.

[Pesticides]<sub>0</sub> = 0,125 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>3+</sup>] = 0,1 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, pH = 3, I = 300 mA

Acide carboxilique	Structure chimique	t <sub>R</sub> (min)
<b>Acide oxalique</b>		7,52
<b>Acide glyoxylique</b>		11,4
<b>Acide malonique</b>		12,4
<b>Acide formique</b>		16,02
<b>Acide acétique</b>		17,4

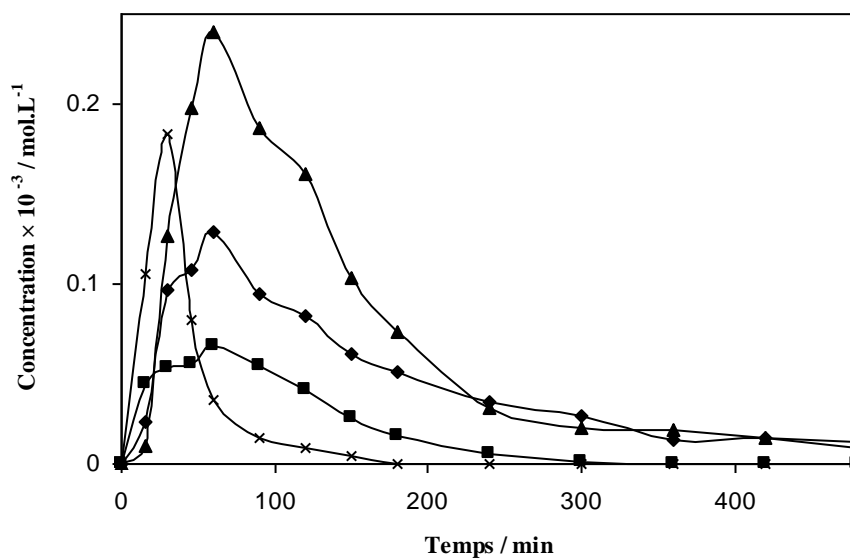
Les acides oxalique, glyoxylique et malonique ont été identifiés pour les trois pesticides. L'acide formique a été identifié pour le carbofurane et le bentazone. Quant à l'acide acétique, il a été identifié uniquement pour le chlortoluron. Les acides se forment presque en même temps. Les courbes de formation montrent deux parties principales (Figs. IV-11 - IV-13):

- de 0 à environ 1 heure, tous les acides atteignent une concentration maximale avec une cinétique similaire;
- au-delà, la concentration des acides glyoxylique, formique et acétique diminue rapidement pour s'annuler alors que celle de l'acide oxalique et malonique continue de diminuer faiblement avec le temps.

Brillas et *al.* [25] ont montré que l'acide oxalique provient de la décomposition de l'acide glyoxylique.

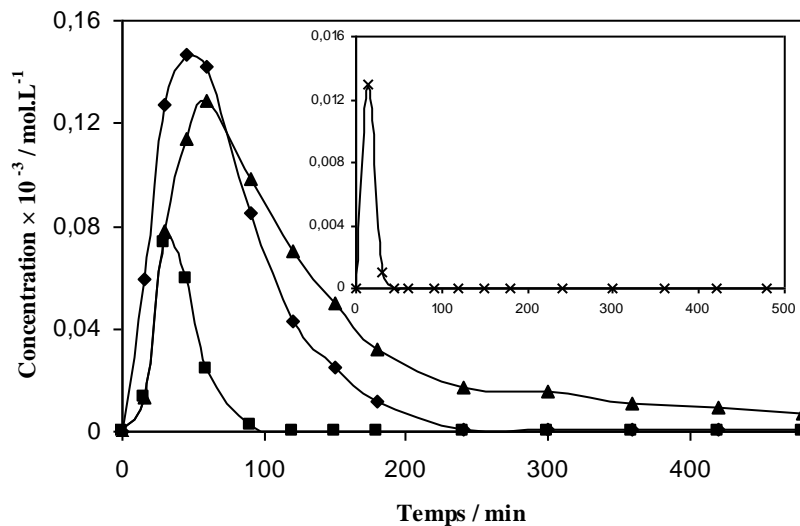
Ces résultats montrent clairement que la minéralisation des pesticides par procédé électro-Fenton passe par la formation d'acides carboxyliques issus de la dégradation de ses dérivés aromatiques sous l'action des radicaux hydroxyles. Ils sont en accord avec ceux de Brillas et *al.* [187] et Diagne et *al.* [18] qui ont rapporté la persistance de l'acide oxalique dans les solutions traitées à cause de la formation de complexes oxalato-ferriques difficilement minéralisables par

le procédé électro-Fenton. Ces complexes sont détruits très lentement par les radicaux hydroxyles.



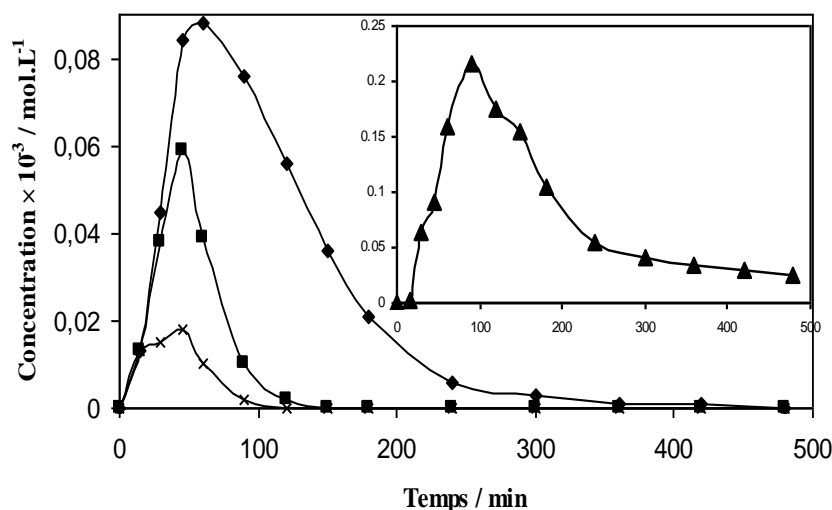
**Figure IV-11.** Évolution des acides carboxyliques au cours de l'électrolyse du chlortoluron.

$[\text{Chlortoluron}]_0 = 0,125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (catalyseur),  $I = 300 \text{ mA}$ . (◆) acide oxalique, (■) acide glyoxilique, (▲) acide malonique, (×) acide acétique



**Figure IV-12.** Évolution des acides carboxyliques au cours de l'électrolyse du carbofurane.

$[\text{Carbofurane}]_0 = 0,125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (catalyseur),  $I = 300 \text{ mA}$ . (◆) acide oxalique, (■) acide glyoxilique, (▲) acide malonique, (×) acide formique.



**Figure IV-13.** Évolution des acides carboxyliques au cours de l'électrolyse du bentazone. [Bentazone]<sub>0</sub> = 0,125 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>3+</sup>] = 0,1 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> (catalyseur), I = 300 mA. (◆) acide oxalique, (■) acide glyoxilique, (▲) acide malonique, (×) acide formique.

#### IV-5 IDENTIFICATION DES IONS INORGANIKES

De par la molécule de départ de chlortoluron comportant des atomes de chlore et d'azote, de carbofurane comportant des atome d'azotes et de bentazone comportant des atome de soufre et d'azote, les ions minéraux tels que Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et NH<sub>4</sub><sup>+</sup> devraient être libérés lors de la minéralisation. La libération et l'évolution de ces ions ont été suivies durant l'électrolyse des molécules mères grâce à la chromatographie ionique. Un suivi par chromatographie ionique des concentrations de ces ions (chlorure, nitrate, sulfate et ammonium) formés lors de la dégradation des trois pesticides est représenté sur les Figs. IV-14 - IV-16. Le tableau IV-10 donne les temps de rétention de ces différents ions identifiés.

**Tableau IV-10.** Temps de rétention des ions identifiés, [Pesticides]<sub>0</sub> = 0,125 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>3+</sup>] = 0,1 × 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, pH = 3, I = 100 mA.

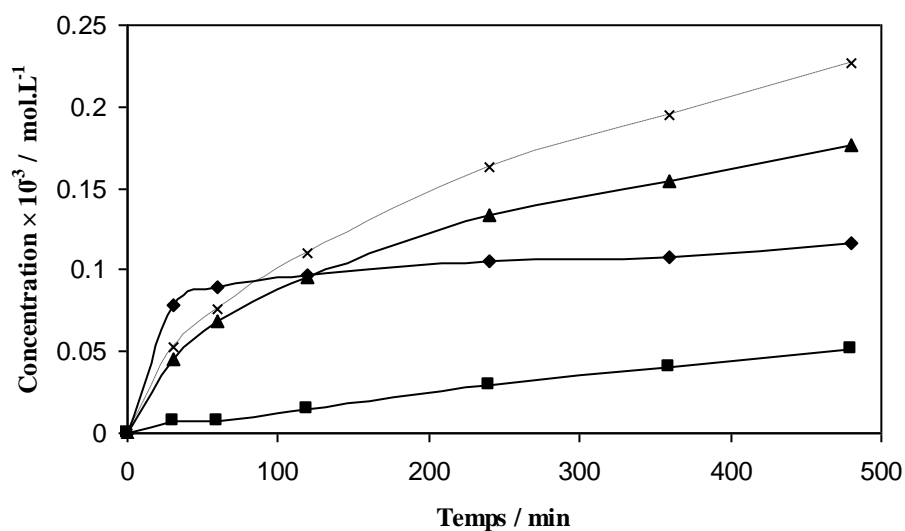
Ions	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
t <sub>R</sub> (min)	1,63 ± 0,20	3,18 ± 0,40	6,78 ± 0,30	5,57 ± 0,20

Pour le chlortoluron, la libération des ions chlorure est plus rapide que les ions ammonium et les acides carboxyliques (Fig. IV-14). Ceci indique que la déchloration du noyau aromatique se produit en même temps que la déméthylation et avant les réactions d'ouverture du cycle aromatique [25,145,200]. Au début, la libération des ions chlorure est rapide, au-delà

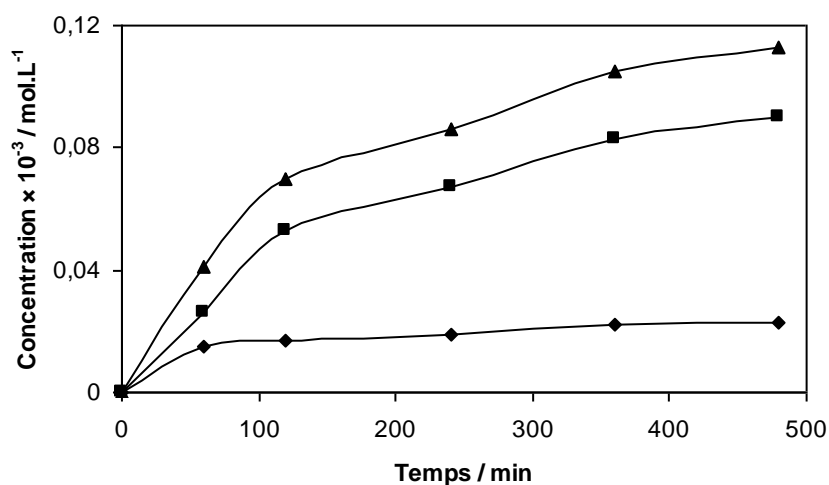
de 1 heure, elle devient de plus en plus lente. La déchloration est bien connue, lors de traitement par les POA dans tous les cas où des atomes de chlore sont présents sur la molécule initiale [20,110,141,157]. De ces analyses, il ressort que la libération des ions chlorure atteint approximativement sa valeur stoechiométrique ( $\approx 94\%$  du chlore contenu initialement dans la molécule mère) pour une durée de traitement de 8 heures.

Pour le bentazone (Fig. IV-15), la concentration des ions sulfate augmente progressivement au cours de l'électrolyse et au même temps que la disparition de la molécule initiale ce qui confirme la rapide apparition des ions sulfate en début de l'expérience. La libération de ces ions se fait simultanément avec la libération des ions ammonium. Ce comportement est similaire à ce qui a été trouvé par Diagne et *al.* [18]. La dernière valeur mesurée quant à la libération des ions (fin de traitement) correspond à des pourcentages de 97% de sulfate, présents dans la solution initiale de bentazone.

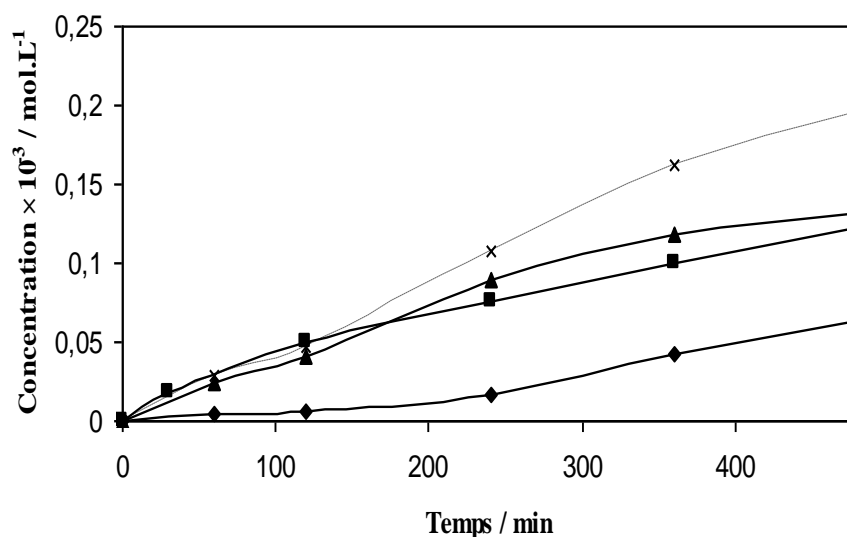
Les ions ammonium se libèrent dès le début d'électrolyse pour les trois pesticides en solution. Leur libération dans la solution se fait de façon simultanée avec la formation des acides carboxyliques. Les ions nitrate sont libérés plus lentement que les ions ammonium, démontrant que les ions ammonium sont les premiers sous-produits d'oxydation pour les trois pesticides [20,14]. Konstantinou et *al.* [114] ont démontré que les molécules organiques contenant de l'azote sont minéralisées en  $\text{NH}_4^+$  et en  $\text{NO}_3^-$ . L'attaque des radicaux hydroxyles sur l'azote est d'une façon ou d'une autre facilitée par les deux groupes amides et conduit à un rendement important de formation d'ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$ . Le bilan de matière d'azote a atteint, après 8 heures de traitement, une valeur de 78, 83, 90% d'azote organique initial du bentazone, carbofurane et chlortoluron respectivement. La non conservation de la masse de nitrate obtenue en fin de traitement par rapport à sa valeur théorique ( $0,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) est liée à une perte de l'azote sous forme de  $\text{NO}_2^-$  ou de gaz( $\text{NO}_x$ ) [18]. Il n'a pas été procédé à la détection de ces produits. La libération plus lente des ions de chlorure, de sulfate, de nitrate et d'ammonium pendant des longues durées d'électrolyse, est liée à la minéralisation des acides carboxyliques ou d'autres composés aliphatiques renfermant ces atomes. Cette libération des ions constitue une évidence de la minéralisation de la matière organique par cette technique d'oxydation avancée.



**Figure IV-14.** Évolution des ions nitrate, ammonium et chlorure au cours de l'électrolyse du chlortoluron.  $[\text{Chlortoluron}]_0 = 0,125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (catalyseur),  $I = 100 \text{ mA}$ . (♦) chlorure, (■) nitrate, (▲) ammonium, (×) azote totale.



**Figure IV-15.** Évolution des ions nitrate et ammonium au cours de l'électrolyse du carbofurane.  $[\text{Carbofurane}]_0 = 0,125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (catalyseur),  $I = 100 \text{ mA}$ . (♦) nitrate, (■) ammonium, (▲) azote totale.



**Figure IV-16.** Évolution des ions nitrate, ammonium et sulfate au cours de l'électrolyse du bentazone.  $[\text{Bentazone}]_0 = 0,125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (catalyseur),  $I = 100 \text{ mA}$ . (◆) nitrate, (■) sulfate, (▲) ammonium, (×) azote totale.

#### IV-6.CONCLUSION

L'utilisation de la méthodologie des plans d'expériences nous a permis d'une part, de déterminer l'effet de la concentration du chlortoluron, du temps d'électrolyse et de l'intensité du courant appliqué sur la destruction de ce pesticide, et d'autre part, de déterminer les conditions optimales de minéralisation du chlortoluron ( $[\text{Chlortoluron}]_0 = 0.125 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $I = 300 \text{ mA}$  et  $t = 8 \text{ h}$ ). Ces conditions optimales ont été employées pour la minéralisation du carbofurane et du bentazone en solutions aqueuses. Les constantes de vitesse absolues des réactions des radicaux hydroxyles sur le chlortoluron, le carbofurane et le bentazone sont déterminées par la cinétique de compétition et les valeurs de  $(4.8 \pm 0.2) \times 10^9$ ,  $(2.8 \pm 0.2) \times 10^9$  et  $(2.3 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L.s}^{-1}$  ont été trouvées. Ces valeurs se trouvent dans la gamme des constantes cinétiques pour l'hydroxylation des composés organiques possédant un squelette aromatique. La mesure du COT et les ions minéraux à la fin des expériences prouvent la capacité de cette technique à dépolluer les effluents d'une pollution organique en l'occurrence des pesticides.



## *CHAPITRE V:*

*OXYDATION D'UN MÉLANGE DE PESTICIDES  
PAR LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE  
ELECTROCHIMIQUE ET PHOTOCHEMIQUE*

## V.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la dégradation d'un mélange de trois pesticides (chlortoluron, carbofurane et bentazone) étudiés simultanément dans ce travail dans l'eau de robinet par différents procédés d'oxydation avancée à savoir : le photo-Fenton, l'oxydation anodique et l'électro-Fenton en utilisant comme anode le platine et l'électro-Fenton en utilisant comme anode l'électrode de diamant dopée au bord (BDD).

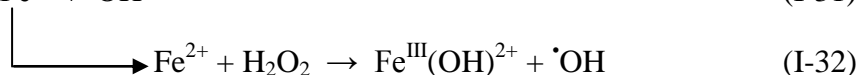
Dans cette partie, nous avons étudié en premier lieu l'oxydation des pesticides par le procédé photo-Fenton dans le but de démontrer l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur le taux de minéralisation des solutions étudiées.

En deuxième lieu, nous avons étudié l'oxydation par différents procédés d'oxydation avancée dans l'objectif :

- d'étudier la cinétique de dégradation et de minéralisation d'un mélange de trois pesticides;
- d'identifier, et de suivre l'évolution des ions inorganiques au cours de la minéralisation;
- de calculer le coût pour chaque procédé en vue d'une comparaison.

## V-2 MINÉRALISATION DU MÉLANGE DE PESTICIDES PAR LE PROCÉDÉ PHOTO-FENTON

Le procédé photo-Fenton consiste au couplage entre la réaction de Fenton et la photochimie. Il s'agit en effet de la réaction de Fenton assisté par la photochimie. Plusieurs travaux [107,157,201-203] ont montré que l'efficacité du procédé photo-Fenton dépendait du rapport entre les concentrations du peroxyde d'hydrogène et du fer qui sont les seuls réactifs utilisés dans ce système. Le pH optimal pour la production des radicaux hydroxyles est également de 3 dans le procédé photo-Fenton [105,107,203,204]. Les radicaux hydroxyles sont générés à partir de la photolyse d'ions ferriques et de la réaction de Fenton catalysée par la première. La minéralisation de la matière organique est accélérée par la photolyse de complexes ferriques  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  donnant des radicaux  $\cdot\text{OH}$  suivant la réaction I-31 et par la génération de  $\text{Fe}^{2+}$  provenant de sa photoréduction [205, 206] :



Un autre avantage important de ce couplage réside dans la diminution (ou l'élimination) de la formation de boues ferriques, car la photocatalyse de la réaction de Fenton permet

d'utiliser une concentration faible en ions ferriques. La combinaison du peroxyde d'hydrogène et du rayonnement UV avec les ions ferreux ou ferriques est un processus basé sur le concept où les sels de fer servent de photocatalyseur et le peroxyde d'hydrogène d'oxydant. Ce couplage permet de produire plus de radicaux hydroxyles en comparaison des systèmes  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  seul ou  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ . De ce fait, il favorise une minéralisation plus rapide d'une grande variété de polluants organiques.

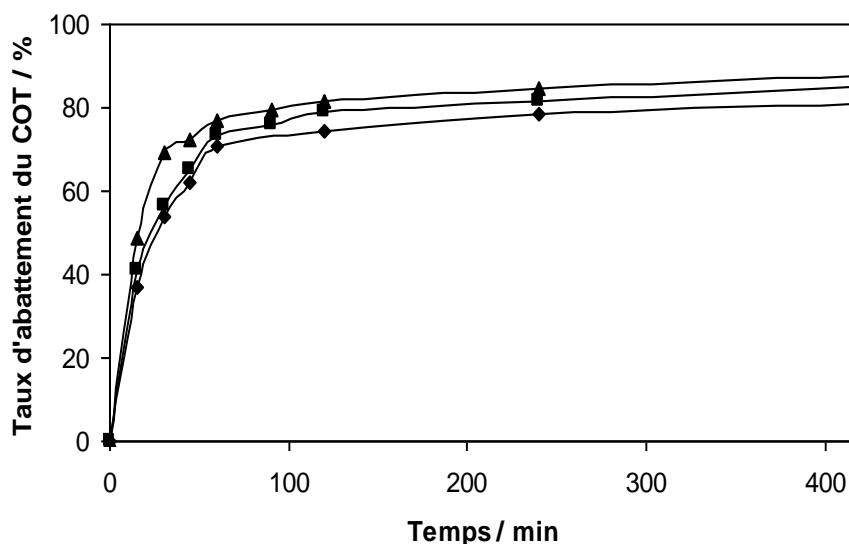
Dans cette partie, nous avons déterminé l'influence de trois paramètres sur la minéralisation du mélange de pesticides au cours du temps, à savoir : la concentration initiale du  $\text{Fe}^{3+}$ , la concentration initiale des trois pesticides et le rapport  $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ . Il est important d'optimiser ces paramètres pour diminuer le coût du traitement d'une part et rendre plus efficace le procédé d'autre part (diminuer les quantités de réactifs à ajouter en solution pour un meilleur abattement du COT).

### V-2.1. Effet de la concentration de $\text{Fe}^{3+}$

Le pH de la solution est fixé à 3. Pour des valeurs de pH supérieures à 4, la dégradation photochimique diminue fortement à cause de la précipitation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sous forme d'hydroxyde de fer qui réduit la concentration des ions de fer d'une part et la transmission du rayonnement UV [110] d'autre part. Nous avons fixé la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et nous avons varié la concentration du  $\text{Fe}^{3+}$  entre 0,1 et  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . La Figure V-1 montre que la vitesse de minéralisation est très rapide au début de la photolyse et devient lente à la fin du traitement. Ceci peut être expliqué par la production rapide des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton (I-13).



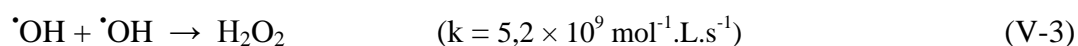
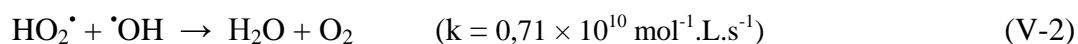
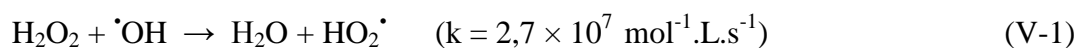
En plus, le taux d'abattement du COT augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de  $\text{Fe}^{3+}$ . En effet, lorsque la concentration de  $\text{Fe}^{3+}$  augmente, la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  augmente selon la réaction I-31 et par la suite, la vitesse de formation des radicaux hydroxyles augmente selon la réaction de Fenton [204,207].

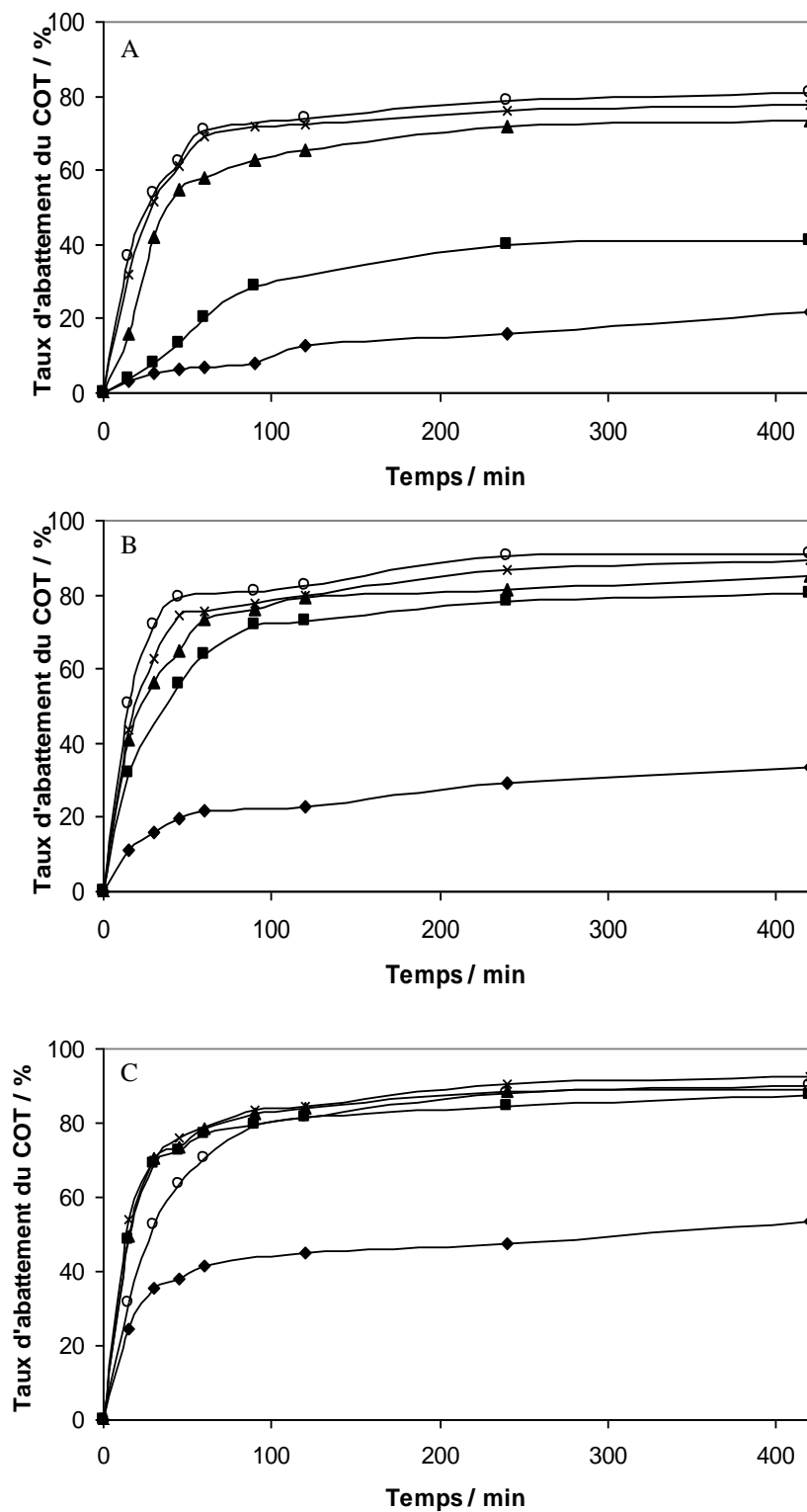


**Figure V-1.** Influence de la concentration initiale de  $Fe^{3+}$  sur la minéralisation du mélange de pesticides par photo-Fenton.  $[Fe^{3+}]_0$  :  $0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (◆),  $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (■),  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (▲).  $[Chlortoluron]_0 = [Carbofuran]_0 = [Bentazon]_0 = 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $pH = 3$ ,  $V = 1,4 \text{ L}$ .

### V-2.2. Effet du rapport $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$

La Figure V-2 montre l'évolution, lors du traitement photochimique, du COT contenu dans une solution aqueuse contenant initialement  $0,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de chacun des 3 pesticides en fonction du temps d'irradiation en faisant varier le rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$  de 1 à 100 ; en fixant la concentration de  $Fe^{3+}$  et en faisant varier celle de  $H_2O_2$ . Les courbes montrent que la minéralisation la plus rapide est obtenue pour le rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{3+}] = 50$  ( $[H_2O_2] = 50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Fe^{3+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Un rapport supérieur ou inférieur à cette valeur ne semble pas aller en faveur d'une diminution du temps de traitement ou d'une augmentation du pourcentage d'abattement du COT. Ceci est dû à l'excès de  $H_2O_2$  qui favorise la recombinaison entre les radicaux hydroxyles et la la réaction entre les radicaux hydroxyles et le  $H_2O_2$  selon les réactions V-1-V-3 [61,95,208].

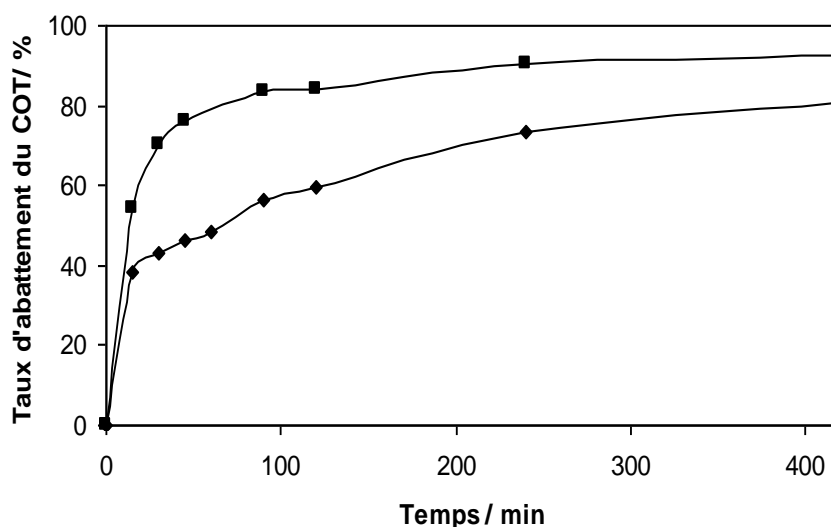




**Figure V-2.** Influence du rapport  $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$  sur la minéralisation du mélange de pesticides par photo-Fenton.  $[Fe^{3+}]_0$ :  $0.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (A),  $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (B),  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (C). R: 1 (◆), 10 (■), 20 (▲), 50 (×), 100 (○).  $[Chlortoluron]_0 = [Carbofuran]_0 = [Bentazon]_0 = 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 3, V = 1,4 L.

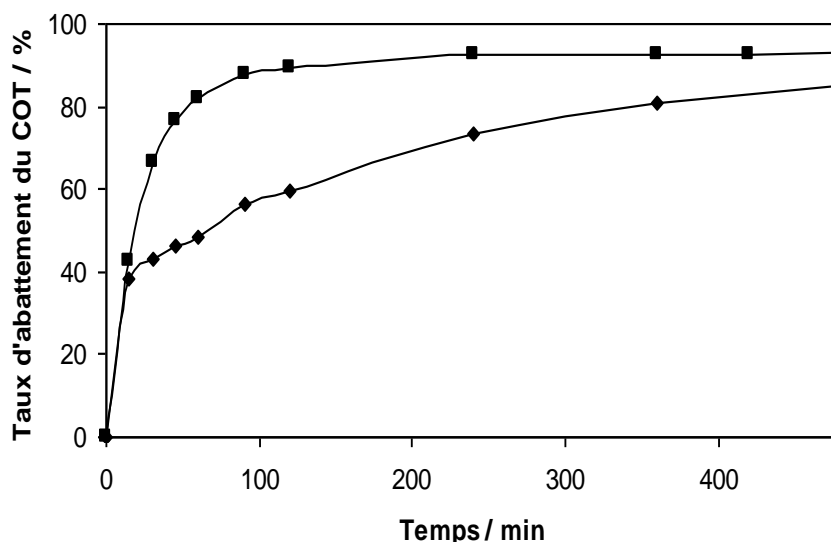
### V-2.4. Effet de la concentration initiale de pesticides

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de ce paramètre dans le procédé photo-Fenton. La Figure V-3 montre que l'efficacité de minéralisation (pour la même durée de traitement) diminue lorsque la concentration des pesticides augmente dans la solution à traitée. L'augmentation de la concentration de chaque pesticide de  $0,05$  à  $0,125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  diminue le taux d'abattement du COT de 93 à 85% au bout de 420 min. L'augmentation de la concentration des pesticides augmente le nombre de molécules de pesticides dans la solution pour le même nombre de radicaux hydroxyles, ce qui conduit à la diminution du taux d'abattement du COT [106,209].



**Figure V-3.** Influence de la concentration initiale des pesticides sur la minéralisation du mélange de pesticide par photo-Fenton.  $[\text{Chlortoluron}]_0 = [\text{Carbofuran}]_0 = [\text{Bentazon}]_0: 0,05 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\blacklozenge$ ),  $0,125 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\blacksquare$ ).  $R = 50$ .  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $V = 1,4 \text{ L}$ .

Pour augmenter le taux d'abattement du COT pour une solution de concentration  $0,125 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , nous avons doublé le rapport  $R$  de 50 à 100. La Figure V-4 montre que le taux d'abattement est passé de 85 à 93% au bout de 420 min. Cette augmentation est due à l'augmentation de la concentration de  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  et par conséquent de la quantité des radicaux hydroxyles produits [210].



**Figure V-4.** Influence du rapport  $R = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$  sur la minéralisation du mélange de pesticide par photo-Fenton.  $R$ : 50 (♦) and  $R = 100$  (■).  $[Fe^{3+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .  $[Chlortoluron]_0 = [Carbofuran]_0 = [Bentazon]_0 = 0.125 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $pH = 3$ ,  $V = 1.4 \text{ L}$ .

### V-3 MINÉRALISATION DU MÉLANGE DE PESTICIDES PAR LE PROCÉDÉ D'OXYDATION ANODIQUE

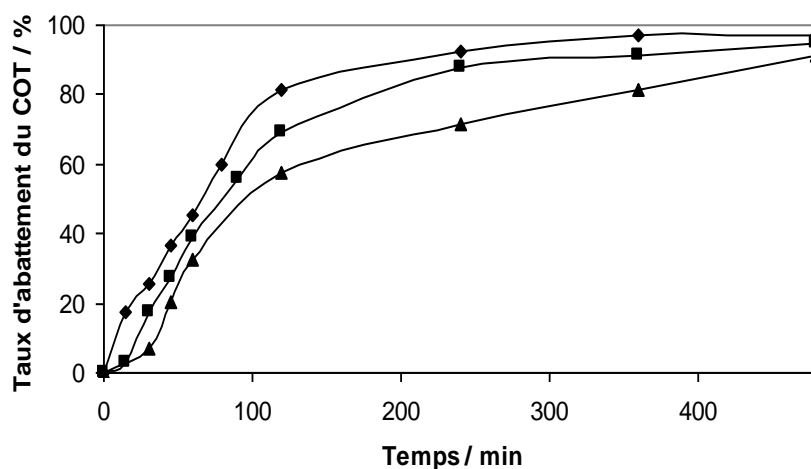
L'oxydation anodique est l'un des procédés électrochimique le plus prometteurs pour le traitement des polluants organiques. L'utilisation d'une anode de diamant dopé au bord (BDD) dans cette technique, a montré son efficacité pour la dégradation des composés aromatiques et des acides carboxyliques en solution aqueuse au pH acide [123,211,212]. Dans cette méthode les polluants sont dégradés par réaction avec le radical hydroxyle adsorbé ( $\cdot OH$ )<sub>ads</sub> à la surface de l'anode à haute surtension de  $O_2$  par oxydation de l'eau :



Le radical hydroxyle est un agent oxydant très puissant et non sélectif qui réagit rapidement avec les composés organiques, soit par une hydroxylation avec l'addition d'un groupe hydroxyle sur une liaison non saturée, soit par une déhydrogénation avec la perte d'un atome d'hydrogène, en déclenchant un mécanisme radicalaire qui conduit jusqu'à leur minéralisation complète.

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence du pH sur la minéralisation du mélange des trois pesticides. La Figure V-5 montre l'évolution du taux d'abattement du COT d'une solution aqueuse de pesticides en fonction du temps de traitement à différents pH (acide, neutre et basique). Pour les pH 3, 7 et 12, le taux d'abattement du COT atteint 97, 94 et 91 %

respectivement, au bout de 8 h de traitement. Ceci montre que la minéralisation est presque totale quelque soit le pH du milieu. La vitesse de minéralisation augmente lorsque le pH de la solution diminue.



**Figure V-5.** Influence pH sur la minéralisation du mélange de pesticide par oxydation anodique. pH: 3 (◆), 7 (■), 12 (▲).  $[\text{Chlortoluron}]_0 = [\text{Carbofuran}]_0 = [\text{Bentazon}]_0 = 0.125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $V = 300 \text{ mL}$ .

#### V-4 COMPARAISON DE PERFORMANCES DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

Afin de comparer les performances des différents procédés d'oxydation avancée (oxydation anodique, photo-Fenton, électro-Fenton avec électrode de Pt et électro-Fenton avec électrode de BDD), les expériences ont été réalisées à pH 3 et selon les conditions décrites dans le tableau V-1.

**Tableau V-1.** Conditions opératoires des différents procédés

Procédés	$[\text{H}_2\text{O}_2] \times 10^{-3}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[\text{Fe}^{3+}] \times 10^{-3}$ (mol L <sup>-1</sup> )	V (mL)	I (mA)
<b>Photo-Fenton</b>	100	1	1400	-
<b>Oxydation anodique</b>	-	-	250	300
<b>Electro-Fenton (Pt)</b>	-	0,1	250	300
<b>Electro-Fenton (BDD)</b>	-	0,1	250	300

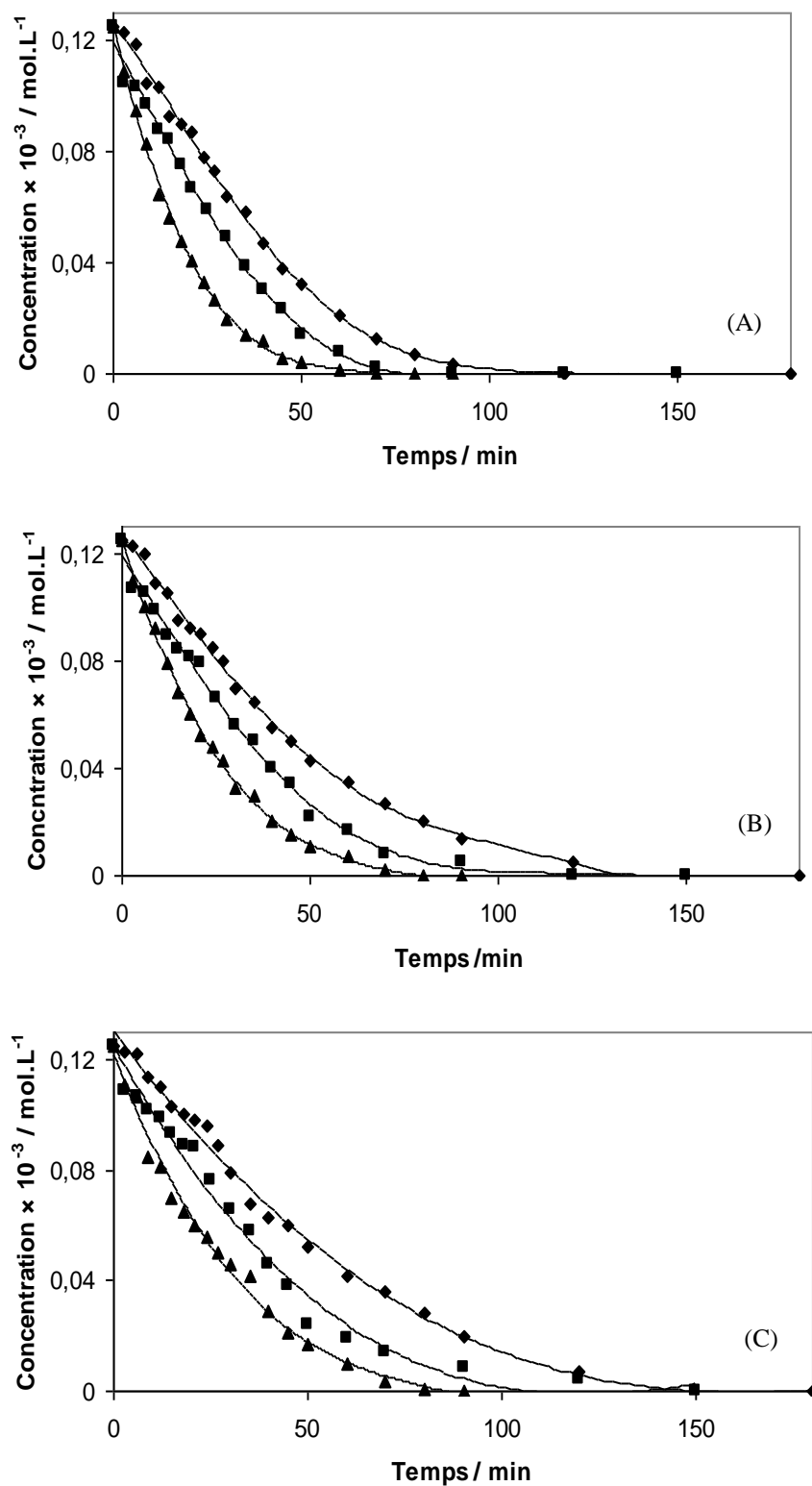


#### V-4.1. Étude cinétique

La Figure V-6 montre l'évolution de la concentration des trois pesticides en fonction du temps de traitement des différents procédés d'oxydation avancée. Le tableau V-2 présente une comparaison du temps nécessaire pour la destruction totale des trois pesticides par les différents procédés d'oxydation avancée. Il en ressort que la disparition des pesticides est tellement rapide par le procédé photo-Fenton que nous n'avons pas pu suivre leurs cinétiques de disparition. L'efficacité élevée de ce procédé est due à l'introduction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dès le début du traitement et à l'irradiation par le rayonnement UV. Ces deux facteurs peuvent influencer de manière significative la production de radicaux  $\cdot\text{OH}$  [106,213].

La dégradation des pesticides est très rapide par le procédé électro-Fenton (BDD), suivie par le procédé d'oxydation anodique. Le procédé électro-Fenton (Pt) est le plus lent. Le procédé électro-Fenton (BDD) est le procédé le plus performant, ceci est dû à la production d'une grande quantité des radicaux hydroxyles dans le milieu selon la réaction I-13 et à la surface de l'anode (BDD) selon la réaction V-4 qui est due à la haute surtension d'oxygène du BDD, ce qui provoque une augmentation de la vitesse de dégradation des pesticides [214].

L'utilisation d'une électrode de BDD comme anode dans le procédé électro-Fenton permet de réduire de 30% le temps nécessaire à l'élimination totale des pesticides par comparaison au procédé d'oxydation anodique. L'électrode de BDD permet la réduction de 70% de la durée de de traitement pour la destruction totale par comparaison avec l'électrode de Pt utilisée comme anode dans le procédé électro-Fenton. Le chlortoluron se dégrade en premier et le bentazone en dernier pour les différents procédés.



**Figure V-6.** Cinétiques de disparition du mélange de pesticides par les procédés d'oxydation avancée.

(A) chlortoluron, (B) carbofurane et (C) bentazone). Electro-Fenton avec anode Pt ( $\blacklozenge$ ), oxydation anodique ( $\blacksquare$ ), électro-Fenton avec anode BDD ( $\blacktriangle$ ).  $[\text{Chlortoluron}]_0 = [\text{Carbofurane}]_0 = [\text{Bentazone}]_0 = 0.125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $I = 300 \text{ mA}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $V = 250 \text{ mL}$ .

**Tableau V-2.** Comparaison des temps nécessaires à la destruction totale et les constantes apparentes des trois pesticides par les différents procédés d'oxydation avancée électrochimiques.  $I = 300 \text{ mA}$ ,  $[\text{chlortoluron}]_0 = [\text{carbofurane}]_0 = [\text{bentazone}]_0 = 0,125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

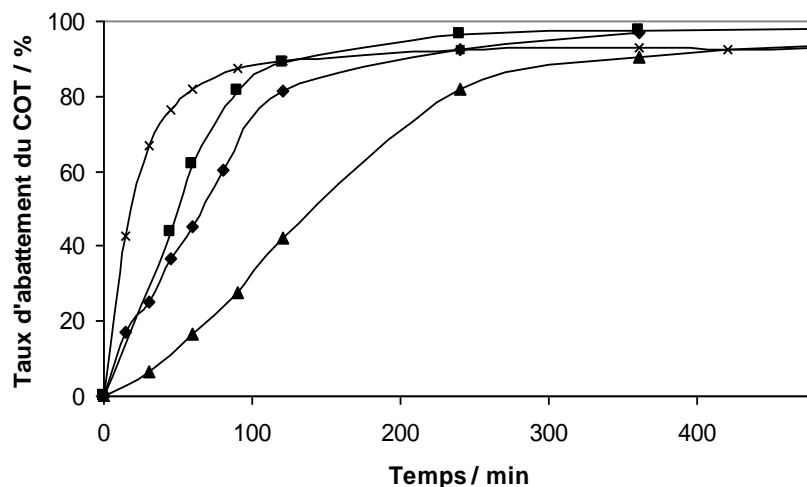
Procédés		Chlortoluron	Carbofurane	Bentazone
<b>Oxydation anodique</b>	<b>t (min)</b>	90	120	150
	<b>k<sub>app</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0,029	0,025	0,019
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,99	0,97	0,96
<b>Électro-Fenton (Pt)</b>	<b>t (min)</b>	120	150	180
	<b>k<sub>app</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0,019	0,016	0,012
	<b>R<sup>2</sup> (%)</b>	0,97	0,97	0,97
<b>Électro-Fenton (BDD)</b>	<b>t (min)</b>	70	80	90
	<b>k<sub>app</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0,054	0,04	0,035
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,99	0,99	0,98
<b>Photo-Fenton</b>	<b>t (min)</b>	-	-	-

#### V-4.2. Étude la minéralisation

Toutes les solutions traitées par l'anode BDD restent incolores alors que ceux traitées avec l'anode Pt change de couleurs et deviennent jaunâtres. Cette coloration est due probablement à la production de composés solubles polyaromatiques en concentration importante qui vont subir une ouverture du cycle aromatiques ultérieurement. Ces composés colorés ne s'accumulent pas dans les solutions lors des traitements utilisant le BDD comme anode car ils sont rapidement détruits [123].

La figure V-7 et le tableau V-2 montrent que pour le procédé photo-Fenton, la vitesse de minéralisation du mélange de pesticides est très rapide et devient presque constante au-delà de 120 min ce qui est dû à la résistance de quelques acides carboxyliques [215]. Quant aux procédés électrochimiques, le taux d'abattement augmente régulièrement en fonction du temps de traitement jusqu'à 240 min, au-delà l'évolution du TOC devient faible à cause de la minéralisation très lente des acides carboxyliques restants [212]. Dans les conditions de nos expériences et pour les solutions synthétiques du mélange de pesticides, la comparaison de performances de différents procédés semble favoriser le procédé photo-Fenton et electro-Fenton (BDD). Ceci est dû à la combinaison du réactif de Fenton avec l'électrode de BDD (procédé électro-Fenton avec l'anode BDD), et avec l'irradiation UV (procédé photo-Fenton).

Cependant le coût total exprimé en euro ou en dinar est nettement plus élevé dans le cas du procédé photo-Fenton (tableau V-3).



**Figure V-7.** Minéralisation du mélange de pesticides par les procédés d'oxydation avancée. Oxydation anodique (◆), électro-Fenton (BDD), (■) électro-Fenton (Pt) (▲) et photo-Fenton (x).  $[\text{Chlortoluron}]_0 = [\text{Carbofuran}]_0 = [\text{Bentazon}]_0 = 0.125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$ .

**Tableau V-3.** Comparaison de performance de minéralisation du mélange de pesticides par les différents procédés et calcul du coût.  $I = 300 \text{ mA}$ ,  $[\text{chlortoluron}]_0 = [\text{carbofurane}]_0 = [\text{bentazone}]_0 = 0,125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

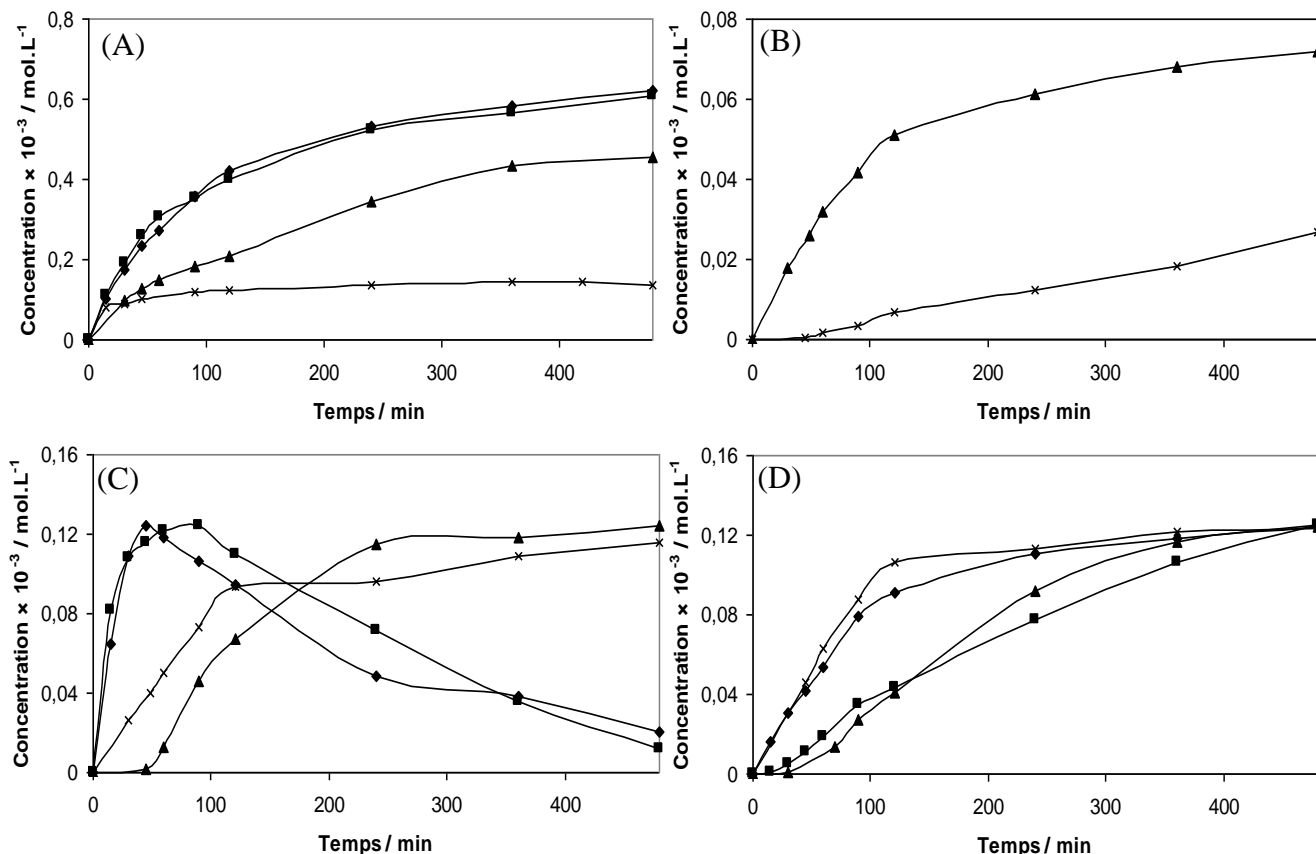
Procédés	$[\text{H}_2\text{O}_2] \times 10^{-3}$	$[\text{Fe}^{3+}] \times 10^{-3}$	Prix / $\text{m}^3$	120 min	240 min	480 min
	( $\text{mol L}^{-1}$ )	( $\text{mol L}^{-1}$ )				
Electro-Fenton (Pt)	50	1	Euro	41,10	42,00	43,76
			Dinar	75.30	76.48	78.86
Electro-Fenton (BDD)	-	0,1	Euro	42,87	45,54	50,86
			Dinar	77.67	81.24	88.38
Oxydation anodique	-	-	Euro	42,44	45,11	50,44
			Dinar	76.88	80.45	87.59
Photo-Fenton	-	0,1	Euro	77,37	83,10	94,51
			Dinar	139.71	147.37	162.68

### V-4.3. Identification et suivi des ions inorganiques

La Figure V-8 montre qu'il n'y a pas de formation d'ions nitrate pour le procédé d'oxydation anodique ni pour le procédé électro-Fenton (BDD). Par contre, les ions ammonium atteignent approximativement leur valeur stœchiométrique ( $\approx 99\%$  d'ammonium pour le procédé électro-Fenton (BDD) et  $97\%$  pour l'oxydation anodique) contenue initialement dans les molécules mères, au bout de 480 min de traitement. Par contre, la production des ions ammonium est nettement élevée par rapport aux ions nitrate pour le procédé électro-Fenton et photo-Fenton. Le bilan de matière d'azote a atteint une valeur de 77 et 33% d'azote organique initial du mélange de pesticides respectivement pour le procédé électro-Fenton et photo-Fenton, après 8 heures de traitement.

Pour tous les procédés, la libération des ions chlorure est plus rapide que tous les autres ions. La concentration des ions chlorure libérés lors du traitement atteint approximativement sa valeur stœchiométrique ( $\approx 99\%$  du chlore contenu initialement dans la molécule mère) au bout de 45 min et 90 min respectivement pour l'électro-Fenton (BDD) et l'oxydation anodique. Au-delà, la concentration diminue progressivement au cours du traitement. D'après Kraft et al. [216], cette diminution est due à l'oxydation des ions chlorures en  $\text{Cl}_2$  au niveau de l'électrode BDD. Pour le photo-Fenton et électro-Fenton (Pt), la libération du chlorure est rapide au début et devient lente vers la fin du traitement. Les ions chlorure atteignent approximativement leur valeur stœchiométrique ( $\approx 99\%$  d'ammonium pour le procédé électro-Fenton (Pt) et  $93\%$  pour le procédé photo-Fenton).

Quant aux ions sulfate, leurs libérations est progressive au cours du traitement et se fait simultanément avec celles des ions ammonium. Pour le procédé photo-Fenton et électro-Fenton (BDD), la libération des ions sulfate est très rapide jusqu'à 120 min, au-delà, l'évolution devient lente alors que pour l'oxydation anodique et l'électro-Fenton (Pt), la libération se fait progressivement tout le long du traitement. Au bout de 480 min, les ions sulfate atteignent leurs valeurs stœchiométriques ( $\approx 100\%$  pour tous les procédés).



**Figure V-8.** Évolution des ions inorganiques au cours du traitement du mélange de pesticides. (A) ammoniums, (B) nitrates, (C) chlorures et (D) sulfates. Électro-Fenton (BDD) (◆), oxydation anodique, (■) électro-Fenton (Pt) (▲) et photo-Fenton (×).  $[\text{Chlortoluron}]_0 = [\text{Carbofuran}]_0 = [\text{Bentazon}]_0 = 0.125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 3.

## V-5 CONCLUSION

Les résultats obtenus montrent que les solutions aqueuses contenant différents pesticides peuvent être dégradées de façon efficace par le système  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ . En effet, pour tous les rapports de  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$  étudiés, la dégradation de la matière organique intervient en moins de 15 min de traitement. En dehors de la réaction I-31, le rendement du système photo-Fenton est accéléré par l'apport supplémentaire de  $\text{Fe}^{2+}$  provenant des réactions II-25 et II-26. Pendant que la photolyse de complexes  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  produit un apport supplémentaire de radicaux hydroxyles, les réactions de transfert de charges ligand-métal provoquent une diminution du COT contenu dans le système.

La concentration en polluant organique et le rapport des réactifs  $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$  influe fortement sur l'efficacité du procédé photo-Fenton. La valeur optimale est propre à chaque solution à traiter, mais au-delà d'un rapport supérieur à 50 (50/1) pour une solution de  $0,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  pour chaque pesticide et un rapport supérieurs à 100 (100/1) pour une

solution de 0,125 mM, l'efficacité de la dégradation diminue en raison de la consommation de radicaux  $\cdot\text{OH}$  par le peroxyde d'hydrogène en excès [217]. Cette valeur est en parfait accord avec nos résultats. Par conséquent, sur le plan pratique, il faut veiller à ce que ni la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$ , ni celle de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ne soit un facteur limitant pendant le traitement. Des valeurs optimales doivent être requises pour obtenir un meilleur rendement de minéralisation et diminuer le coût des réactifs à utiliser.

Une comparaison des performances des différents procédés étudiés montre que le procédé photo-Fenton permet de détruire totalement les trois pesticides dès le déclenchement de la photolyse. Mais ce procédé présente l'inconvénient de l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dès le début de l'expérience ainsi que l'efficacité et la durée de vie de la lampe limitée. Quant au procédé électro-Fenton (BDD), oxydation anodique et électro-Fenton (Pt), ils permettent de détruire totalement tous les pesticides au bout de 90, 150 et 180 min respectivement. L'inconvénient des deux premiers procédés est l'utilisation de l'électrodes BDD qui ne peut pas être utilisé à l'échelle industrielle à cause de son coût élevé. Quant au procédé électro-Fenton, il présente l'inconvénient de la diminution de l'efficacité du courant au cours du traitement, ainsi que le recyclage des ions ferriques en fin d'expérience. Les quatre procédés permettent d'atteindre des taux de minéralisation supérieurs à 93%. La vitesse de minéralisation du mélange est rapide par le procédé photo-Fenton suivi du procédé électro-Fenton (BDD). Du point de vue de coût de fonctionnement, le procédé électro-Fenton (BDD) semble être favorisé avec un faible coût de l'ordre de 88 dinars.

# *CONCLUSION GÉNÉRALE*



Cette étude s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux résiduaires. Elle a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances de différents procédés d'oxydation avancée à savoir : le procédé électro-Fenton (avec l'anode Pt et BDD), l'oxydation anodique, le photo-Fenton et le plasma d'air humide pour la minéralisation de polluants organiques.

Ces procédés ont été appliqués à la dégradation et à la minéralisation des solutions aqueuses chargées de pesticides. La dégradation est effectuée par l'action des radicaux hydroxyles sur les composés organiques. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques et persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé ( $E^\circ = 2,70 \text{ V/ESH}$ ) et de leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers. Au cours de ce travail, l'étude a porté sur les solutions synthétiques dans l'eau pure et dans l'eau de robinet de chlortoluron, carbofurane et bentazone avec des concentrations initiales variant de  $0,05$  à  $0,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

La présence d'espèces réactives tel que  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HNO}_3$  et  $\text{HNO}_2$  dans le plasma d'air humide à décharge glissante a permis de mettre en évidence le caractère acide du plasma. Également, la présence d'espèces réactives oxydantes telles que  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}$ , dans le plasma d'air humide a permis d'oxyder le chlortoluron, évalué par analyse CLHP avec un taux de disparition de 45%. La combinaison entre le réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et la catalyse hétérogène ( $\text{UV/TiO}_2$ ) a permis une amélioration considérable de l'oxydation du chlortoluron en passant à 96%.

Le suivi de la minéralisation du chlortoluron par plasma d'air a été fait par analyse du COT. Le taux d'abattement du COT obtenu au bout de 10 h de traitement est de l'ordre de 54%.

L'étude des divers paramètres (intensité du courant, concentration initiale du chlortoluron et temps d'électrolyse) susceptibles d'influencer la disparition du chlortoluron par le procédé électro-Fenton, a été réalisée par la mise en œuvre d'un plan factoriel complet. Au cours de cette étude nous avons montré que la concentration du chlortoluron et l'intensité du courant ont une grande influence sur l'oxydation du chlortoluron (avec une contribution totale de 94%). De ce fait, la cinétique de disparition est largement influencée par les paramètres expérimentaux. Les valeurs des constantes de vitesse absolues sont déterminées par la technique de «cinétique compétitive» à l'aide d'un composé de référence (acide benzoïque) dont la constante de réaction avec les  $\cdot\text{OH}$  est bien connue. Les valeurs de  $(4,92 \pm 0,19) \times 10^9$ ;  $(3,24 \pm 0,16) \times 10^9$  et  $(2,63 \pm 0,10) \times 10^9 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$  ont été trouvées pour le chlortoluron, le carbofurane et le bentazone respectivement. Ces valeurs démontrent que ces

pesticides sont très réactifs vis-à-vis des radicaux hydroxyles. L'étude de la toxicité des trois pesticides a montré la formation de produits plus toxiques que le produit initial lui-même suite à leurs électrolyses.

L'utilisation de la méthodologie de la recherche expérimentale (matrice de Doehlert) a permis d'établir les conditions optimales de minéralisation, tout en réduisant au minimum le nombre d'expériences à réaliser. L'application de la matrice de Doehlert à l'optimisation des conditions de minéralisation du chlortoluron a conduit à retenir les conditions optimales suivantes :

- $[\text{Chlortoluron}] = 0,125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;
- $I = 300 \text{ mA}$ ;
- $t = 8 \text{ h}$ .

Ces conditions ont permis d'obtenir un abattement du COT de 98, 94 et 92 % respectivement pour le chlortoluron, le carbofurane et le bentazone pour une durée de 8 heures de traitement. À la fin de cette durée d'électrolyse, les solutions renferment toujours une faible concentration des acides carboxyliques. L'analyse qualitative/quantitative par CLHP a permis d'identifier l'acide glyoxilique, malonique, acétique et oxalique pour le chlortoluron, l'acide glyoxilique, malonique, formique et oxalique pour le carbofurane et le bentazone. L'acide oxalique, s'accumule dans le milieu, puisqu'il forme un complexe oxalato-ferriques difficilement minéralisables par les radicaux hydroxyles. La minéralisation des pesticides implique leur conversion en dioxyde de carbone, l'eau et des ions minéraux tels que chlorures, nitrates et ammoniums pour le chlortoluron, nitrates et ammoniums pour le carbofurane et sulfates, ammoniums et nitrates pour le bentazone.

L'étude de dépollution des solutions de pesticides par le procédé photo-Fenton (système  $\text{UV}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) montre que le taux de minéralisation augmente avec l'augmentation des doses des réactifs et de la concentration du polluant organique. La valeur optimale du rapport des réactifs  $R = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$  est de l'ordre de 100 (100/1) pour une solution de  $0.125 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de chaque pesticide.

La comparaison des performances des différents procédés d'oxydation avancés pour la minéralisation du mélange de trois pesticides dans l'eau de robinet montre que les procédés photo-Fenton et électro-Fenton (BDD) permettent une minéralisation rapide des pesticides. Ces résultats peuvent être expliqués par :

- la photoréduction du fer ferrique qui permet d'engendrer les radicaux supplémentaires en régénérant en même temps les ions ferreux nécessaires pour la réaction de Fenton (catalyse homogène), et d'autre part, une production directe des radicaux hydroxyles par photolyse de  $H_2O_2$  (procédé photo-Fenton);
- la production d'une grande quantité de radicaux  $\cdot OH$  dans le milieu par la réaction de Fenton et à la surface de l'anode (BDD) due à la haute surtension d'oxygène du BDD, ce qui provoque une augmentation de la vitesse de dégradation des pesticides.

En perspectives, pour améliorer les performances du plasma d'air humide, nous proposons d'améliorer le réacteur en utilisant à la place d'un réacteur ouvert, un réacteur fermé. En plus, nous allons augmenter le contact entre le plasma et l'échantillon en injectant l'échantillon directement dans le plasma au même temps que l'air humide.

Également, nous allons essayer d'identifier et de suivre les intermédiaires aromatiques formés suite à la dégradation du chlortoluron par électro-Fenton et ceci par analyse CLHP-MS.

*REFERENCES BIBLIORAPHIQUES*

- [1] Cunnif P. Official methods of analysis of AOAC International. 16th Edition. Editeur : Arlington, VA: AOAC international. 1995, ISBN/ISSN 0935584544.
- [2] Di Corcia A, Marchetti M. Method Development for Monitoring Pesticides in Environmental Waters: Liquid-Solid Extraction Followed by Liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, 26:1 (1992) 66-74.
- [3] Fenske R.A, Kedan G, Lu C, Fisker-Andersen J.A, Curl C.L. Assessment of organophosphorus pesticide exposures in the diets of preschool children in Washington State. *J. Exposure Analysis Environ. Epidemiol.*, 12 (2002) 21-28.
- [4] Meyer A, Chrisman J, Moreira J.C, Koifman S. Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Environ Res.*, 93 (2003) 264-271.
- [5] Viel J.F, Challier B, Pitard A, Pobel D. Brain cancer mortality among French farmers: the vineyard pesticide hypothesis. *Arch. Environ. Health.*, 53 (1998) 65–70.
- [6] Forman S, Novák J, Tykva R, Kás J, Wimmer Z, Ruml T. Evaluation of toxicity of pesticides and their biodegradation products using human cells. *Chemosphere*, 46 (2002) 209-217.
- [7] Guillard C, Fischer M, Herrmann J.M, Agüera A, Tejedor A, Piedra L, Fernandez-Alba A. Analyse des metabolites de degradation photocatalytique de divers pesticides dans les eaux de la région d'Almeria (Espagne). Actes du 30<sup>ème</sup> congrès du groupe français des pesticides. (2001), pp. 29-37.
- [8] Desjardins R. Le traitement des eaux, 2<sup>ème</sup> Ed, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, 1997, pp. 1-10.
- [9] Narbonne J.F. Substances toxiques persistantes (PTS) dans les corps gras : État des lieux d'après le rapport du programme des Nations-Unies pour l'environnement (PNUE). *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 10 : 4 (2003) 265-73.
- [10] Allegre C, Maisseub M, Charbita F, Moulina P. Coagulation–flocculation–decantation of dye house effluents: concentrated effluents. *J. Hazard. Mater.*, B116 (2004) 57–64.
- [11] Sado J. Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité. *Afnor Technique*, 1991.
- [12] Ormad M.P, Miguel N, Claver A, Matesanz J.M, Ovelleiro J.L. Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71 (2008) 97–106.
- [13] Ahling B, Wiberger K. Incineration of Pesticides Containing Phosphorus. *J. Environ. Qual.*, 8 (1979)12-13.

- [14] Vroumsia T, Steiman R, Seigle-Murandi F, Benoit-Guyod J.L, Khadrani A. Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlortoluron, diuron, and isoproturon) by soil fungi. A comparative study. *Chemosphere*, 33 (1996) 2045-2056.
- [15] Murray C.A, Parsons S.A. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere*, 54 (2004) 1017-1023.
- [16] Liou M.J., Lu M.C., Chen J.N. Oxidation of explosives by Fenton and Photo-Fenton processes. *Wat. Res.*, 37 (2003) 3172-3179.
- [17] Li Z.M., Shea P.J. Comfort S.D. Nitrotoluene destruction by UV-catalysed Fenton oxidation. *Chemosphere*, 36 (1998) 1849-1865.
- [18] Diagne M, Oturan N, Oturan M.A. Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *Chemosphere*, 66 (2007) 841-848.
- [19] Hammami S, Oturan N, Bellakhal N, Dachraoui M, Oturan M.A. 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 (2007) 75–84.
- [20] Özcan A, Şahin Y, Koparal A.S, Oturan M.A. Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *J. Hazard. Mater.*, 153 (2008) 718-727.
- [21] Oturan M.A. 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 (2000) 477-478.
- [22] Sirés I, Garrido A.J, Rodríguez R.M, Brillas E, Oturan N, Oturan M.A. Catalytic behavior of the  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Appl. Catal B: Environ.*, 72 (2007) 382-394.
- [23] Bellakhal N, Oturan M.A, N Oturan, Dachraoui M. Olive oil mill wastewater treatment by electro-Fenton process. *Environ. Chem.*, 3 (2006) 345-349.
- [24] Boye B, Dieng M.M, Brillas E. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. *J. electroanal. Chem.*, 557 (2003) 135-146.
- [25] Brillas E, Oturan M.A. Pesticides: Impacts environnementaux, gestion et traitements, M.A.Oturan et J.M. Mouchel, Editors (2007), chapitre 2, pp. 61-73.
- [26] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, 2004, Thèse de doctorat de l'Université de Marne la Vallée.

- [27] Lin S, Lin C, Leu H. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Wat Res.*, 33 (1999) 1735-1741.
- [28] Silva D.N, Zagatto P.J, Guardani R, Nascimento C.A. Remediation of polluted soils contaminated with linear alkylbenzenes using Fenton's reagent. *Brazilian Arch. Biolo. Technol*, 48 (2005) 257-265.
- [29] Yardin G, Chiron S. Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin. *Chemosphere*, 62 (2006) 1395-1402.
- [30] Li J, Zhou Z, Wang H, Li G, Wu Y. Research on decoloration of dye wastewater by combination of pulsed discharge plasma and TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalination*, 212 (2007) 123–128.
- [31] Doubla A, Bouba Bello L, Fotso M, Brisset J.-L. Plasmachemical decolourisation of Bromothymol Blue by gliding electric discharge at atmospheric pressure. *Dyes Pigm*, 77 (2008) 118-124.
- [32] Marouf-Khelifa K, Abdelmalek F, Khelifa A, Addou A. TiO<sub>2</sub>-assisted degradation of a perfluorinated surfactant in aqueous solutions treated by gliding arc discharge. *Chemosphere*, 70 (2008) 1995–2001.
- [33] Doubla A., Laminsi S, Nzali S, Njoyim E, Kamsu-Kom J, Brisset J.-L. Organic pollutants abatement and biodecontamination of brewery effluents by a non-thermal quenched plasma at atmospheric pressure. *Chemosphere*, 69 (2007) 332–337.
- [34] Hammami S, Bellakhal N, Kallel M, Dachraoui M. Mise au point d'un nouveau procédé de dégradation des polluants organiques dans les effluents de tannerie: le plasma d'air humide. Brevet N°18902, déposé à l'INNORPI, Tunisie 2007.
- [35] Carson R. *Silent Spring*. 40<sup>th</sup> anniversary, Ed. New York: Houghton Mifflin; 2002.
- [36] Bintein S, Devillers J. Evaluating the environmental fate of atrazine in France, *Chemosphere*, 32:12 (1996) 2441-2456.
- [37] Glotfelty D.E, Majewski M.S, Seiber J.N. Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogues in a foggy atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 24 :3 (1990) 353-357.
- [38] Schomburg C.J, Glotfelty D.E, Seiber J.N. Pesticide occurrence and distribution in fog collected near Monterey Californias 25:1 (1991) 155-160.
- [39] Collet T. Reconnaissance du sous-sol de la mangrove entre la pointe des grives et la pointe des sables Fort de France – BRGM, Martinique, 1988.
- [40] Piart J. Etude expérimentale des phénomènes de dégradation de certains insecticides organiques de synthèse. *Cahiers ORSTOM Volume 13, Numéro 1, série Biologie*, 1978.

- [41] Piart J. Etude expérimentale des phénomènes de dégradation de certains insecticides organiques de synthèse. ORSTOM, Cahiers ORSTOM Volume 13, Numéro 1, série Biologie, 1978.
- [42] Roche F, 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.
- [43] Poulain L, Mailhot G, Wong-Wah-Chung P, Bolte M. J. Photodegradation of chlortoluron sensitised by iron(III) aquacomplexes. *Photochem. Photobiol A: Chem.*, 159 (2003) 81–88.
- [44] Gennaro M.C, Marengo E, Gianotti V, Maurino V. New strategies for the determination of phenylurea pesticides by gas chromatography with hot splitless inlet systems. *J. Chromatogr A.*, 910 (2001) 79-86.
- [45] Berrada H, Font G, Molto J.C. Indirect analysis of urea herbicides from environmental water using solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A.*, 890 (2000) 303-312.
- [46] Martinez R.C, Gonzalo E.R, Laespada E.F, San Roman F.J.S. San Roman, *J. Chromatogr. A.*, 869 (2000) 471.
- [47] Tomlin C.D.S (Ed.). *The Pesticide Manual*, 12th ed., British Crop Protection Council, Surrey, UK, 2000.
- [48] Lide D.R, "Handbook Of Chemistry And Physics", CRC Press, 72<sup>ème</sup> édition (1991-1992).
- [49] Conseil national de recherches du Canada. Carbofurane : Critères pour interpréter les effets de son utilisation sur l'état de l'environnement. CNRC no. 16741, Ottawa (1979).
- [50] Toxnet. Toxicology Data Network. U.S. National Library of Medicine, Bethesda, MD (1988).
- [51] Daumer M.L, Beline F, Guiziou F, Sperandio M. Influence of pH and Biological Metabolism on Dissolved Phosphorus during Biological Treatment of Piggery Wastewater. *Biosystems Engineering.*, 96:3 (2007) 379–386.
- [52] Loehr R.C. *Pollution Control for Agriculture*. Academic Press, 1977, New York, NY, p. 382.
- [53] Bliefert C, Perraud R. *Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets*. 2001. Editions DeBoeck Université, Paris, p. 477.
- [54] Kim J, Cai Z, Benjamin M.M. Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. *J. Membr Sci.*, 310 (2008) 356–364.



- [55] Barbot E, Moulin P. Swimming pool water treatment by ultrafiltration–adsorption process. *J.Membr Sci.*, 314, (2008) 50-57.
- [56] Berbar Y, Amara M, Kerdjoudj H. Anion exchange resin applied to a separation between nitrate and chloride ions in the presence of aqueous soluble polyelectrolyte. *Desalination*, 223 (2008) 238–242.
- [57] Gao B-Y, Yue Q-Y, Wang Yan. Coagulation performance of polyaluminum silicate chloride (PASiC) for water and wastewater treatment. *Sepa. Purif. Technol.*, 56 (2007) 225–230.
- [58] Costaz P, Miquel J, Reinbold M. simultaneous electroflotation and disinfection of sewage. *Wat. Res.*, 17:3 (1983) 255-262.
- [59] Oturan M.A., Pinson J. Hydroxylation by electrochemically generated  $\cdot\text{OH}$  radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 13948-13954.
- [60] Brillas E, Sauleda R, Casado J. Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photo-electro-Fenton and peroxi-coagulation processes. *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 759-765.
- [61] Buxton G.V, Greenstock C.L, Helman W.P, Ross A.B. Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\text{HO}^\cdot/\text{O}^\cdot$ ) in aqueous solution. *J. phys. Chem. Ref. Data.*, 17:2 (1988) 513-759.
- [62] Antelman M.S, Harris F.J. *The Encyclopedia of chemical electrodes potentials*, Plenum Press, NY 1982.
- [63] Atkinson D.B, Smith M.A. Radical-molecule kinetics in pulsed uniform supersonic flows: termolecular association of  $\text{OH} + \text{NO}$  between 90 and 220 k. *J. Phys.Chem.*, 98:23 (1994) 5797-5800.
- [64] Oturan M.A, Aaron J.J, Oturan N, Pinson J. Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novelelectrochemical method. *Pestic. Sci.*, 55:5 (1999) 558-562.
- [65] Haag R.W, David Yao C.C. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ Sci Technol*, 26 (1992) 1005-1013.
- [66] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II: Dissociating organic compounds. *Wat Res.*, 17 (1983) 173-183.
- [67] Cater S.R, Bircher K.G, Stevens R.D.S. A second generation enhanced oxidation process for groundwater remediation. In: *Proceedings of a symposium on advanced*

- oxidation process for the treatment of contaminated water and air, Toronto Canada, 1990.
- [68] Glaze W, Chapin D. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.*, 9 (1987) 335-342.
- [69] Le G.T. Influence des ions chlorure, nitrate et sulfate sur les vitesses de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et d'oxydation de composés organiques par les systèmes  $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$ . Étude spectrophotométrique et modélisation cinétique, Thèse de doctorat Université Poitiers, 2003.
- [70] Smith R.M, Martell A.E. Critical stability constants; New York: Plenum Press, 1976.
- [71] Maruthamuthu P, Neta P. Phosphate Radicals. Spectra, Acid-Base Equilibria, and Reactions with Inorganic Compounds. *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 710 –713.
- [72] Black E.D, Hayon E. Pulse radiolysis of phosphate anions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 3199-3203.
- [73] Stuglik Z, Zagorski Z.P. Pulse radiolysis of neutral iron(II) solutions: oxidation of ferrous iron by OH radicals. *Radiat Phys. Chem.*, 17 (1981) 229-233.
- [74] Staehelin J, Bühler R.E, Hoigne J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis II,  $\text{HO}\cdot$  and  $\text{HO}_4\cdot$  as chain intermediate. *J. Phys. Chem.*, 88:24 (1984), 5999-6004.
- [75] Fenton H.J.H. Oxidation of tartaric acid in the presence of ferrous ion. *J. Chem Soc.*, 65 (1984) 899-910.
- [76] Spadaro J.T, Isabelle L, Renganathan V. Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1994) 1389-1383.
- [77] Bandara J, Morrison C, Kiwi J. 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 (1996) 57-66.
- [78] Benitez F.J, Acero J.L, Real F.J. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Wat. Res.*, 35:5 (2001) 1338-1343.
- [79] De Heredia J.B, Torregrosa J, Dominguez J.R, Peres J.A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, 45 (2001) 85-90.
- [80] Haber F, Weiss J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Roy. Soc. A.*, 134 (1934) 332-351.
- [81] Le T.G, De Laat J, Legube B. Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by  $\text{H}_2\text{O}_2$ . *Water Res.*, 38 (2004) 2384-2394.
- [82] Walling C, Weil T. Fenton's reagent revisited. *Int J. Chem Kinet.*, 6 (1974) 507-516.

- [83] Barb W.G, Baxendale J.H., George P, Hargrave K.R. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Nature*, 163 (1949) 692-694.
- [84] Barb W.G, Baxendale J.H, George P, Hargrave K.R. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide part II - the ferric ion reaction. *Trans Faraday Soc.*, 47 (1951) 591-616.
- [85] De Laat J, Gallard H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling. *Environ. Sci. Technol.*, 33:16 (1999) 2726-2732.
- [86] Gozzo F. Radical and non-radical chemistry of the Fenton like systems in the presence of organic substrates. *J. Mol.Catalysis A: Chem.*,171 (2001) 1-22.
- [87] Milburn R.M, Vosburgh W.C. A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron(III) ion. II. Polynuclear species. *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1352-1355.
- [88] Kinght R.J, R.N Sylva. Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25°C. I. *Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (1975) 779-783.
- [89] Turner D.R, Whitfield M, Dickson A.G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 45 (1981) 855-881.
- [90] Kiwi J, Lopez A, Nadtochenko V. Mechanism and kinetics of the  $^{\circ}\text{OH}$  radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl). *Environ. Sci. Technol.*, 34 (2000) 2162-2168.
- [91] Gallard H, De Laat J, Legube B. Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}$ . Mechanisms and simulation. *New J. Chem.*, 22:3 (1998) 263-268.
- [92] Rush J.D, Bielski B.H.J. Pulse radiolytic studies of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  with Fe(II)/Fe(III) ions. The reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction. *J. Phys. Chem.*, 89: 23 (1985) 5062-5066.
- [93] Rotschild W.G., Allen A.O. Studies in radiolysis of ferrous sulfate solutions I. Effect of oxygen concentration in 0.8 N sulfuric acid. *Radiat. Res.*, 8 (1958) 101-110.
- [94] Bielski B.H.J, Cabelli D.E, Arudi R.J., Ross A.B. Reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 14 (1985) 1041-1100.
- [95] Sehested K, Rasmussen O.L, Fricke H. Rate constant of  $^{\circ}\text{OH}$  with  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}_2^-$  and  $\text{H}_2\text{O}_2^+$  from hydrogen peroxide in pulse-irradiated oxygenated water. *J. Phys. Chem.*, 72:2 (1968) 626-631.

- [96] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, 98 (2003) 33-50.
- [97] Sanz J, Lombrana J.I, De Louis A.M, Ortueta M, Varona F. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environ. Chem. Lett.*, 1 (2003) 45-50.
- [98] Rivas J.F, Beltran J.F, Gimeno O, Frades J. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J. Agric. Food Chem.*, 49 (2001) 1873-1880.
- [99] Wan B.H, Wong K.M, Mok C.Y. Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution. *J. Agric. Food Chem.*, 42 (1994) 2625-2630.
- [100] Kochany J, Maguire R.J. Sunlight photodegradation of metolachlor in water. *J. Agric. Food Chem.*, 42 (1994) 406-412.
- [101] Legrini O, Oliveros E, Braun A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 93 (1993) 671-698.
- [102] Nicole I, De Laat J, Dore M, Duguet J.P, Bonnel C. Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. *Water Res.*, 24 (1990) 157-168.
- [103] Baxendal J.H, Wilson J.A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Trans. Faraday Soc.*, 53 (1957) 344-356.
- [104] Frank L.Y. Lam, Xijun Hu. A high performance bimetallic catalyst for photo-Fenton oxidation of Orange II over a wide pH range. *Catal. Commun.*, 8 (2007) 2125-2129.
- [105] Ravichandran L, Selvam K, Swaminathan M. Photo-Fenton defluorination of pentafluorobenzoic acid with UV-C light. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 188 (2007) 392-398.
- [106] Lucas M.S, Peres J.A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes Pigm.*, 71 (2006) 236-244.
- [107] Pignatello J.J. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-Catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 944-951.
- [108] Pignatello J.J, Liu D, Huston L.P. Evidence for an additional oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999) 1832-1839.
- [109] Rodriguez M, Timokhin V, Michl F, Contreras S, Gimenez J, Esplugas S. The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. *Catal. Today.*, 76 (2002) 291-300.
- [110] Faust B.C, Hoigne J. Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of  $\cdot\text{OH}$  radicals in clouds, fog and rain. *Atmos. Environ.*, 24 (1990) 79-89.

- [111] Kim S.H, Geissen S.U, Vogelpohl A. Land field leachate treatment by photoassisted Fenton reaction. *Water Sci. Technol.*, 25 (1997) 239-248.
- [112] Pignatello J.J, Y Sun. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water. Res.*, 8 (1995) 1837-1844.
- [113] Herrmann J.M, Guillard C, M Arguello, Aguera A, Tejedor A, Piedra L, Fernandez-Alba A. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catal. Today*, 54 (1999) 353-367.
- [114] Konstantinou K.I, Albanis A.T. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways. *Appl. Catal. B : Environ.*, 42 (2003) 319-335.
- [115] Trillas M, Peral J, Donèch X. Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO<sub>2</sub> in a flow system. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 67 (1996) 237-242.
- [116] Hoffmann M.R, Martin S.T, Choi X, Bahnemann W.D. Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69-75.
- [117] Prairie R.M, Evans R.L, Stange M.B, Martinez S.L. An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 1776-1782.
- [118] Vinodgopal K, Stafford U, Gray K.A, Kamat P.V. Electrochemically assisted photocatalysis. 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO<sub>2</sub> particulate films. *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 6797-6803.
- [119] Torimoto T, Ito S, Kuwabata S, Yoneyama H. Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of propyzamide. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996) 1275-1281.
- [120] Hoigné J. Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozone and advanced oxidation process. In: Hrubec J (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry (5) Part C, Quality and treatment of drinking water*, Part II, Berlin: Springer, 1998.
- [121] Macounova K, Klima J, Bernard C, Degrand C. Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron. *J. Electroanal. Chem.*, 457 (1998) 141-147.

- [122]Montilla F, Michaud P.A, Morallòn E, Vázquez J.L, Comninellis C. Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes. *Electrochem. Acta*, 47 (2002) 3509-3513.
- [123]Sirés I, Cabot P.L, Centellas F, Garrido J.A, Rodríguez R.M, Arias C, Brillas E. Electrochemical degradation of clofibrac acid in water by anodic oxidation. Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes. *Electrochem. Acta.*, 52 (2006) 75–85.
- [124]Bonfatti F, Ferro S, Lavezzo F, Malacarne M, Lodi G, De Battisti A. Electrochemical incineration of glucose as a model of organic substrat. II: Role of active chlorine mediation. *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 592-596.
- [125]Rodgers J.D, Jedral W, Bunce N.J. Electrochemical oxidation of chlorinated phenols. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 9 (1999) 1453-1457.
- [126]Feng J, Houk L.L, Johnson D.C, Lowery S.N, Carey J.J. Electrocatalysis of anodic oxygen transfer reactions: The electrochemical incineration of benzoquinone. *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 3626-3631.
- [127]Polcaro A.M, Palmas S, Renoldi F, Mascia M. On the performance of Ti/SnO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 29 (1999) 147-151.
- [128]Comninellis C, Nerini A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 25:1 (1995) 23-28.
- [129]Gherardini L, Michaud P.A, Panizza M, Comninellis C, Vatistas N. Electrochemical oxidation of 4-Chlorophenol for water treatment. *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) 78-82.
- [130]Tzedakis T, Savall A, Clifton M.J. The electrochemical generation of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates, batch and continuous processes. *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 911-921.
- [131]Matsue T, Fujihira M, Osa T. Oxidation of alkylbenzenes by electrogenerated hydroxyl radicals. *J. Electrochem. soc.*, 128:12 (1981) 2565-2569.
- [132]Fleszar B, Sobkowiak A. Hydroxylation of benzene and phenol during electroreduction of oxygen. *Electrochim. Acta*. 28 (1983) 1315-1318.
- [133]Hsiao Y.L, Nobe K. Hydroxylation of chlorobenzene and phenol in a packed bed flow reactor with electrogenerated Fenton's reagent. *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 943.
- [134]Qiang Z, Chang J.H, C.P Huang. Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> in Fenton oxidation processes. *Water Res.*, 37 (2003) 1308-1319.

- [135] Alvarez-Gallegos A, Plether D. The removal of low level 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 (1999) 2483-2492.
- [136] Brillas E, Calpe J.C, Casado J. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.*, 34: 8 (1999) 2253-2262.
- [137] Brillas E, Casado J. Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater. *Chemosphere*, 47 (2002) 241–248.
- [138] Otsuka K, Hosokawa K, Yamanaka I. One-step oxidation of benzene to phenol applying a fuel cell system. *Electrochim. Acta*, 34:10 (1989) 1485-1488.
- [139] Sirés I, Arias C, Cabot P.L, Centellas F, Garrido J.A, Rodríguez R.M, Brillas E. Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Chemosphere*, 66 (2007) 1660-1669.
- [140] Do J.S, Chen C.P. In-situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites. *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 936-942.
- [141] Oturan M.A, Oturan N, Lahitte C, Trévin S. Production of hydroxyl radical by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant: pentachlorophenol. *J. Electroanal. Chem.*, 507 (2001) 96-102.
- [142] Manahan S.E. *Environmental chemistry*, 6e Ed, Lewis publisher, U.S.A, 1994.
- [143] Kesraoui Abdessalem A, Oturan N, Bellakhal N, Dachraoui M, Oturan M.A. Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron. *Appl. Catal B: Environ.*, 78 (2008) 334–341.
- [144] Sirés I, Oturan N, Oturan M.A, Rodriguez R.M, Garrido J.A, Brillas E. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. *Electrochim. Acta.*, 52 (2007) 5493–5503.
- [145] Boye B, Dieng M.M, Brillas E. Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 3030-3035.
- [146] Zepp R.G, Faust B.C, Hoigné J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 313-319.
- [147] Oturan M.A, Pinson J. Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated  $\cdot\text{OH}$  radicals. *New J. Chem.*, 16 (1992) 705-710

- [148] Brillas E, Bastida R.M, Losa E, Casado J. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O<sub>2</sub>-Fed cathode. *J. Electrochem. Soc.* 142:6 (1995) 1733-1741.
- [149] Fockedey E., Van Lierde A. Coupling and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three dimensional electrodes. *Water Res.*, 36 (2002) 4169-4175.
- [150] Barbeni M, Minero C, Pellizzetti L. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere.*, 16 (1987) 2225-2232.
- [151] Kuo W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res.*, 26:7 (1992) 881-886.
- [152] Sedlak D.L, Andren A.W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991) 777-782.
- [153] Brillas E, E Mur, Sauleda R, Sanchez L, Peral J, Domenech X, Casado J. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Appl. Catal. B: Environ.*, 16 (1998) 31-42.
- [154] Guivarch E., Trévin S., Lahitte C, Oturan M.A. Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton Process. *Environ. Chem. Lett.*, 1 (2003) 138-144.
- [155] Arnold S, Hickey W.J, Harris R.F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 2083-2089.
- [156] Tomat R., Vecchi A. Electrocatlytic oxidation of toluene promoted by  $\cdot\text{OH}$  radicals. *J. Appl. Electrochem.*, 1 (1971) 185-188.
- [157] Edelahi M.C, Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de Doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [158] Vesilind P.A. Introduction to environmental engineering, Boston: PWS Publishing company, 1996, P.468.
- [159] Brillas E, Baños M.Á, Skoumal M, Cabot P.L, Garrido J.A, Rodríguez R.M. Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere*, 2 (2007) 199-209.
- [160] Moussa D, Moras F, Benstaali B, Addou A, Brisset J.L. Interactions plasma / solution : quelques experiences simples et illustratives. *Bulletin de l'Union des Physiciens Fr*, 811 (1999), 223-236.



- [161]Peyrous R. The effect of relative humidity on ozone production by corona discharge in oxygen or air-A numerical simulation-Part 1: Oxygen Ozone. *Sci. Eng.*, 12 :1 (1990) 19-40.
- [162]Peyrous R. Simulation de l'évolution temporelle de diverses espèces gazeuses créées par l'impact d'une impulsion électronique dans de l'oxygène ou de l'air sec ou humide. Thèse de Doctorat, Université de Pau, 1986.
- [163]Lelièvre J, Dubreuil N, Brisset J.L. Electrolysis processes in D.C. corona discharges in humid air. *J. Phys. III*, 5 (1995) 447-457.
- [164]Brisset J.L, Dubreuil N, Lelièvre. Electrolysis process in dc corona discharges in humid air. *J. Phys. III*, 5:4 (1995) 447-457.
- [165]Benstaali B, Moussa D, Addou A, Brisset J.L. Plasma treatment of aqueous solutes: some chemicals properties of a gliding arc humid air. *Eur. Phys.J.AP.*, 4 (1998) 171-179.
- [166]Abdessalem M, Bellakhal N, Dachraoui M. Preparation of zinc oxide films by humid air plasma. *J. Chem. Research*, (2003), 281-283.
- [167]Moussa D. Destruction du tributylphosphate par effluvage électrique. Utilisation d'un réacteur à décharge glissante. Thèse de Doctorat, université de Rouen, 1999.
- [168]Bellakhal N., Moras F, S Boulay, Desanaux C, Brisset J.L. The use of gliding arc discharge for pollution abatement of industrial waste waters. *Water Wast. Environ. Res.*, 2 (2001) 59-68.
- [169]Bellakhal N, Dachraoui M. Study of the benzotriazole efficiency as a corrosion inhibitor for copper in humid air plasma. *Materials Chem. Phys.*, 85 (2004), 366-369.
- [170]Kesraoui Abdessalem A, Hammami S, Bellakhal N, Dachraoui M. Pesticides: impacts environnementaux, gestion et traitements, M.A.Oturan et J.M. Mouchel, Editeurs (2007), chapitre 2, pp 131-137.
- [171]Lesueur H, Czernichowski A, Chapelle J. Dispositif de génération de plasma basse température par formation de décharges électriques. Brevet Français N°2639172, 1988.
- [172]Fridamn A.A, Petrousov A, Chapelle J, Cormier J.M, Czernichowski A, Lesueur H, Stevefelt J. *J. Phys. III France*, 4 (1994) 1449-1465.
- [173]Goi A, Trapido M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere*, 46 (2002) 913-922.
- [174]Edelahi M.C, Oturan N, Oturan M.A, Padellec Y, Bermond A, El Kacemi K. Degradation of diuron by the electro-Fenton process. *Environ. Chem. Lett.*, 1 (2004) 233-236.

- [175]Hao X, Zhou M, Xin Q, Lei L. Pulsed discharge plasma induced Fenton-like reactions for the enhancement of the degradation of 4-chlorophenol in water. *Chemosphere*, 66 (2007) 2185–2192.
- [176]Marouf-Khelifa K, Abdelmalek F, Khelifa A, Belhadj M, Addou A, Brisset J-L. Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge. *Sep. Purif. Technol.*, 50 (2006) 373–379.
- [177]Moussa D, Abdelmalek F, Benstaali B, Addou A, Hnatiuc E, Brisset J.L. Acidity control of the gliding arc treatments of aqueous solutions: application to pollutant abatement and biodecontamination. *Eur. Phys. J.-Appl. Phys*, 29 (2005) 189–199.
- [178]Brisset J.L, Doubla A, Amouroux J, Lelievre J, Goldmann M. Chemical reactivity of the gaseous species in a plasma discharge in air: an acid-base study. *Appl. Surf. Sci.*, 36 (1989) 530-538.
- [179]Burlica R, Kirkpatrick M.J, Locke B.R. Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water. *J. Electrostat.*, 64 (2006) 35–43.
- [180]Buxton G.V, Radiation chemistry of the liquid state (1) water and homogeneous aqueous solutions, in: A. Farhataziz, M.A.J. Rodgers (Eds.), *Radiation Chemistry, Principles and Applications*, VCH, Weinheim, Germany, 1987, 321–376.
- [181]Hickling A. Electrochemical processes in glow discharge at the gas–solution interface, in: J.O.M. Bockris, B.E. Conway (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1971, pp. 329–373
- [182]Dolan T.J. Electron and ion collisions with water-vapor, *J. Phys. D* 26 (1) (1993) 4–8.
- [183]Kornyshev A.A, Kuznetsov A.M, Spohr E , Ulstrup J. Kinetics of proton transport in water, *J. Phys. Chem. B.*, 107:15 (2003) 3351–3366.
- [184]Zhang Y, Zhou M, Hao X, Lei L. Degradation mechanisms of 4-chlorophenol in a novel gas–liquid hybrid discharge reactor by pulsed high voltage system with oxygen or nitrogen bubbling. *Chemosphere.*, 67 (2007) 702–711.
- [185]Abdelmalek F, Gharbi S, Addou A, Brisset J.L Degradation of industrial wastewater by Glidarc non- thermal plasma treatment. *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management. 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002)*, p.660-671.
- [186]Kaichouh G, Oturan N, Oturan M.A, El Kacemi K, El Hourch A. Degradation of the herbicide imazapyr by Fenton reactions. *Environ. Chem. Lett.*, 2 (2004) 31-33.
- [187]Brillas E, Boye B, Sirés I, Garrido J.A, Rodríguez R.M, Arias C, Cabot P.L, Comninellis C. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic

- oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochem. Acta.*, 49 (2004) 4487–4496.
- [188] Song-hu Y, Xiao-hua LI. Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method: relationship between chlorine content and degradation. *J. Hazard. Mater.*, 118 (2005) 85–92.
- [189] Goupy J, *La Méthode des Plans D'expériences*, DUNOD, Paris, 1996, pp.9–27.
- [190] Goupy J, *Traité d'Analyse et caractérisation: Techniques de l'ingénieur*, Editions Techniques d'Ingénieur (ETI), vol. 4, pp. PE 230/1–PE230/26.
- [191] Haaland D.P, *Experimental Design in Biotechnology*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1989.
- [192] Karam L.R, Bergtold D.S, Simic M.G. Biomarkers of  $\cdot\text{OH}$  radical damage in WTO. *Free Radic. Res.*, 12-13 (1991) 11-16.
- [193] Lewis G.A, Mathieu D, Phan-tan-Luu R. *Pharmaceutical Experimental Design*. Marcel Dekker, New York, 1998.
- [194] Sado J. *Les plans d'expériences: de l'expérimentation à l'assurance qualité*. AFNOR Technique, 1991.
- [195] Deolhert D.H, V.L Klee. Experimental design through level reduction of the d-dimensional cuboctahedron. *Discrete Math.*, 2 (1972) 309.
- [196] Ferreira S.L.C, dos Santos W.N.L, Quintella C.M, B.B Neto, Bosque-Sendra J.M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry-review. *Talanta*, 63 (2004) 1061–1067.
- [197] Hellal F, Dachraoui M. Application of Doehlert matrix to the study of flow injection procedure for selenium (IV) determination. *Talanta*, 63 (2004) 1089–1094.
- [198] Oturan M.A, Oturan N, Aaron J.J. Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *Actualité Chimique*, 277-278 (2004) 57-64.
- [199] Chou S.S, Huang Y.H, Lee S.N. Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method. *Water Res.*, 33:3 (1999) 751-759.
- [200] Brillas E, Banos M.A, Garrido J.A. Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Electrochem. Acta.*, 48 (2003) 1697-1705.
- [201] Xu M, Wang Q, Hao Y. Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process. *J. Hazard. Mater.*, 148 (2007) 103–109.

- [202] Evgenidou E, Konstantinou I, Fytianos K, Poulios I. Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. *Wat Res.*, 41 (2007) 2007–2015.
- [203] Fdil F., Aaron J-J., Oturan N., Chaouch A., Oturan M.A. Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux. *Rev. Sci. Eau.*, 16 (2003) 123-142.
- [204] Rathi A, Rajor H.K, Sharma R.K. Photodegradation of direct yellow-12 using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>. *J. Hazard. Mater.*, B102 (2003) 231–241
- [205] Sun Y., Pignatello J.J., Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 304-310.
- [206] Brillas E., Calpe J.C., Casado J. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.*, 8 (2000) 2253-2262.
- [207] Zuo Y, Hoigné J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 1014-1021.
- [208] Ghaly M.Y, Hartel G, Mayer R, Haseneder R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Manage*, 21:1 (2001) 41-47.
- [209] Modirshahla N, Behnajady M.A, Ghanbary F. Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes Pigm.*, 73 (2007) 305–310.
- [210] Huston P.L, Pignatello J.J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by photo-assisted Fenton reaction. *Water Res.*, 33:5 (1999) 1238-1246.
- [211] Boye B, Brillas E, Marselli B, Michaud P.A, Comninellis C, Farnia G, Sandonà G. Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode. *Electrochem. Acta.*, 51 (2006) 2872–2880.
- [212] Sirés I, Centellas F, Garrido J.A, Rodríguez R.M, C Arias, Cabot P.L, Brillas E. Mineralization of clofibric acid by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and Fe<sup>2+</sup> and UVA light as catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, 72 (2007) 373-381.

- [213] Tamimi M, Qourzal S, Barka N, Assabbane A, Ait-Ichou Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Sep.Purif. Technol.*, 61 (2008) 103-108.
- [214] Oturan M.A, Brillas E. Electrochemical advanced oxidation process (EAOPs) for environmental applications. *Portugalia Electrochem. Acta.*, 25 (2007) 1-18.
- [215] Farré M.J, Brosillon S, Domènech X, Pera J. Evaluation of the intermediates generated during the degradation of Diuron and Linuron herbicides by the photo-Fenton reaction. *J.Photochem. Photobiol A: Chem.*, 189 (2007) 364–373.
- [216] Kraft A., Stadelmann M., Blaschke M. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *J. Hazard. Mat.*, 103 (2003) 247–261.
- [217] Casero I, Sicilia D, Rubio S, Pérez Bendito D. Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. *Water Res.*, 31 (1997) 1985-1995.

# *ANNEXES*

## **Annexe I : Toxicologie et écotoxicologie**

Connaître le devenir des pesticides après leur épandage en zone agricole est une nécessité car la pollution engendrée par ces matières actives peut avoir des conséquences graves sur la santé humaine et l'environnement. L'ensemble de la communauté scientifique s'accorde sur le danger et la nocivité des produits phytosanitaires et de leurs métabolites sur l'environnement. La contamination s'effectue à tous les niveaux: de l'air à l'eau en passant par les aliments. Par rapport aux polluants dits «classiques» comme l'ozone O<sub>3</sub> ou NO<sub>2</sub>, il n'existe pas de surveillance systématique de la contamination en pesticides de l'air. Il n'existe pas non plus d'ailleurs, de normes de sécurité fixant une concentration limite de pesticides dans l'air.

### ➤ **I-4.2.1 Impact sur l'homme**

L'homme et les animaux en général, absorbent les pesticides et leurs produits dérivés via la nourriture, l'eau, l'air respiré ou par contact avec la peau ou les cuticules. Les agriculteurs et les ouvriers qui préparent les mélanges et réalisent les traitements ont plus de risque que le reste de la population d'être atteints par contact de la peau ou par inhalation.

Il s'est également avéré que des produits de dégradation des pesticides peuvent être aussi toxiques, ou même plus toxiques, que la molécule d'origine.

### ➤ **Impact sur l'environnement : écotoxicologie**

Comparée à la toxicité humaine, la nocivité pour les espèces environnementales passe souvent au second plan. Or, de l'utilisation accumulée des pesticides, il résulte une dégradation lente et progressive de la biodiversité des sols agricoles qui peuvent être assimilés plus à des systèmes artificialisés dévolus à une culture intensive qu'à des écosystèmes terrestres naturels.

Ainsi, les produits phytosanitaires parviennent jusqu'au sol et touchent bactéries, champignons, algues, vers de terre et insectes. Ces dégradations cumulées ont un effet nocif sur la fertilité du sol. Les pesticides et plus particulièrement les insecticides sont également dangereux pour les prédateurs, parasites et compétiteurs des ravageurs cibles. Des études ont montré que l'emploi massif de pesticides conduit en général à la diminution des effectifs d'insectes et autres invertébrés.

Bien que la plupart des traitements soient appliqués sur les parties aériennes des plantes, une bonne partie du produit atteint toujours le sol. Durant les périodes pluvieuses, les

pesticides présents sur les plantes ou adsorbés sur les particules du sol, peuvent rejoindre les écosystèmes aquatiques par l'intermédiaire des phénomènes de ruissellement et par conséquent impliquer une pollution des eaux des nappes phréatiques. Les propriétés phytotoxiques des pesticides peuvent également détruire le phytoplancton du milieu et briser ainsi la chaîne trophique, cette microflore étant essentielle au maintien de la fertilité.

La faune des milieux aquatiques n'est pas non plus épargnée. En effet, des concentrations importantes en lindane ont été retrouvées dans des tissus d'anguilles pêchées dans la réserve naturelle de la Camargue impliquant la mortalité des poissons.



## **Annexe II : Matrices de Doehlert**

### **I- INTRODUCTION**

Les matrices d'expériences proposées ici sont appelées « réseaux uniformes de Doehlert ». Elles possèdent plusieurs propriétés :

#### ➤ **Distribution uniforme des points expérimentaux**

Ces matrices d'expériences présentent une distribution uniforme des points expérimentaux dans l'espace des variables codées. Les points sont disposés suivant un réseau rhombique. Les réseaux uniformes sont particulièrement utiles lorsqu'on veut couvrir un domaine expérimental, de forme quelconque, d'un ensemble de points distribués uniformément, pour explorer la totalité du domaine (bornes et intérieurs) sans proposer de modèle a priori représentant la réponse. La densité de points sera déterminée par la taille de la maille initiale.

#### ➤ **Extension du réseau dans le domaine expérimental**

A la lumière des résultats obtenus, on pourra en effet chercher à explorer un domaine voisin, en réutilisant les points du réseau limitrophes de la nouvelle zone à explorer. De plus, dans une région particulière, le réseau pourra être resserré, par exemple en divisant la taille de la maille initiale par 2, afin de préciser la connaissance en cet endroit.

#### ➤ **Extension des variables étudiées**

Il est toujours possible d'ajouter de nouvelles variables à étudier sans que la matrice ne perde de sa qualité.

#### ➤ **Nombre d'expérience peu élevé**

Le nombre de points distincts  $N$  d'un réseau uniforme pour un nombre de facteurs  $k$  donné est :  $N = k^2 + k + 1$ .

#### ➤ **Nombre de niveaux des variables différents**

Une qualité intéressante de ces matrices d'expériences est le nombre de niveaux distinct pris par chacune des variables. On démontre que la première variable est à 5 niveaux, la dernière est à 3 niveaux et toutes les autres (sauf pour  $k = 2$ ) sont à 7 niveaux. En effet, les contraintes d'une expérimentation peuvent amener par exemple, à donner à une ou plusieurs

variables le moins de niveaux possibles. D'autres, au contraire, imposent que les variables aient autant de niveaux qu'il y a d'expériences. Pour résoudre ces deux problèmes, nous avons la possibilité de faire subir des rotations aux matrices d'expériences au moyen de matrices de rotation générées à partir des matrices d'Hadamard.

## II- CONSTRUCTION

Les réseaux uniformes de DOEHLERT sont générés à partir d'un simplexe.

### ➤ Obtention du réseau

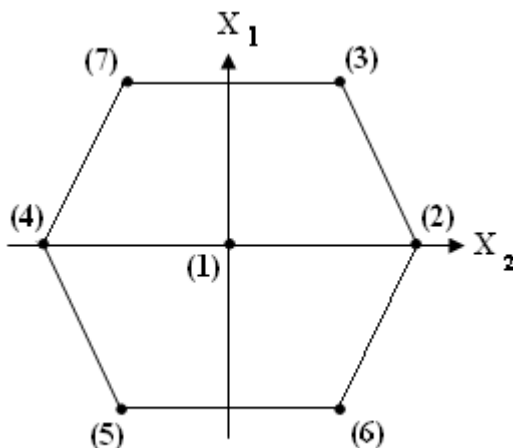
✓  $K = 2$

Les coordonnées du de la matrice initiale sont :

N°	$X_1$	$X_2$
(1)	0,000	0,000
(2)	1,000	0,000
(3)	0,500	0,866

Pour construire la matrice d'expériences du réseau uniforme, il faut, pour chaque variable soustraire successivement les coordonnées de chaque point à tous les autres. Bien entendu, il est inutile de soustraire les coordonnées du point (0,...,0) aux autres puisque les points restent inchangés.

N°	$X_1$	$X_2$	Obtenu par
(1)	0,000	0,000	
(2)	1,000	0,000	
(3)	0,500	0,866	
(4)	-1,000	0,000	(1) - (2)
(5)	0,500	-0,866	(1) - (3)
(6)	-0,500	-0,866	(2) - (3)
(7)	-0,500	0,866	(3) - (2)



Cette matrice d'expériences permet le calcul des coefficients d'un modèle de surface de réponse de degré 2.

✓  $K = 3$

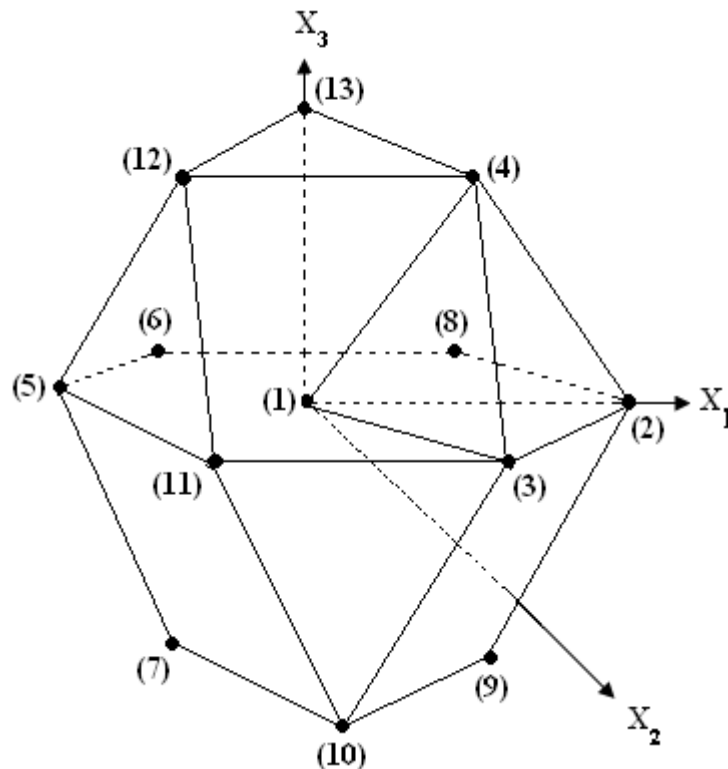
Les coordonnées du de la matrice initiale sont :

N°	$X_1$	$X_2$	$X_3$
(1)	0,000	0,000	0,000
(2)	1,000	0,000	0,000
(3)	0,500	0,866	0,000
(4)	-1,000	0,000	0,000

La matrice d'expérience de réseau uniforme est :

N°	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Obtenu par
(1)	0,000	0,000	0,000	
(2)	1,000	0,000	0,000	
(3)	0,500	0,866	0,000	
(4)	-1,000	0,000	0,000	
(5)	-0,500	-0,866	0,000	(1) - (2)
(6)	0,500	-0,866	0,000	(1) - (3)
(7)	-0,500	0,866	0,000	(1) - (4)
(8)	0,500	0,289	0,816	(2) - (3)
(9)	-0,500	-0,289	-0,816	(3) - (2)
(10)	0,500	-0,289	-0,816	(2) - (4)
(11)	0,000	0,577	-0,816	(3) - (4)
(12)	-0,500	0,289	0,816	(3) - (2)
(13)	0,000	-0,577	0,816	(4) - (2)

Comme on peut le remarquer, la figure géométrique engendrée par les 12 sommets (à l'exclusion du point (1)) est un cube octaédre qui peut être obtenu en joignant les milieux des arêtes d'un cube.



## II- PROPRIETES

### III-1 Extension du réseau

Comme nous l'avons mentionné précédemment, une des caractéristiques importantes des réseaux uniformes de Doehlert est de permettre une démarche séquentielle dans l'étude d'une surface de réponse du deuxième degré. En effet, contrairement à toutes les autres matrices connues il est facile de construire autour d'un des points du réseau, un nouvel hypercuboctaédre qui utilise une partie des points déjà effectués.

Nous illustrons cette propriété intéressante dans le cas de  $k = 2$ . Rappelons la matrice d'expérience initiale :

N°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	
(1)	0,000	0,000	•
(2)	1,000	0,000	•
(3)	0,500	0,866	
(4)	-1,000	0,000	
(5)	0,500	-0,866	•
(6)	-0,500	-0,866	•
(7)	-0,500	0,866	

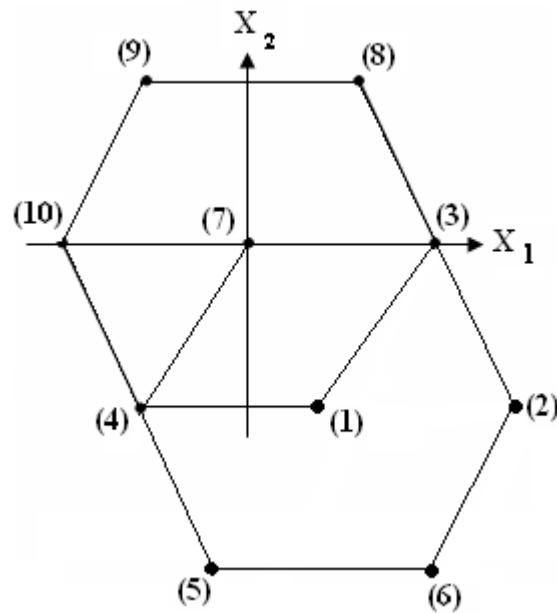
Supposons que nous voulons construire une nouvelle matrice autour du point (7), considéré maintenant comme origine. La matrice (exprimée dans le 1<sup>er</sup> axe système d'axes) devient :

N°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	
(7)	-0,500	0,866	•
(3)	0,500	0,866	•
(8)	0,000	1,732	
(9)	-1,500	0,866	
(4)	-1,000	0,000	•
(1)	0,000	0,000	•
(10)	-1,000	1,732	

Les points signalés par un (•) sont communs à l'ancienne et à la nouvelle matrice. Il n'est donc nécessaire d'ajouter que 3 nouveaux points, de coordonnées :

N°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	
(8)	0,000	1,732	•
(9)	-1,500	0,866	•
(10)	-1,000	1,732	

Les points se répartissent alors dans le plan de la façon suivante (par rapport au nouveau centre : le point (7)).



### III-2 Augmentation du nombre de facteurs en cours d'étude

Considérons la matrice d'expériences présentée pour  $k = 2$ . L'utilisation d'une telle matrice suppose que les autres facteurs qui peuvent exister sont gardés constants, à une valeur moyenne que nous pourrions considérer comme égale à zéro (pour la variable centrée réduite correspondante). Après l'étude des deux variables, nous pouvons désirer inclure l'étude de l'un des facteurs maintenus constants. Nous pouvons alors envisager deux démarches :

- construire une nouvelle matrice d'expérience comprenant 13 expériences,
- ajouter des expériences à la matrice d'expériences précédente de façon à utiliser au mieux les informations déjà obtenues.

Etudions la deuxième démarche : examinons le réseau uniforme pour  $k = 3$  (après avoir réarrangé les lignes).

N°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
(1)	0,000	0,000	0,000
(2)	1,000	0,000	0,000
(3)	0,500	0,866	0,000
(4)	-1,000	0,000	0,000
(5)	-0,500	-0,866	0,000
(6)	0,500	-0,866	0,000
(7)	-0,500	0,866	0,000
(8)	0,500	0,289	0,816
(9)	-0,500	-0,289	-0,816
(10)	0,500	-0,289	-0,816
(11)	0,000	0,577	-0,816
(12)	-0,500	0,289	0,816
(13)	0,000	-0,577	0,816

Nous remarquons que les 7 premiers points des 13 points sont ceux de la matrice pour  $k=2$ . Il n'y a donc que 6 points à ajouter pour passer de  $k = 2$  à  $k = 3$ . en effet, sur la figure représentant la répartition des points pour  $k = 3$ , il est clair que les 7 points de la matrice pour  $k = 2$  sont les sommets et le centre de l'hexagone (1), (2), (3), (5), (6), (8), (11) qui se trouvent dans le plan  $(X_1, X_2)$  et il suffit d'ajouter 3 points (4), (12) et (13) dans le plan  $X_3 = 0,816$  et 3 points (7), (9), (10) dans le plan  $X_3 = -0,816$ . Pour pouvoir utiliser cette propriété, il est donc nécessaire de ne pas fixer les facteurs non étudiés à des valeurs extrêmes.

#### IV- MATRICE D'EXPERIENCES

Le tableau ci-dessous donne les différentes matrices d'expériences jusqu'à  $k = 5$ . Pour toute valeur de  $k < 5$ , il suffit d'isoler la sous-matrice correspondante encadrée d'un double trait.

N°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>
1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3	0,500	0,866	0,000	0,000	0,000
4	-1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	-0,500	-0,866	0,000	0,000	0,000
6	0,500	-0,866	0,000	0,000	0,000
7	-0,500	0,866	0,000	0,000	0,000
8	0,500	0,289	0,816	0,000	0,000
9	-0,500	-0,289	-0,816	0,000	0,000
10	0,500	-0,289	-0,816	0,000	0,000
11	0,000	0,577	-0,816	0,000	0,000
12	-0,500	0,289	0,816	0,000	0,000
13	0,000	-0,577	0,816	0,000	0,000
14	0,500	0,289	0,204	0,791	0,000
15	-0,500	-0,289	-0,204	-0,791	0,000
16	0,500	-0,289	-0,204	-0,791	0,000
17	0,000	0,577	-0,204	-0,791	0,000
18	0,000	0,000	0,612	-0,791	0,000
19	-0,500	0,289	0,204	0,791	0,000
20	0,000	-0,577	0,204	0,791	0,000
21	0,000	0,000	-0,612	0,791	0,000
22	0,500	0,289	0,204	0,158	0,775
23	-0,500	-0,289	-0,204	-0,158	-0,775
24	0,500	-0,289	-0,204	-0,158	-0,775
25	0,000	0,577	-0,204	-0,158	-0,775
26	0,000	0,000	0,612	-0,158	-0,775
27	0,000	0,000	0,000	0,633	-0,775
28	-0,500	0,289	0,204	0,158	0,775
29	0,000	-0,577	0,204	0,158	0,775
30	0,000	0,000	-0,612	0,158	0,775
31	0,000	0,000	0,000	-0,633	0,755



**Annexe III : Montage d'une Décharge glissante**