



HAL
open science

Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA)

Hicham Zazou

► **To cite this version:**

Hicham Zazou. Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA). Matériaux. Université Paris-Est; Université Ibn Zohr (Agadir), 2015. Français. NNT : 2015PESC1071 . tel-01226447

HAL Id: tel-01226447

<https://theses.hal.science/tel-01226447>

Submitted on 9 Nov 2015

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 de l'Université Paris-Est et l'Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences d'Agadir

Spécialité :

Science et Techniques de l'Environnement

Présentée et soutenue publiquement par

Mr Hicham ZAZOU

Le 3 juillet 2015

DEGRADATION DE PESTICIDES DANS L'EAU PAR
LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE (POA)

DEGRADATION OF PESTICIDES IN WATER BY
ADVANCED OXIDATION PROCESSES (AOP)

Jury:

Rapporteurs :	Pr. GIL Otavio	Université Caen Basse Normandie, France
	Pr. EL KACEMI Kacem	Université Mohamed V-Agdal, Maroc
Co-Directeurs de Thèses	Pr. OTURAN Mehmet A.	Université Paris-Est, France
	Pr HAMDANI Mohamed	Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc
Examineurs :	Dr. OTURAN Nihal	Université Paris-Est, France
	Pr. ASSABANE Ali	Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc
	Pr. AIT ICHOU Yahya	Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc

Remerciements

*Les travaux de recherche de la présente thèse, en cotutelle, ont été réalisés au sein du Laboratoire « Géomatériaux et Environnement » (LGE) de l'Ecole doctorale "Sciences, Ingénierie et Environnement" (SIE) de l'Université Paris-Est, sous la direction de Monsieur le Professeur **Mehmet A. OTURAN** et au sein du Laboratoire de Chimie Physique (LCP) de la Faculté des Sciences, de l'Université Ibn Zohr d'Agadir, sous la direction de Monsieur le Professeur **Mohamed HAMDANI**.*

*Je saisis cette occasion pour adresser mes vifs remerciements à Mr le Professeur **Mehmet A. OTURAN** pour m'avoir accepté dans son équipe, et de m'avoir encadré, aidé, dirigé et guidé avec sérieux et compétences tout le long de ce travail. En parallèle, je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Mr le Professeur **Mohamed HAMDANI** qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, encadrer mes travaux, les accompagner de ses précieux conseils et me faire bénéficier de sa grande expérience scientifique.*

Ce travail a été réalisé dans le cadre du Programme Hubert Curien Maroco-Français N° MA/11/250 et dans le cadre du projet financé, pendant 3 ans, par MESRSFC/SCAC, IFM, au profit des Pôle de compétences restructurés, en 2012. Ainsi, il m'est agréable de remercier tous ces organismes et le Pôle Electrochimie et Chimie Analytique (PECCA) pour leurs aides précieuses.

*J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le professeur **Otavio GIL** de l'Université de Caen, Basse Normandie, France, et Monsieur le professeur **Kacem ELKACEMI**, de la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté d'en être les rapporteurs.*

*J'adresse l'expression de ma sincère reconnaissance à Madame **Nihal OTURAN**, Docteur Ingénieur au laboratoire des Géomatériaux et Environnement (LGE) à l'université Paris-Est Marne La Vallée, pour m'avoir aidé et conseillé et pour l'attention particulière et permanente accordée à ce travail. **Madame Nihal OTURAN** m'a fait un grand honneur d'examiner ma thèse.*

*Je tiens à remercier Monsieur les Professeurs **Ihya AIT ICHOU** et **Ali ASSABBANE** de la Faculté des Sciences d'Agadir pour l'honneur qu'ils m'ont témoigné en acceptant de juger cette thèse.*

*C'est avec beaucoup de plaisir aujourd'hui que j'exprime ma reconnaissance à ma collègue du laboratoire des Géomatériaux et Environnement, **madame SONMEZ-ÇELEBI Mutlu** professeur à l'Université Ordu de Turquie, pour sa collaboration et sa bonne humeur.*

*Je souhaite témoigner ma profonde gratitude à ma famille pour son inconditionnel soutien et je dédie cette thèse à ma mère **Fadma Hoummane** qui, tout au long de mes études et de ma vie, m'a encouragé, et sans laquelle je n'aurais pu atteindre mes objectifs.*

Enfin, j'exprime ma reconnaissance à tous mes amis et collègues des laboratoires LCP et LGE et tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

Liste des figures.....	07
Liste des tableaux.....	12
Liste des abréviations.....	15
Introduction générale	17

Chapitre 1 : Pesticides et Environnement : synthèse bibliographique

1.1 Généralités sur les pesticides.....	23
1.1.1 Définition.....	23
1.1.2 Historique des pesticides	23
1.1.3 Classification des Pesticides.....	23
1.1.4 Polluants organiques persistants (POPs).....	24
1.1.5 Présence et devenir des polluants Organiques Persistants dans l'environnement.....	25
1.1.6 Toxicité des pesticides.....	26
1.1.7 Pesticides étudiés dans ce travail et leurs Propriétés physico-chimiques	27
1.2 Procèdes et traitement des eaux contaminées par des polluants organiques.	32
1.2.1 Procédés physiques et physico-chimiques.....	32
1.2.2 Procédés biologiques	32
1.2.3 Procédé thermique (incinération)	32
1.2.4 Procédés d'oxydation avancée	33
1.2.5 Génération des radicaux hydroxyyles par les différents POA.....	40
1.3 Conclusion	51
1.4 Références	52

Chapitre 2: Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

2.1 Produits chimiques et standards	63
2.2 Dispositif expérimental.....	64
2.3 Techniques analytiques.....	66

2.3.1	Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP).....	66
2.3.2	Analyse des pesticides et des produits intermédiaires.....	67
2.3.3	Analyse des acides carboxyliques	69
2.3.4	Chromatographie en phase gazeuse-Spectrométrie de Masse (CG-MS)	72
2.3.5	Analyse par chromatographie ionique (CI).....	75
2.3.6	Analyse du carbone organique total (COT)	76
2.3.7	Mesure de la toxicité par la méthode bioluminescence MICROTOX	78
2.4	Coût énergétique :.....	80
2.5	Références	81

Chapitre 3: Etude de la dégradation du monochlorobenzène (MCB) et du 1,2-dichlorobenzène (1,2-DCB) par les procédés électro-Fenton et oxydation anodique

3.1	Introduction	83
3.2	Étude de la cinétique de dégradation des pesticides étudiés	83
3.2.1	Cas du procédé électro-Fenton :.....	84
3.2.2	Cas de l'oxydation anodique :	91
3.3	Détermination de la constante cinétique absolue du MCB et du 1,2-DCB	96
3.4	Étude de la minéralisation de solutions des pesticides étudiés.....	97
3.4.1	Minéralisation du MCB et 1,2-DCB par le procédé électro-Fenton	98
3.4.2	Minéralisation du MCB et du 1,2-DCB par l'oxydation anodique	105
3.5	Identification et suivi des intermédiaires au cours de l'oxydation du MCB et du 1,2-DCB	109
3.5.1	Intermédiaires aromatiques	109
3.5.2	Intermédiaires aliphatiques.....	113
3.6	Identification et évolution des ions inorganiques formés lors de l'oxydation du MCB et du 1,2-DCB.....	117
3.6.1	Cas du MCB	117
3.6.2	Cas du 1,2-DCB	118
3.7	Mécanisme de minéralisation du MCB et du 1,2-DCB.....	119
3.8	Conclusion	122
3.9	Références	123

Chapitre 4: Etude de la dégradation de l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique par les procédés électro-Fenton et oxydation anodique

4.1	Introduction	127
4.2	Étude cinétique de la dégradation du 2,4,5-T	127
4.2.1	Effet du Fer(II) sur la cinétique de dégradation du 2,4,5-T.....	128
4.2.2	Effet de l'intensité du courant sur la cinétique de dégradation du 2,4,5-T	130
4.2.3	Détermination des constantes cinétiques apparentes et absolues par cinétique compétitive	132
4.3	Étude de la minéralisation d'une solution aqueuse de 2,4,5-T.....	134
4.3.1	Effet de la concentration de $[Fe^{2+}]$ sur la cinétique de minéralisation du 2,4,5-T ...	134
4.3.2	Effet de l'intensité du courant sur la cinétique de dégradation du 2,4,5-T	135
4.4	Identification des intermédiaires.....	137
4.4.1	Identification et suivi des intermédiaires aromatiques.....	137
4.4.2	Identification et suivi des acides carboxyliques	140
4.5	Identification des ions inorganiques	142
4.6	Mécanisme de minéralisation du 2,4,5-T	143
4.7	Etude de la toxicité du 2,4,5-T	145
4.8	Conclusion	146
4.9	Références	147

Chapitre 5 : Etude de la dégradation de l'imazalil par procédé électro-Fenton avec les électrodes en Platine (Pt) et en diamant dopé au bore (BDD)

5.1	Introduction	151
5.2	Étude de la cinétique de la dégradation	152
5.2.1	Influence de la concentration du catalyseur $[Fe^{2+}]$ sur la cinétique de dégradation de l'imazalil.....	153
5.2.2	Influence de la nature de l'anode sur la dégradation de l'imazalil.....	155
5.2.3	Détermination des constantes cinétiques apparentes et absolues par cinétique compétitive	156

5.3	Étude de la cinétique de minéralisation	159
5.3.1	Influence de l'intensité de courant et la nature de l'anode sur la minéralisation de l'imazalil.....	159
5.4	Identification et suivi des intermédiaires au cours de la dégradation de l'imazalil.....	160
5.4.1	Evolution des intermédiaires aromatiques :	160
5.4.2	Evolution des acides carboxyliques	161
5.5	Identification et évolution des ions inorganiques formés lors de l'oxydation de l'imazalil	162
5.6	Mécanisme réactionnel de la minéralisation de l'imazalil	164
5.7	Conclusion	167
5.8	Références:	168

Liste des figures

Introduction générale

Figure 1: Variation de la consommation de pesticides dans divers pays entre 1990 et 2002 en tonnes par an. 17

Chapitre 1 : Pesticides et Environnement : synthèse bibliographique

Figure 1.1: Processus montrant le devenir des pesticides dans l'environnement. 26

Figure 1. 2 : Structure chimique de la molécule du monochlorobenzène . 27

Figure 1. 3 : Structure chimique de la molécule du 1,2-dichlorobenzène . 29

Figure 1.4 : Structure chimique de la molécule d sulfate d'imazalil. 30

Figure 1.5 : Structure chimique de la molécule de 2,4,5-T. 31

Figure 1.6 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO.34

Figure 1.7 : Différents procédés d'oxydation. 35

Chapitre 2 : Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

Figure 2.1 : Dispositif utilisé pour effectuer les expériences d'électrolyse avec le feutre de carbone comme cathode, (a) : anode de Platine, (b) : anode de BDD. 65

Figure 2.2 : Chromatographie Liquide à Haute Performance MERCK-HITACHI avec détecteurs UV-Vis et Fluorescence. 67

Figure 2.3 : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de mass (GC-MS). 73

Figure 2.4 : Logiciel d'analyse Thermo Xcalibur. 74

Figure 2.5 : Chromatographie ionique . 75

Figure 2.6. Analyseur du Carbone Organique Total -COT-VCSH. 77

Figure 2.7. Analyseur Microtox® M 500. 78

Chapitre 3 : Etude de la dégradation du monochlorobenzène (MCB) et du 1,2-dichlorobenzène (1,2-DCB) par les procédés électro-Fenton et oxydation anodique

Figure 3.1 : Effet de la nature de l'électrolyte support sur la cinétique de disparition du MCB et du 1,2-DCB lors du traitement par procédé électro-Fenton avec l'anode Pt. (a): Na₂SO₄ (50 mM), (b) NaCl (100 mM). [MCB] = [1,2-DCB] = 0,1 mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM, V = 230 mL I = (■) 50 mA, (◆) 100 mM, (▲) 300 mA, (●) 500 mA. 85

Figure 3.2 : Effet de la nature de l'électrolyte support sur la cinétique de disparition du MCB et du 1,2-DCB lors du traitement par procédé électro-Fenton avec l'anode BDD. (a): Na₂SO₄ (50 mM), (b) NaCl (100 mM). [MCB] = 0,1 = [1,2-DCB] = 0,1 mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM, V = 230 mL. (■) 50 mA, (◆) 100 mM, (▲) 300 mA, (●) 500 mA. 88

Figure 3.3 : Cinétique de disparition du 1,2-DCB lors du traitement par procédé électro-Fenton en fonction du courant appliqué, I = (■) 50 mA, (◆) 100 mM, (▲) 300 mA, (●) 500 mA. [1,2-DCB] = 0,1 mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [NaCl] = 100 mM, V = 230 mL, (a) : DSA-Na₂SO₄, (b) DSA-NaCl. 90

Figure 3.4 : Cinétique de disparition du MCB et 1,2-DCB lors du traitement par procédé d'oxydation anodique. Analyse par CLHP. [MCB] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [NaCl]=100 mM, V = 230 mL, (a) : Pt-Na₂SO₄, (b) BDD-Na₂SO₄, (c) BDD-NaCl, (d) Pt-NaCl (■) 50 mA, (◆) 100 mM, (▲) 300 mA, (●) 500 mA. 93

Figure 3.5 : Cinétique de disparition du 1,2-DCB lors du traitement par procédé d'oxydation anodique. Analyse par CLHP. [1,2-DCB] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [NaCl] = 100 mM, V = 230 mL, (a): DSA-Na₂SO₄, (b): DSA- NaCl, (■) 50 mA, (◆) 100 mM, (▲) 300 mA, (●) 500 mA. 94

Figure 3.6 : Détermination de la constante de vitesse absolue pour la réaction d'oxydation du MCB et 1,2-DCB respectivement à **Figure 3.6-(a)** et **Figure 3.6-(b)** avec les radicaux hydroxyyles au cours de traitement par procédé électro-Fenton. [MCB] = [1,2-DCB] = [pHB] = 0,1mM; V = 230 mL; [Fe²⁺] = 0,1 mM; pH = 3; [Na₂SO₄] = 50 mM; I = 60 mA. Anode: Pt. 97

Figure 3.7 : Effet du courant sur la minéralisation du MCB (C₀ = 0,2 mM ; COT = 14 mg /l) lors de traitement par procédé Electro-Fenton. Analyse par COT mètre. [Na₂SO₄] = 50 mM, [NaCl] = 100mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM, V = 230 mL, (a) : Pt-Na₂SO₄, (b) BDD-Na₂SO₄, (c) Pt- NaCl, (d) BDD-NaCl. I = (◆) 100 mM, (▲) 300 mA, (●) 500 mA, (○) 700 mA. 99

Figure 3.8 : Effet du courant sur la minéralisation du 1,2-DCB (C₀ = 0,14mM ; COT=14mg / l) lors de traitement par procédé Electro-Fenton. Analyse par COT mètre. [Na₂SO₄] = 50 mM, [NaCl] = 100 mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM, V = 230 mL, (a) : Pt-Na₂SO₄, (b): BDD-Na₂SO₄, (c):Pt- NaCl, (d): BDD- NaCl, (e) : DSA-Na₂SO₄, (f) DSA-NaCl (◆) 100 mM, (▲) 300mA, (●) 500mA, (○) 700 mA. 103

Figure 3.9 : Effet du courant sur la minéralisation du MCB (C₀ = 0,14 mM ; COT =14 mg / L) lors de traitement par procédé d'oxydation anodique. Analyse par COT mètre. [Na₂SO₄] = 50 mM, [NaCl] = 100M, V = 230 mL, (a): Pt-Na₂SO₄, (b): BDD-Na₂SO₄, (c): BDD- NaCl, (◆) 100mM, (▲) 300mA, (●) 500mA, (○) 700mA. 106

Figure 3.10 : Effet du courant sur la minéralisation du 1,2-DCB ($C_0 = 0,14$ mM ; COT =14 mg/l), lors de traitement par procédé d'oxydation anodique. Analyse par COT mètre. $[Na_2SO_4] = 50$ mM, $[NaCl] = 100$ mM, $V = 230$ mL, (a) : Pt- Na_2SO_4 , (b) BDD- Na_2SO_4 , (c) BDD- $NaCl$, (d) DSA- Na_2SO_4 , (e) DSA- $NaCl$ (♦) 100 mA, (▲) 300 mA, (●) 500 mA, (○) 700 mA. 107

Figure 3.11 : Diminution de la concentration du MCB (a) et formation et évolution des intermédiaires organiques (b) lors de l'électrolyse du 0,2 mM de MCB par le procédé électro-Fenton avec l'électrode de Pt. (■) : Hydroquinone; (□) : Benzquinone; (●) : Catéchol; (◇) : Phénol; (▲) : 2-Chlorophénol; (○) : 4-Chlorophénol, $I = 60$ mA; $[Na_2SO_4] = 50$ mM; $[Fe^{2+}] = 0,1$ mM; $V = 230$ mL; $pH = 3$. 111

Figure 3.12 : Identification des intermédiaires lors de l'électrolyse de 0,2 mM 1,2-DCB par voie électro-Fenton avec Pt, (■) : Pyrogallol; (●) : Catéchol; (▲) 2-Chlorophénol; (◇) : 1,2-DCB $I = 60$ mA; $[Na_2SO_4] = 50$ mM; $[Fe^{2+}] = 0,1$ mM; $V = 230$ mL et $pH = 3$. 112

Figure 3.13. Evolution des concentrations des acides carboxyliques durant l'électrolyse par électro-Fenton de 0,2 mM du MCB à 300 mA. $[Fe^{2+}] = 0,1$ mM; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 50$ mM; $V = 230$ mL. Méthode: (a) EF-Pt- Na_2SO_4 , (b) EF-BDD- Na_2SO_4 . (♦) : oxalique (■) : acétique; (Δ) : formique; (□) : maléique et (●) : fumarique. 114

Figure 3.14: Evolution des concentrations des acides carboxyliques durant l'électrolyse par électro-Fenton de 0,2 mM du 1,2-DCB à 300 mA. $[Fe^{2+}] = 0,1$ mM; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 50$ mM; $V = 230$ mL. Méthode: (a) EF-Pt- Na_2SO_4 , (b) EF-BDD- Na_2SO_4 . (♦) : oxalique, (▲) : malonique, (Δ) : formique, (×) : glyoxylique et (□) : maléique. 115

Figure 3.15. Evolution des concentrations des ions chlorures durant l'électrolyse par électro-Fenton de 0,12 mM de MCB à 300 mA. $[Fe^{2+}] = 0,1$ mM; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 50$ mM; $V = 230$ mL. Méthode: (♦) EF-Pt- Na_2SO_4 et (▲) EF-BDD- Na_2SO_4 . 117

Figure 3.16. Evolution des concentrations des ions chlorures durant l'électrolyse par électro-Fenton de 0,15 mM de 1,2-DCB à 300 mA. $[Fe^{2+}] = 0,1$ mM; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 50$ mM; $V = 230$ mL. Méthode: (♦) EF-Pt- Na_2SO_4 et (▲) : EF-BDD- Na_2SO_4 . 118

Figure 3.17. Mécanisme réactionnel général pour la minéralisation du MCB dans l'eau par les radicaux hydroxyles générés par le procédé électro-Fenton. 120

Figure 3.18. Mécanisme réactionnel de la réaction de minéralisation du 1,2-DCB dans l'eau par les radicaux hydroxyles générés par le procédé électro-Fenton. 121

Chapitre 4 : Etude de la dégradation de l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique par les procédés électro-Fenton et oxydation anodique

Figure 4.1: Chromatogramme par UV-Visible. 128

Figure 4.2 : Courbes d'étalonnage de l'imazalil. 130

Figure 4.3 : Cinétique de dégradation du 2,4,5-T ($C_0 = 0,1$ mM) au cours de traitement avec électro-Fenton avec l'anode Pt (a) et BDD (b) et l'oxydation anodique avec l'anode Pt (c) et BDD (d). $I =$ (♦) 100 mA, (▲) 300 mA, (●) 500 mA, (○) 1000 mA. $[Na_2SO_4] = 50$ mM, $V = 230$ mL. 131

Figure 4.4 : Détermination des constantes de vitesses apparentes au cours de traitement avec électro-Fenton avec l'anode Pt (a) et BDD (b) et l'oxydation anodique avec l'anode Pt (c) et BDD (d). [2,4,5-T] = 0,1 mM; [Fe²⁺] = 0,1 mM (seulement pour électro-Fenton); pH = 3; [Na₂SO₄] = 50 mM; V = 230 mL. 132

Figure 4.5 : Détermination de la constante de vitesse absolue pour la réaction d'oxydation du 2,4,5-T avec les radicaux hydroxyles au cours du procédé électro-Fenton. [2,4,5-T] = [pHB] = 0,1 mM; [Fe²⁺] = 0,1 mM; pH = 3; [Na₂SO₄] = 50 mM; I = 50 mA; V = 230 mL. Anode: Pt. 134

Figure 4.6 : Influence de la concentration des ions Fe²⁺ sur la minéralisation d'une solution aqueuse de 2,4,5-T à I = 100 mA par procédé électro-fenton avec l'anode Pt. [Fe²⁺] : (◇) 0 mM, (▲) 0,05 mM, (●) 0,1 mM, (○) 0,2 mM, (◆) 0,5 mM. 135

Figure 4.7. : Cinétique de minéralisation du 2,4,5-T (C₀ = 0,1 mM) par différents EAOPs: (a) EF-Pt, (b) EF-BDD, (c) OA-Pt, (d) OA-BDD. I : (◆) 100 mA, (×) 200 mA, (▲) 300 mA, (●) 500 mA, (○) 1000 mA. [Na₂SO₄] = 50 mM, V = 230 mL. 136

Figure 4.8 : Identification des intermédiaires aromatiques lors de l'électrolyse de 0,1 mM du 2,4,5-T par électro-Fenton avec l'anode du Pt, (A): 2,5-dichloro-1,4-benzenediol; (B): 2,4,5-trichlorophénol. I = 50 mA; [Na₂SO₄] = 50 mM; [Fe²⁺] = 0,5 mM; V = 230 mL et pH = 3. 138

Figure 4.9 : Chromatogramme GC et les spectres MS obtenus à partir de l'oxydation du 2,4,5-T (0,1 mM) par l'électro-Fenton avec anode de Pt au courant constant I = 50 mA, [Na₂SO₄] = 50 mM; [Fe²⁺] = 0,5 mM; V = 230 mL, pH = 3. 139

Figure 4.10: Evolution des concentrations d'acides carboxyliques durant l'électrolyse du 2,4,5-T (C₀ = 0,1 mM) par électro-Fenton de à 300 mA. (a) EF-Pt-Na₂SO₄, (b) EF-BDD-Na₂SO₄. (▲) oxalique; (◇) glyoxylique; (Δ) glycolique et (●) malique [Fe²⁺] = 0,1 mM; pH = 3; [Na₂SO₄] = 50 mM; V = 230 mL. 141

Figure 4.11: Evolution de la concentration des ions chlorures durant l'électrolyse par électro-Fenton du 2,4,5-T (C₀ = 0,1 mM) à 300 mA: (◆) EF-Pt et (▲) EF-BDD. [Fe²⁺] = 0,1 mM; pH = 3; [Na₂SO₄] = 50 mM; V = 230 mL. 143

Figure 4.12 : Schéma de minéralisation du 2,4,5-T en solution aqueuse, lors d'électrolyse par procédé Electro-Fenton. 144

Figure 4.13. Évolution du taux d'inhibition de la luminescence des bactéries *Vibrio fischeri* par une solution aqueuse de 2,4,5-T lors un traitement par électro-Fenton. [Fe²⁺] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, I = 300 mA, V = 230 mL. (●): anode Pt, (●): anode BDD. 145

Chapitre 5 : Etude de la dégradation de l'imazalil par de le procédés électro-Fenton

Figure 5.1: Spectre UV-Visible de l'imazalil. 152

Figure 5.2 : Courbes d'étalonnage du 2,4,5-T. 153

Figure 5.3 : Influence de la concentration des ions Fe²⁺ (catalyseur) sur la dégradation de l'imazalil lors du procédé électro-Fenton avec l'anode Pt (a) et BDD (b). [Fe²⁺] : (◆) : 0,05 mM, (●) : 0,1 mM, (○) : 0,2 mM, et (▲) : 0,5 mM. 154

Figure 5.4 : (a) : Influence de la nature de l'anode sur la cinétique de dégradation de l'imazalil : BDD (○) et Pt (●). [Imazalil] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM, pH = 3, courant appliqué = 500 mA. (b) : Analyse cinétique pour une cinétique de pseudo-premier ordre. 155

Figure 5.5 : Effet de l'intensité du courant appliqué sur la dégradation de l'imazalil lors du traitement avec l'anode Pt (a) et BDD (b): (◆) Pt-100 mA, (▲) Pt-300 mA, (●) Pt-500 mA, (◇) BDD-100 mA, (Δ) BDD-300 mA, (○) BDD-500 mA. [Imazalil] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM, pH = 3, volume 230 mL. 156

Figure 5.6 : Détermination de la constante de vitesse absolue par la cinétique compétitive pour la réaction d'oxydation de l'imazalil avec les radicaux hydroxyyles au cours du procédé électro-Fenton. [Fe²⁺] = 0,1 mM; pH = 3; [Na₂SO₄] = 50 mM; I = 60 mA; V = 230 mL. Anode: Pt. 158

Figure 5.7 : Effet de l'intensité du courant sur la minéralisation de l'imazalil avec l'électrode BDD et Pt. (○): Pt-500 mA, (□): Pt-1000 mA, (▲): BDD-300 mA, (●): BDD-500 mA, (■): BDD-1000 mA. [Imazalil] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [Fe²⁺] = 0,1mM, pH = 3, volume 230 mL. 159

Figure. 5.8 : Analyse de l'échantillon de l'imazalil (à t =0 min) par CG-MS. 160

Figure 5.9. Evolution de la concentration des acides carboxyliques lors de la minéralisation de l'imazalil (a) anode BDD, (b) anode Pt : (◆) oxalique, (Δ) oxamique, (□) fumarique, (●) maléique, (×) acétique. [Imazalil] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM, I = 1000 mA, pH = 3, volume: 230 mL .162

Figure 5.10 : Evolution des ions inorganiques au cours de la minéralisation de l'imazalil lors du traitement avec le procédé électro-Fenton avec l'anode BDD (a) et Pt (b): (▲) NH₄⁺, (□) NO₃⁻(blanc), (■) NO₃⁻, (◆) Cl⁻ [Imazalil] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [K₂SO₄] = 15 mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM, I = 1000 mA, pH = 3, Volume 230 mL. 163

Figure 5.11. Schéma de minéralisation de l'imazalil par électro-Fenton.

Conclusion générale

Figure 6. : Structure chimique de la molécule de : (a) : Hexaconazole, (b) : Iprodione. 170

Liste des tableaux

Chapitre 1 : Pesticides et Environnement : synthèse bibliographique

Tableau 1.1 : Classification des pesticides en fonction de leur cible.	24
Tableau 1.2 : Propriétés physico-chimiques du monochlorobenzène.	28
Tableau 1.3 : Propriétés physico-chimiques du 1.2-dichlorobebenzène.	29
Tableau 1.4 : Propriétés physico-chimiques de l'imazalil.	30
Tableau 1.5 : Propriétés physico-chimiques de 2,4,5-T.	31
Tableau 1.6 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau en milieu acide .	36
Tableau 1.7 : Orientation de la réaction <i>d'hydroxylation</i> par les substituants lors de la substitution électrophile sur les aromatiques.	37
Tableau 1.8 : Quelques valeurs de constantes de vitesse de réactions de $\cdot\text{OH}$ avec des composés minéraux et organiques.	38
Tableau 1.9 : Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.	39
Tableau 1.10 : Principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes.	43
Tableau 1.11 : Avantage et inconvénient de procédé photo-Fenton.	46

Chapitre 2 : Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

Tableau 2.1. Produits chimiques utilisés dans ce travail de thèse.	63
Tableau 2.2 : Composés de l'CLHP Merck Lachrom.	66
Tableau 2.3 : Paramètres d'analyse chromatographique.	68
Tableau 2.4 : Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage des pesticides par CLHP.	68
Tableau 2.5. Courbes d'étalonnages des acides carboxyliques obtenus par la CLHP.	70
Tableau 2.6 : Paramètres d'analyse chromatographique CG-MS.	75
Tableau 2.7 : Procédure de la mesure de toxicité.	78

Chapitre 3 : Etude de la dégradation du monochlorobenzène (MCB) et du 1,2-dichlorobenzène (1,2-DCB) par les procédés électro-Fenton et oxydation anodique

Tableau 3.1 : Constantes de vitesse apparentes calculées à partir du graphique $\ln ([X]_0 / [X]_t) = f(t)$ suivant une cinétique de pseudo 1 ^{er} ordre.	86
Tableau 3.2: Constantes de vitesse apparentes calculées à partir du graphique $\ln ([X]_0 / [X]_t) = f(t)$ suivant une cinétique de pseudo 1 ^{er} ordre.	87
Tableau 3.3 : Constantes de vitesse apparentes calculées à partir du graphique $\ln ([1,2-DCB]_0 / [1,2-DCB]) = f(t)$ suivant une cinétique de pseudo 1 ^{er} ordre.	91
Tableau 3.4 : Pouvoir d'oxydation d'une anode en milieu acide.	93
Tableau 3.5 : Constantes de vitesse apparente calculées à partir du graphique $\ln ([X]_0 / [X]_t) = f(t)$ suivant une cinétique de pseudo 1 ^{er} ordre.	95
Tableau 3.6 : Constante de vitesse apparente et absolue pour la réaction d'oxydation du MCB et 1,2-DCB avec les radicaux hydroxyles au cours du procédé électro-Fenton.	97
Tableau 3.7 : Pourcentage d'abattement du COT et évolution de l'efficacité du courant de la minéralisation (MCE) après 1 et 4 h du traitement par le procédé électro-Fenton dans les conditions expérimentales décrites dans les Figures 3.6 et 3.7.	104
Tableau 3.8 : Pourcentage d'abattement du COT et évolution de l'efficacité du courant de la minéralisation (MCE) après 1 et 4 h du traitement par oxydation anodique dans les conditions expérimentales décrites dans les Figures 3.9 et 3.10.	108
Tableau 3.9 : Structures moléculaires des intermédiaires cycliques générés lors de l'électrolyse du MCB et 1,2-DCB.	112
Tableau 3.10. Acides carboxyliques détectés lors de la minéralisation du MCB et du 1,2-DCB par le procédé électro-Fenton.	116

Chapitre 4 : Etude de la dégradation de l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique par les procédés électro-Fenton et oxydation anodique

Tableau 4.1 : Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) pour la dégradation du 2,4,5-T.	133
Tableau 4.2. Constantes de vitesse absolues (k_{abs}) pour la dégradation oxydative du 2,4,5-T par les radicaux hydroxyles.	134
Tableau 4.3 : Intermédiaires identifiés lors de la dégradation du 2,4,5-T par CG-MS.	140
Tableau 4.4 : Acides carboxyliques identifiés lors de la minéralisation du 2,4,5-T par le procédé électro-Fenton.	142

***Chapitre 5 : Etude de la dégradation de l'imazalil par procédé électro-Fenton
avec les électrodes en Platine (Pt) et en diamant dopé au bore (BDD)***

Tableau 5.1 : Constante de vitesse apparente de la dégradation de l'imazalil selon la cinétique de pseudo-premier ordre avec les anodes en Pt et en BDD à pH 3,0, à température ambiante, et sous différentes intensités de courant. 157

Tableau 5.2. Constantes de vitesse absolues (k_{abs}) pour la dégradation oxydative de l'Imazalil par les radicaux hydroxyles. 158

Tableau 5.3 : Intermédiaires réactionnels trouvés par CG-MS, lors de la dégradation de l'imazalil, par électro-Fenton. 161

Tableau 5.4 : Energie consommée par les anodes de Pt et BDD lors de traitement par électro-Fenton. 166

Liste des abréviations

2,4-D :	<i>Acide 2,4-dichlorophenoxy-acétique</i>
2,4,5-T :	<i>Acide 2,4,5-Trichlorophenoxy-acétique</i>
MCB :	<i>Monochlorobenzène</i>
DDT :	<i>Dichlorodiphényltrichloroéthane</i>
INERIS :	<i>Institut national de l'environnement industriel et des risques</i>
EPA :	<i>Environment protection agency «Agence américaine de protection de l'environnement»</i>
OMS :	<i>Organisation mondiale de la santé</i>
1,2-DCB :	<i>1,2-dichlorobenzène</i>
IMAZ :	<i>Imazalil</i>
DCO :	<i>Demande chimique en oxygène</i>
POA :	<i>Procédé d'oxydation avancée</i>
POP :	<i>Polluant organique persistant</i>
DBO₅ :	<i>Demande biologique en oxygène</i>
ESH :	<i>Electrode standard à hydrogène</i>
S :	<i>Substrat</i>
K_{abs} :	<i>Constante absolue</i>
k_{app} :	<i>Constante apparente</i>
Eq :	<i>Equation</i>
UV :	<i>Ultra-violet</i>
OA :	<i>Oxydation anodique</i>
EF :	<i>Electro-Fenton</i>
•OH_{ads} :	<i>Radicaux hydroxyles adsorbés</i>
M :	<i>Métal</i>
BDD :	<i>Boron Doped Diamond « Diamant dopé au bore »</i>
Pt :	<i>Platine</i>
DSA :	<i>Anode à dimensions stables</i>
CLHP :	<i>Chromatographe liquide à haute performance</i>
CI :	<i>Chromatographe ionique</i>

CG-MS :	<i>Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse</i>
COT :	<i>Carbone organique totale</i>
CT :	<i>Carbone totale</i>
MCE :	<i>Mineralization current efficiency</i>
F:	<i>Constante de Faraday (96487 C mol⁻¹)</i>
Vs:	<i>Volume de la solution</i>
m :	<i>Nombre d'atomes de carbone</i>
I:	<i>Courant appliqué (A)</i>
t:	<i>Temps d'électrolyse (h)</i>
n:	<i>Nombre d'électron échangé par la molécule de pesticide</i>
RLU :	<i>Luminescence des bactéries</i>
W:	<i>Energie électrique (kW h)</i>
P :	<i>Prix unitaire du (kW h) (Euro ou DH)</i>
U :	<i>Tension (V) :</i>
pHB :	<i>P-hydroxybenzoïque</i>
AB :	<i>Acide benzoïque</i>
PEOA:	<i>Procédés électrochimiques d'oxydation avancée</i>

Introduction générale

La protection de l'environnement et la problématique de la dépollution des eaux et des sols contaminés nécessitent une réaction rapide du monde entier. La pollution est bien souvent d'origine industrielle (rejet des effluents industriels non traités dans le milieu naturel) ou agricole, c'est-à-dire due au manque de précautions nécessaires pour éviter les fuites de déchets toxiques comme les engrais, les insecticides et les pesticides. Ces pesticides sont fréquemment utilisés dans le domaine agricole. Par conséquent, ils contribuent à la dégradation de la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines par leurs effets secondaires nocifs et toxiques.

Récemment, plusieurs études ont montré la présence de traces de pesticides dans les aliments [1–3] ainsi que dans les eaux souterraines et superficielles [4–6]. La toxicité de ces polluants organiques est liée à leur structure moléculaire qui est stable et résiste à la dégradation, ou bien au fait qu'ils se dégradent en produits secondaires plus dangereux et cancérigènes [7,8]. Au niveau mondial, il y a plusieurs centaines de formulations de pesticides et des milliers de substances actives qui sont utilisées pour protéger les cultures et améliorer leur rendement [9].

La France se situe au troisième rang mondial, derrière les États-Unis d'Amérique et le Japon, (Figure 1), en ce qui concerne l'utilisation des pesticides [10]. Ce classement s'explique par l'importance de la surface agricole utile de la France, avec près de 30 millions d'hectares de surface agricole cultivés. A titre d'exemple, la consommation Française de pesticides était, d'environ de 76 000 t en 2008 [11].

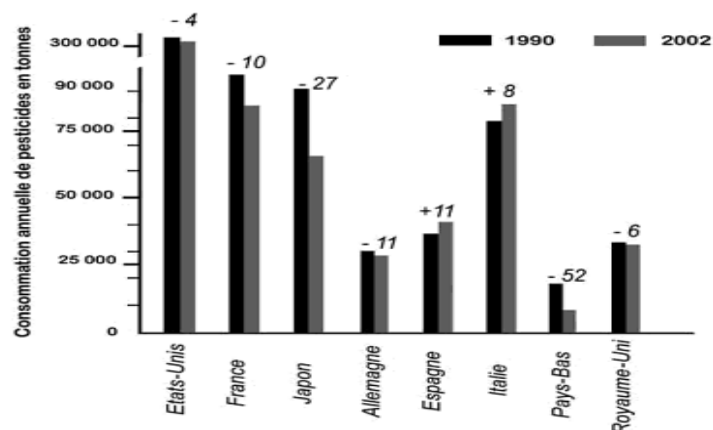


Figure 1. Variation de la consommation de pesticides dans divers pays entre 1990 et 2002 en tonnes par an [11].

En ce qui concerne le Maroc, environ la moitié de sa population réside en milieu rural dont 80 % travaille dans le domaine agricole. Au cours des dernières années, le Maroc a importé annuellement une moyenne de 8000 tonnes de pesticides [12]. Cette utilisation pose le problème de leur devenir dans l'environnement: contamination des ressources en eau, de l'air et du sol. Il apparaît donc nécessaire d'étudier le devenir de ces composés dans l'eau afin de mieux en mesurer les conséquences et en particulier leur impact environnemental.

L'étude de la décomposition de la matière organique est étudiée dès les années 1920, ce qui a permis de développer l'épuration biologique. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques (polluants organiques persistants (POPs)). Pour cela, beaucoup de recherches ont porté récemment sur une nouvelle classe de techniques d'oxydations appelée les procédés d'oxydation avancée (POA).

Ces procédés ont montré leur efficacité dans le traitement de polluants organiques toxiques et non biodégradables. Ces procédés génèrent, in situ, des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), qui sont des oxydants puissants ($E^\circ = 2,80 \text{ V} / \text{ESH}$), c'est-à-dire, ils sont capables d'oxyder tout composé organique ou organométallique jusqu'à l'étape finale d'oxydation (transformation du polluant en CO_2 et H_2O).

L'objectif de ce travail est de montrer l'efficacité et l'importance des procédés d'oxydation avancée, et en particulier le procédé électro-Fenton et l'oxydation anodique, pour la dégradation des pesticides. En effet, nous avons choisi d'étudier quatre polluants organiques, à savoir: 1-chlorobenzène (MCB), 1,2-dichlorobenzène (1,2-DCB), acide 2,4,5-trichlorophénoxy acétique (2,4-5-T) et imazalil. D'ailleurs, MCB est un composé aromatique monocyclique préparé en 1851. Il peut donc être à la base de nombreuses réactions chimiques, il est de plus en plus utilisé comme intermédiaire dans la synthèse de teintures, des pesticides, dont le dichlorodiphényltrichloro-éthane (DDT) [13], et d'autres désherbants ou fongicides (antimite). Aussi, il a été très utilisé pour produire le phénol, l'aniline et comme solvant (nettoyage des graisses). Cependant, les monochlorobenzènes sont souvent libérés dans les eaux usées et peuvent être détectés dans l'eau de surface et l'eau souterraine [5]. En raison de sa toxicité et de la nature réfractaire, MCB est résistant à la destruction par le traitement biologique [14]. Le 1,2-DCB est utilisé majoritairement comme un intermédiaire dans la synthèse de plusieurs composés organiques (michloroaniline) et dans la synthèse des herbicides propanil, diuron et neburon [15]. L'imazalil est un pesticide de la famille des fongicides, qui est utilisé pour empêcher la détérioration de la qualité du produit [16-19].

Le dernier pesticide qui est un herbicide, l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy acétique (2,4,5-T), a été utilisé dans le monde entier en grande échelle dans l'agriculture pour contrôler la croissance des mauvaises herbes à feuilles larges dans les cultures de céréales, les prairies, les pelouses, etc. [20]. Bien que l'utilisation du 2,4,5-T a été interdite dans certains pays développés en raison de problèmes de toxicité, il est encore largement utilisé de nos jours dans la plupart des pays en voie de développement pour contrôler les mauvaises herbes et améliorer le rendement des cultures [21]. Le 2,4,5-T est considéré comme moins biodégradable que son analogue acide 2,4-dichlorophénoxy acétique (2,4-D), et présente une plus grande résistance au métabolisme microbien probablement à cause d'un atome de chlore supplémentaire sur le noyau aromatique [21]. Ainsi, le 2,4,5-T peut être détecté dans les eaux de surface et les eaux souterraines, non seulement lors de l'application de l'herbicide, mais aussi après une longue période d'utilisation en raison de sa résistance relativement élevée à la biodégradation dans l'environnement. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de travailler sur ces pesticides. D'où, l'intérêt de l'étude de la dégradation et la comparaison de l'efficacité des procédés électro-Fenton et oxydation anodique sur ces pesticides.

Le travail réalisé dans ce cadre est présenté en cinq chapitres. Dans le premier chapitre nous effectuons une étude bibliographique qui englobe les généralités sur les pesticides et les procédés d'oxydation avancée (POA).

Le deuxième chapitre traite les produits, les solutions chimiques, les instruments, les méthodes d'analyse employées, les conditions d'électrolyse et de dégradation des polluants utilisés au cours de ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à la dégradation du monochlorobenzène (MCB) et du 1,2-dichloro-benzène (1,2-DCB) par les procédés électro-Fenton et oxydation anodique.

Le quatrième chapitre a pour objet de l'étude de l'électrolyse de l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique, par les procédés électro-Fenton et oxydation anodique ainsi que sa toxicité.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la dégradation d'un fongicide, l'imazalil, par électro-Fenton. L'effet de l'anode (Pt ou BDD) sur la cinétique de dégradation et de minéralisation sera discuté.

Références:

- [1] L. Nasreddine et D. Parent-Massin, « Food contamination by metals and pesticides in the European Union. Should we worry? », *Toxicol. Lett.*, vol. 127, n° 1-3, p. 29-41, févr. 2002.
- [2] F. J. Rivas, F. J. Beltrán, O. Gimeno, et J. Frades, « Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Fenton's Reagent », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, n° 4, p. 1873-1880, avr. 2001.
- [3] C. A. Kan et G. A. L. Meijer, « The risk of contamination of food with toxic substances present in animal feed », *Anim. Feed Sci. Technol.*, vol. 133, n° 1-2, p. 84-108, févr. 2007.
- [4] W. F. Ritter, « Pesticide contamination of ground water in the United States - A review », *J. Environ. Sci. Health Part B*, vol. 25, n° 1, p. 1-29, févr. 1990.
- [5] D. L. Sedlak et A. W. Andren, « Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, n° 4, p. 777-782, 1991.
- [6] D. W. Kolpin, J. E. Barbash, et R. J. Gilliom, « Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: Initial results from the National Water-Quality Assessment program », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 5, p. 558-566, 1998.
- [7] A. M. Fogarty et O. H. Tuovinen, « Microbiological degradation of pesticides in yard waste composting. », *Microbiol. Rev.*, vol. 55, n° 2, p. 225-233, janv. 1991.
- [8] R. Lal et D. M. Saxena, « Accumulation, metabolism, and effects of organochlorine insecticides on microorganisms. », *Microbiol. Rev.*, vol. 46, n° 1, p. 95-127, mars 1982.
- [9] C. Wilson et C. Tisdell, « Why farmers continue to use pesticides despite environmental, health and sustainability costs », *Ecol. Econ.*, vol. 39, n° 3, p. 449-462, déc. 2001.
- [10] C. Kloboukoff et E. E. Mestiri, *Itinéraire d'un entrepreneur engagé: Découvrez l'art de conjuguer réussite professionnelle et contribution au monde*. Leduc.s Éditions, 2013.
- [11] F. Ramade, « Introduction à l'écochimie: Les substances chimiques de l'écosphère à l'homme », Lavoisier, 2011.
- [12] K. ALLALI, « Les externalités environnementales de l'agriculture au Maroc ». Ecole Nationale d'agriculture de Meknès, 2012.
- [13] H. S. Mosher, M. R. Cannon, E. A. Conroy, R. E. V. Strien, et D. P. Spalding, « Preparation of Technical DDT. », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 38, n° 9, p. 916-923, sept. 1946.

- [14] M.T. Prytula et S. G. Pavlostathis, « Effect of contaminant and organic matter bioavailability on the microbial dehalogenation of sediment-bound chlorobenzenes », *Water Res.*, vol. 30, n° 11, p. 2669-2680, nov. 1996.
- [15] M. Robinson, J. P. Bercz, H. P. Ringhand, L. W. Condie, et M. J. Parnell, « Ten- and Ninety-Day Toxicity Studies of 1,2-Dichlorobenzene Administered by Oral Gavage to Sprague-Dawley Rats », *Drug Chem. Toxicol.*, vol. 14, n° 1-2, p. 83-112, janv. 1991
- [16] S. Lai, E. Locci, A. Piras, S. Porcedda, A. Lai, et B. Marongiu, « Imazalil-cyclomaltoheptaose (β -cyclodextrin) inclusion complex: preparation by supercritical carbon dioxide and ^{13}C CPMAS and ^1H NMR characterization », *Carbohydr. Res.*, vol. 338, n° 21, p. 2227-2232, oct. 2003.
- [17] E. Watanabe, Y. Yoshimura, Y. Yuasa, et H. Nakazawa, « Immunoaffinity column clean-up for the determination of imazalil in citrus fruits », *Anal. Chim. Acta*, vol. 433, n° 2, p. 199-206, avr. 2001.
- [18] H. Boubaker, B. Saadi, E.H. Boudyach, et A.A. Benaoumar, « Sensitivity of penicillium digitatum and P. italicum to imazalil and thiabendazole in Morocco », *Plant Pathol. J.*, n° 8, p. 152-158, 2009.
- [19] R. Pennati, S. Groppelli, G. Zega, M. Biggiogero, F. De Bernardi, et C. Sotgia, « Toxic effects of two pesticides, Imazalil and Triadimefon, on the early development of the ascidian Phallusia mammillata (Chordata, Ascidiacea) », *Aquat. Toxicol. Amst. Neth.*, vol. 79, n° 3, p. 205-212, sept. 2006.
- [20] Y.R. Wang, « Degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe(II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode », *Water Research.*, vol. 45, n° 13, p. 3883-3889, 2011.
- [21] A. J. Chaudhary, M. Hassan, et S. M. Grimes, « Simultaneous recovery of metals and degradation of organic species: Copper and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) », *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, n° 1-3, p. 825-831, juin 2009.

Chapitre 1:

Pesticides et Environnement : synthèse bibliographique

1.1 Généralités sur les pesticides.

1.1.1 Définition

Un pesticide est un composé chimique permettant de repousser, de détruire ou de combattre les organismes considérés comme nuisibles ou parasites pour une culture. Les pesticides permettent d'augmenter le rendement de production, en régulant la croissance des plantes, en réduisant la perte des fruits à cause de leur chute ou en sauvegardant leur qualité pendant le stockage ou le transport [1].

1.1.2 Historique des pesticides

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

Au cours du XX^{ème} siècle, l'emploi des pesticides a été très fréquent par rapport au siècle précédent par conséquent un succès quant au rendement et aux productions est bien remarqué, d'où leur indispensabilité dans la plupart des activités. En effet, le désir d'augmenter les rendements dans l'agriculture a suscité l'utilisation de plus en plus de produits chimiques.

Les traitements des pesticides apparaissent à la fin du vingtième siècle en raison de leur impact négatif sur l'environnement [2]. Actuellement, la réduction de l'utilisation de pesticides devient une préoccupation majeure aux Etats-Unis, au Canada et en Europe [3].

1.1.3 Classification des Pesticides

Les pesticides sont classés en plusieurs catégories au niveau de leurs emplois :

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

- Les fongicides : des agents qui permettent de combattre la prolifération des champignons phytopathogènes et de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves problèmes à l'agriculture tels que le mildiou de la pomme de terre, celui de la vigne, les charbons et les rouilles des céréales, représentaient autrefois de véritables fléaux. Ces maladies sont provoquées par l'invasion des divers tissus des plantes par le mycélium de champignons microscopiques. Les fongicides les plus anciens et connus sont des sels cupriques, et les fongicides à base du soufre. Les fongicides organiques représentent la part la plus importante : triazoles (bromuconazole, triticonazole,...), dérivés du benzène (chlorothalonil, quintozone), dicarboximides (folpel, iprodione,...).
- Les insecticides : produits ciblés à détruire les insectes nuisibles. Les fongicides les plus utilisés sont les carbamates (carbosulfan...), les dérivés du pyrèthre, et les organophosphorés (bromophos...). Les organochlorés ont tous été interdits depuis 1970 dans plusieurs pays à l'exception du lindane dont l'arrêt d'utilisation date de 1999 dans plusieurs pays [4].

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

Tableau 1.1 : Classification des pesticides en fonction de leur cible.

Types de pesticides	Cibles
les herbicides	pour lutter contre les "mauvaises herbes"
les fongicides	pour détruire les champignons
les insecticides	pour tuer les insectes les corvicides
les corvicides	contre les oiseaux
les rodenticides	pour lutter contre les taupes et les rongeurs
les molluscicides	contre les limaces
les nématocides	contre les nématodes (petits vers)

1.1.4 Polluants organiques persistants (POPs)

Les pesticides ou les polluants organiques persistants (POPs) sont caractérisés par leurs propriétés physiques et chimiques stables et très persistantes dans l'environnement [5] et possèdent un potentiel de propagation à longue distance. Ces produits chimiques sont souvent

transformés en nombreux métabolites qui persistent pendant des années dans l'environnement. Le danger majeur de ces produits persistants ou de leurs métabolites est leur capacité d'entrer dans la chaîne alimentaire. En effet, en raison de leur toxicité et leur faible pouvoir de dégradation, les pesticides peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et/ou l'environnement, c'est la bioaccumulation qui met la vie des êtres vivants en danger [6,7].

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

1.1.5 Présence et devenir des polluants Organiques Persistants dans l'environnement.

Plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de polluants organiques dans l'environnement [8–10], notamment dans l'environnement aquatique. En effet, la manifestation du caractère polluant de composé organique est étroitement liée à leur devenir dans le sol. Dès leur arrivée au sol (**Figure 1. 1**), les polluants organiques commencent à se distribuer selon les trois principales voies suivantes :

i) Dégradation :

La dégradation d'un pesticide se produit quand ce dernier est décomposé en petites molécules et éventuellement en dioxyde de carbone et l'eau à travers des réactions photochimique, chimique et biologique [11,12]. En effet, quand un pesticide est dégradé, il génère plusieurs sous-produits appelés métabolites, chacun de ces derniers possède ses propres propriétés chimiques, souvent plus toxiques que le produit de départ.

ii) Adsorption par les plantes :

Les particules du sol peuvent jouer un rôle très important pour immobiliser les pesticides grâce à l'adsorption. Aussi, les plantes piègent ces pesticides et affaiblissent leur disponibilité, et par conséquent arrêtent sa migration dans l'environnement. L'adsorption fait référence à l'attachement du pesticide par les particules du sol. Le taux d'adsorption est en fonction de plusieurs paramètres à savoir : les caractéristiques du sol et la nature du pesticide. L'adsorption d'un pesticide donné par le sol dépend du pH du milieu [13], qui par la suite détermine la structure chimique du pesticide dans l'environnement.

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

Le déplacement des pesticides se fait soit par le transfert qui est provoqué principalement par la pluie (ruissellement, infiltration et transfert vers les nappes et les cours d'eau), ou soit par la volatilisation en étant emportés par les courants d'air. En effet, des gouttelettes d'une taille inférieure à 100 µm sont susceptibles d'être transportées sur de très longues distances. Elles finissent par se déposer par voie sèche ou par lessivage de l'atmosphère par les pluies. La disponibilité et le transfert des pesticides vers les nappes souterraines (**Figure 1.1**) [14], constituent des problèmes sérieux et redoutables.

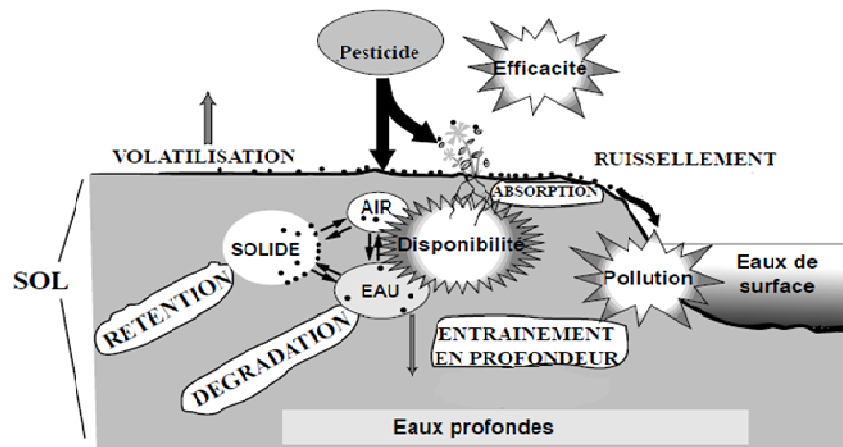


Figure 1.1 : Processus montrant le devenir des pesticides dans l'environnement [14].

1.1.6 Toxicité des pesticides

L'estimation des effets d'une pollution liée aux pesticides sur les écosystèmes s'avère difficile. Son 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 (les métabolites). Ces métabolites sont parfois plus toxiques et se dégradent moins vite que le composé initial.

Il existe deux types de toxicité, aiguë ou chronique : la toxicité aiguë est la capacité d'une substance à causer les effets nuisibles qui se développent rapidement après l'absorption, c'est-à-dire à court terme. La toxicité chronique est la capacité d'une substance à causer des effets défavorables au niveau de la santé, c'est une manifestation à long terme. Cette toxicité a un impact sur l'homme et sur l'environnement [15–17], notamment par les effets carcinogènes, immunodépresseurs, mutagènes, neurotoxiques et tératogènes [18].

1.1.7 Pesticides étudiés dans ce travail et leurs Propriétés physico-chimiques

1.1.7.1 Monochlorobenzène

Le monochlorobenzène (MCB) est un composé aromatique monocyclique préparé en 1851 (**Figure 1.2**). La présence d'un atome de chlore sur un noyau benzénique confère à cette molécule de nombreuses propriétés chimiques. Il est ainsi à la base de nombreuses réactions chimiques; il est de plus en plus utilisé comme intermédiaire dans la synthèse de teintures, des pesticides, dont le DDT [19], et des désherbants ou fongicides (antimite). Aussi, il a été très utilisé pour produire le phénol, l'aniline et comme solvant (nettoyage des graisses). Cependant, le monochlorobenzène est souvent libéré dans les eaux usées et peut être détecté dans les eaux de surface et souterraine [20]. En raison de sa toxicité et de la nature réfractaire, MCB est résistant à la destruction par le traitement biologique [21]. Il est adsorbé par les matières en suspension dans l'eau et les sédiments [22].

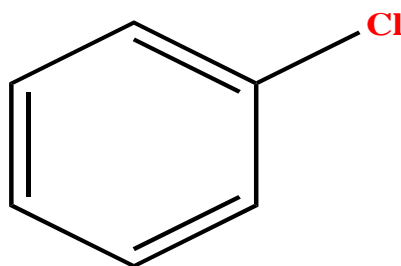


Figure 1. 2 : Structure chimique de la molécule du mono chlorobenzène

En France, selon Institut national de l'environnement industriel et des risques l'INERIS [23], le chlorobenzène est classé comme une substance toxique, inflammable qui entraîne des effets néfastes à long terme et nocive pour l'environnement. Il est classé parmi les polluants prioritaires par l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats Unies d'Amérique (Environmental Protection Agency (EPA)) [24]. Sa fabrication et son utilisation dans les installations classées pour la protection de l'environnement sont fortement réglementées⁽¹⁾.

Compte tenu du potentiel de dégradation par photolyse et par biodégradation, le chlorobenzène est relativement peu persistant dans l'environnement. Dans l'atmosphère, le chlorobenzène est présent sous forme de vapeur, il est dégradé par des radicaux hydroxyles formés

photochimiquement dans l'atmosphères [25]. Le **Tableau 1.2** montre les caractéristiques physico-chimiques du monochlorobenzène.

Tableau 1.2. Propriétés physico-chimiques du monochlorobenzène [24].

Propriétés physico-chimiques	
Etat physique	Liquide incolore
Solubilité dans l'eau	0,05 g dans 100 g d'eau à 20°C. Miscible à de nombreux solvants organiques (éthanol, oxyde de diéthyle)
Seuil olfactif	0,68 ppm
Masse molaire	112,6 g/ mol
Densité	1,107 pour un liquide à 20°C
Densité de vapeur	3,9 par rapport à l'air
Pression de vapeur	1,170 Pa à 20°C
Teneur maximale en chlorobenzène acceptable pour une eau de boisson ⁽²⁾	300 µg/L

(1) : Décret n°53-578 du 20 mai 1953 modifié relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement mise à jour par le Ministère de l'écologie et du développement durable Français « Nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » (2002).

(2) : L'Organisation Mondiale de la Santé (l'OMS 1996).

1.1.7.2 1,2-dichlorobenzène

1,2-dichlorobenzène, (1,2-DCB), est un composé organique avec la formule brute $C_6H_4Cl_2$ (**Figure 1.3**). Il appartient à la famille des dérivés halogénés des hydrocarbures aromatiques. Dans les conditions normales d'emploi, le 1,2-DCB est un composé relativement stable. La décomposition thermique de ce produit conduit à la formation de produits toxiques (chlorure d'hydrogène, dichlorure de carbonyle, monoxyde de carbone). Le 1,2-dichlorobenzène est principalement utilisé comme un intermédiaire dans la synthèse de plusieurs composés organiques (tels que michloroaniline) et dans la synthèse des herbicides propanil, diuron et neburon [26], ainsi que dans la préparation des colorants [27].

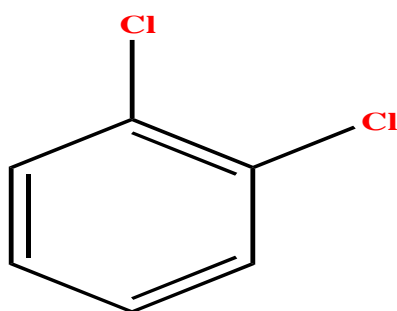


Figure 1. 3 : Structure chimique du 1.2-dichlorobenzène

Comme le monochlorobenzène, le 1,2-dichlorobenzène est un produit toxique, persistant et bioaccumulable. Il est identifié comme polluant prioritaire par l'EPA US. [28]. Le **Tableau 1.3** montre les caractéristiques physico-chimiques du 1.2-dichlorobenzène.

Tableau 1. 3. Propriétés physico-chimiques du 1.2-dichlorobenzène [28].

Propriétés physico-chimiques	
Etat physique	liquide incolore
Solubilité dans l'eau	0,1558 g dans 100 g d'eau à 25 °C. Miscible à de nombreux solvants organiques (éthanol, oxyde de diéthyle)
Seuil olfactif	de 2 à 4 ppm
Masse molaire	147.01 g/mol
Densité	1,3007 pour un liquide à 25°C
Densité de vapeur	5,07 par rapport à l'air
Pression de vapeur	0,140 kPa 20°C
Teneur maximale en dichlorobenzène acceptable pour une eau de boisson	200 µg/L

1.1.7.3 Acide 2,4,5-trichlorophénoxy acétique (2,4,5-T)

L'acide 2,4,5- trichlorophénoxy acétique ou 2,4,5-T est un herbicide de formule brute $C_8H_5Cl_3O_3$ faisant partie de la famille des acides chlorophénoxyalkanoïques (**Figure 1.4**). Il est développé à la fin des années 1940. Il est obtenu par réaction de 2,4,5- trichlorophénol avec de

l'acide monochloroacétique sous une température comprise entre 100 et 180 °C suivant le milieu réactionnel utilisé et la pression employée.

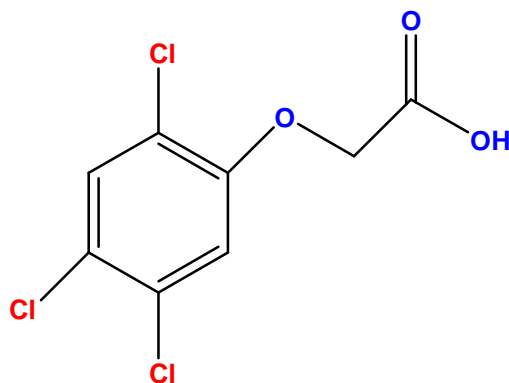


Figure 1.4 : Structure chimique de la molécule de 2,4,5-T

Le 2,4,5-T a été utilisé dans le monde entier sur une grande échelle dans l'agriculture pour contrôler la croissance des mauvaises herbes à feuilles larges dans les cultures de céréales, les prairies, les pelouses [34]. En raison de ses problèmes de toxicité, l'utilisation du 2,4,5-T a été interdite dans certains pays développés, mais il est encore largement utilisé de nos jours dans la plupart des pays en voie de développement pour contrôler les mauvaises herbes et pour améliorer le rendement des cultures [35]. Le 2,4,5-T est considéré comme moins biodégradable que son analogue herbicide 2,4-D, et présente une résistance lors de la dégradation par les micro-organismes qui probablement due au chlore supplémentaire sur le noyau aromatique [35]. Le **Tableau 1.4** présente les caractéristiques physico-chimiques de 2,4,5-T.

Tableau 1.4 : Propriétés physico-chimiques de 2,4,5-T

Propriétés physico-chimiques	
Etat physique	Poudre blanche
Masse molaire	255, 49 g/ mol
Solubilité (mg de produit / 1000 ml de l'eau)	275 à 20 °C
Densité de vapeur	1,8 par rapport à l'air
Pression de vapeur	10 ⁻⁵ Pa dans 20 °C (négligeable)

1.1.7.4 Sulfate d'imazalil

L'imazalil est un pesticide de la classe des fongicides, qui est utilisé pour empêcher, en général, la détérioration de certains fruits, légumes et les agrumes pendant le stockage et le transport [29]. Il est utilisé dans le monde entier comme un fongicide azole (**Figure 1.5**) [30]. Il est souvent trouvé dans les agrumes après l'analyse. Ce fongicide est fréquemment utilisé au Maroc [31].

Une série d'études a démontré que le composé a une activité fongistatique et sporicide en phase vapeur, contre de nombreuses espèces fongiques, y compris les dermatophytes, ce qui suggère que le produit pourrait être efficace dans les chacteries et les chenils [32]. L'imazalil est classé comme «probable cancérigène pour les êtres humains». Par contre, des études sur des rongeurs indiquent que l'imazalil est cancérigène pour les souris d'albinos suisses masculines et les rats Wistar, à cause d'une augmentation significative d'adénomes de foie [33]. Le **Tableau 1.5** montre les caractéristiques physico-chimiques de l'imazalil.

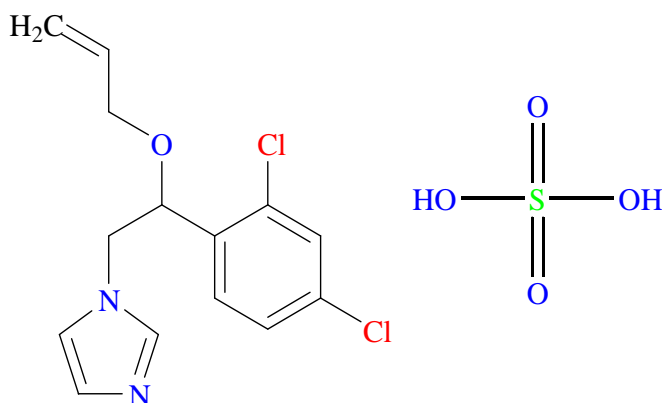


Figure 1.5: Structure chimique de la molécule de sulfate d'imazalil

Tableau 1.5 : Propriétés physico-chimiques de l'imazalil

Propriétés physico-chimiques	
Etat physique	Poudre blanche
Masse molaire	395.258 g/ mol
Solubilité (g de produit / 100 ml de l'eau)	> 50 g à 20 °C
Densité de vapeur	4,1 par rapport à l'air
Pression de vapeur	9.33 10 ⁻⁶ Pa à 20°C

1.2 Procèdes et traitement des eaux contaminées par des polluants organiques.

D'après ce qui précède, les pesticides présentent une menace potentielle pour les ressources en eau. Ainsi, cette pollution affecte en priorité les eaux de surface, où l'on observe une contamination sur l'ensemble des cours d'eau. Afin de protéger l'environnement aquatique, le traitement des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles est indispensable. Le traitement peut être réalisé à l'aide de différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physico-chimiques et biologiques.

1.2.1 Procédés physiques et physico-chimiques.

Ce type de procédés regroupe les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, d'échange d'ions et des procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation) [36–38]. Les procédés physico-chimiques sont simples à utiliser et permettent d'avoir une réduction remarquable de la DCO. Cependant ces procédés ne sont pas dégradatifs, mais seulement séparatifs. Ils présentent plusieurs inconvénients tels que la formation des concentrats de polluants, des boues et consommation importante des réactifs chimiques.

1.2.2 Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux polluées [39–41]. Ils sont moins chers, mais ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter, besoins des quantités énergétiques importantes et nécessite des grands réservoirs d'aération (lagunage). De plus, ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents de forte concentration de polluant, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnelle.

1.2.3 Procédé thermique (incinération)

L'incinération est une combustion complète des polluants organiques [42,43]. Elle se fait, en général, dans un four où la chaleur dégagée par les matériaux au cours de la combustion est suffisante pour enflammer les matériaux ajoutés. Ce procédé est très efficace, mais présente un coût 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.

La charge polluante (pesticides et métaux lourds) représente une menace réelle pour les ressources en eau. Cette pollution affecte en priorité les eaux de surface, où l'on observe une présence de contamination. De plus, les procédés classiques de traitement de ces eaux se trouvent très souvent limités. Pour remédier à ce problème, des procédés d'oxydation avancée (POA) ont été développés et sont de plus en plus utilisés [44].

1.2.4 Procédés d'oxydation avancée

1.2.4.1 Définition, objectif et principe.

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été réalisés par la possibilité de l'oxydation des composés organiques récalcitrants [45]. Ces méthodes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Il s'agit des Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Le but est de traiter des eaux usées, pour diverses applications, en grande échelle, dans le traitement des eaux souterraines et de surface, l'assainissement des sols [46], le conditionnement des boues des stations d'épuration [47], la production d'eau ultra-pure, le traitement des composés organiques volatiles et le contrôle des odeurs. Ces procédés permettent la désinfection ou la stérilisation des bactéries, virus et autres microorganismes.

Les POA peuvent être utilisés seuls ou couplés avec d'autres procédés physico-chimiques ou biologiques. Ainsi, ils peuvent être utilisés en étape de prétraitement pour décomposer des molécules initialement persistantes en des produits plus facilement biodégradables suivis par un traitement biologique. (cas du Betteraz-Pruntrut, station d'eau potable en Suisse, utilise le procédé ADOX[®]: ozone et peroxyde d'Hydrogène)

Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des PAO: seuls des rejets avec des valeurs de la DCO inférieures à 5,0 g/L peuvent être traités par ces techniques, car des grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs. C'est pourquoi les eaux usées avec de grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par oxydation humide ou incinération comme le montre la **Figure 1.6**.

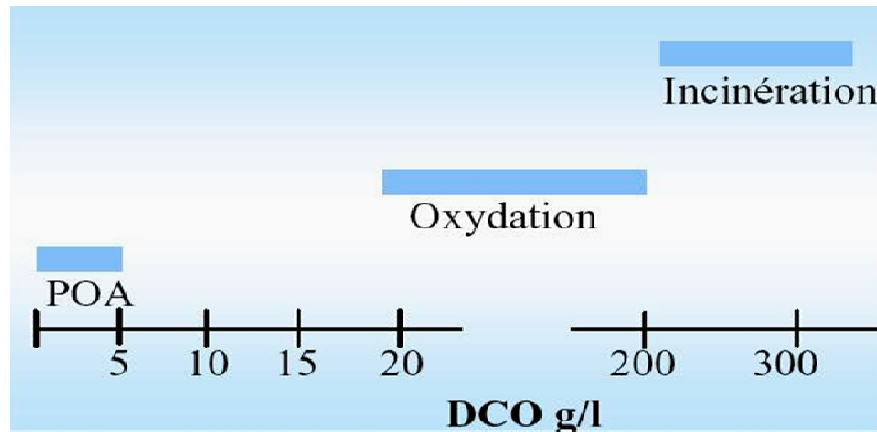


Figure 1.6 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [46].

Les POA sont généralement utilisés pour des raisons suivantes [48]:

- ❖ Décolorer les eaux résiduaires (cas des eaux d'origine industrielle),
- ❖ Oxyder des composés minéraux toxiques (cas des eaux d'origine industrielle),
- ❖ Oxyder avant le traitement biologique, les composés toxiques ou inhibiteurs pour les micro-organismes,
- ❖ Augmenter la biodégradabilité de la pollution organique (augmentation du rapport DBO_5/DCO),
- ❖ Oxyder totalement la pollution organique en CO_2 dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO (de l'ordre de plusieurs grammes/L). Dans ce cas, cependant le coût est souvent rédhibitoire.

Les POA comprennent une grande variété de méthodes (**Figure 1.7**): (1) POA basés sur l'ozonation (i.e., O_3 , O_3/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/H_2O_2/UV$), (2) POA basés sur la photolyse de H_2O_2 (i.e. photochimie assistée, UV/H_2O_2), (3) POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (i.e., TiO_2/UV), (4) POA basés sur irradiation sous vide et sonochimie (ultrasons), (5) POA basés sur la réaction de Fenton (i.e., Fe^{2+}/H_2O_2 , $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$, $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$), et (6) POA basés sur l'électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton).[49–51].

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions: chimiques, photochimiques, biologiques ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée sur la **Figure 1.7**.



Figure 1.7 : Différents procédés d'oxydation avancée [49,52].

Ces procédés font appel à des espèces radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) à température ambiante [53].

1.2.4.2 Réactivité et mode d'action des radicaux hydroxyles

Le radical $\cdot\text{OH}$ est une espèce très réactive, et dont le pouvoir oxydant est le plus élevé (**Tableau 1.6**). ($E^\circ = 2,7 \text{ V/ESH}$) après celui du fluor. C'est pourquoi l'oxydation par ce radical a été l'objet essentiel de cette technologie d'oxydation avancée. En milieu alcalin fort, les radicaux $\cdot\text{OH}$ existent sous leur forme conjuguée : le radical anion oxygène $\text{O}^{\cdot-}$ ($\text{pK}_a = 11,9$ [54]) réagissant plus lentement par attaque nucléophile [55]. 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.

Le **Tableau 1.6** résume les potentiels de réduction des oxydants couramment utilisés en milieux aqueux. Selon ces valeurs, le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir oxydant le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3.05 \text{ V/ESH}$ à 25°C) [56]. Il possède le pouvoir oxydant le plus élevé parmi ceux basés sur l'oxygène ($E^\circ = 2,7 \text{ V/ESH}$) [53,56].

Tableau 1.6 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau en milieu acide [57,58]

Oxydant	Réaction	Potentiel d'oxydation (V/ESH)*	Equation
$\cdot\text{OH}$ (Radical hydroxyle)	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,8	(1.1)
O_3 (Ozone)	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,07	(1.2)
H_2O_2 (Peroxyde d'hydrogène)	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77	(1.3)
$\cdot\text{HO}_2$ (Hydroperoxyde)	$\text{HO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,70	(1.4)
MnO_4^- (Ion permanganate)	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,67	(1.5)
ClO_2 (Dioxyde de chlore)	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$	1,50	(1.6)
Cl_2 (Chlore)	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36	(1.7)
O_2 (Oxygène)	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23	(1.8)

* ESH : Électrode Standard à Hydrogène

Principalement, les POA sont basés sur des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, le plus important réactif non sélectif et responsable de l'oxydation de n'importe quel composé organique ou organométallique selon l'un des 3 mécanismes suivants:

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

Il s'agit de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène, par conséquent, il mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H,

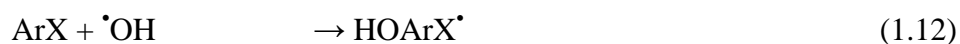


Le radical libre $\text{R}\cdot$ continue à réagir avec l'oxygène moléculaire en produisant le radical peroxyde $\text{ROO}\cdot$, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante et ainsi conduisant à la minéralisation complète du polluant organique [54].



✓ *Addition électrophile sur des liaisons non saturées (hydroxylation)*

Les régions de forte densité électronique sont attaquées par les radicaux hydroxyles, comme les liaisons insaturées des composés aromatiques :





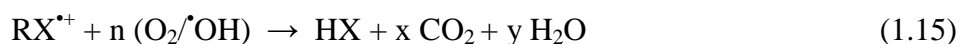
L'utilisation des règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique (**Tableau 1.7**) nous permet de prédire le site et/ou les sites d'hydroxylation possibles pour les composés aromatiques.

Tableau 1.7 : Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur les aromatiques [47,59].

Orienteurs en ortho et para	Orienteurs en méta
<u>Activants modérés et forts:</u> -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -NHCOR, -OH, -OR	<u>Désactivants forts:</u> -NO ₂ , -CF ₃ , -NR ₃ ⁺ , -COOH, -COOR, -COR, -SO ₃ H, -CN
<u>Activants faibles:</u> Alkyles, phényles	<u>Désactivants faibles:</u> F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻

✓ *Transfert d'électrons (oxydo-réduction)*

Ces réactions d'oxydation conduisent à l'ionisation de la molécule, et génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux pyroxylés, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé de départ:



1.2.4.3 Constantes cinétiques de réaction entre $\text{}^{\bullet}\text{OH}$ et les composés organiques

Connaitre les constantes cinétiques de réaction est important pour avoir une idée sur le taux d'oxydation et l'efficacité des POA. Des données cinétiques sont disponibles pour les réactions entre les $\text{}^{\bullet}\text{OH}$ et les substrats organiques dans l'eau (**Tableau 1. 8**), il y a néanmoins un manque en ce qui concerne les constantes cinétiques d'oxydation des polluants environnementaux.

Tableau 1.8 : Quelques valeurs de constantes de vitesse de réactions de $\cdot\text{OH}$ avec des composés minéraux et organiques [50,55–57].

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

À partir de ce tableau, on peut noter que le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés tels que les aromatiques, que sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques (aliphatiques) qui sont des sous-produits d'oxydation. Les positions ortho et para d'un substituant électro-donneur (groupement activant) sont attaquées de préférence. En général, l'oxydation des composés minéraux présente des valeurs de constantes cinétiques faibles comparées à celles des composés organiques.

Le mode d'action, le plus dominant, du radical hydroxyle sur les alcools et les acides aliphatiques est l'arrachement d'un atome d'hydrogène porté par le carbone lié au groupement alcool. En effet, l'effet inductif donneur du groupement alkyle stabilise le radical formé [60]. Il faut noter que les composés dépourvus d'atomes d'hydrogène et d'insaturations sont à l'abri des réactions par radicaux hydroxyles.

1.2.4.4 Réactions parasites

Les radicaux $\cdot\text{OH}$ réagissent avec les composés organiques et leurs constantes de vitesses approchant les limites du contrôle des réactions par diffusion (10¹⁰ M⁻¹ s⁻¹) ce qui implique que les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux de disparition des $\cdot\text{OH}$ dans des réactions parasites. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, des composés

inorganiques tels que ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, Fe^{2+}) et /ou les réactifs eux-mêmes (O_3 , H_2O_2 , Fe^{2+}) (Tableau 1. 9). Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques.

Tableau 1.9 : Réactions de compétition impliquant la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire [50].

Réactions	k ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Eq
$\cdot\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3$	$8,5 \times 10^6$	(1.16)
$\cdot\text{OH} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{2\cdot}$	$3,9 \times 10^8$	(1.17)
$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	1×10^{12} (pKa=10,33)	(1.18)
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	1×10^{12} (pKa=6,35)	(1.19)
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^\cdot + \text{HO}^-$	2×10^4	(1.20)
$\cdot\text{OH} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{PO}_4^{2\cdot}$	1×10^7	(1.21)
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$	(1.22)
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{OH}^-$	$7,5 \times 10^9$	(1.23)
$\cdot\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{HO}^- + \text{Fe}^{3+}$	$3,2 \times 10^8$	(1.24)
$\cdot\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2$	$2,0 \times 10^9$	(1.25)
$\cdot\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^\cdot + \text{HO}^-$	$4,3 \times 10^9$	(1.26)
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_4^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$1,4 \times 10^7$	(1.27)

1.2.4.5 Détermination de la constante cinétique

Sur le plan cinétique, la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les substrats organiques (S) obéit à une loi cinétique d'ordre global 2: ordre 1 par rapport à la concentration du composé organique et ordre 1 par rapport à la concentration en $\cdot\text{OH}$:



Aussi, peut-on écrire la vitesse de disparition d'un substrat organique S de la manière suivante:

$$V = -d[\text{S}] / dt = k_s \times [\cdot\text{OH}] \times [\text{S}] \quad (1.29)$$

avec k_s constante cinétique de la réaction entre S et $\cdot\text{OH}$ et $[\text{S}] =$ concentration en composé organique. En admettant le principe de l'état stationnaire pour les radicaux hydroxyles, l'équation précédente s'écrit

$$V = k_{S(\text{app})} \times [S] \quad \text{avec } k_{S(\text{app})} = k_S \times [\cdot\text{OH}] \quad (1.30)$$

Dans la cinétique réactionnelle de l'oxydation des polluants organiques, il y a une étape limitante, c'est la réaction de génération des radicaux hydroxyles. En effet, cette réaction est relativement lente par rapport à la consommation des radicaux hydroxyles par les composés organiques et par les intermédiaires.

Une méthode de détermination des constantes cinétiques consiste en la mise en place de la cinétique compétitive. Le composé S pour lequel on souhaite déterminer la constante cinétique dans sa réaction avec les $\cdot\text{OH}$ est oxydé en présence d'un composé de référence M dont la constante de vitesse absolue est connue :

$$-d[M] / dt = k_M \times [M] \times [\cdot\text{OH}] \quad (1.31)$$

$$= k_{M(\text{app})} \times [M] \quad \text{avec } k_{M(\text{app})} = k_M \times [\cdot\text{OH}] \quad (1.32)$$

L'intégration des équations 1.30 et 1.32 donne :

$$\ln[S] / [S]_0 = -k_{S(\text{app})} \times t \quad (1.33)$$

$$\ln[M] / [M]_0 = -k_{M(\text{app})} \times t \quad (1.34)$$

Si la dégradation de M et S ne résulte que d'une attaque par le radical hydroxyle, les vitesses relatives de disparition de M et S sont alors décrites par l'équation de cinétique compétitive :

$$\ln([S] / [S]_0) = k_S / k_M \times (\ln[M] / [M]_0) \quad (1.35)$$

Les valeurs de [S] et de [M] peuvent être mesurées pour un t donné. La valeur de k_M étant connue, cette relation permet de déterminer la valeur de k_S .

1.2.5 Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA

1.2.5.1 POA basés sur l'ozonation

1.2.5.1.1 Ozonation simple

L'ozone a été découvert en 1839 par C. F. Schomben [61]. C'est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire [62]. L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, c'est un oxydant puissant qui attaque de façon sélective les doubles liaisons et certains groupements fonctionnels dans les molécules exposées, d'où l'ozonation est une technique utilisée pour éliminer les composés organiques dans les eaux

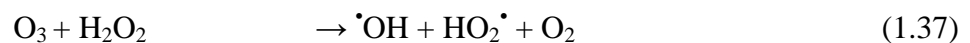
ou des effluents industriels. Mais l'ozone doit être formé avant son utilisation car il est instable. La réaction (1.36) montre la formation de l'ozone [63,64]:



L'ozone peut être produit à partir d'oxygène (pur, air éventuellement enrichi en oxygène) et peut intervenir dans l'oxydation des composés organiques. Il attaque (attaque électrophile) sur les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatiques.

1.2.5.1.2 Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

Cette technique est basée sur la combinaison de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène, et constitue une manière efficace qui permet d'augmenter la production du radical hydroxyle. Dans ce système, les radicaux hydroxyles sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Eq. 1.37) [65].



Malgré que ce procédé soit plus efficace que l'ozonation grâce à la formation des radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 [66]. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et la dépendance de nombreux paramètres tels que le pH, la température, la présence des réactions parasites consommant les $\cdot\text{OH}$ et le type de polluant [67]. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés photochimiques, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

1.2.5.1.3 Photolyse de l'ozone (UV/O_3)

Le traitement avec le couplage de l'ozone (O_3) et la radiation par UV peut également être une manière efficace pour produire d'avantage de radicaux hydroxyles. L'ozone présente un maximum d'absorption des radiations UV à 254 nm ce qui conduit à la production de puissants oxydants pour traiter les eaux contaminées. Les réactions qui interviennent dans ce système sont (Eq. 1.38-42) [68]:





1.2.5.1.4 Procédé UV/H₂O₂/O₃

L'addition du H₂O₂ au procédé UV/O₃, (UV/H₂O₂/O₃), accélère plus la décomposition de l'ozone résultant en une production plus importante des radicaux hydroxyles. Ce procédé permet une minéralisation rapide des composés organiques. C'est le procédé le plus efficace pour les effluents fortement chargés en pollution. En effet, ce procédé est constitué de deux systèmes UV/H₂O₂ et UV/O₃, d'où l'équation globale (1.43) :

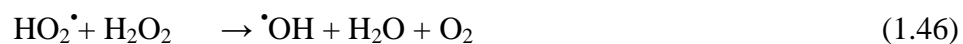


1.2.5.2 Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂)

Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂) se base sur la radiation, par UV, de peroxyde d'hydrogène et provoque la rupture de la liaison O-O pour former deux radicaux hydroxyles (1.44). Ces derniers, par la suite, interviennent dans d'autres réactions secondaires, par décomposition du peroxyde d'hydrogène selon les équations (1.44 – 1.50) [69,70].



Le système fait intervenir des réactions parasites:



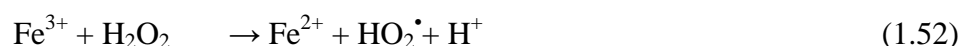
Ce procédé nécessite des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm pour être efficace [71], la longueur d'onde maximale étant 260 nm. L'inconvénient le plus important de ce procédé est la très faible valeur du coefficient d'absorption de H₂O₂ comparé à celle de l'ozone. Mais le coût du

processus (traitement) peut être multiplié si les eaux contiennent une turbidité importante. En effet, des composés organiques peuvent absorber les rayonnements UV, d'où la nécessité d'augmenter l'irradiation des rayons UV.

1.2.5.3 Procédés Fenton

1.2.5.3.1 Système $H_2O_2/(Fe^{2+} \text{ ou } Fe^{3+})$

Le système (H_2O_2/Fe^{2+} ou H_2O_2/Fe^{3+}) est connu sous le terme de réactif de Fenton [72]. De nombreux travaux sont basés sur ce système réactionnel [72–74]. A pH acide ($2.5 < \text{pH} < 3.5$), il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieux aqueux, est constitué par la réaction de Fenton :



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

- Les radicaux hydroxyles produits dans l'équation (1.51 et 1.52), réagissent très rapidement sur les composés organiques.
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement, ainsi les produits finaux n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Ce procédé a connu plusieurs contraintes pour garder en continu le milieu riche en peroxyde d'hydrogène, le manque de régénération du catalyseur nécessite l'ajout constant de réactifs, ce qui augmente les coûts de traitement. Le radical hydroxyle est non sélectif; et donc peut être consommé dans des réactions avec n'importe quel composé organique ou organométallique. La régénération catalytique des ions métalliques suit différentes voies. Une liste limitée des réactions intervenant dans le système Fenton est présentée dans le **Tableau 1. 10**.

Tableau 1.10 : Principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes [75,76]:

Phase	k ($M^{-1} s^{-1}$)	Equation.
<u>Initiation</u> $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH$	55	(1.53)
<u>Catalyse (régénération du fer (II))</u> $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	(1.54)

$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$2,0 \cdot 10^4$	(1.55)
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5,0 \cdot 10^7$	(1.56)
<u>Propagation.</u>		
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \cdot 10^7$	(1.57)
$\text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\cdot-}$	$1,6 \cdot 10^5$	(1.58)
$\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^9$	(1.59)
$\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{RHOH}\cdot$	$10^8 - 10^{10}$	(1.60)
<u>Inhibition</u>		
$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \cdot 10^8$	(1.61)
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^6$	(1.62)
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\cdot-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^7$	(1.63)
$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$9,7 \cdot 10^7$	(1.64)
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \cdot 10^5$	(1.65)
$\text{HO}_2\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7,1 \cdot 10^9$	(1.66)
$\cdot\text{OH} + \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$	(1.67)
$\cdot\text{OH} + \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$9,7 \cdot 10^7$	(1.68)
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \cdot 10^9$	(1.69)
<u>Oxydation de matière organique</u>		
$\text{R}\cdot + \text{R}\cdot\text{H} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{RH}$		(1.70)
$\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\cdot$		(1.71)
$\text{RHOH}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{HO}_2\cdot$		(1.72)
$\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{R-R}$		(1.73)
$\text{R}\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R-OH}$		(1.74)
$\text{R}\cdot + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{R}^+$		(1.75)
$(\text{R}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH})$		(1.76)
$\text{R}\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{R}^-$		(1.77)
$(\text{R}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{RH})$		(1.78)

Le traitement des eaux par le procédé Fenton nécessite l'addition d'une quantité importante de peroxyde d'hydrogène et du fer ferrique. L'addition massive du réactif de Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2) peut devenir un facteur limitant puisque l'ion ferreux et le peroxyde d'hydrogène se comportent comme des pièges à radicaux $\cdot\text{OH}$ (1.57 -1.61). De plus, à forte concentration de réactif, le système évolue vers une pollution secondaire par précipitation de fer ferrique sous forme de boue d'hydroxyde ferrique, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ce qui nécessite un traitement supplémentaire pour son élimination.

1.2.5.3.2 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

a) Effet de la concentration des réactifs – rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$

Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs [77]. Toutefois, travailler en présence d'un très grand excès de réactifs peut devenir un inconvénient et un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène peuvent se comporter comme des pièges à radicaux [78].

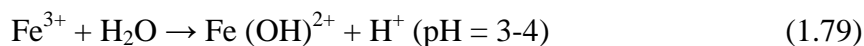
b) Effet du pH

La réaction de Fenton s'applique, de façon optimale, à un pH autour de 3 [79]. En effet, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde pour des valeurs de pH supérieures à 4. En dessous du pH 2,5 trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction [80]:

- ✓ formation de complexes ferreux.
- ✓ inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux, réaction (1.54).
- ✓ augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $\cdot OH$ par H_2O_2 , réaction (1.57):
- ✓ Formation d'ion oxonium H_3O^+ qui est moins réactif vis à vis de Fe^{2+} que H_2O_2 .

1.2.5.4 Photocatalyse homogène : procédé photo-Fenton

Une amélioration linéaire entre l'irradiation UV et les vitesses d'oxydation est observée grâce à une régénération photo-induite du fer ferreux [81]. A pH = 3 à 4, les ions de fer(III) se trouvent en grande partie sous forme $Fe(OH)^{2+}$ dans l'eau. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la gamme $250 < \lambda < 400$ nm. La réduction photochimique de $Fe(OH)^{2+}$ en solution aqueuse permet de produire des $\cdot OH$ supplémentaires d'une part, et de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe^{2+} d'autre part, les réactions de (1.79 - 1.81) conduisent à la production des radicaux hydroxyles en quantité plus importante :



Des avantages et des inconvénients de photo Fenton présentés dans le **Tableau 1. 11**

Tableau 1.11: Avantage et inconvénient de procédé photo-Fenton [56,82].

Avantage	Inconvénient
<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation des radicaux $\cdot\text{OH}$ par la photo-réduction du Fe^{3+} (à partir le complexe ferrique $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$) 	<ul style="list-style-type: none"> • Coté des coûts, consommation d'énergie (fournir des rayonnements UV par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie et l'énergie électrique consommée est à prendre en compte).
<ul style="list-style-type: none"> • une production in situ d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton; 	
<ul style="list-style-type: none"> • Une génération supplémentaire des radicaux $\cdot\text{OH}$ 	

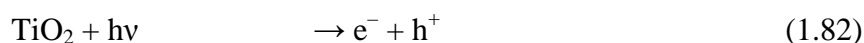
1.2.5.5 Photocatalyse hétérogène

La dépollution photocatalytique est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie de l'environnement, qui utilise les semi-conducteurs comme TiO_2 , Fe_2O_3 . Il s'agit de la combinaison de l'énergie solaire et de la catalyse hétérogène afin d'obtenir la minéralisation complète des polluants toxiques présents dans l'eau. Cette technique est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux qui accélère de la photo-réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les polluants organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ce processus peut se décomposer en 5 phases indépendantes [83,84]:

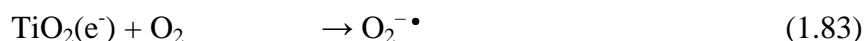
- 1- Transfert des molécules ou des réactifs disponibles dans la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif sur la surface du catalyseur.
- 3 - Réactions sur la phase adsorbée.
- 4 - Désorption des molécules produites.
- 5 - Dispersion de ces produits vers la phase fluide.

L'oxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des micropolluants organiques [85,86]. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité et non toxique, bonne performance et efficacité, avec un prix intéressant [85].

L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation de paires électrons-trous [87].



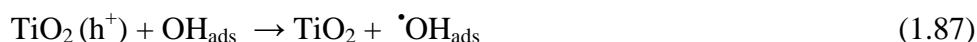
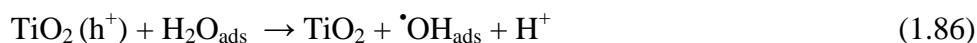
Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction du métal peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $O_2^{\cdot-}$:



L'ion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ réagit avec H_2O pour donner $\cdot OH$, OH^- et O_2 selon les réactions suivantes :



Tandis que les h^+ (trous positifs) sont capables d'oxyder H_2O ou OH^- adsorbé en radical $\cdot OH$ selon les réactions suivantes [88]:



L'importance présentée par ces réactions dans la dégradation, se manifeste par une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé à la surface selon la réaction :



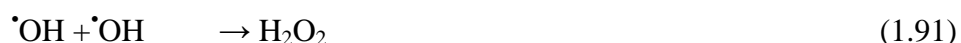
La photocatalyse avec TiO_2 peut être réalisée en utilisant des rayonnements solaires comme source d'énergie. L'utilisation des supports catalytiques adsorbant (comme le carbone activé) pour l'oxyde de titane a augmenté la vitesse de minéralisation de quelques-uns de micropolluants organiques [89].

1.2.5.6 Sonolyse (irradiation par les ultrasons)

Ce procédé est intégré dans la liste de POA [90], il permet de produire des microbulles de cavitation dans des milieux liquides et l'oxydation par les radicaux hydroxyles $\cdot OH$ formés lors de la sonolyse de l'eau [91–93]:



Les radicaux libres formés peuvent par la suite procéder à quelques réactions secondaires pour produire l'eau (1.93) ou le peroxyde d'hydrogène (1.94).



L'inconvénient de la sonolyse est la faible efficacité de dégradation. Cependant, ce procédé est rapporté par plusieurs études que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité du photocatalyse et électro-Fenton [93].

1.2.5.7 Procédé électrochimiques

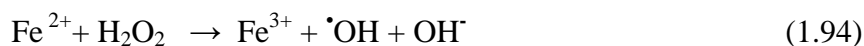
Les procédés électrochimiques sont parmi l'ensemble des procédés d'oxydation avancé. Ils permettent d'éliminer les pollutions organiques dans l'eau avec des quantités réduites (ou sans réactifs) de réactifs chimiques en produisant les oxydants ($\cdot\text{OH}$) directement dans le milieu réactionnel par voie électrochimique [91,94–96]. Généralement, on peut distinguer deux groupes de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton (électro-Fenton). Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie [57].

1.2.5.7.1 *Electro-Fenton*

Le procédé électro-Fenton génère, in situ, les réactifs nécessaires à la production des radicaux hydroxyles en utilisant l'énergie électrique. Il est basé sur l'action des radicaux hydroxyles, espèces très oxydantes et hautement réactives, produits par le biais du réactif de Fenton, qui est généré électrochimiquement. Le peroxyde d'hydrogène est produit par la réduction de l'oxygène dissous dans la solution (1.92). L'oxygène est fourni à la solution par barbotage de l'air comprimé. Quant aux ions ferreux, ils sont générés par la réduction simultanée des ions ferriques (1.93), introduits initialement dans la solution en quantité catalytique (de l'ordre de 10^{-4} M) [97]:



Une fois le réactif de Fenton produit in situ, la réaction classique de Fenton a lieu dans le milieu homogène pour générer des radicaux ($\cdot\text{OH}$) (1.94) suivant la réaction de Fenton [95,98,99]:



Les ions Fe(II) consommés par la réaction de Fenton (1.94) sont régénérés électrocatalytiquement par la réaction (1.93). Par conséquent, le réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) utilisé dans ce procédé électrochimique est régénéré in situ et par voie catalytique. La disponibilité H_2O_2 en milieu aqueux est assurée par la réduction biélectronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée (le feutre de carbone pour ce travail de thèse).

D'après une étude récente l'électrogénération de H₂O₂ est 10 fois plus importante avec le feutre de carbone qu'avec le carbone graphite en raison de sa surface spécifique très importante par rapport à sa surface physique, due à sa forte porosité [100]. C'est aussi un matériau bon marché et très facile à manipuler. Sur l'anode, il y a lieu l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire (1.95) qui peut être utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène. Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé par électrochimie.



L'efficacité du procédé électro-Fenton est influencée par divers paramètres expérimentaux tels que l'intensité du courant, concentration du catalyseur, pH du milieu, température, etc.

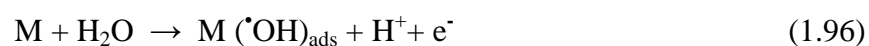
- i)* **Intensité du courant :** L'augmentation de l'intensité du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques [90]. L'accélération de la vitesse de dégradation des polluants par augmentation du courant s'explique par une production plus importante en peroxyde d'hydrogène et une accélération de la régénération de Fe²⁺, soit une production plus importante en radicaux [•]OH. Cependant, cette augmentation peut avoir un effet positif jusqu'à une certaine limite. Au-delà, elle peut inhiber la dégradation des polluants en solution. Boye *et al.* suggèrent la mise en œuvre de faibles valeurs de courant sur de courtes durées pour minéraliser le 2,4,5-T par le procédé électro-Fenton [96]. L'élévation du courant électrique accélère la cinétique de minéralisation mais également l'augmentation de la quantité de charge électrique consommée. Elle favorise aussi le dégagement du dihydrogène à la cathode et une perte d'énergie par effet Joule. Ce phénomène a été observé dans d'autres travaux [100–102]. D'où la nécessité de déterminer la valeur du courant optimal avant d'entamer la minéralisation d'une solution polluée.
- ii)* **Nature du catalyseur :** Différents types de catalyseurs tels que les ions de Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ag⁺, peuvent être utilisés, seuls ou combinés, pour produire les radicaux hydroxyles. Ainsi, une étude pour évaluer l'efficacité des systèmes Fe/H₂O₂, Co/H₂O₂ et Cu/H₂O₂ sur la minéralisation du bromopyrogallol et sur des effluents de l'industrie du textile a été réalisée [103]. Cette étude a montré que le fer seul se révèle le meilleur catalyseur. Un autre travail a révélé que la vitesse de décomposition de H₂O₂ et d'oxydation de l'atrazine étaient lentes en présence de Cu²⁺ qu'en présence de Fe³⁺ seul et que l'addition de Cu²⁺ avait augmenté l'efficacité du système Fe³⁺/H₂O₂ [104]. Par ailleurs, la dégradation du malachite green était plus rapide et efficace en utilisant comme catalyseur le fer, que l'argent ou le cuivre [102].

- iii) **pH:** L'efficacité du traitement dépend fortement du pH du milieu [72,81,105]. Le pH optimal est maintenant bien connu; il se situe autour de 3. [106].
- iv) **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 Fe²⁺. Pour des températures variant entre 10 °C à 46 °C, des études ont montré que le pourcentage de régénération de Fe²⁺ augmentait avec la température : 48% à 10°C et 80% à 46°C en fin d'électrolyse [107]. Mais l'augmentation de la température diminue aussi la solubilité de l'O₂ dans l'eau, ce qui influence la vitesse de production de H₂O₂, et donc une diminution de la cinétique de la réaction de Fenton
- v) **Nature des électrodes:** Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface d'un conducteur électronique (l'électrode) et un milieu conducteur d'ions (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.

Des électrodes à base de carbone comme feutre de carbone et éponge de carbone, sont très répandus dans les différentes équipes de recherche travaillant sur le procédé électro-Fenton [95,99,106,108–110] car ces électrodes sont simples d'utilisation, moins onéreuses et surtout moins polluantes. Les métaux nobles sont communément utilisés comme anode pour ces applications, en raison en partie de leur résistance aux conditions sévères d'oxydation. Les anodes de Pt et de BDD sont préférées aux autres types d'électrodes car elles ne libèrent pas d'ions métalliques toxiques dans la solution comme c'est le cas des anodes PbO₂ [98].

1.2.5.7.2 Oxydation Anodique

L'oxydation électrochimique, souvent appelée oxydation anodique, est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ([•]OH) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau, (1.96), [96,98,111]:



où M désigne le matériau de l'anode et M([•]OH) le radical hydroxyle adsorbé sur la surface de l'anode. Le radical hydroxyle hétérogène M([•]OH) est un agent oxydant très puissant et capable d'oxyder les substances organiques jusqu'à la minéralisation totale (incinération à froid) [109, 112].

Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution [95]. Ainsi, le rendement de la minéralisation électrochimique dépend fortement de la nature à la fois des électrodes (de l'anode principalement) et des conditions d'électrolyse pour être efficace. Avec cet objectif, une grande variété de matériaux d'électrode, comme les métaux précieux tels que le platine, le BDD [110], les anodes dimensionnellement stables (DSA) [113–116], fondées sur RuO₂ ou IrO₂, le dioxyde de plomb (PbO₂), SnO₂ et l'oxyde métallique mixte Ti/RuO₂-IrO₂ ont été étudiés pour l'oxydation des produits pharmaceutiques, cependant la plus grande efficacité a été obtenue avec le BDD [111].

1.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les pesticides étudiés dans ce travail, les méthodes de traitement des eaux polluées et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques plus précisément. Afin d'éviter l'accumulation de produits dangereux dans l'environnement, les procédés d'oxydation avancée répondent à cet objectif grâce à l'utilisation des radicaux hydroxyles. Ces radicaux hydroxyles ont été montrés par différents travaux, 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 caractère 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 du milieu, la température, la concentration du catalyseur, la nature du milieu réactionnel, l'intensité du courant appliqué, le rapport [H₂O₂]/[Fe³⁺] mais aussi par les réactions parasites qui peuvent participer à la consommation de ces radicaux.

1.4 Références

- [1] P. Cherin, E. Voronska, N. Fraoucene, et C. de Jaeger, « Toxicité aiguë des pesticides chez l'homme », *Médecine Longévité*, vol. 4, n° 2, p. 68-74, juin 2012.
 - [2] R. Fourche, « Contribution à l'histoire de la protection phytosanitaire dans l'agriculture française, 1880-1970 », *Rural. Sci. Soc. Mondes Ruraux Contemp.*, n° 15, juill. 2004.
 - [3] J.P. Butault, N. Delame, F. Jacquet, et G. Zardet, « L'utilisation des pesticides en France : état des lieux et perspectives de réduction », *Socio-Économiques NESE*, n° 35, p. 7-26, 2011.
 - [4] A. Rat, E. Ledoux, et P. Viennot, « Transferts de pesticides vers les eaux souterraines, modélisation à l'échelle d'un bassin versant (Cas d'étude du bassin amont de la Vesle) », *Rapp. Act. Programme Piren-Seine*, 2006.
 - [5] T. P. Knepper, F. Sacher, F. T. Lange, H. J. Brauch, F. Karrenbrock, O. Roerden, et K. Lindner, « Detection of polar organic substances relevant for drinking water », *Waste Manag.*, vol. 19, n° 2, p. 77-99, avr. 1999.
 - [6] A. Lazartigues, M. Thomas, D. Banas, J. Brun-Bellut, C. Cren-Olivé, et C. Feidt, « Accumulation and half-lives of 13 pesticides in muscle tissue of freshwater fishes through food exposure », *Chemosphere*, vol. 91, n° 4, p. 530-535, avr. 2013.
 - [7] T. Wang, Y. Wang, C. Liao, Y. Cai, et G. Jiang, « Perspectives on the Inclusion of Perfluorooctane Sulfonate into the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants1 », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 14, p. 5171-5175, juill. 2009.
 - [8] N. Gunningham et D. Sinclair, « Policy instrument choice and diffuse source pollution », *J. Environ. Law*, vol. 17, n° 1, p. 51-81, 2005.
 - [9] D. W. Kolpin, J. E. Barbash, et R. J. Gilliom, « Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: Initial results from the National Water-Quality Assessment program », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 5, p. 558-566, 1998.
 - [10] G. Moussavi, H. Hosseini, et A. Alahabadi, « The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon », *Chem. Eng. J.*, vol. 214, p. 172-179, janv. 2013.
 - [11] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, et M. A. Hashib, « Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review », *J. Environ. Manage.*, vol. 92, n° 3, p. 311-330, mars 2011.
-

-
- [12] W. Mulbry et P. C. Kearney, « Degradation of pesticides by micro-organisms and the potential for genetic manipulation », *Crop Prot.*, vol. 10, n° 5, p. 334-346, oct. 1991.
- [13] D. Gondar, R. López, J. Antelo, S. Fiol, et F. Arce, « Effect of organic matter and pH on the adsorption of metalaxyl and penconazole by soils », *J. Hazard. Mater.*, vol. 260, p. 627-633, sept. 2013.
- [14] M. Schiavon, C. Perrin-Ganier, et J. Portal, « La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires : état et origine », *Agronomie*, vol. 15, n° 3-4, p. 157-170, 1995.
- [15] T. Colborn, F. S. vom Saal, et A. M. Soto, « Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. », *Environ. Health Perspect.*, vol. 101, n° 5, p. 378-384, oct. 1993.
- [16] A. M. Soto, K. L. Chung, et C. Sonnenschein, « The pesticides endosulfan, toxaphene, and dieldrin have estrogenic effects on human estrogen-sensitive cells. », *Environ. Health Perspect.*, vol. 102, n° 4, p. 380-383, avr. 1994.
- [17] J. F. Viel, B. Challier, A. Pitard, et D. Pobel, « Brain cancer mortality among French farmers: the vineyard pesticide hypothesis », *Arch. Environ. Health*, vol. 53, n° 1, p. 65-70, févr. 1998.
- [18] H. M. G. van der Werf, « Assessing the impact of pesticides on the environment », *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 60, n° 2-3, p. 81-96, déc. 1996.
- [19] H. S. Mosher, M. R. Cannon, E. A. Conroy, R. E. V. Strien, et D. P. Spalding, « Preparation of Technical DDT. », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 38, n° 9, p. 916-923, sept. 1946.
- [20] D. L. Sedlak et A. W. Andren, « Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, n° 4, p. 777-782, 1991.
- [21] M.T. Prytula et S. G. Pavlostathis, « Effect of contaminant and organic matter bioavailability on the microbial dehalogenation of sediment-bound chlorobenzenes », *Water Res.*, vol. 30, n° 11, p. 2669-2680, nov. 1996.
- [22] Hazard Assessment Report, « chlorobenzene: Chemicals Evaluation and Research Institute (CERI), Japan », 2007.
- [23] D. Calamari, S. Galassi, F. Setti, et M. Vighi, « Toxicity of selected chlorobenzenes to aquatic organisms », *Chemosphere*, vol. 12, n° 2, p. 253-262, 1983.
- [24] J. Wang, Y. Mei, C. Liu, et J. Chen, « Chlorobenzene degradation by electro-heterogeneous catalysis in aqueous solution: intermediates and reaction mechanism », *J. Environ. Sci.*, vol. 20, n° 11, p. 1306-1311, 2008.
-

-
- [25] INRS « Chlorobenzène »,2009. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.inrs.fr/accueil/dms/inrs/FicheToxicologique/TI-FT-23/ft23.pdf>.
- [26] M. Robinson, J. P. Bercz, H. P. Ringhand, L. W. Condie, et M. J. Parnell, « Ten- and Ninety-Day Toxicity Studies of 1,2-Dichlorobenzene Administered by Oral Gavage to Sprague-Dawley Rats », *Drug Chem. Toxicol.*, vol. 14, n° 1-2, p. 83-112, janv. 1991.
- [27] C. M. Young et K. J. Voorhees, « Thermal decomposition of 1, 2-dichlorobenzene », *Am. Chem. Soc.*, vol. 3, n° 1, p. 280–287, 1989.
- [28] N. Bonnard, F. Pillière, J.C. Protois, et M.Reynier, « 1,2-dichlorobenzène :INRS », 1993.
- [29] S. Lai, E. Locci, A. Piras, S. Porcedda, A. Lai, et B. Marongiu, « Imazalil-cyclomaltoheptaose (β -cyclodextrin) inclusion complex: preparation by supercritical carbon dioxide and ^{13}C CPMAS and ^1H NMR characterization », *Carbohydr. Res.*, vol. 338, n° 21, p. 2227-2232, oct. 2003.
- [30] E. Watanabe, Y. Yoshimura, Y. Yuasa, et H. Nakazawa, « Immunoaffinity column clean-up for the determination of imazalil in citrus fruits », *Anal. Chim. Acta*, vol. 433, n° 2, p. 199-206, avr. 2001.
- [31] H. Boubaker, B. Saadi, E.H. Boudyach, et A.A. Benaoumar, « Sensitivity of penicillium digitatum and P. italicum to imazalil and thiabendazole in Morocco », *Plant Pathol. J.* n° 8, p. 152-158, 2009.
- [32] D. N. Carlotti et D. Pin, « Aspects cliniques et histopathologiques, diagnostic différentiel et traitements des dermatophytoses chez les carnivores domestiques », *Ann Méd Vét*, vol. 147, p. 85–96, 2002.
- [33] EPA, « Prevention, Pesticides And Toxic Substances », 2005.
- [34] Y.R. Wang, « Degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe(II)/Oxone process using iron sheet as the sacrificial anode », *Water Research.*, vol. 45, n° 13, p. 3883-3889, 2011.
- [35] A. J. Chaudhary, M. Hassan, et S. M. Grimes, « Simultaneous recovery of metals and degradation of organic species: Copper and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) », *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, n° 1-3, p. 825-831, juin 2009.
- [36] R. Ayeche, « Treatment by Coagulation-Flocculation of Dairy Wastewater with the Residual Lime of National Algerian Industrial Gases Company (NIGC-Annaba) », *Energy Procedia*, vol. 18, p. 147-156, 2012.
-

-
- [37] J. Gagnaire, L. Chapon, P. Moulin, et B. Marrot, « Physico-chemical treatment applied to compost liquor: Feasibility study », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, n° 4, p. 1522-1528, juill. 2012.
- [38] T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W.-H. Lo, et S. Babel, « Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals », *Chem. Eng. J.*, vol. 118, n° 1-2, p. 83-98, mai 2006.
- [39] J. A. O. Méndez, J. A. H. Melián, J. Araña, J. M. D. Rodríguez, O. G. Díaz, et J. P. Peña, « Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol-formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 163, p. 63-73, févr. 2015.
- [40] N. Tantak, N. Chandan, et P. Raina, « Chapter 9 - An Introduction to Biological Treatment and Successful Application of the Aqua EMBR System in Treating Effluent Generated from a Chemical Manufacturing Unit: A Case Study », in *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, V. V. R. M. Bhandari, Éd. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014, p. 369-397.
- [41] M. Zhang, G. Liu, K. Song, Z. Wang, Q. Zhao, S. Li, et Z. Ye, « Biological treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by immobilized anaerobic-aerobic microbial filters », *Chem. Eng. J.*, vol. 259, p. 876-884, janv. 2015.
- [42] Y. Han, G. Hwang, D. Kim, S. Park, et H. Kim, « Porous Ca-based bead sorbents for simultaneous removal of SO₂, fine particulate matters, and heavy metals from pilot plant sewage sludge incineration », *J. Hazard. Mater.*, vol. 283, p. 44-52, janv. 2015.
- [43] H. Takigami, M. Watanabe, et N. Kajiwara, « Destruction behavior of hexabromocyclododecanes during incineration of solid waste containing expanded and extruded polystyrene insulation foams », *Chemosphere*, vol. 116, p. 24-33, déc. 2014.
- [44] M.A. Oturan, J.J. Aaron, « Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications », *Environmental Science and Technology*, volume 44, pp. 2577-2641, 2014).
- [45] R. Goslich, R. Dillert, et D. Bahnemann, « Solar water treatment: Principles and reactors », *Water Sci. Technol.*, vol. 35, n° 4, p. 137-148, 1997.
- [46] S. Chergui-Bouafia et R. Alloune, « Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications », *Rev. Energ. Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, p. 163-170, 2007.
- [47] M. Murillo Murillo, « Caractérisation de l'effet d'un traitement au peroxyde d'hydrogène sur une boue. Application à la réduction de la production de boue », Thèse de doctorat à l'institut national des sciences appliquées de Toulouse, 2004.
-

-
- [48] G. Crini et P.-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté, 2008.
- [49] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, et R. Marotta, « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery », *Catal. Today*, vol. 53, n° 1, p. 51-59, oct. 1999.
- [50] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, et E. Garcia-Calvo, « Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art », *Water Res.*, vol. 34, n° 2, p. 366-377, févr. 2000.
- [51] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, et C. Richter, « Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 37, n° 1, p. 1–15, 2002.
- [52] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, et J.-F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Rev. Sci. Eau*, vol. 22, n° 4, p. 535, 2009.
- [53] L. Wojnárovits et E. Takács, « Rate coefficients of hydroxyl radical reactions with pesticide molecules and related compounds: A review », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 96, p. 120-134, mars 2014.
- [54] George V. Buxton, « Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}\cdot/\text{O}\cdot^-$) in aqueous solution. », 1988.
- [55] M. Haddou, « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [56] I. Bousnoubra, « étude comparative de la photo-dégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux », Thèse, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [57] A. Kesraoui-Abdessalem, « Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée », Université Paris-Est, 2008.
- [58] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics - CRC Press - 2004 - CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85.pdf. 2004.
- [59] Jean-Louis Brisset, « Decharge électriques glissantes à la pression atmosphérique et leurs applications à l'environnement », 2009.
- [60] W. H. Glaze, J.-W. Kang, et D. H. Chapin, « The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation », *Ozone Sci. Eng.*, vol. 9, n° 4, p. 335-352, sept. 1987.
-

-
- [61] M. B. Rubin, « The history of ozone: the Schönbein period, 1839–1868 », *Bull Hist Chem*, vol. 26, n° 1, p. 40–56, 1839.
- [62] M. Peleg, « The chemistry of ozone in the treatment of water », *Water Res.*, vol. 10, n° 5, p. 361-365, 1976.
- [63] B. R. Muhyedeen, « DFT and Ab Initio Study of the Mechanism of Ozone Reaction with Light Hydrocarbons in the Troposphere », *J Euro Scien Rese*, vol. 16, p. 490–505, 2007.
- [64] W. H. Glaze, « Drinking-water treatment with ozone », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 21, n° 3, p. 224-230, mars 1987.
- [65] J. Hoigné et H. Bader, « ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach », *Ninth International Conference on Water Pollution Research*, S. H. JENKINS, Éd. Pergamon, 1979, p. 657-671.
- [66] J. Hoigné et H. Bader, « Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: Non-dissociating organic compounds », *Water Res.*, vol. 17, n° 2, p. 173-183, 1983.
- [67] J. Staehelin et J. Hoigne, « Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, n° 10, p. 676-681, oct. 1982.
- [68] S. Helali, « Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) », Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [69] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$ / $\cdot\text{O}$ – in Aqueous Solution) », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, n° 2, p. 513-886, avr. 1988.
- [70] J. H. Baxendale et J. A. Wilson, « The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 53, n° 0, p. 344-356, janv. 1957.
- [71] Steven L. Murov, *Handbook of Photochemistry*. 1973.
- [72] H. J. H. Fenton, « LXXIII. Oxidation of tartaric acid in presence of iron », *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 65, n° 0, p. 899-910, janv. 1894.
- [73] K. H. Chan et W. Chu, « Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine », *Chemosphere*, vol. 51, n° 4, p. 305-311, avr. 2003.
- [74] C. K. Duesterberg, S. E. Mylon, et T. D. Waite, « pH Effects on Iron-Catalyzed Oxidation using Fenton's Reagent », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 22, p. 8522-8527, oct. 2008.
-

-
- [75] J. Sanz, J. I. Lombraña, A. M. D. Luis, M. Ortueta, et F. Varona, « Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater », *Environ. Chem. Lett.*, vol. 1, n° 1, p. 45-50, mars 2003.
- [76] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, et De heyder B., « Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge », *J. Hazard. Mater.*, vol. 98, n° 1-3, p. 91-106, mars 2003.
- [77] E. Brillas, C. Arias, P.-L. Cabot, F. Centellas, J. A. Garrido, et R. M. Rodríguez, « Degradation of organic contaminants by advanced electrochemical oxidation methods », *Port. Electrochimica Acta*, vol. 24, n° 2, p. 159-189, janv. 2006.
- [78] E. Brillas, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, C. Arias, P. L. Cabot, et F. Centellas, « Wastewaters by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a BDD Anode and Electrogenerated H₂O₂ with Fe(II) and UVA Light as Catalysts », *Port. Electrochimica Acta*, vol. 26, n° 1, p. 15-46, janv. 2008.
- [79] J. J. Pignatello, « Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 5, p. 944-951, mai 1992.
- [80] W. Z. Tang et C. P. Huang, « 2,4-Dichlorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent », *Environ. Technol.*, vol. 17, n° 12, p. 1371-1378, déc. 1996.
- [81] Y. Sun et J. J. Pignatello, « Organic intermediates in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by iron(3+)/hydrogen peroxide and iron(3+)/hydrogen peroxide/UV », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 41, n° 7, p. 1139-1142, juill. 1993.
- [82] L. Ravichandran, K. Selvam, et M. Swaminathan, « Photo-Fenton defluoridation of pentafluorobenzoic acid with UV-C light », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 188, n° 2-3, p. 392-398, mai 2007.
- [83] J. J. Pignatello et Y. Sun, « Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction », *Water Res.*, vol. 29, n° 8, p. 1837-1844, août 1995.
- [84] J.-M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », *Catal. Today*, vol. 53, n° 1, p. 115-129, oct. 1999.
- [85] C. Sarantopoulos, « Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux », Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [86] J. M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, et A. Fernández-Alba, « Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl:

- Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods », *Catal. Today*, vol. 54, n° 2-3, p. 353-367, déc. 1999.
- [87] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, et F. Lévy, « Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, n° 4, p. 2042, 1994.
- [88] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, et D.W. Bahnemann, « Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis », *Chem. Rev.*, vol. 95, n° 1, p. 69-96, janv. 1995.
- [89] T. Torimoto, S. Ito, S. Kuwabata, et H. Yoneyama, « Effects of Adsorbents Used as Supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propylamide », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, n° 4, p. 1275-1281, mars 1996.
- [90] M.A. Tarr, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*. CRC Press, 2003.
- [91] R. H. de Lima Leite, P. Cagnet, A.-M. Wilhelm, et H. Delmas, « Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, n° 5, p. 767-778, mars 2002.
- [92] M. A. Oturan, I. Sirés, N. Oturan, S. Pérocheau, J.-L. Laborde, et S. Trévin, « Sonoelectro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 624, n° 1-2, p. 329-332, déc. 2008.
- [93] V. Ragaini, E. Selli, C. L. Bianchi, et C. Pirola, « Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: kinetic and energetic comparison with other techniques », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 8, n° 3, p. 251-258, juill. 2001.
- [94] M. A. Oturan, « 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.*, vol. 30, n° 4, p. 475-482, avr. 2000.
- [95] S. Hammami, N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui, et M. A. Oturan, « Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 610, n° 1, p. 75-84, nov. 2007.
- [96] B. Boye, M. Morième Dieng, et E. Brillas, « Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 557, p. 135-146, oct. 2003.
- [97] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, et M. A. Oturan, « Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water », *Chemosphere*, vol. 81, n° 5, p. 594-602, oct. 2010.

-
- [98] E. Brillas et J. Casado, « Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment », *Chemosphere*, vol. 47, n° 3, p. 241–248, 2002.
- [99] A. Özcan, Y. Şahin, A. S. Koparal, et M. A. Oturan, « A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of protham from water », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, n° 3-4, p. 620-626, juill. 2009.
- [100] A. Wang, J. Qu, J. Ru, H. Liu, et J. Ge, « Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode », *Dyes Pigments*, vol. 65, n° 3, p. 227-233, juin 2005.
- [101] S. Trabelsi, N. Oturan, N. Bellakhal, et M.A. Oturan, « Electrochemical oxidation of phthalic anhydride in aqueous medium by electro-Fenton process », *J. Environ. Eng. Manag.*, vol. 19, n° 5, p. 291–297, 2009.
- [102] E. Guivarch, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton » : application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Marne-la-Vallée, 2004.*
- [103] J. Chen, M. Liu, J. Zhang, Y. Xian, et L. Jin, « Electrochemical degradation of bromopyrogallol red in presence of cobalt ions », *Chemosphere*, vol. 53, n° 9, p. 1131-1136, déc. 2003.
- [104] H. Gallard, J. De Laat, et B. Legube, « Étude comparative de la vitesse de décomposition de H₂O₂ et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H₂O₂, Cu(II)/H₂O₂ et Fe(III)/Cu(II)/H₂O₂ », *Rev. Sci. Eau*, vol. 12, n° 4, p. 713-728, 1999.
- [105] M. Barbeni, C. Minero, E. Pelizzetti, E. Borgarello, et N. Serpone, « Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent (Fe²⁺ + H₂O₂) », *Chemosphere*, vol. 16, n° 10-12, p. 2225-2237, 1987.
- [106] M. Diagne, N. Oturan, et M. A. Oturan, « Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent », *Chemosphere*, vol. 66, n° 5, p. 841-848, janv. 2007.
- [107] Z. Qiang, J.-H. Chang, et C.-P. Huang, « Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes », *Water Res.*, vol. 37, n° 6, p. 1308-1319, mars 2003.
- [108] A. Mhemdi, M. A. Oturan, N. Oturan, R. Abdelhédi, et S. Ammar, « Electrochemical advanced oxidation of 2-chlorobenzoic acid using BDD or Pt anode and carbon felt cathode », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 709, p. 111-117, nov. 2013.
- [109] H. Olvera-Vargas, N. Oturan, E. Brillas, D. Buisson, G. Esposito, et M. A. Oturan, « Electrochemical advanced oxidation for cold incineration of the pharmaceutical

- ranitidine: Mineralization pathway and toxicity evolution », *Chemosphere*, vol. 117, p. 644-651, déc. 2014.
- [110] L. Feng, E. D. van Hullebusch, M. A. Rodrigo, G. Esposito, et M. A. Oturan, « Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review », *Chem. Eng. J.*, vol. 228, p. 944-964, juill. 2013.
- [111] E. Brillas, S. Garcia-Segura, M. Skoumal, et C. Arias, « Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes », *Chemosphere*, vol. 79, n° 6, p. 605-612, avr. 2010.
- [112] N. Oturan, M. Panizza, et M. A. Oturan, « Cold incineration of chlorophenols in aqueous solution by advanced electrochemical process electro-Fenton. Effect of number and position of chlorine atoms on the degradation kinetics », *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, n° 41, p. 10988-10993, oct. 2009.
- [113] R. FaridaYunus, Y.-M. Zheng, K. G. N. Nanayakkara, et J. P. Chen, « Electrochemical Removal of Rhodamine 6G by Using RuO₂ Coated Ti DSA », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, n° 16, p. 7466-7473, août 2009.
- [114] R. G. da Silva, S. Aquino Neto, et A. R. de Andrade, « Electrochemical degradation of reactive dyes at different DSA® compositions », *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 22, n° 1, p. 126-133, janv. 2011.
- [115] F. L. Souza, J. M. Aquino, D. W. Miwa, M. A. Rodrigo, et A. J. Motheo, « Electrochemical degradation of dimethyl phthalate ester on a DSA® electrode », *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 25, n° 3, p. 492-501, mars 2014.
- [116] J. Wu, H. Zhang, N. Oturan, Y. Wang, L. Chen, et M. A. Oturan, « Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode », *Chemosphere*, vol. 87, n° 6, p. 614-620, mai 2012.
-

Chapitre : 2

Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

2.1 Produits chimiques et standards

Au cours de cette étude, nous avons utilisé différents réactifs chimiques, de qualité analytique, qui ont été employés sans purification préalable, montrés sur le **Tableau 2.1**. L'eau déminéralisée utilisée pour la préparation des solutions et comme éluant pour CLHP et l'analyse chromatographie ionique, CI, a été obtenue à partir d'un système Millipore Milli RO6, avec une résistivité >18 MΩ.cm.

Tableau 2.1 : Produits chimiques utilisés dans ce travail de thèse.

Produits	Formules	Fournisseurs
Monochlorobenzène 99.9 %	$C_6H_4Cl_2$	Sigma-Aldrich
1,2-dichlorobenzène 99.9 %	$C_6H_4Cl_2$	
Imazalil Sulfat 99.9 %	$C_{14}H_{14}Cl_2N_2O, H_2SO_4$	
Acide 2,4,5-Trichlorophenoxy Acétique 99.9 %	$C_8H_5Cl_3O_3$	
Acide formique 99.9 %	HCOOH	
Acide oxalique 97 %	HOOC-COOH	Acros
Acide maléique 99.9 %	$C_4H_2O_3$	
Acide malique 99.9 %	$HO_2CCH_2CH(OH)CO_2H$	
2-propanol 99.8 %	$(CH_3)_2CHOH$	
Méthanol 99.9 %	CH_3OH	
Sulfate de fer hepta hydraté 99.9 %	$Fe(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$	
Acide glyoxalique 98 %	CHO-COOH	
Acide glycolique 99.9 %		
Acide sulfurique 98 %	H_2SO_4	
Acide p-hydroxybenzoïque 99.7 %	$C_7H_6O_3$	
Acide acétique 99.8 %	CH_3-COOH	
Acide pyruvique 98 %	$CH_3-CO-COOH$	
Acide malonique 99 %	$CH_2(COOH)_2$	
Acide benzoïque 99.7 %	C_6H_5COOH	
Sulfate de sodium ≥ 99 %	Na_2SO_4	
Chlorure de sodium ≥ 99.5 %	NaCl	
Hydroxyde de sodium ≥ 98 %	NaOH	
Acide Chlorhydrique 37 %	HCl	
Bicarbonate de sodium ≥ 99.7 %	$NaHCO_3$	
Carbonate de sodium ≥ 99.8 %	Na_2CO_3	
Acide phosphorique ≥ 85 %	H_3PO_4	
Nitrate de potassium	KNO_3	Prolabo
Acide oxamique 98 %	$NH_2-CO-COOH$	Alfa Aesar

2.2 Dispositif expérimental

La dégradation de la matière organique par les procédés électrochimiques, oxydation anodique et Electro-Fenton, a été réalisée dans une cellule électrochimique non divisée. L'électrode de travail est constituée de feutre de carbone (référence : Carbone Lorraine, 14 cm×5 cm × 0,5 cm), un matériau souple et facile à manipuler. Plusieurs anodes sont utilisées telles que le platine (Pt) qui est une grille cylindrique de 3 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur, le diamant dopé au bore (un film mince de diamant dopé au bore est déposé sur un substrat de niobium fourni par CONDIAS GmbH, Allemagne (BDD)), d'une surface de 25 cm² et l'anode dimensionnellement stable (DSA) à base d'Iridium (Ti/RuO₂-IrO₂).

La cathode (feutre de carbone) est placée sur la paroi de la cellule tandis que l'anode est placée verticalement au centre de la cellule (**Figure 2.1**). Le courant appliqué entre ces deux électrodes est imposé par un Potentiostat (alimentation stabilisée) modèle Triple Power Supply HM8040-30. Les solutions ont été homogénéisées (transfert de masse) à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse modérée.

Des solutions des produits à traiter sont préparées (10⁻⁴ mM) avec l'eau déminéralisée, pour les expériences de l'électro-Fenton, avant l'électrolyse. Un volume de 230 ml d'une solution contenant des quantités catalytiques de 10⁻⁴ mM d'ion ferreux et les électrolytes supports Na₂SO₄ (50 mM) ou NaCl (100 mM) ont été introduites dans la solution, puis le pH initial des solutions a été ajusté à pH 3,0 (conditions optimales pour la réaction de Fenton) avec de l'acide sulfurique (1M) de qualité analytique. Des expériences d'oxydation anodique ont été réalisées sans mettre de catalyseur (ions Ferreux). Pour l'analyse de NH₄⁺, K₂SO₄ a été ajouté au lieu de Na₂SO₄, les temps de rétention de NH₄⁺ et Na⁺ sont proches et le pic de Na⁺ (l'électrolyte support) est plus grand que le pic de NH₄⁺, ce qui empêche la détermination de la concentration de NH₄⁺.

Dans ce travail, la dégradation de 4 pesticides MCB, 1,2-DCB, l'acide 2,4,5-T et l'imazalil est étudiée. Deux de ces pesticides, MCB et 1,2-DCB sont volatils. Ainsi, la cellule électrochimique (bécher de 250 mL) est fermée par un film de paraffine (parafilm) afin de pouvoir suivre la dégradation de ces deux pesticides.

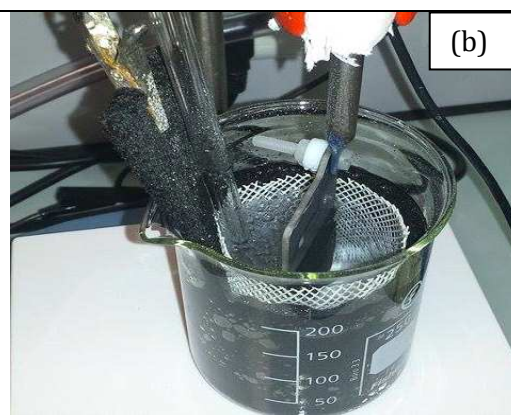
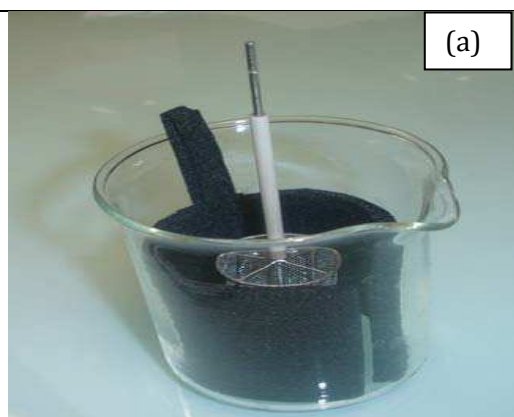
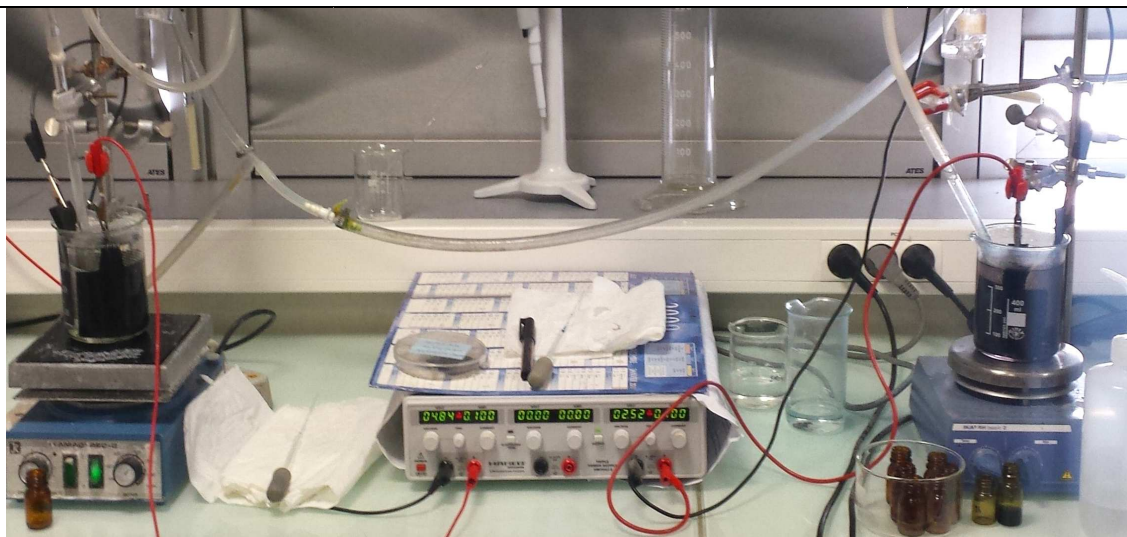
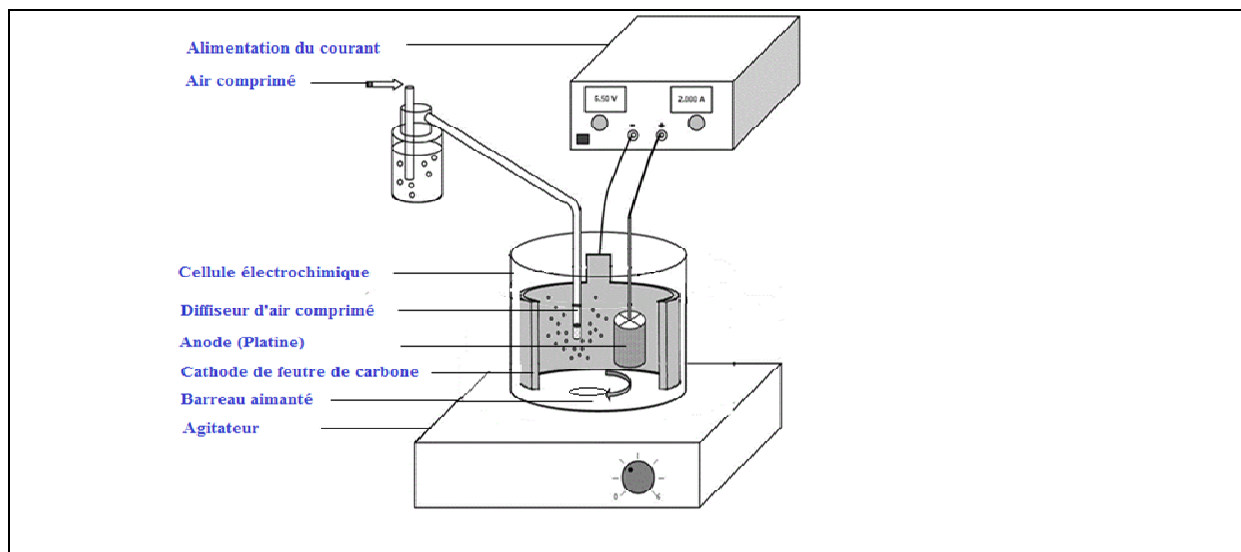


Figure 2.1. Dispositif utilisé pour effectuer les expériences d'électrolyse avec le feutre de carbone comme cathode, (a) : anode de Platine, (b) : anode de BDD.

2.3 Techniques analytiques

Afin de suivre la cinétique de dégradation, de déterminer les produits de dégradation et les compositions de la solution, au cours de l'électrolyse, plusieurs techniques d'analyse ont été employées.

2.3.1 Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP)

La chromatographie liquide à haute performance est une technique séparative des substances organiques, mélange homogène, dont le domaine d'utilisation est très vaste (chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.). Cette technique permet d'analyser quantitativement, qualitativement des composés organiques d'une phase liquide. Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace dans la colonne. Selon les caractéristiques des composés à analyser telles que la polarité des composés d'un mélange et en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. En faisant varier la composition des phases, on peut jouer sur la qualité des pics de séparations et sur le temps de rétention.

Les composés organiques ont été dosés par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) à l'aide d'une chaîne d'analyse Merck Lachrom (**Figure 2.2**), leurs caractéristiques sont montrées dans le **Tableau 2.2**:

Tableau 2.2 : Composés de l'CLHP Merck Lachrom.

Composés	Références
Dégazeur :	L-7614,
Pompes d'injection	Merck Lachrom L-7100 équipées d'une boucle d'injection de 20 μ L,
Colonne chromatographique en phase inversée	Purospher RP-18, 5 μ m, 4,6 \times 250 mm, Merck pour la détection des composés aromatiques,
Colonne chromatographique (à exclusion d'ions):	Supelcogel H Supelco, 9 μ m, 4,6 \times 250 mm pour la détection d'acides carboxyliques,
Four :	Merck L-7350 (température constante à 40°C),
Détecteur UV-visible	Merck L-7455 réglé sur 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 d'un logiciel d'analyse EZChrom Elite 3.1 [1].

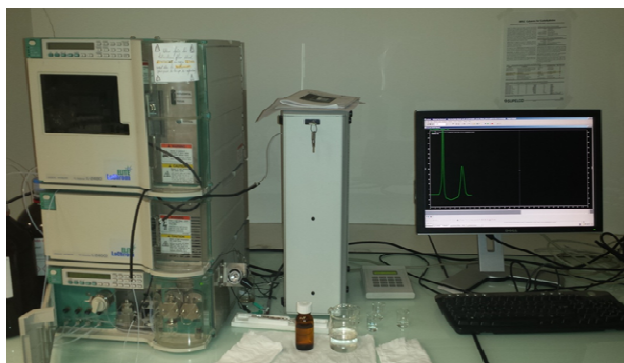


Figure 2.2. Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP) MERCK-HITACHI avec détecteurs UV-Vis et Fluorescence

2.3.2 Analyse des pesticides et des produits intermédiaires

Les échantillons des pesticides sont prélevés au cours des électrolyses et analysés par CLHP. La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide des courbes d'étalonnage externe, construites à partir des standards. La linéarité des courbes d'étalonnage dans l'intervalle de concentrations étudiées était, dans tous les cas, supérieure à 99%.

L'identification des intermédiaires se fait par comparaison des temps de rétention et des spectres UV-visible avec ceux de composés standard. Lorsque les caractéristiques du chromatogramme de l'intermédiaire sont superposées avec celui du standard, un troisième échantillon contenant un mélange de solution et de produit de référence est analysé par CLHP. Lorsque l'aire du pic du chromatogramme correspondant au temps de rétention de l'intermédiaire étudié augmente proportionnellement à l'ajout de standard et que les spectres UV-visible concordent, on peut considérer que l'intermédiaire et la référence sont identiques.

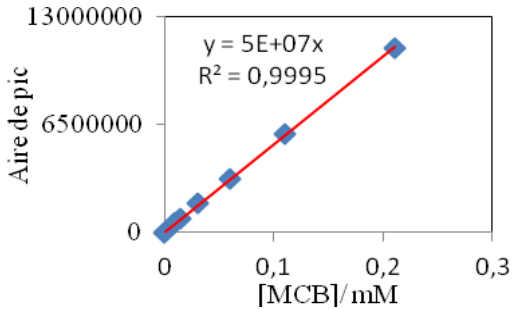
Les concentrations sont calculées à partir de courbes de calibration obtenues dans les mêmes conditions d'analyses. Les conditions de détection chromatographique (composition de la phase mobile, longueur d'onde, etc.) des différents pesticides étudiés (MCB, 1,2-DCB, 2,4,5-T et Imazalil) sont regroupées dans le **Tableau 2.3**. La détection a été faite à la longueur d'onde maximale d'absorption du composé étudié.

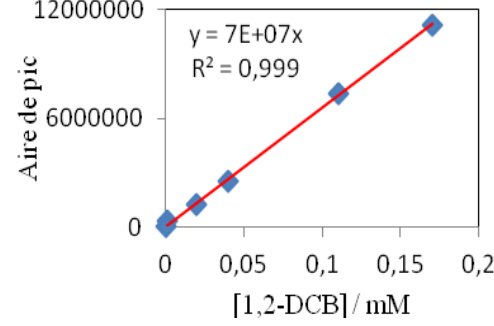
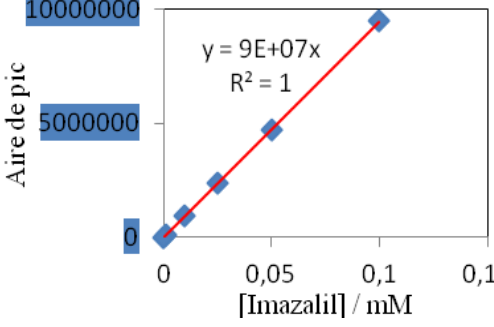
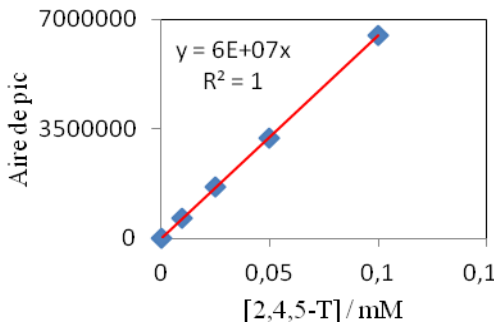
Tableau 2.3. Paramètres d'analyse chromatographique.

Pesticides	Composition de la phase mobile		Débit (ml.min ⁻¹)	Longueur d'onde (nm)	Pression (bar)	Temps de rétention (min ± 0,5 min)
	Phase aqueuse (%)	Phase organique (%)				
MCB	H ₂ O (30)	MeOH (70)	0,8	230	173	12,22
1,2-DCB	H ₂ O (30)	MeOH (70)	0,8	230	170	11,9
Imazalil	(H ₂ O + 1% CH ₃ COOH) (50)	(MeOH + 0,5% CH ₃ COOH) (50)	0,5	230	131	9,87
2,4,5-T	(H ₂ O + 0,1% H ₃ PO ₄)(30)	MeOH (70)	0,7	234	167	11,23

La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide des courbes d'étalonnage construites à partir des standards (**Tableau 2.4**).

Tableau 2.4 : Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage des pesticides par CLHP

pesticides	Courbes d'étalonnages	Temps de rétention (min± 0,5min)
MCB		12,22

1,2-DCB		11,9
Imazalil		9,87
2,4,5-T		11,23

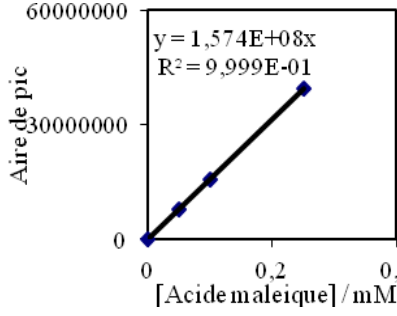

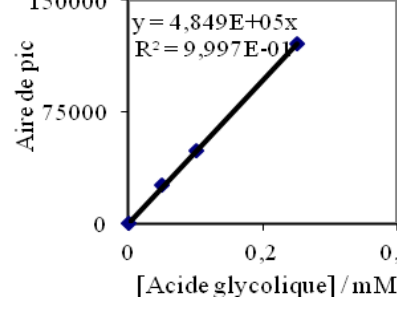
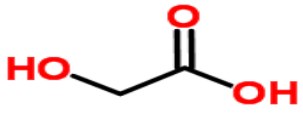
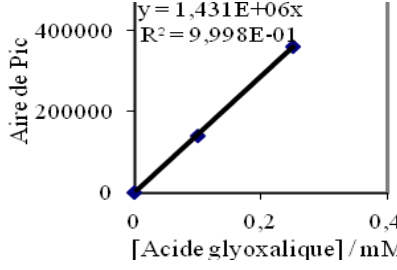
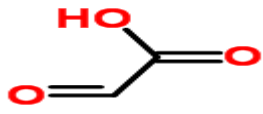
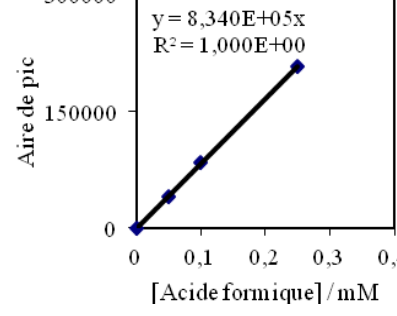
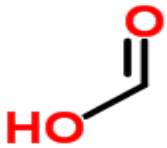
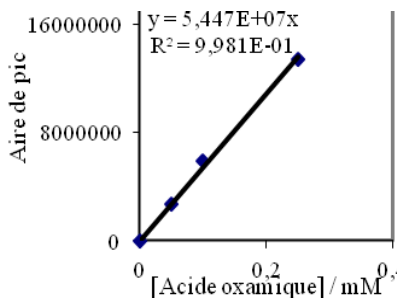
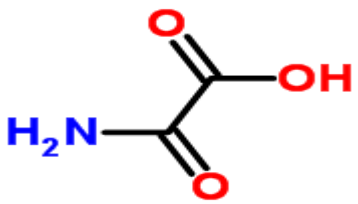
2.3.3 Analyse des acides carboxyliques

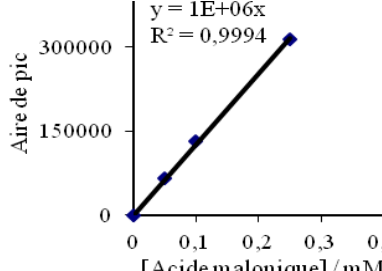
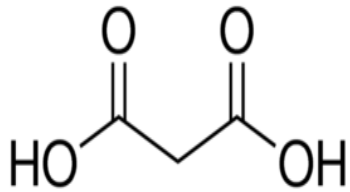
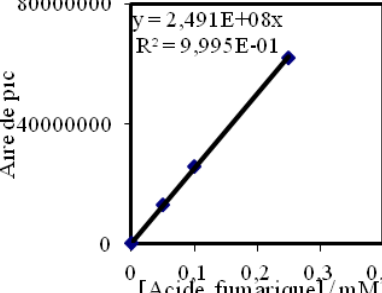
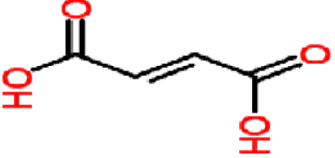
La séparation des acides carboxyliques a été réalisée à l'aide d'une colonne contenant une résine échangeuse d'ions à base de polystyrène divinylbenzène sulfoné (colonne SUPELCOGEL H 9 μm , 7,8 \times 300 mm) tout comme pour l'analyse des intermédiaires, à part que la colonne est changée. L'élution a été effectuée avec une phase mobile aqueuse de 1% de l'acide sulfurique. Le débit de la phase mobile a été réglé à 0,2 mL min⁻¹. La longueur d'onde de détection était fixée à 210 nm et la température de la colonne était maintenue à 40 °C.

Les solutions de standards préparées dans le but de suivre l'évolution des acides carboxyliques, qualitativement et quantitativement, au cours de l'électrolyse. La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide des courbes d'étalonnage construites à partir des standards (**Tableau 2.5**).

Tableau 2.5 : Courbes d'étalonnages des acides carboxyliques obtenus par la CLHP

Acide Carboxylique	Courbe d'étalonnage	Formule chimique	Temp de rétention (min)
Acide oxalique			8,9
Acide pyruvic			11,57
Acide malique			17,44
Acide acétique			20,8

Acide maléique			11,33
Acide glycolique			14,53
Acide glyoxylique			11,17
Acide formique			16,03
Acide oxamique			14,26

Acide malonique	 <p>Calibration curve for malonic acid: $y = 1E+06x$, $R^2 = 0,9994$. The x-axis is labeled "[Acide malonique] / mM" and the y-axis is labeled "Aire de pic".</p>	 <p>Chemical structure of malonic acid: <chem>OC(=O)CC(=O)O</chem></p>	12,5
Acide fumarique	 <p>Calibration curve for fumaric acid: $y = 2,491E+08x$, $R^2 = 9,995E-01$. The x-axis is labeled "[Acide fumarique] / mM" and the y-axis is labeled "Aire de pic".</p>	 <p>Chemical structure of fumaric acid: <chem>OC(=O)/C=C/C(=O)O</chem></p>	20,58

2.3.4 Chromatographie en phase gazeuse-Spectrométrie de Masse (CG-MS)

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (en anglais Gas chromatography-mass spectrometry ou GC-MS) est une méthode d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse afin d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances. Cette technique est caractérisée par une grande sensibilité, la spécificité et la richesse des informations accessibles permettant la caractérisation de composés. Les applications de la GC-MS comprennent le dosage de médicaments, l'analyse environnementale.



Figure 2.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

L'analyse GC-MS a été effectuée en mode d'ionisation électronique (70 eV) en utilisant un analyseur Thermo Finnigan PolarisQ GC-MS. Une colonne TRB-5-MS a été utilisée. La colonne a été maintenue à 40 ° C pendant 2 min, puis un programme de gradient de température à 10 ° C min⁻¹ a été utilisé entre 40 et 280 °C. La température a été maintenue à 280 °C pendant 4 min. La température de la partie d'injection et la conduite de transfert de MS était de 250 °C. L'hélium a été utilisé comme gaz porteur à un débit de 1,5 ml min⁻¹. Les échantillons ont été prélevés à partir du milieu d'électrolyse dans les périodes de temps de 5, 15 et 30 min et on extrait par de l'acétate d'éthyle trois fois 30 ml, suivi d'un séchage de la fraction organique, la filtration et la concentration finale avec un évaporateur rotatif. L'extrait solide restant a été dissous dans de l'acétate d'éthyle pour injection.

La différence des propriétés chimiques entre les différentes molécules dans un échantillon les sépare quand celui-ci se déplace le long de la colonne. Les molécules prennent différents temps de rétention pour sortir du chromatographe en phase gazeuse, ce qui permet au spectromètre de masse en aval de capturer, ioniser, accélérer, dévier et de détecter les molécules ionisées séparément. Le spectromètre de masse brise pour cela chaque molécule en fragments ionisés et détecte ces fragments en fonction de leur rapport masse sur charge. Ce système est relié à une unité d'acquisition et de traitement des données à l'aide du logiciel d'analyse Thermo Xcalibur. L'injection a été entre 200 et 250°C, le volume injecté est en fonction de type de solvant et le volume de vapeur (valeur acceptable indiqué par le logiciel Xcalibur), (**Figure 2.4**).

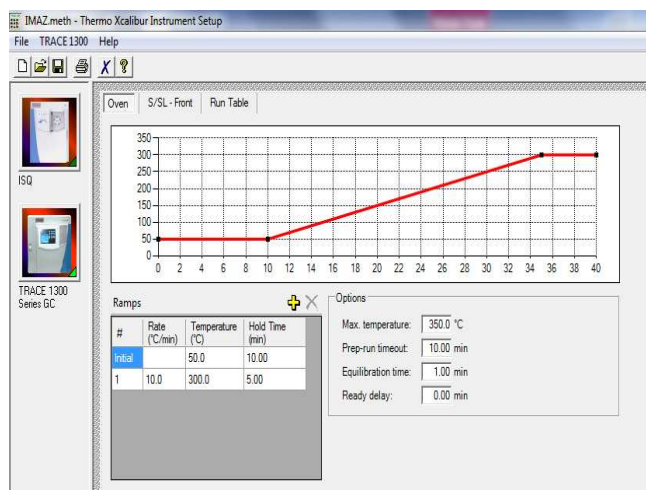


Figure 2.4 : logiciel d'analyse Thermo Xcalibur

Les échantillons obtenus durant la dégradation des pesticides en utilisant l'anode de platine et l'intensité de courant de 50 mA afin d'avoir une accumulation de plus d'intermédiaires dans le milieu. Une méthode de préparation est bien respectée pour d'extraire les échantillons pour la CG-MS et les différentes étapes sont comme suit:

- ❖ Des prélèvements de 10 mL ont été effectués aux dates T_1 , T_2 et T_3 où les courbes montrent une bonne présence des intermédiaires (CLHP)
- ❖ L'extraction par un solvant^(*) à l'aide d'une ampoule à décanter (2 fois avec 15 mL) sous une agitation pendant 3 à 5 min.
- ❖ La phase organique est récupérée sur sulfate de magnésium anhydre ($MgSO_4$) puis évaporée à sec sous rota-vapeur à 45°C.
- ❖ Les résidus sont récupérés dans 1 mL avec solvant^(*) puis un volume d'injection passé au CG-MS sans dérivation.

Tableau 2.6 : Paramètres d'analyse chromatographique CG-MS

Pesticides	Phase mobile	Solvant *	Temps de rétention (min ± 0,5min)
1,2-DCB	Hélium	Hexane	23,98
Imazalil		Acétate d'éthyle	35,53
2,4,5-T		Acétate d'éthyle	20,28

2.3.5 Analyse par chromatographie ionique (CI)

La technique qui permet d'analyser des espèces ioniques présentes dans un échantillon est appelée la chromatographie ionique. Cette technique permet une analyse qualitative et quantitative. Les ions ou composés ioniques présents dans l'échantillon sont entraînés par la phase mobile et séparés par effet de leurs interactions avec les sites ioniques de la phase stationnaire. Si la densité de charge d'un soluté est grande, ce soluté sera plus retenu par la phase stationnaire. Dans cette étude, l'appareil utilisé pour l'analyse des ions minéraux est de type Dionex ICS-1000 (**Figure 2.5**).

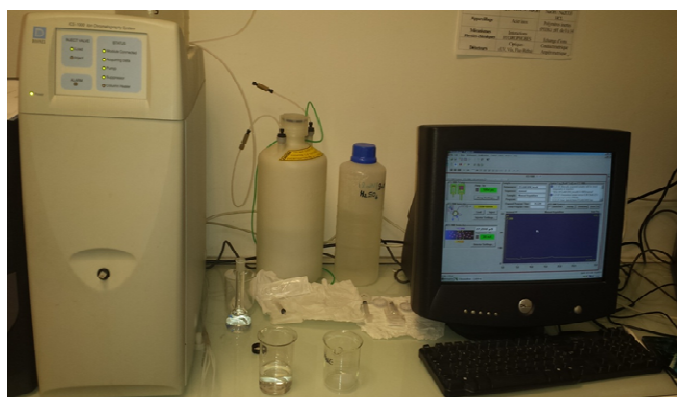


Figure 2.5. Chromatographie ionique

Les données sont traitées grâce à un logiciel «Chroméléon». Ce système est équipé soit d'une colonne anionique (AS4A-SC), soit d'une colonne cationique (CS12A) de 4 mm de diamètre et de 25 cm de longueur couplée à un détecteur conductimétrique DS6. Dans le cas du dosage des anions, la phase mobile est constituée d'un mélange de 1,8 mM carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de 1,7 mM bicarbonate de sodium (NaHCO_3). L'emploi du tampon $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ permet une détection des pics en un temps très court [2], c'est à dire une élution rapide des ions. Une boucle d'injection de 50 μL a été utilisée. Le débit de la phase mobile a été fixé à 2 mL 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'éluent utilisé. Son rôle est de supprimer la conductivité de l'éluent, afin que l'ion à analyser soit mieux détecté sur le chromatogramme.

Dans le cas du dosage des cations, la phase mobile est constituée de $9 \cdot 10^{-3}$ M d'acide sulfurique, le débit est fixé à 1 mL min^{-1} et le courant de suppression appliqué est de 53 mA. L'évolution des ions inorganiques au cours de l'électrolyse est déterminée à partir des courbes d'étalonnage qui ont été réalisées avec les sels suivants : nitrate de potassium pour le dosage des nitrates, sulfate de sodium pour les ions sulfates et acétate d'ammonium pour les ions ammoniums.

2.3.6 Analyse du carbone organique total (COT)

Le carbone organique total (COT) est la quantité de carbone (mg de carbone par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse au cours de l'électrolyse. Pour un composé du type $C_xH_yO_z$, le COT de la solution se calcule selon l'équation (2.1).

$$\text{COT} = x \cdot M [C_xH_yO_z] \quad (2.1)$$

Avec : M la masse molaire du carbone qui est de 12 g mol^{-1} , x nombre de carbone par mole du composé organique, $[C_xH_yO_z]$ la concentration en mM et le COT est donné en mg de carbone par litre [3].

Lorsque le taux de minéralisation est élevé, COT diminue au cours de traitement, cela signifie que les composés organiques présents dans la solution sont convertis en dioxyde de carbone, en l'eau et en éléments minéraux.

Le principe du dosage du COT d'un échantillon est basé sur la conversion complète des atomes de carbone des substances organiques présentes en dioxyde de carbone (CO_2), et par conséquent le dosage du CO_2 formé. La mesure est donc réalisée dans une chambre de combustion à la température de $680 \text{ }^\circ\text{C}$ sur un catalyseur Pt sous un flux d'oxygène pur. La combustion totale des matières organiques produit une quantité de dioxyde de carbone formé, qui est dosée par spectroscopie IR à la sortie du four. Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur Shimadzu VCSH équipé d'un injecteur manuel par la méthode carbone total (TC) (Figure 2.6).



Figure 2.6. Analyseur du Carbone Organique Total -COT-VCSH.

Les échantillons, acidifiés à 1% par l'acide chlorhydrique pour éviter la présence du carbone minéral (CO_2). Un volume de 50 mL est prélevé automatiquement pour être analysé. Chaque mesure est effectuée 3 fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux valeurs les plus proches obtenues. Les analyses ont été effectuées par étalonnage externe. Les calibrations ont été réalisées par des solutions standard de phtalate d'hydrogène de potassium. Le taux de minéralisation, est exprimé en pourcentage d'abattement (élimination de COT), a été déterminé apartir de la relation suivante :

$$\text{Taux de minéralisation (\%)} = \frac{(COT_0 - COT_t)}{COT_0} \times 100 \quad (2.2)$$

L'efficacité du courant pour estimer le taux de minéralisation (MCE) est calculée par l'équation (2.2) [4,5,6,7]:

$$MCE(\%) = nFVs\Delta(COT)_{exp} \times 100 / (4,32 \times 10^7 mIt) \quad (2.3)$$

- Avec
- F: Constante de Faraday (96487 C mol^{-1}),
 - Vs: Volume de la solution,
 - $\Delta(COT)_{exp}$: COT expérimental à Temps d'analyse,
 - 4.32×10^7 : Equivalent de ($3600 \text{ sh}^{-1} \times 12000 \text{ mg mol}^{-1}$),
 - m : Nombre d'atomes de carbone,
 - I: Courant appliqué (A),
 - t: Temps d'électrolyse (h),
 - n: Nombre d'électron échangé par la molécule de pesticide

2.3.7 Mesure de la toxicité par la méthode bioluminescence MICROTOX

la toxicité potentielle des solutions aqueuses des deux pesticides, 2,4,5-T et l'imazalil lors de leurs traitements par le procédé électro-Fenton a été réalisée à l'aide de l'analyseur Microtox® M 500 (**Figure 2.7**). Ce test est basé sur la détermination de l'inhibition de la luminescence (bioluminescence) émise par la bactérie. Cette bactérie est de type marine *Vibrio Fischeri* LUMIStox LCK-487 (*Photobacterium phosphoreus*) qui est non pathogène pour l'homme. Elles sont fournies par Hach Lange France SAS. Les mesures de bioluminescence sont faites selon le procédé standard international (OIN11348-3). Ces mesures ont été réalisées pour des solutions aqueuses de concentration initiale de pesticide égale à 0,1 mM et traitées par électrolyse à courant constant ($I = 300 \text{ mA}$). Deux valeurs de l'inhibition de la luminescence (%) des bactéries ont été mesurées après 5 min d'exposition aux échantillons incubés à 15 °C.



Figure 2.7. Analyseur Microtox® M 500

2.3.7.1 Procédure de la mesure

Cette procédure comporte plusieurs étapes importantes à suivre détaillées dans le **Tableau 2.7**:

Tableau 2.7: Procédure de la mesure de la toxicité

Etapes	Opérations
Etape 1	<ul style="list-style-type: none">❖ Allumer l'appareil❖ Prélèver des échantillons ($V_{\min} = 2 \text{ mL}$) (ne pas prélever trop pour éviter l'effet d'augmentation de concentration des produits dans la solution, ce qui induit une augmentation de toxicité).❖ Ajuster de pH des échantillons à pH compris entre 6,5 et 7,5 (la quantité

	<p>d'échantillon étant très faible, le pH peut varier facilement d'un extrême à l'autre ; utiliser et ajouter (en très faible quantité (quelque μL)) des solutions de NaOH ou H_2SO_4 plus ou moins concentrées (du mM au M) pour ajuster le pH).</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ Filtrer avec un filtre à seringue RC 0,2 μm pour enlever le fer précipité (dans le cas de l'électro-Fenton; même procédure que pour l'oxydation anodique (OA) (pour être dans les mêmes conditions).
Etape 2	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Dégeler un tube de bactérie LCK-487 pendant 10 min dans un bécher contenant de l'eau de robinet. ❖ Ajouter 0,5 mL de la solution de réactivation (fournie par Hach Lange) sur les bactéries dégelées. Laisser incuber à 15°C pendant 15 min. ❖ Ajouter dans le même tube 4,5 mL de la solution de réactivation. Afin d'obtenir 5 mL de la solution de suspension de « bactéries ». ❖ Prendre une partie de la solution « bactéries » et la mettre dans un tube Microtox puis l'insérer dans le PRE-COOL du Microtox entre 3 à 5 °C. laisser le surplus dans le frigo en attendant.
Etape 3	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Préparer les tubes B (B1 à B10) de l'incubateur, en mettant d'abord 100 μL de NaCl 22% par la suite 1 mL d'échantillon (préparé dans l'étape 1) dans chaque tube. Puis agiter. (utiliser un seul embout de pipette par échantillon tout au long de la manipulation pour éviter d'en avoir trop). ❖ Préparer les tubes A (A1 à A10) de l'incubateur, ajouter 100 μL de la solution « bactéries » (la solution de l'étape 2 gardée dans le PRE-COOL) dans chaque tube. laisser incuber 15 min à 15°C.
Etape 4	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Après les 15 min, mesurer la luminescence des bactéries seules (RLU-Mean) dans les tubes A. ❖ Après lecture de la luminescence des bactéries seules, récupérer les tubes A. on les remet à incubation (15°C) puis on ajoute 0,9 mL d'échantillon ou de blanc (avec les embouts de pipette respectifs) comme suit : ❖ Mesurer la luminescence à 5 et 15 min en respectant le temps (RLU-Mean) en ré-incubant à 15°C (dans l'appareil prévu à cet effet) entre les 2 temps de mesure. Imprimer la feuille de mesure dans chacun des cas (5 et 15 min).

2.3.7.2 Mesure du % d'inhibition avec ou sans effet du blanc

Le pourcentage d'inhibition de la bioluminescence des bactéries est calculé à partir de la relation suivante:

$$I(t)(\%) = \left(1 - \frac{RLU \text{ éch}(t)}{R(t) \times RLU \text{ éch}(0)}\right) \times 100 \quad (2.2)$$

où $RLU_{ech(0)}$ représente la bioluminescence initiale des bactéries (sans échantillon), $RLU_{ech(t)}$ représente la bioluminescence des bactéries après un temps t d'incubation dans le système après exposition aux échantillons et $R(t) = \frac{RLU \text{ blanc}(t)}{RLU \text{ blanc}(0)}$.

Dans le cas de plusieurs mesures de blanc:

$$R(t) = \frac{\sum RLU \text{ blanc}(t)}{\sum RLU \text{ blanc}(0)} \quad (2.3)$$

Et où t correspond au temps d'exposition des bactéries avec l'échantillon (éch) ou le blanc. Il y a trois valeurs de t possibles: $t = 0$ (bactéries seule); $t = 5$ min; $t = 15$ min.

Remarque : si on ne veut pas prendre en compte l'effet du blanc, on prend $R = 0$. Autre paramètre intéressant pour calculer l'EC50:

$$\Gamma(t) = \frac{I(t)(\%)}{100 - I(t)(\%)} \quad (2.4)$$

Donc $\Gamma = 1$ équivaut à une diminution de 50% de la lumière (EC₅₀)

2.4 Coût énergétique :

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 du coût des produits (produits consommés au cours de l'expérience).

$$\text{Coût de fonctionnement} = \text{Coût énergétique} + \text{Coût des produits} \quad (2.5)$$

Le coût énergétique est calculé par la relation (2.6) :

$$\text{Coût énergétique} = P \times W \quad (2.6)$$

$$\text{Avec } W = \frac{U \times I \times \Delta t \times 10^{-3}}{3600} \quad (2.7)$$

W: énergie électrique en (KW h) ;

P : prix unitaire du (KW h) ;

U : tension (V) ;

I : intensité du courant (A) ;

Δt : temps d'électrolyse (s).

2.5 Références

- [1] S. Hammami, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », Thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée, 2008.
 - [2] A. Diop, P. Pastore, et F. Magno, « Détermination des ions nitrite et ammonium dans les eaux de puits de Pikine (Dakar) par la chromatographie ionique », Cah. ORSTOM Série Pédologie, vol. 26, n° 3, p. 259-262, 1991.
 - [3] E. J. Ruiz, C. Arias, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez, et J. M. Peralta-Hernández, « Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode », Chemosphere, vol. 82, n° 4, p. 495-501, janv. 2011.
 - [4] E. Brillas, I. Sirés, et M. A. Oturan, « Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry », Chem. Rev., vol. 109, n° 12, p. 6570-6631, 2009.
 - [5] M. Yahya, N. Oturan, K. El Kacemi, M. El Karbane, C.T. Aravindakumar, et M.A. Oturan, « Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products », Chemosphere, vol. 117, p. 447-454, 2014.
 - [6] A. Mhemdi, M. A. Oturan, N. Oturan, R. Abdelhédi, et S. Ammar, « Electrochemical advanced oxidation of 2-chlorobenzoic acid using BDD or Pt anode and carbon felt cathode », J. Electroanal. Chem., vol. 709, p. 111-117, nov. 2013.
-

Chapitre 3 :



*Etude de la dégradation du monochlorobenzène
(MCB) et du 1,2-dichlorobenzène (1,2-DCB)
par les procédés électro-Fenton et oxydation
anodique*

3.1 Introduction

La génération in situ du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) est le fruit de l'oxydation électrochimique, soit par l'électro-Fenton (oxydation indirecte (voir équation 1.94)) à partir de la réduction de l'oxygène (voir équation 1.92) et des ions Ferriques (1.93) sur la cathode (Feutre de carbone), soit par l'oxydation anodique (oxydation directe sur la surface de l'anode utilisée (1.96)) [1]. Les radicaux hydroxyles ainsi formés peuvent oxyder, de manière efficace, les polluants organiques en milieu aqueux. Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude sur l'oxydation de deux pesticides sélectionnés : le monochlorobenzène (MCB) et le 1,2-dichlorobenzène (1,2-DCB).

Dans une première partie, les paramètres les plus influents (courant d'électrolyse, nature d'électrolyte support, nature de l'électrode et du catalyseur) sur l'efficacité de dégradation des pesticides MCB et 1,2-DCB sont déterminés afin d'assurer leur minéralisation totale en utilisant l'électro-Fenton (EF) et l'oxydation anodique (OA) (sans Fer(II)).

Par la suite, l'étude de la cinétique de dégradation de ces polluants, dans ces conditions, a permis de déterminer les constantes de vitesse apparentes et absolues entre le pesticide et les radicaux $\cdot\text{OH}$. Ces constantes sont calculées par la méthode de cinétique de compétition. Dans la deuxième partie, les pesticides MCB et 1,2-DCB sont minéralisés, afin d'éliminer la charge organique des solutions étudiées.

Etant donné que la minéralisation de ces composés organiques par le procédé électro-Fenton passe par de nombreux intermédiaires réactionnels [2], les sous-produits aromatiques de dégradation du MCB et du 1,2-DCB sont identifiés. Dans une troisième partie, les conditions déterminées dans les parties précédentes sont exploitées, afin de qualifier et quantifier les sous-produits organiques lors de l'oxydation. Ainsi l'évolution des concentrations des ions minéraux libérés dans la solution pendant la minéralisation a été suivie qualitativement et quantitativement. Les résultats obtenus sont exploités pour décrire les mécanismes de réaction d'oxydation impliqués dans la dégradation oxydative de ces pesticides.

3.2 Étude de la cinétique de dégradation des pesticides étudiés

La performance des couples d'électrodes Pt/feutre de carbone, BDD/feutre de carbone et DSA/feutre de carbone a été testée dans le procédé électro-Fenton et l'oxydation anodique. La performance de ces différentes anodes sera analysée et comparée dans les mêmes conditions, dans les paragraphes suivants, dans le but d'optimiser la dégradation par le procédé électro-Fenton et l'oxydation anodique.

3.2.1 Cas du procédé électro-Fenton :

Des solutions aqueuses, de 0,1 mM de pesticide, ont été traitées dans les conditions fixées telles que pH=3, électrolyte support à la concentration de 50 mM de Na₂SO₄ ou 100 mM de NaCl, concentration de Fer(II) (catalyseur) de 0,1 mM. H₂O₂ a été produit à partir de la réduction d'O₂ dissous dans la solution. La saturation en continu de ce gaz à pression atmosphérique est assurée en faisant barboter de l'air comprimé. Le volume de la solution à traiter est de 230 mL. La cinétique de dégradation du MCB et du 1,2-DCB a été ensuite étudiée dans les conditions ci-dessus à l'aide d'analyse par CLHP. Différentes valeurs du courant variant de 50 mA à 500 mA sont appliquées afin d'étudier la cinétique d'oxydation du MCB et du 1,2-DCB en utilisant les anodes de Pt, BDD ou DSA.

La **Figure 3.1** montre l'effet du courant appliqué sur le profil des courbes cinétiques de l'oxydation du MCB et du 1,2-DCB par les $\cdot\text{OH}$. La durée d'électrolyse nécessaire à la disparition complète du MCB et du 1,2-DCB devient de plus en plus courte lorsque la valeur de l'intensité du courant appliquée est augmentée. L'augmentation de l'efficacité de dégradation en fonction de l'augmentation de l'intensité de courant peut s'expliquer par une production plus importante de peroxyde d'hydrogène et l'augmentation de la vitesse de régénération des ions de fer(II) favorisant ainsi la production des radicaux hydroxyles, puisque ces réactions électrochimiques sont gouvernées par le courant appliqué. Cette tendance est confirmée par les droites $\text{Ln} ([X]_0 / [X]_t) = f(t)$ obtenues par application de la loi cinétique de pseudo-premier ordre, qui sont montrées dans l'insert de la **Figure 3.1**.

Les **Figures 3.1-(a) et 3.1-(b)** montrent l'efficacité de la dégradation du MCB et du 1,2-DCB sur l'anode Pt en utilisant le sulfate de sodium (Na₂SO₄) ou le chlorure de sodium (NaCl) comme électrolyte support. Dans les deux cas, on atteint une dégradation complète de ces pesticides, avec des vitesses de réaction différentes. Ces résultats montrent clairement que l'oxydation de ces deux pesticides est nettement plus rapide avec Na₂SO₄ qu'avec NaCl, puisque le temps d'électrolyse nécessaire pour la disparition totale est significativement plus court dans le premier cas.

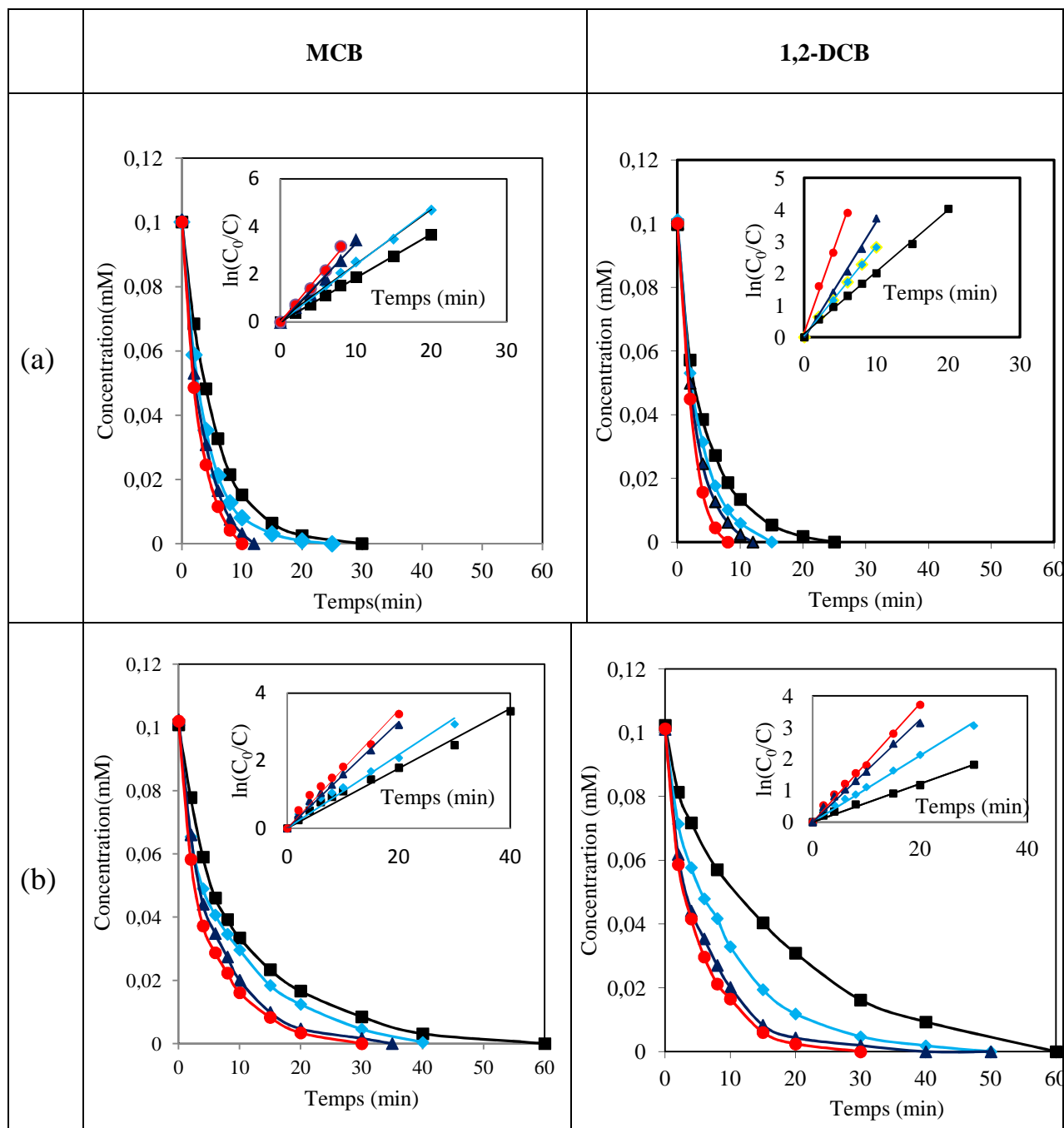
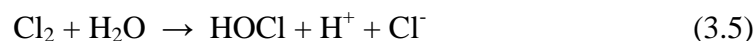
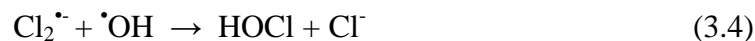
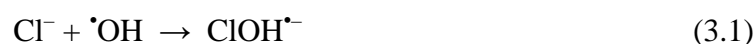


Figure 3.1 : Effet de la nature de l'électrolyte support sur la cinétique de disparition du MCB et du 1,2-DCB lors du traitement par procédé électro-Fenton avec l'anode Pt. (a): Na_2SO_4 (50 mM), (b) NaCl (100 mM). $[\text{MCB}] = [1,2\text{-DCB}] = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$, $V = 230 \text{ mL}$ $I =$ (■) 50 mA, (◆) 100 mA, (▲) 300 mA, (●) 500 mA.

Des travaux antérieurs ont montré l'influence de l'électrolyte support sur la dégradation électrochimique des polluants organiques [3, 4]. D'autres travaux ont également montré que les électrolytes contenant les halogénures consomment les radicaux $\cdot\text{OH}$. Les équations (3.1)-(3.6) montrent la réactivité des radicaux $\cdot\text{OH}$ sur les ions chlorures [5, 6].



Le **Tableau 3.1** présente la comparaison de l'efficacité de dégradation du MCB et du 1,2-DCB, sur une anode de platine, dans le milieu contenant Na_2SO_4 ou NaCl comme électrolyte support en fonction de l'intensité du courant appliqué. Ces résultats montrent que les constantes apparentes sont significativement plus élevées dans le cas du Na_2SO_4 que dans le cas du NaCl , pour les deux pesticides et dans les mêmes conditions opératoires.

Tableau 3.1: Constantes de vitesse apparentes calculées à partir du graphique $\ln ([X]_0 / [X]_t) = f(t)$ suivant une cinétique de pseudo 1^{er} ordre.

Produit (X)	Méthode	Electrode	Electrolyte support	I/mA	$k \times 10^{-1} (\text{s}^{-1})$	R^2
MCB	E-Fenton	Pt	Na_2SO_4	50	1,84	0,99
				100	2,39	0,99
				300	3,27	0,99
				500	3,78	0,99
			NaCl	50	0,88	0,97
				100	1,08	0,96
				300	1,50	0,98
				500	1,75	0,97
1,2-DCB	E-Fenton	Pt	Na_2SO_4	50	2,02	0,99
				100	2,85	0,99
				300	3,58	0,99
				500	6,65	0,99
			NaCl	50	0,85	0,99
				100	1,11	0,99
				300	1,87	0,99
				500	1,92	0,99

Nous avons ensuite étudié le même effet dans le cas de l'anode BDD et les résultats sont donnés sur la **Figure 3.2-(a) et (b)**. La **Figure 3.2-(a)** montre la cinétique de dégradation du MCB et du 1,2-DCB avec l'anode BDD en milieu Na_2SO_4 . La vitesse de dégradation est légèrement plus

lente comparée avec l'anode Pt (**Figure 3.1**). La disparition du MCB et du 1,2-DCB augmente avec l'augmentation de l'intensité du courant. Ainsi, la disparition totale du MCB et du 1,2-DCB, avec un courant de 500 mA, nécessite 12 min pour l'anode BDD contre 10 et 8 min respectivement pour MCB et 1,2-DCB avec l'anode Pt. Par contre, à un courant de 50 mA, la cinétique de dégradation des deux pesticides est presque identique sur les deux anodes. Cela peut s'expliquer par :

- i) A forte intensité du courant, la vitesse de régénération du réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) est plus importante. En effet, les radicaux hydroxyles produits en milieu homogène (réaction électro-Fenton au sein de la solution) sont plus importants que ceux produits à l'anode. En effet le processus d'oxydation à l'anode est limité par le transfert de masse.
- ii) Dans le cas de l'anode BDD, l'oxydation de l'anion de l'électrolyte support et la formation des composés peroxydés peuvent limiter l'oxydation directe des composés organiques, présents dans la solution.

La **Figure 3.2-(b)** montre la durée nécessaire à la disparition complète de MCB et 1,2-DCB, avec l'anode BDD mais en milieu NaCl comme électrolyte support. Cette durée est nettement plus longue: 70, 60, 40 et 35 min pour MCB et 70, 50, 35, 30 min pour le 1,2-DCB pour les courants appliqués de 50, 100, 300 et 500 mA, respectivement. On constate que la dégradation devient de plus en plus rapide avec l'augmentation de l'intensité du courant appliquée, mais reste toujours lente par rapport au cas de l'utilisation de Pt-NaCl. Cela peut s'expliquer par des réactions d'oxydation du Cl^- soit par une réaction avec $\cdot\text{OH}$ au voisinage de l'électrode, réactions (3.1-3.6), ou par transfert d'électrons direct à la surface de l'anode, réaction (3.7) [5]. L'efficacité de dégradation du MCB et du 1,2-DCB dans le milieu contenant Na_2SO_4 ou NaCl comme électrolyte support est présentée dans le **Tableau 3.2**.



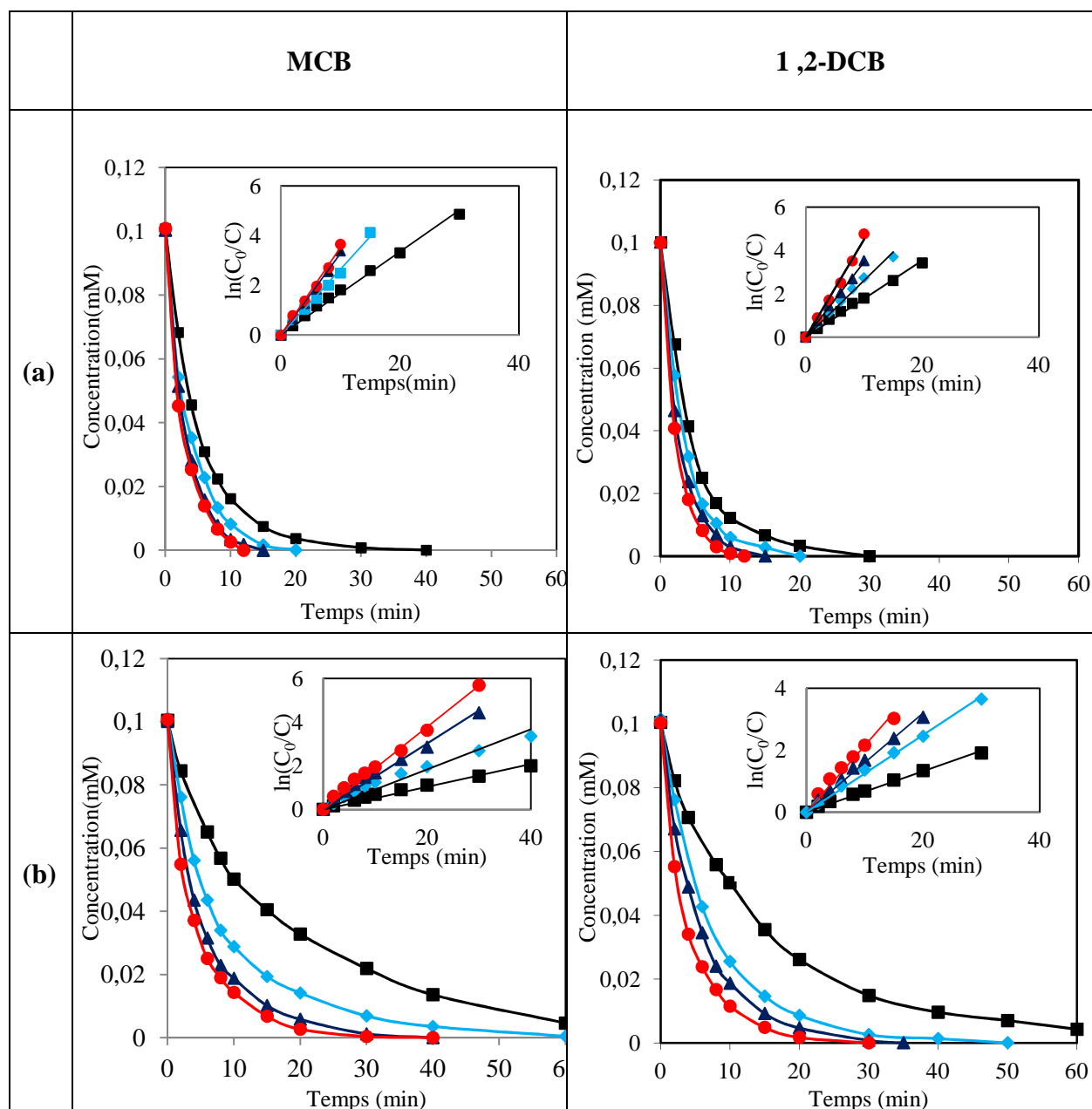


Figure 3.2 : Effet de la nature de l'électrolyte support sur la cinétique de disparition du MCB et du 1,2-DCB lors du traitement par procédé électro-Fenton avec l'anode BDD. (a): Na_2SO_4 (50 mM), (b) NaCl (100 mM). $[\text{MCB}] = 0,1 = [1,2\text{-DCB}] = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$, $V = 230 \text{ mL}$. (■) 50 mA, (◆) 100 mA, (▲) 300 mA, (●) 500 mA.

Les constantes de vitesses apparentes sont calculées et données dans le **Tableau 3.2**. On peut dire que la vitesse de la réaction d'oxydation de MCB avec les $\cdot\text{OH}$ est assez proche de celle du 1,2-DCB.

Tableau3.2: Constantes de vitesse apparentes calculées pour l'oxydation du MCB et 1,2-DCB par procédé électro-Fenton à partir du graphique $\ln ([X]_0/[X]_t) = f(t)$ suivant une cinétique de pseudo 1^{er} ordre.

Produit (X)	Méthode	Electrode	Electrolyte support	I/mA	$k \times 10^{-1} (s^{-1})$	R ²	
MCB	E-Fenton	BDD	Na ₂ SO ₄	50	1,67	0,99	
				100	2,26	0,99	
				300	3,26	0,99	
				500	3,51	0,99	
			NaCl	50	0,51	0,99	
				100	0,92	0,99	
				300	1,49	0,99	
				500	1,88	0,99	
1,2-DCB			Na ₂ SO ₄	50	1,76	0,99	
				100	2,61	0,99	
				300	3,46	0,99	
				500	4,91	0,99	
				NaCl	50	0,66	0,99
					100	1,24	0,99
					300	1,60	0,99
					500	2,14	0,97

La cinétique de dégradation de 1,2-DCB avec l'anode de DSA, anode fabriquée à partir d'une tôle en Ti recouverte par un mélange d'oxydes de métaux nobles favorisant la réaction de dégagement du chlore, a été aussi étudiée (**Figure 3.3**). La vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de l'intensité de courant, ce qui s'explique par l'augmentation de la vitesse de régénération du réactif de Fenton sur le feutre de carbone.

En comparant la dégradation du 1,2-DCB sur l'anode DSA et sur les autres anodes BDD et Pt, on constate que la vitesse de disparition de ces deux composés est plus lente dans les mêmes conditions opératoires. En effet, à $I = 500$ mA, la dégradation totale est achevée à 15 min avec Na₂SO₄ au lieu de 10 min et 12 min avec Pt et BDD respectivement dans les mêmes conditions.

En milieu NaCl, la dégradation du 1,2-DCB sur l'anode DSA est lente par rapport à sa dégradation sur les anodes de Pt et de BDD. Cela peut s'expliquer essentiellement par l'oxydation d'ion chlorure qui consomme une partie importante de l'énergie fournie. Cela conduit à la formation des espèces modérément oxydantes telles que le radical chlore Cl[•], l'acide hypochloreux (HClO) (Eq : 3.5), l'ion hypochlorite (ClO⁻) (Eq : 3.6) et de Cl₂ actif (Eq : 3.7) [6].

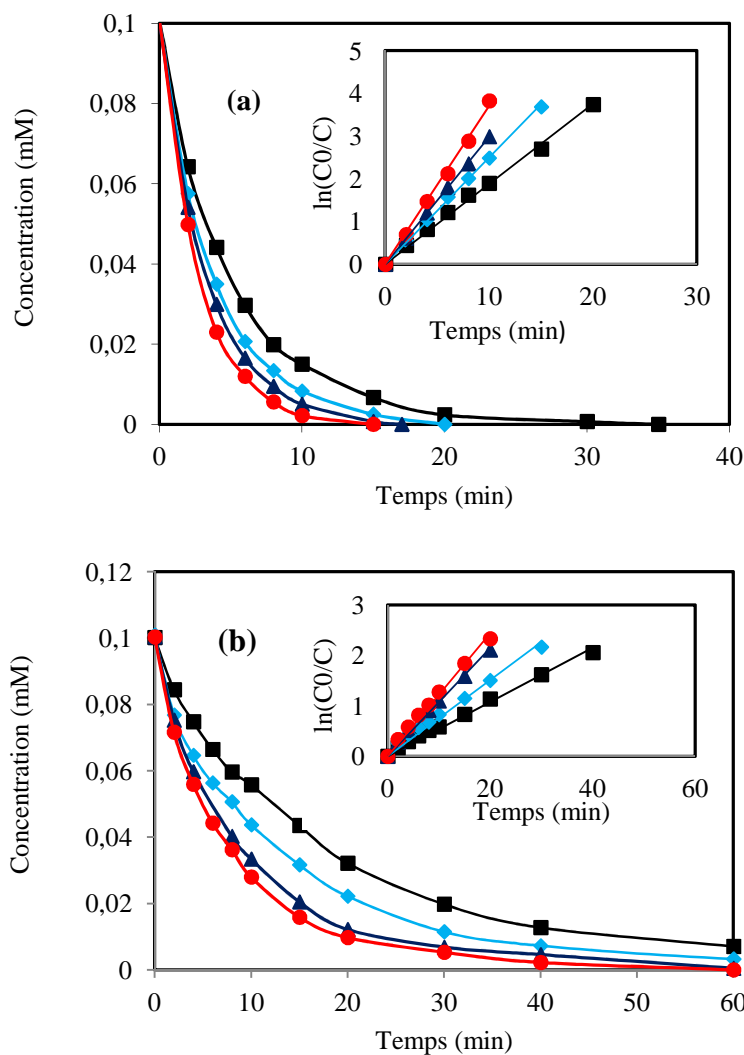


Figure 3.3 : Cinétique de disparition du 1,2-DCB lors du traitement par procédé électro-Fenton en fonction du courant appliqué, $I =$ (■) 50 mA, (◆) 100 mA, (▲) 300 mA, (●) 500 mA. $[1,2\text{-DCB}] = 0,1$ mM, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ mM, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM, $[\text{NaCl}] = 100$ mM, $V = 230$ mL, (a) : DSA- Na_2SO_4 , (b) DSA- NaCl

Les constantes de vitesses apparentes sont calculées et données sur le **Tableau 3.1-3.3**. Au vue de l'ensemble de nos résultats, l'efficacité de dégradation des deux pesticides par électro-Fenton, avec une intensité de courant 500 mA, suit l'ordre suivant : $\text{Pt-Na}_2\text{SO}_4 > \text{BDD-Na}_2\text{SO}_4 > \text{DSA-Na}_2\text{SO}_4 > \text{BDD-NaCl} > \text{Pt-NaCl} > \text{DSA-NaCl}$.

Tableau 3.3 : Constantes de vitesse apparentes calculées à partir du graphique $\ln ([1,2\text{-DCB}]_0 / [1,2\text{-DCB}]) = f(t)$ suivant une cinétique de pseudo 1^{er} ordre.

Produit	Méthode	Electrode	Electrolyte support	I/mA	$k \times 10^{-1} (s^{-1})$	R ²
1,2-DCB	E-Fenton	DSA	Na ₂ SO ₄	50	1,87	0,99
				100	2,49	0,99
				300	2,98	0,99
				500	3,69	0,99
			NaCl	50	0,53	0,99
				100	0,75	0,98
				300	1,07	0,99
				500	1,22	0,99

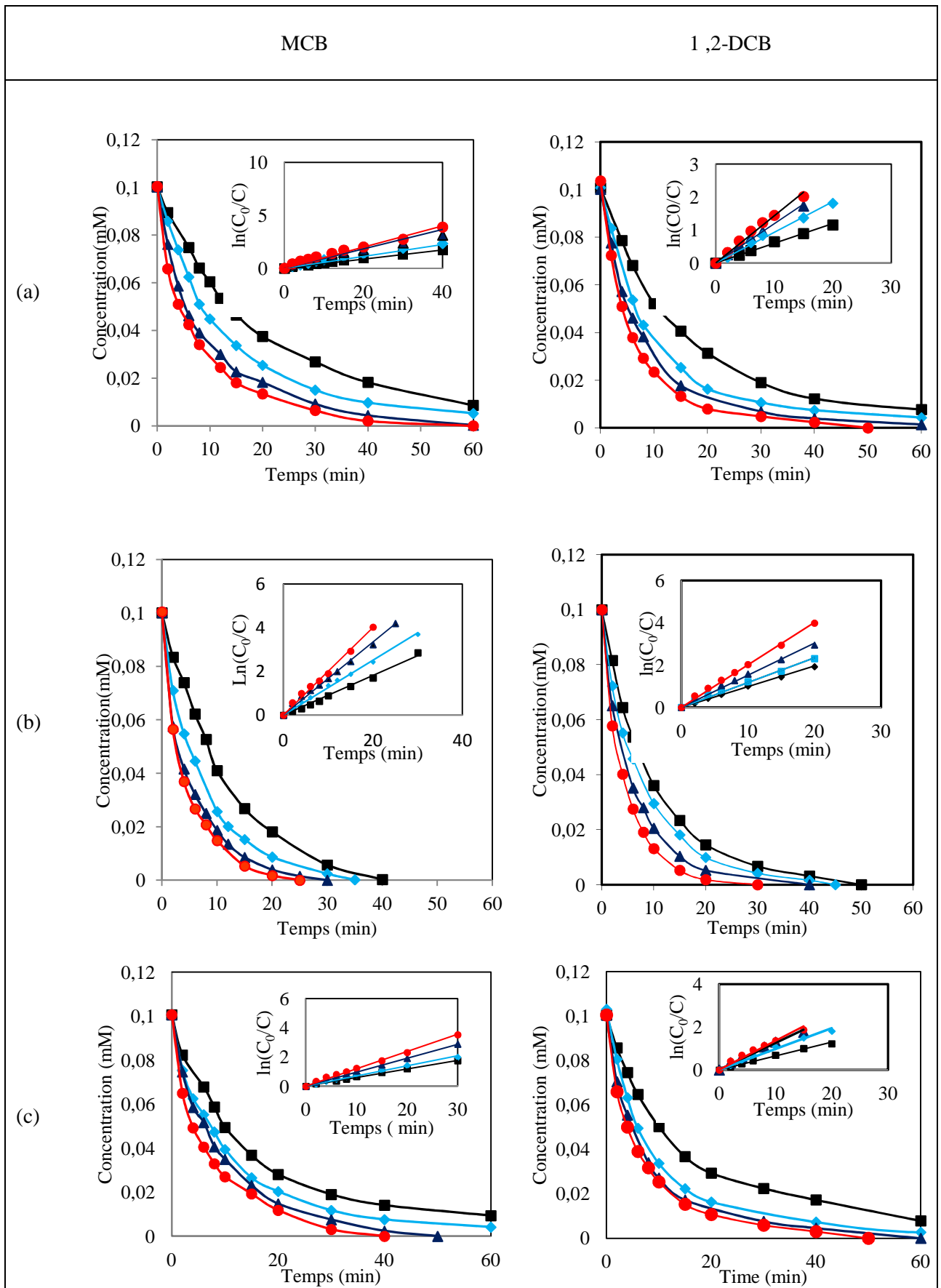
3.2.2 Cas de l'oxydation anodique :

Les courbes de la **Figure 3.4** montrent l'effet de l'oxydation anodique sur la cinétique de dégradation du MCB et du 1,2-DCB en utilisant les électrodes de Pt et BDD et les électrolytes Na₂SO₄ et NaCl.

L'efficacité de la dégradation du MCB et du 1,2-DCB sur l'anode de BDD est plus importante que celle de l'anode de Pt. En effet, les $\cdot\text{OH}$ formés à la surface de BDD restent essentiellement libres (physisorption) où ils attaquent de manière directe et non sélective les composés organiques, tandis qu'ils sont chimisorbés (donc moins mobiles) sur la surface du Pt, où ils réagissent de façon sélective et plus lente avec les composés organiques [7].

Les polluants sont ensuite dégradés par réaction avec le radical hydroxyle adsorbé ($\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$) à la surface de l'anode à haute surtension de O₂ lors de l'oxydation de l'eau, réaction (3.8):





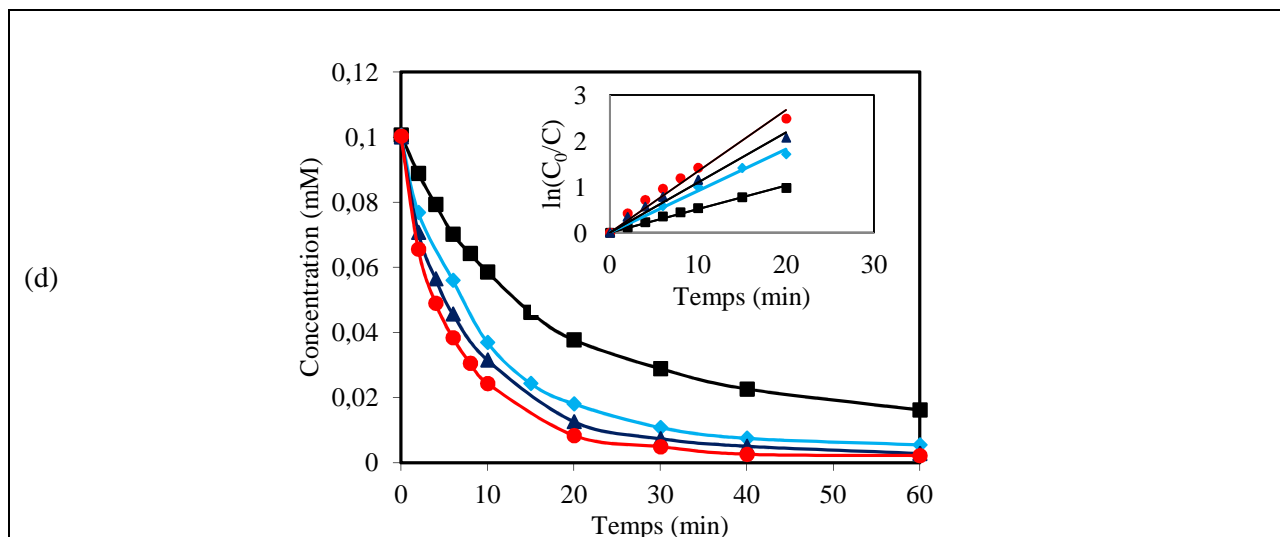


Figure 3.4 : Cinétique de disparition du MCB et 1,2-DCB lors du traitement par procédé d’oxydation anodique. Analyse par CLHP. [MCB] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [NaCl]=100 mM, V = 230 mL, (a) : Pt-Na₂SO₄, (b) BDD-Na₂SO₄, (c) BDD-NaCl, (d) Pt-NaCl (■) 50mA, (◆) 100mA, (▲) 300mA, (●) 500mA.

Le **Tableau 3.4** résume les surtensions de dégagement d’oxygène et montre que le BDD possède un pouvoir d’oxydation plus important que celui du platine et DSA.

Tableau 3.4 : Pouvoir d’oxydation d’une anode en milieu acide [8].

Electrode	Potentiel d’oxydation (V)	Surtension d’O ₂ (V)	Adsorption Hydroxyles OH	Pouvoir d’oxydation de l’anode
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA-Cl ₂)	1,4-1,7	0,18	↑	↓
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA-O ₂)	1,5-1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7-1,9	0,3		
Ti/PbO ₂	1,8-2,0	0,5		
Ti/SnO ₂ ⁻ Sb ₂ O ₅	1,9-2,2	0,7		
p-Si/BDD	2,2-2,6	1,3	Physisorption	

De même, une dégradation par oxydation anodique du 1,2-DCB est réalisée avec l'anode DSA (**Figure 3.5**). Les graphes $\ln [C_0/C] = f(t)$ permettent de déterminer les constantes de vitesse apparentes de la réaction d'oxydation du MCB et du 1,2-DCB par les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$.

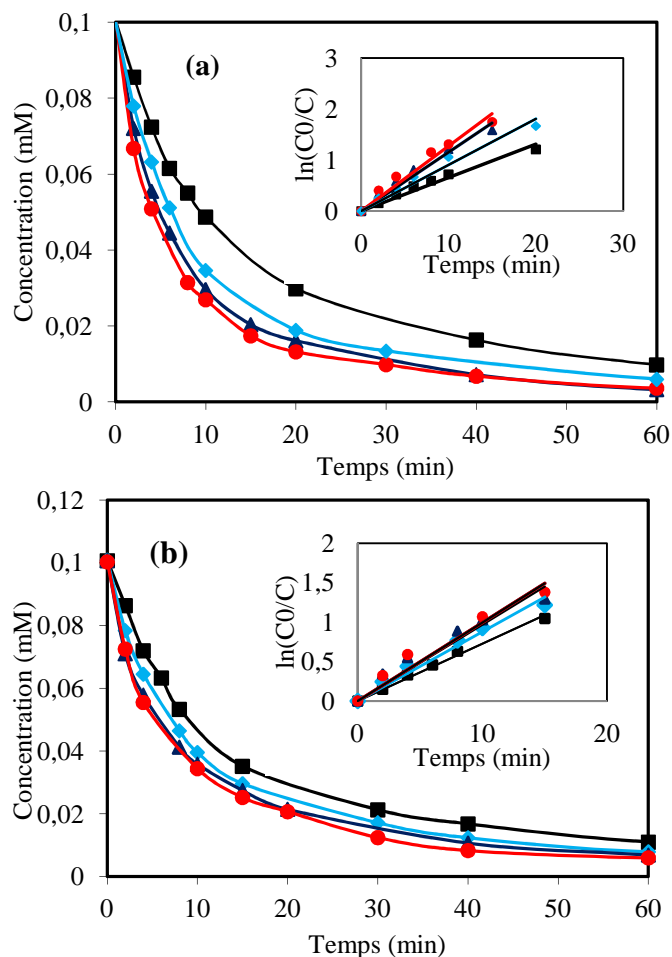


Figure 3.5 : Cinétique de disparition du 1,2-DCB lors du traitement par procédé d'oxydation anodique. Analyse par CLHP. [1,2-DCB] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [NaCl] = 100 mM, V = 230 mL, (a): DSA-Na₂SO₄, (b): DSA- NaCl, (■) 50 mA, (◆) 100 mA, (▲) 300 mA, (●) 500 mA.

Comme on peut constater sur le **Tableau 3.5**, la valeur de la constante de vitesse apparente (k_{app}) augmente linéairement avec la valeur du courant appliqué.

Tableau 3.5 : Constantes de vitesse apparentes calculées à partir du graphique $\ln([X]_0/[X]_t) = f(t)$ suivant une cinétique de pseudo 1^{er} ordre.

Produit (X)	Méthodes	Electrode	Electrolyte support	I/mA	$k \times 10^{-1} (s^{-1})$	R^2		
MCB	OA	Pt	Na ₂ SO ₄	50	0,39	0,99		
				100	0,59	0,99		
				300	0,94	0,98		
				500	1,05	0,98		
		BDD	Na ₂ SO ₄	50	0,90	0,99		
				100	1,25	0,99		
				300	1,67	0,99		
				500	2,03	0,99		
			NaCl	50	0,58	0,99		
				100	0,95	0,99		
				300	0,95	0,99		
				500	1,18	0,99		
		1,2-DCB	OA	Pt	Na ₂ SO ₄	50	0,59	0,99
						100	0,92	0,99
300	1,18					0,99		
500	1,43					0,98		
NaCl	50				0,51	0,99		
	100				0,90	0,98		
	300				1,09	0,98		
	500				1,33	0,97		
BDD	Na ₂ SO ₄			100	0,92	0,99		
				300	1,18	0,99		
				500	1,43	0,98		
				500	2,05	0,98		
	NaCl			50	0,64	0,99		
				100	0,97	0,98		
				300	1,24	0,98		
				500	1,40	0,96		
DSA	Na ₂ SO ₄			50	0,65	0,96		
				100	0,90	0,96		
				300	1,15	0,97		
				500	1,27	0,97		
	NaCl			50	0,72	0,99		
				100	0,80	0,97		
				300	0,87	0,97		
				500	0,99	0,95		

D'après le **Tableau 3.5**, on déduit que :

- les constantes apparentes dépendent des conditions opératoires (le courant appliqué, la nature de l'anode et la nature de l'électrolyte support).
- L'oxydation du MCB et du 1,2-DCB par les $\cdot\text{OH}$ obéit à la loi cinétique du pseudo-premier ordre.
- Pour un courant fixe appliqué, la constante apparente obtenue par la méthode OA-BDD- Na_2SO_4 est plus importante que celle obtenue par d'autres méthodes (OA-BDD- NaCl ; OA-Pt- Na_2SO_4 , OA-Pt- NaCl , et OA-DSA- NaCl).

3.3 Détermination de la constante cinétique absolue du MCB et du 1,2-DCB

Les constantes cinétiques absolues du MCB et du 1,2-DCB ont été déterminées par la cinétique de compétition avec l'acide *p*-hydroxybenzoïque (pHB) dont la constante absolue avec les radicaux hydroxyles est bien connue: $k_{(pHB)} = 2,19 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ [9]. La constante cinétique absolue des composés en question peuvent être déduite à partir des relations du chapitre 1, (1.31-1.35). En effet, dans le cas du (MCB / pHB) et du (1,2-DCB / pHB) on obtient respectivement les équations suivantes:

$$\text{Ln} ([\text{MCB}]_0 / [\text{MCB}]_t) = (k_{\text{MCB}} / k_{\text{pHB}}) \times \text{Ln} ([\text{pHB}]_0 / [\text{pHB}]_t) \quad (3.9)$$

$$\text{Ln} ([1,2\text{-DCB}]_0 / [1,2\text{-DCB}]_t) = (k_{1,2\text{-DCB}} / k_{\text{pHB}}) \times \text{Ln} ([\text{pHB}]_0 / [\text{pHB}]_t) \quad (3.10)$$

D'après ces équations (3.9) et (3.10), des droites de pente $\frac{k_{(pHB)abs}}{k_{(MCB)abs}}$ et $\frac{k_{(pHB)abs}}{k_{(1,2-DCB)abs}}$ sont obtenues, où $k_{(pHB)abs}$ est connue et par conséquent, permet de déterminer $k_{(MCB)abs}$ et $k_{(1,2-DCB)abs}$ respectivement, (**Figure 3.6**).

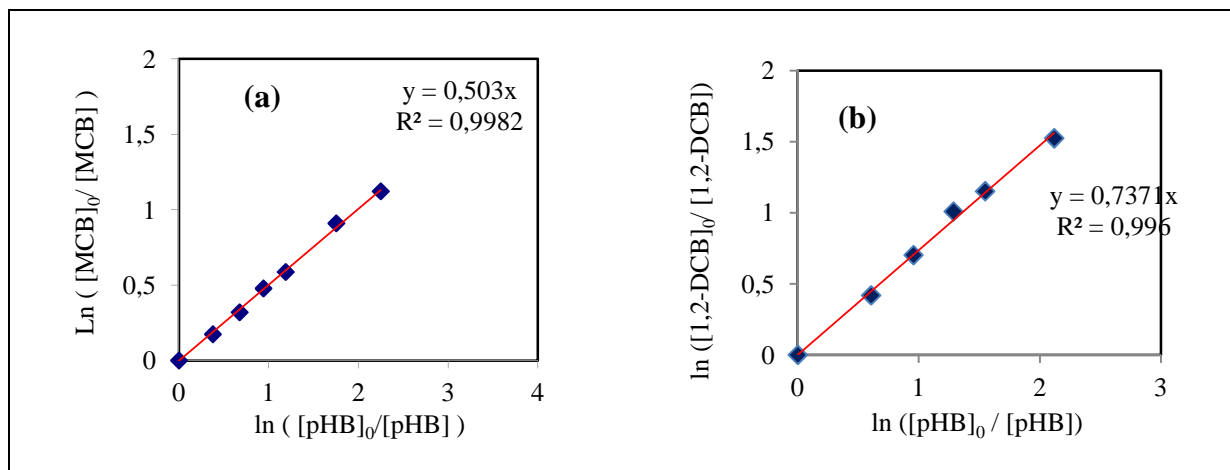


Figure 3.6 : Détermination de la constante de vitesse absolue pour la réaction d'oxydation du MCB et 1,2-DCB respectivement à **Figure 3.6-(a)** et **Figure 3.6-(b)** avec les radicaux hydroxyles au cours de traitement par procédé électro-Fenton. $[MCB] = [1,2-DCB] = [pHB] = 0,1\text{mM}$; $V = 230\text{ mL}$; $[Fe^{2+}] = 0,1\text{ mM}$; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 50\text{ mM}$; $I = 60\text{ mA}$. Anode: Pt.

Tableau 3.6 : Constante de vitesse apparente et absolue pour la réaction d'oxydation du MCB et 1,2-DCB avec les radicaux hydroxyles au cours du procédé électro-Fenton

Produits	$k_{app} (\text{min}^{-1})$	$k_{abs} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
MCB	0,157	$(1,10 \pm 0,2) \times 10^9$
1,2-DCB	0,164	$(1,61 \pm 0,2) \times 10^9$
pHB	0,078	$2,19 \times 10^9$

3.4 Étude de la minéralisation de solutions des pesticides étudiés

La dégradation totale de MCB et du 1,2-DCB ne signifie pas l'élimination du problème de pollution. La transformation des molécules de départ par l'attaque des radicaux hydroxyles fait apparaître d'autres molécules nommées "intermédiaires réactionnels" (qui, dans certains cas, peuvent être des métabolites du polluant de départ). Ces intermédiaires sont souvent plus toxiques que la molécule mère. Pour cette raison, la poursuite de la minéralisation permet la destruction complète de la charge polluante en CO_2 , H_2O , dans la solution. Une minéralisation quasi complète est aussi signe de détoxification.

3.4.1 Minéralisation du MCB et 1,2-DCB par le procédé électro-Fenton

L'étude de la cinétique de minéralisation de MCB et du 1,2-DCB a été effectuée en appliquant le procédé électro-Fenton avec des électrodes de Pt, BDD et DSA dans les mêmes conditions opératoires que celles présentées dans la section précédente. Le courant appliqué était dans l'intervalle 100 - 700 mA (**Figure 3.7**). Les figures situées à gauche montrent la variation du COT pour les deux pesticides (MCB et 1,2-DCB) et celles de droite montrent l'évolution de l'efficacité du courant de la minéralisation (MCE, mineralisation current efficiency, en pourcentage). L'estimation de la consommation d'énergie au cours de la minéralisation électrochimique et le rendement en % sont calculés à partir de l'équation (2.2) (chapitre 2) [10]. Ces valeurs sont rassemblées dans le **Tableau 3.7**

$$MCE(\%) = \frac{nFV_S \Delta(COT)_{exp}}{4.32 \times 10^7 mIt} \times 100 \quad (3.11)$$

Où n : est le nombre d'électrons consommés lors de minéralisation de chaque molécule. En effet, ($n=28$ pour le MCB (Eq 3.12) et ($n=26$ pour le 1,2-DCB Eq 3.13).

F : est la constante de Faraday (96487 C mol^{-1}).

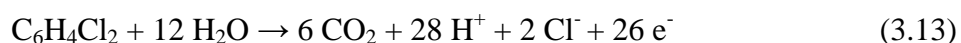
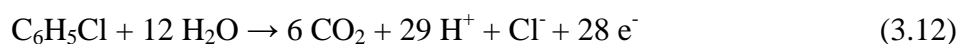
V : est le volume de la solution (L).

$\Delta(COT)_{exp}$: est la décroissance expérimentale du COT (mg L^{-1}).

m : est le nombre d'atomes de carbone dans une molécule (6).

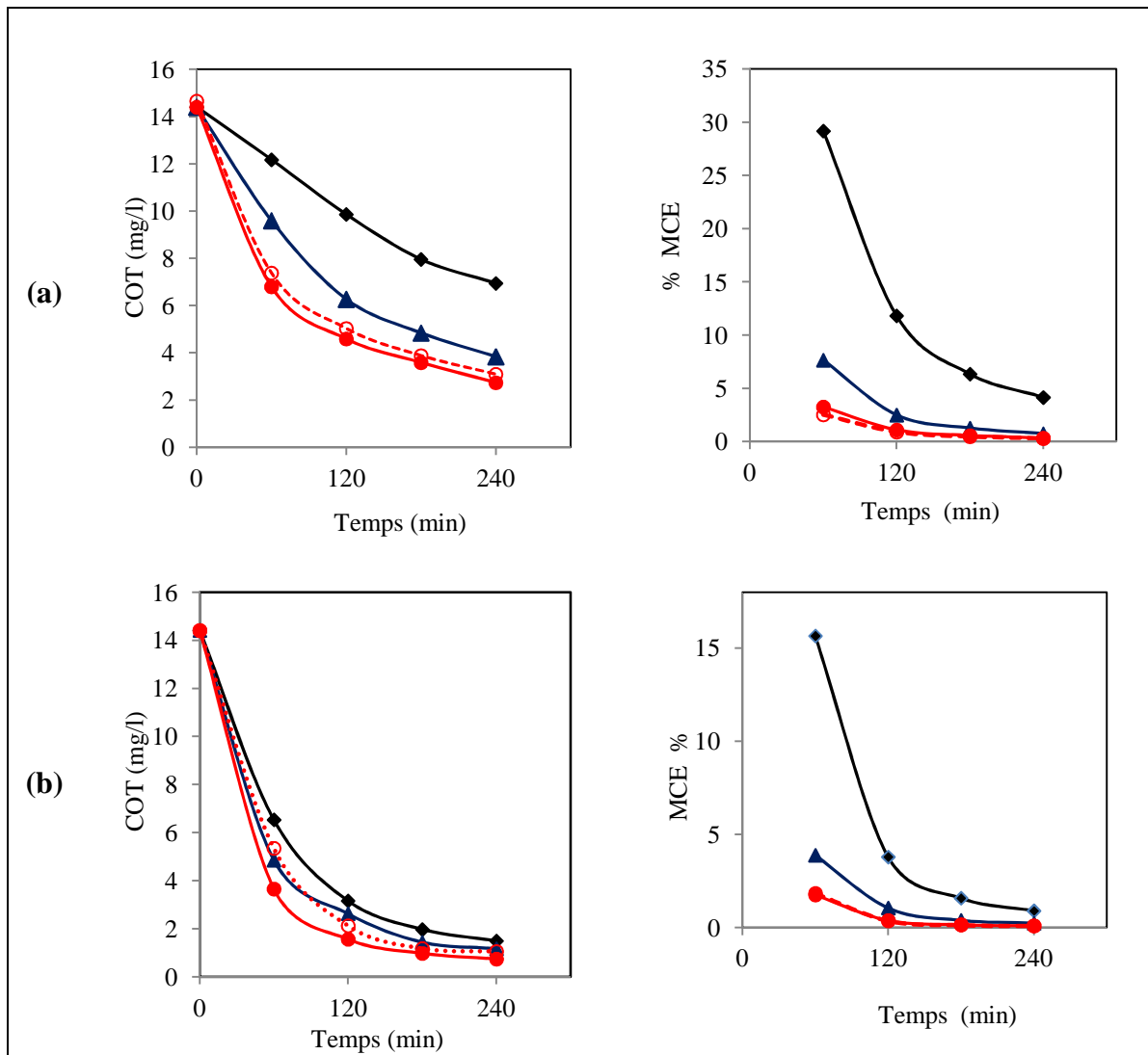
I : est l'intensité du courant appliqué (A).

t : est le temps d'électrolyse (h) et $4,32 \times 10^7$ est un facteur de conversion ($3600 \text{ s h}^{-1} \times 12000 \text{ mg de C mol}^{-1}$).



3.4.1.1 Cas du MCB

L'effet de l'intensité du courant appliqué et l'effet de la nature de l'électrolyte support sur la cinétique de minéralisation ont été testés en prolongeant le temps d'électrolyse à 240 min, (**Figure 3.7**). Il ressort de cette étude que la vitesse de la minéralisation augmente avec l'intensité du courant appliqué jusqu'à des valeurs d'environ 500 mA. L'augmentation de l'intensité de courant au-delà de cette valeur n'influence plus significativement la minéralisation.



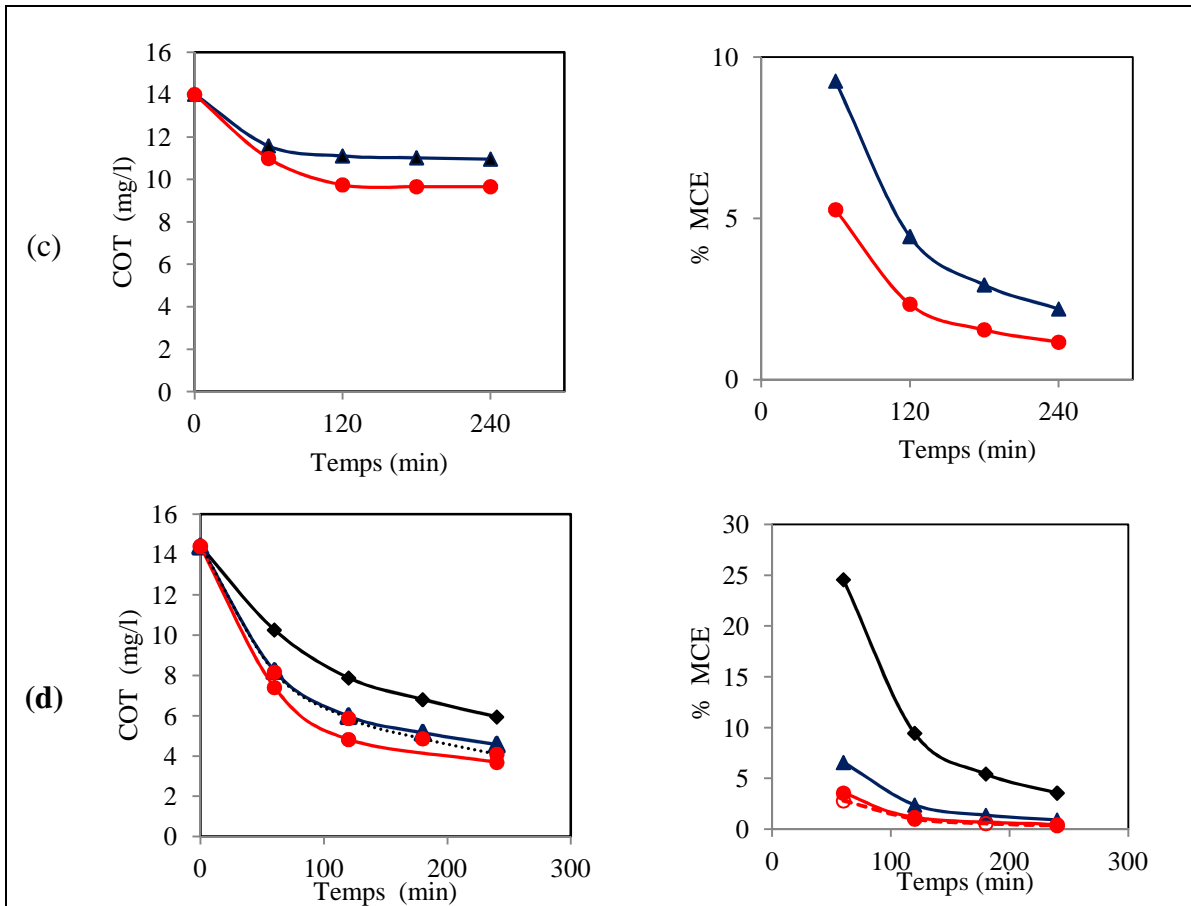
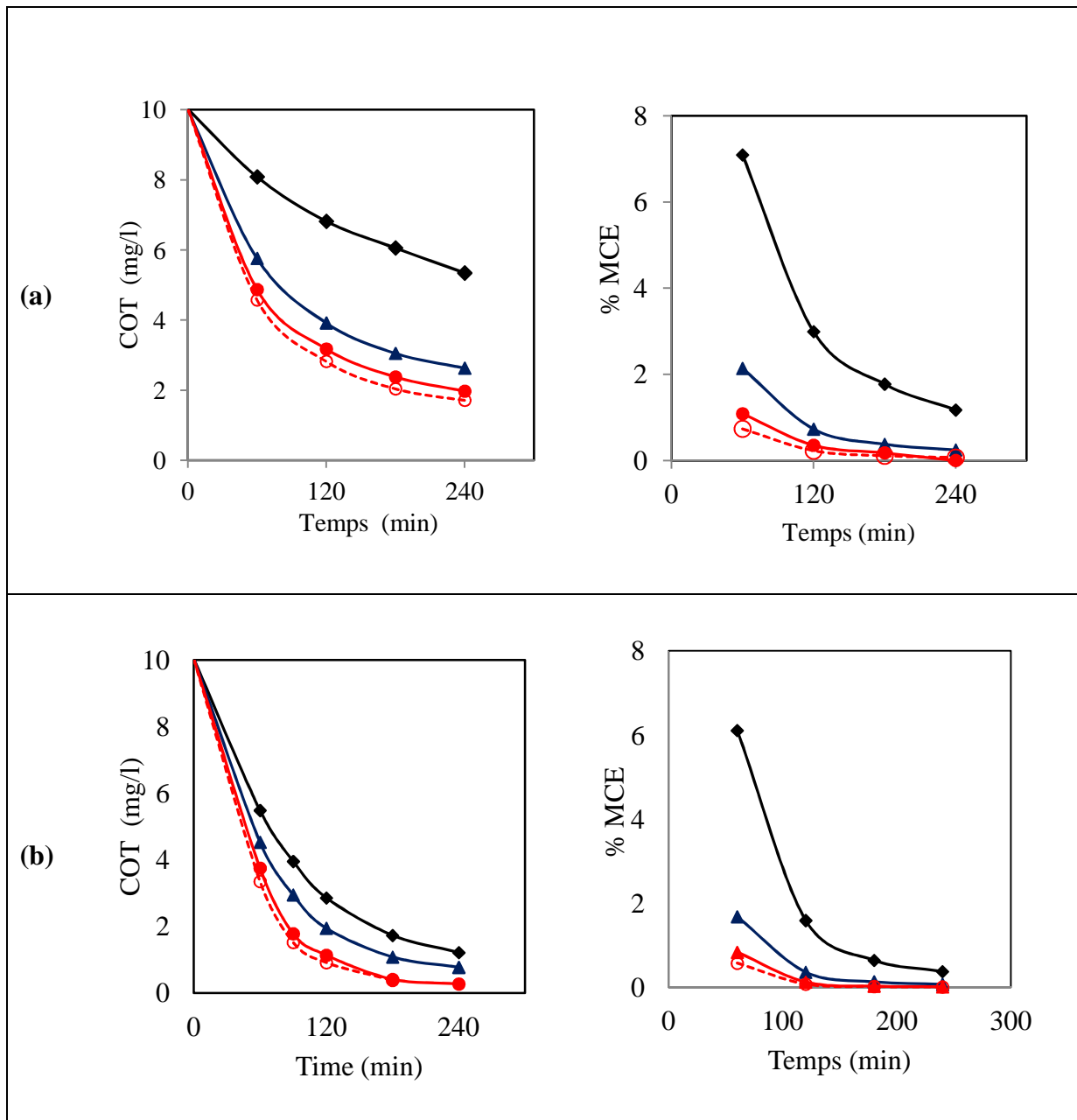
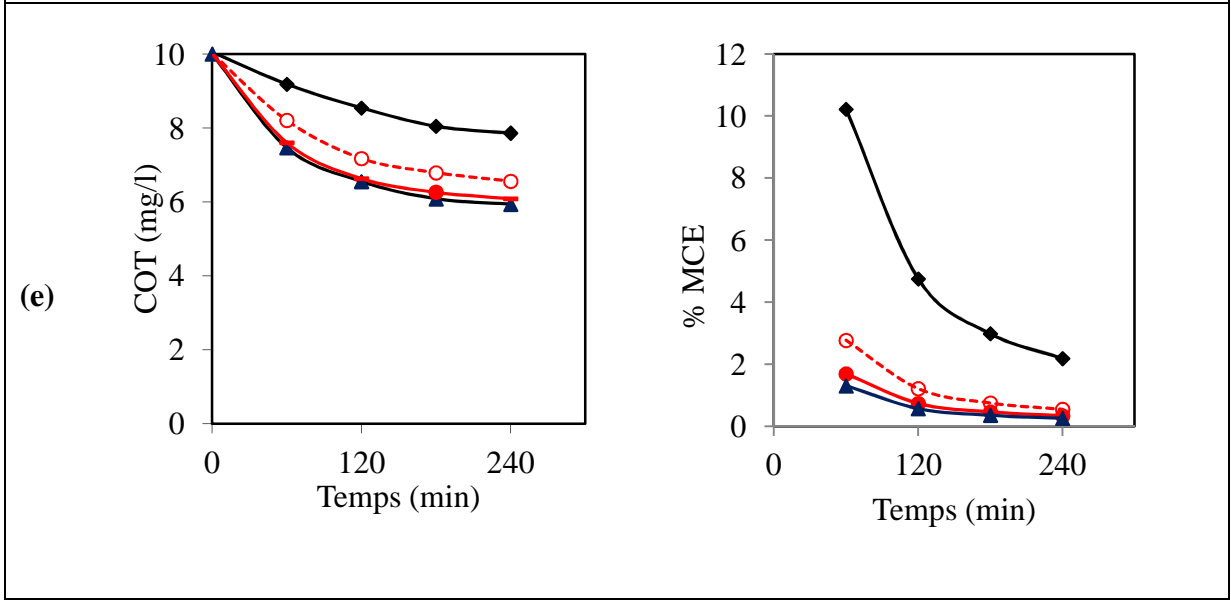
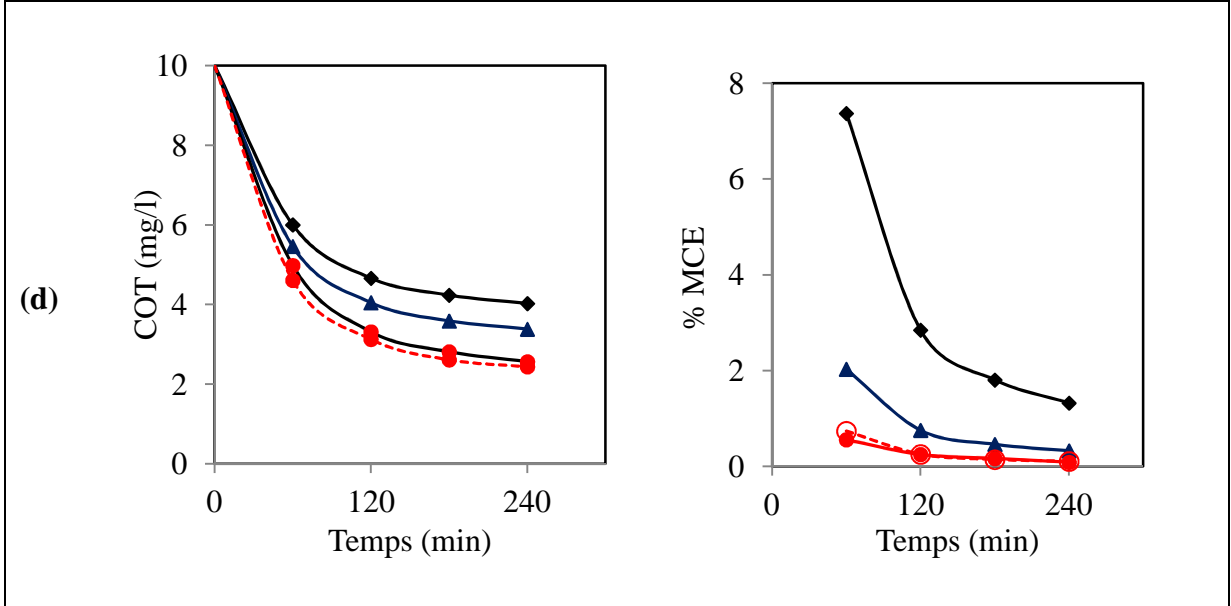
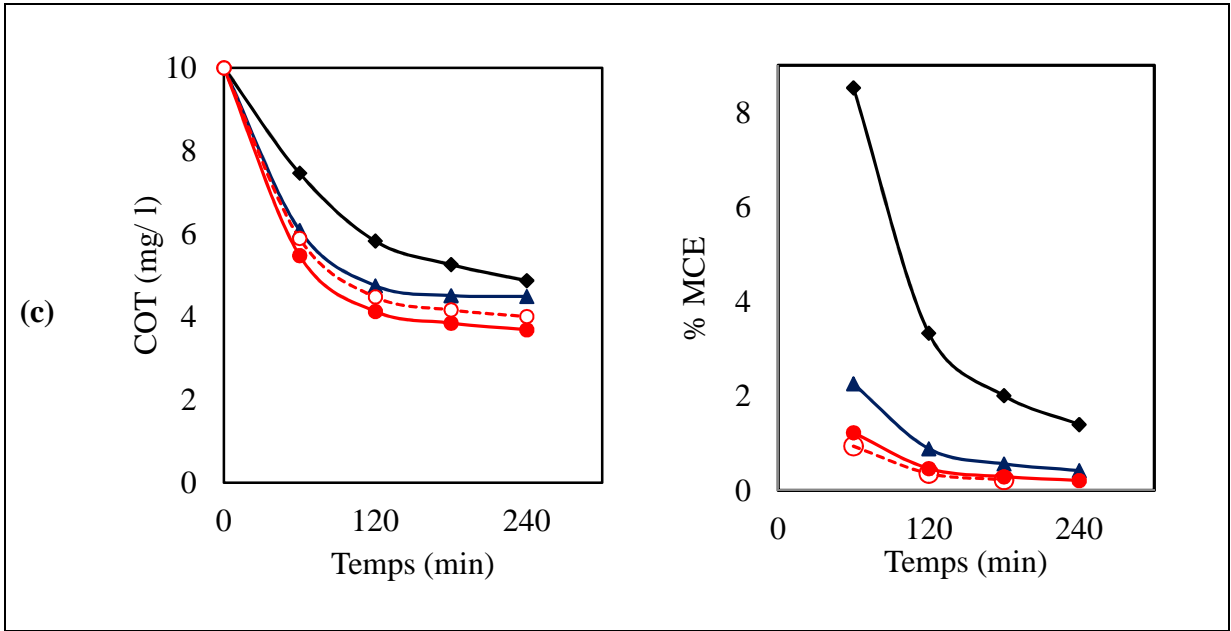


Figure 3.7 : Effet du courant sur la minéralisation du MCB ($C_0 = 0,2 \text{ mM}$; $\text{COT} = 14 \text{ mg/l}$) lors de traitement par procédé Electro-Fenton. Analyse par COT mètre. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $[\text{NaCl}] = 100 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$, $V = 230 \text{ mL}$, (a) : Pt- Na_2SO_4 , (b) BDD- Na_2SO_4 , (c) Pt- NaCl., (d) BDD-NaCl. $I = (\blacklozenge)$ 100 mA, (\blacktriangle) 300 mA, (\bullet) 500 mA, (\circ) 700 mA.

3.4.1.2 Cas du 1,2-DCB

D'après les résultats présentés dans la **Figure 3.8**, la vitesse de minéralisation est rapide au début du traitement jusqu'à 120 min, puis elle commence à ralentir progressivement. En effet, au début du traitement, la molécule mère et ses dérivés aromatiques sont plus facilement oxydés par les radicaux hydroxyles conduisant à la formation des composés aliphatiques (acides carboxyliques) qui résistent à la minéralisation par ces mêmes radicaux.





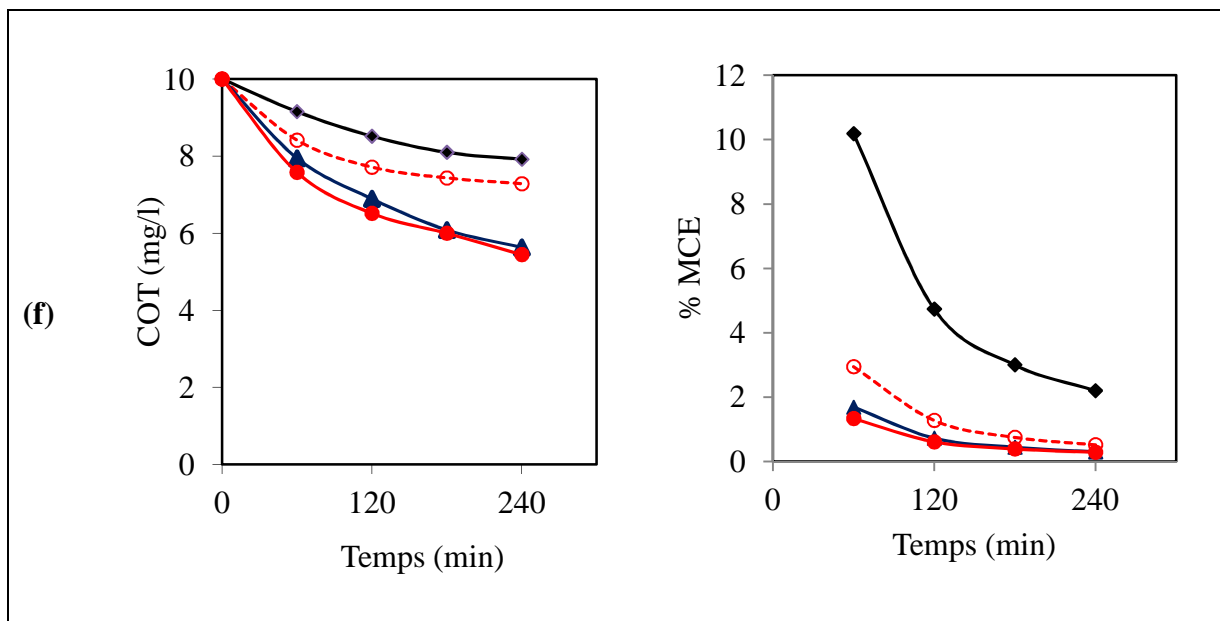
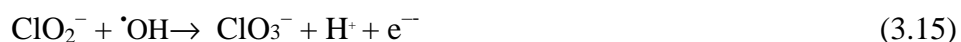


Figure 3.8 : Effet du courant sur la minéralisation du 1,2-DCB ($C_0 = 0,14\text{mM}$; $\text{COT}=14\text{mg / l}$) lors de traitement par procédé Electro-Fenton. Analyse par COT mètre. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $[\text{NaCl}] = 100 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$, $V = 230 \text{ mL}$, (a) : Pt- Na_2SO_4 , (b): BDD- Na_2SO_4 , (c):Pt- NaCl , (d): BDD- NaCl , (e) : DSA- Na_2SO_4 , (f) DSA- NaCl (♦) 100 mA, (▲) 300mA, (●) 500mA, (○) 700mA.

Ainsi, les **Figures 3.7** et **3.8** montrent la variation du COT en présence des électrolytes Na_2SO_4 et NaCl . Les résultats obtenus mettent en évidence l'efficacité de l'électrolyse avec Na_2SO_4 qui reste importante contrairement au cas de NaCl qui est un système assez limité (**Tableau 3.7**). La formation de différents oxydants, lors de l'utilisation de Na_2SO_4 , a également été suggérée afin de produire les anions peroxydisulfates dans la solution à partir de l'équation [11].



Le peroxydisulfate est une espèce modérément oxydante et contribue à l'oxydation mais ces oxydants formés à l'anode sont moins puissants que les radicaux hydroxyles. Des réactions secondaires, avec l'ion chlorure au cours du traitement, pourraient expliquer ce comportement, car le chlore actif n'a pas un pouvoir d'oxydation assez élevé pour conduire à la minéralisation totale. La quantité de courant consommée pour l'oxydation des chlorures joue un rôle négatif sur l'efficacité de la minéralisation [12]. La production du perchlorate au lieu de l'hypochlorite peut expliquer la mauvaise efficacité de NaCl sur la dégradation du MCB et du 1,2-DCB à partir des équations suivantes [13]:



D'autre part, comme on le voit dans sur les **Figures 3.7** et **3.8**, les plus grandes valeurs de MCE ont été obtenues pour les plus faibles intensités de courant. Dans tous les cas, ce paramètre subit une chute avec le temps d'électrolyse (**Tableau 3.7**). Cette tendance peut être liée à une diminution progressive de la concentration de MCB et de 1,2-DCB dans la solution et à l'accumulation d'intermédiaires difficilement oxydables tels que les acides carboxyliques, mais aussi à l'accélération des réactions parasites.

Tableau 3.7 : Pourcentage d'abattement du COT et évolution de l'efficacité du courant de la minéralisation (MCE) après 1 et 4 h du traitement par le procédé électro-Fenton dans les conditions expérimentales décrites dans les **Figures 3.6** et **3.7**.

Produits	Electrode	Electrolyte support	I (mA)	Après 1 h de traitement		Après 4h de traitement	
				% COT. éliminé	MCE	%COT éliminé	MCE
MCB	Pt	Na ₂ SO ₄	100	15,5	29,00	51,80	4,15
			300	40,00	7,68	75,00	0,70
			500	52,00	3,20	80,00	0,30
			700	49,00	2,50	75,00	0,30
	BDD	Na ₂ SO ₄	100	55,00	15,00	90,00	0,90
			300	66,00	3,90	92,00	0,23
			500	75,00	1,70	95,00	0,10
			700	63,00	1,80	93,00	0,10
	Pt	NaCl	300	12,00	10,00	27,00	2,00
			500	21,00	5,00	33,00	1,10
	BDD	NaCl	100	28,80	24,50	58,70	3,60
			300	43,00	6,50	68,20	0,90
500			45,00	3,50	72,20	0,44	
700			43,40	2,80	71,60	0,35	
1,2-DCB	Pt	Na ₂ SO ₄	100	19,15	7,09	46,50	1,17
			300	55,20	2,13	80,00	0,06
			500	68,00	1,08	80,25	0,06
			700	54,28	0,73	81,70	0,06
	BDD	Na ₂ SO ₄	100	59,96	6,01	82,45	0,07
			300	54,07	1,68	89,05	0,01
			500	61,92	0,83	95,83	0,01

			700	63,35	00,57	97,06	0,01
	Pt	NaCl	100	25,37	08,52	51,21	1,39
			300	39,17	02,24	55,08	0,20
			500	45,25	00,41	63,11	0,09
			700	63,14	00,20	60,00	0,15
	BDD	NaCl	100	40,00	07,03	59,77	1,17
			300	45,00	06,07	66,24	0,94
			500	50,20	02,77	74,39	0,39
			700	53,94	05,12	75,00	0,67
	DSA	Na ₂ SO ₄	100	08,20	21,40	21,40	2,18
			300	24,00	01,30	40,70	0,26
			500	24,00	01,30	40,00	0,26
			700	18,00	02,77	34,50	0,55
		NaCl	100	08,50	10,18	30,00	2,20
			300	23,60	02,94	43,60	0,52
			500	24,10	01,33	43,70	0,28
			700	15,90	01,33	27,00	0,28

3.4.2 Minéralisation du MCB et du 1,2-DCB par l'oxydation anodique

Dans cette partie, on suit la minéralisation, par l'oxydation anodique, des solutions aqueuses de deux polluants (MCB et 1,2-DCB), en fonction de la nature de l'électrode et de l'électrolyte support. La minéralisation des solutions aqueuses initialement à la concentration de 0,2 mM en MCB et 0,14 mM en 1,2-DCB, est quasi-totale après 4 h de traitement. La vitesse de minéralisation qui est élevée en début du traitement devient de plus en plus faible sur de longue durée de traitement à cause de la réactivité plus faible des acides carboxyliques, les derniers sous-produits avant la minéralisation, vis-à-vis des radicaux hydroxyles.

3.4.2.1.1 Cas du MCB

La **Figure 3.9** montre que l'oxydation anodique conduit aux taux de minéralisation élevés de la solution du MCB dans le cas de l'anode BDD en présence de Na₂SO₄, comme électrolyte support. L'anode Pt montre un pouvoir de minéralisation limité.

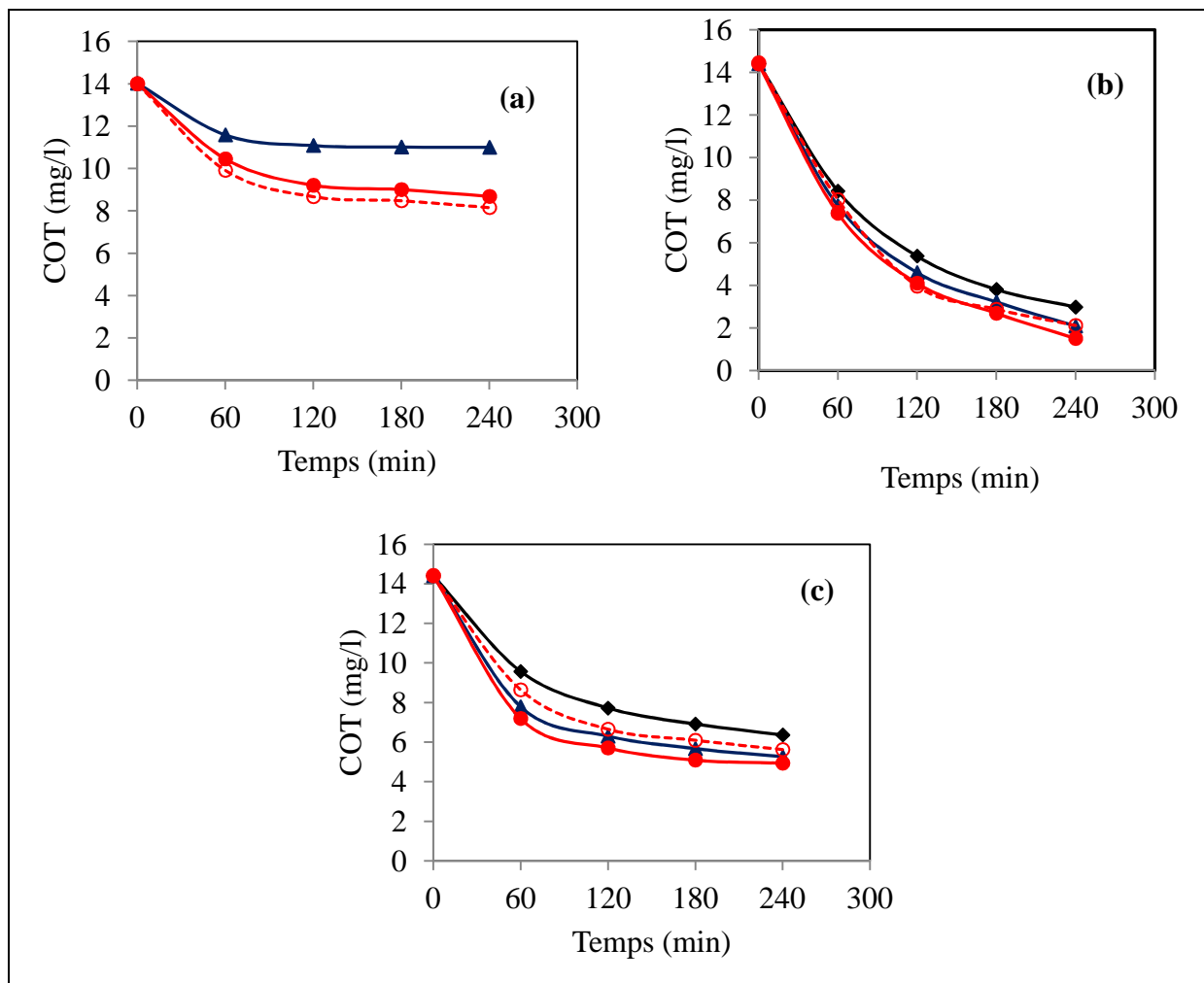


Figure 3.9 : Effet du courant sur la minéralisation du MCB ($C_0 = 0,14 \text{ mM}$; $\text{COT} = 14 \text{ mg / L}$) lors de traitement par procédé d'oxydation anodique. Analyse par COT mètre. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $[\text{NaCl}] = 100 \text{ mM}$, $V = 230 \text{ mL}$, (a): Pt- Na_2SO_4 , (b): BDD- Na_2SO_4 , (c): BDD- NaCl , (\blacklozenge) 100mA , (\blacktriangle) 300mA , (\bullet) 500mA , (\circ) 700mA .

3.4.2.1.2 Cas du 1,2-DCB

D'après les **Figures 3.9** et **3.10**, la minéralisation est basée sur la génération des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) par l'oxydation de l'eau (**3.17**) adsorbés à la surface de l'anode [13,14]:



L'utilisation des anodes de Pt, BDD et DSA, lors du traitement d'une solution aqueuse du MCB et du 1,2-DCB par procédé d'oxydation anodique montre que la vitesse de minéralisation est plus lente par rapport à l'électro-Fenton dans les mêmes conditions (où les radicaux hydroxyles, sont formés aussi bien dans le milieu de la cellule par la réaction de Fenton). Ces résultats sont consignés dans le **Tableau 3.8**.

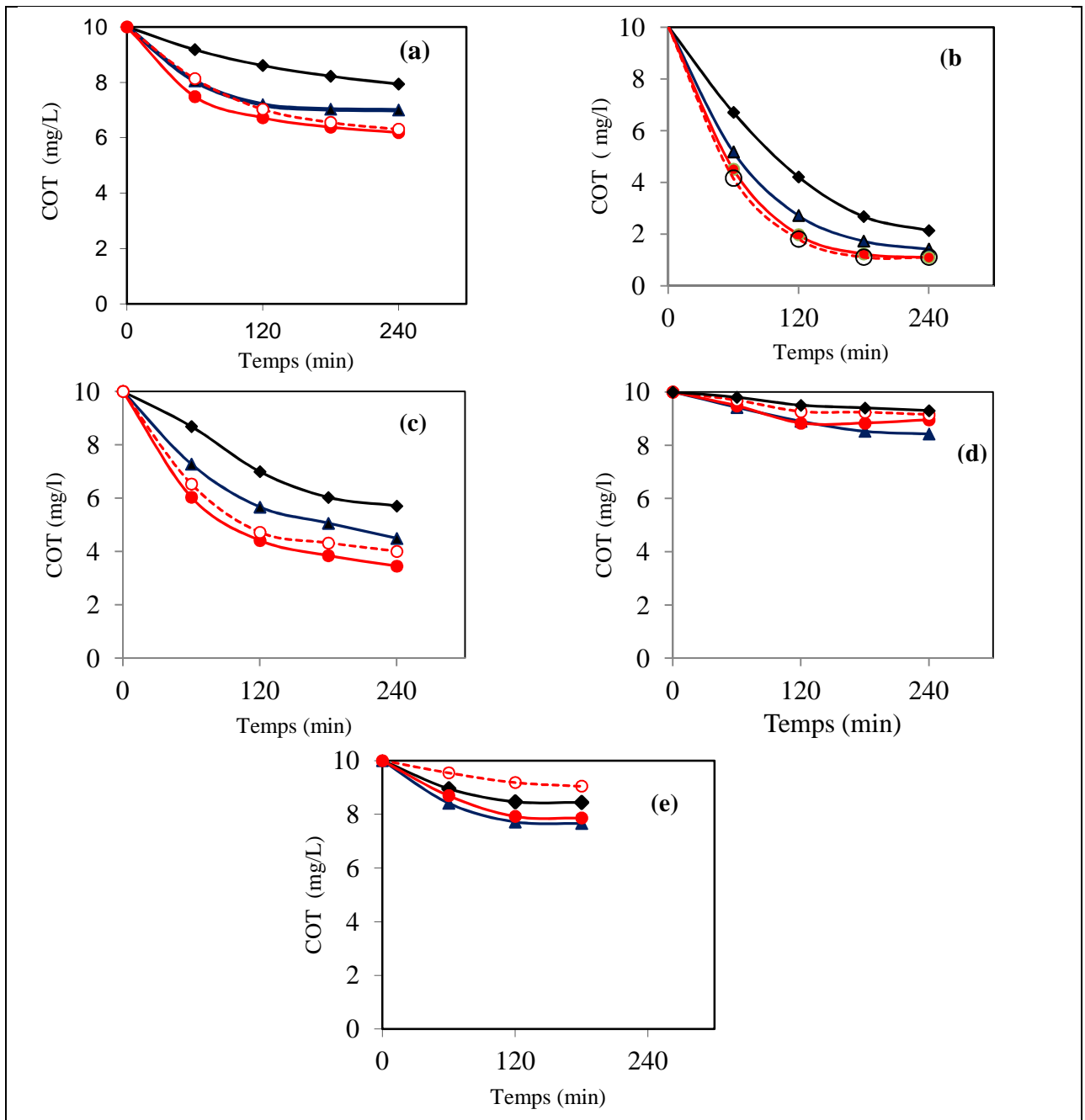


Figure 3.10 : Effet du courant sur la minéralisation du 1,2-DCB ($C_0 = 0,14$ mM ; COT = 14 mg/l), lors de traitement par procédé d'oxydation anodique. Analyse par COT mètre. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM, $[\text{NaCl}] = 100$ mM, $V = 230$ mL, (a) : Pt-Na₂SO₄, (b) BDD-Na₂SO₄, (c) BDD-NaCl, (d) DSA-Na₂SO₄, (e) DSA-NaCl (♦) 100 mA, (▲) 300 mA, (●) 500 mA, (○) 700 mA.

Tableau 3.8 : Pourcentage d'abattement du COT et évolution de l'efficacité du courant de la minéralisation (MCE) après 1 et 4 h du traitement par oxydation anodique dans les conditions expérimentales décrites dans les **Figures 3.9 et 3.10**.

Produits	Electrode	Electrolyte support	I (mA)	Après 1 h de traitement		Après 4 h de traitement	
				%COT. éliminé	MCE	%COT. éliminé	MCE
MCB	Pt	Na ₂ SO ₄	-	-	-	-	-
			300	17,28	4,29	21,57	1,02
			500	25,35	2,32	38,00	0,48
	BDD	Na ₂ SO ₄	700	29,82	1,57	41,78	0,32
			100	38,80	9,37	78,69	0,82
			300	44,72	2,87	85,04	0,15
			500	47,23	1,65	89,20	0,15
			700	42,67	1,27	84,85	0,15
			BDD	NaCl	100	31,62	10,65
	300	44,40			2,88	62,45	0,27
	500	48,61			1,47	64,73	0,23
	700	38,30			1,37	59,85	0,20
1,2-DCB	Pt	Na ₂ SO ₄	100	8,30	10,21	20,70	2,20
			300	18,17	2,38	30,00	0,64
			500	25,20	1,29	38,20	0,34
			700	18,17	1,66	39,00	0,25
	BDD	Na ₂ SO ₄	100	33,00	7,45	73,00	0,59
			300	48,30	1,92	82,80	0,05
			500	54,90	1,00	82,00	0,04
			700	58,40	0,66	81,90	0,03
	BDD	NaCl	100	13,20	9,66	43,00	1,58
			300	27,30	2,94	55,10	0,45
			500	39,70	1,34	65,50	0,19
			700	34,70	1,04	59,00	0,15
	DSA	Na ₂ SO ₄	100	2,00	10,98	07,00	2,58
			300	5,76	3,49	15,80	0,78
			500	5,21	2,10	10,43	0,49
			700	3,10	1,54	08,55	0,36
NaCl		100	10,43	9,96	16,66	2,30	
		300	15,87	3,12	25,30	0,69	
		500	13,10	1,93	21,34	0,43	
		700	4,53	1,51	10,59	0,35	

Les rendements élevés pour l'anode BDD dans le milieu Na₂SO₄ devraient être expliqués en termes de production de grande quantité des *OH comme cela a été largement décrit dans la littérature. D'autre part, le persulfate obtenu à partir des ions sulfates sur l'électrode BDD joue un rôle important dans l'oxydation des pesticides [15].

Le mode d'adsorption des radicaux hydroxyles sur la surface de l'anode joue un rôle primordial pour minéraliser la matière organique. Au niveau de l'électrode de Pt, on trouve une

chimiosorption (radicaux hydroxyles difficilement libérés et sélectifs), qui explique la faible efficacité de l'oxydation anodique en utilisant cette anode (abattement du COT de **41,78 %** et **39 %** respectivement pour MCB et 1,2-DCB avec $I = 700$ mA). Par contre, au niveau de l'électrode de BDD, on trouve une physisorption (radicaux non sélectifs et facilement libérés). Par conséquent, le taux d'abattement du COT est **89,2 %** et **82 %** respectivement pour MCB et 1,2-DCB, pour $I = 500$ mA.

Il ressort du **Tableau 3.8** que la minéralisation de 1,2-DCB avec électrode DSA est légèrement meilleure dans le milieu NaCl que dans le milieu Na₂SO₄, à $I = 300$ mA (abattement du COT est **25,3 %** au lieu de **15,8 %**), ce qui s'explique par la formation des chlorure actifs, acide hypochloreux et de l'ion hypochlorite au niveau de l'anode de DSA suivant les équations (3.19 – 3.21) [16]:



3.5 Identification et suivi des intermédiaires au cours de l'oxydation du MCB et du 1,2-DCB

L'oxydation des molécules organiques conduit à la formation des intermédiaires réactionnels. Si la molécule de départ est une molécule aromatique, les premiers intermédiaires sont aromatiques, souvent des dérivés hydroxylés. Ces composés aromatiques/cycliques sont ensuite transformés en composés aliphatiques et en particulier les acides carboxyliques qui seront ensuite minéralisés. Dans cette partie, nous avons effectué le suivi des intermédiaires aromatiques et identifier les acides carboxyliques formés.

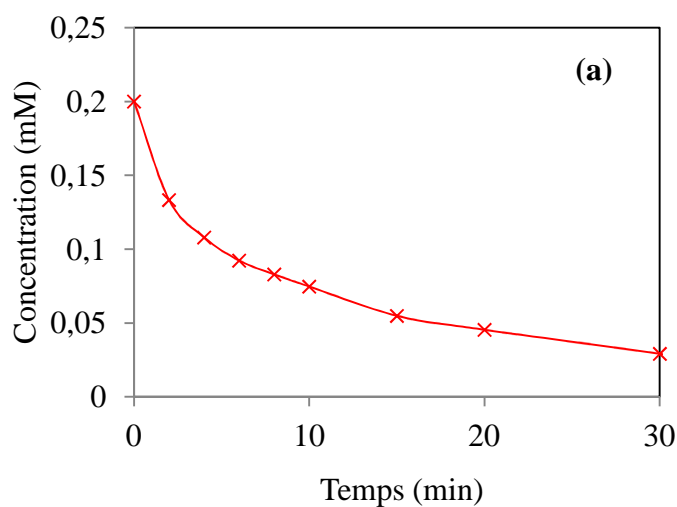
3.5.1 Intermédiaires aromatiques

La dégradation totale du MCB et du 1,2-DCB ne signifie pas la disparition de toutes les espèces organiques dans la solution traitée par électro-Fenton. Dans cette partie, nous allons suivre la dégradation de ces molécules en essayant d'identifier et de quantifier les différents intermédiaires formés. Dans la littérature, le traitement par les procédés d'oxydation avancée, notamment par le procédé électro-Fenton fait apparaître plusieurs intermédiaires et ces derniers peuvent être plus toxiques que la molécule mère [16-18]. Les radicaux $\cdot\text{OH}$ formés lors du traitement par l'électro-Fenton attaquent les molécules organiques (pesticides) suivant plusieurs

voies (comme noté dans le chapitre I). L'identification des intermédiaires aromatiques a été effectuée par analyse CLHP par comparaison des temps de rétention. Les conditions de CLHP pour les deux produits MCB et 1,2-DCB sont notées dans le chapitre 2.

3.5.1.1 Cas du MCB

L'oxydation de 0,2 mM MCB a été effectuée dans les conditions défavorables afin de ralentir la cinétique de disparition de ce pesticide et de favoriser l'accumulation des intermédiaires (**Figure 3.11-(a)**). Au cours de la dégradation par électro-Fenton, l'attaque électrophile par l'addition des radicaux hydroxyles sur la molécule aromatique permet la formation des intermédiaires hydroxylés tels que phénol, hydroquinone, benzoquinone, 2-chlorophénol, 4-chlorophénol et catéchol. La **Figure 3.11-(b)** montre l'évolution de ces intermédiaires dans la solution. Ces derniers sont accumulés jusqu'à l'obtention d'une concentration maximale entre 20 et 40 min de traitement avec l'anode de Pt. Le phénol est obtenu par l'attaque d'un radical hydroxyle sur la molécule MCB et par libération d'ion chlorure.



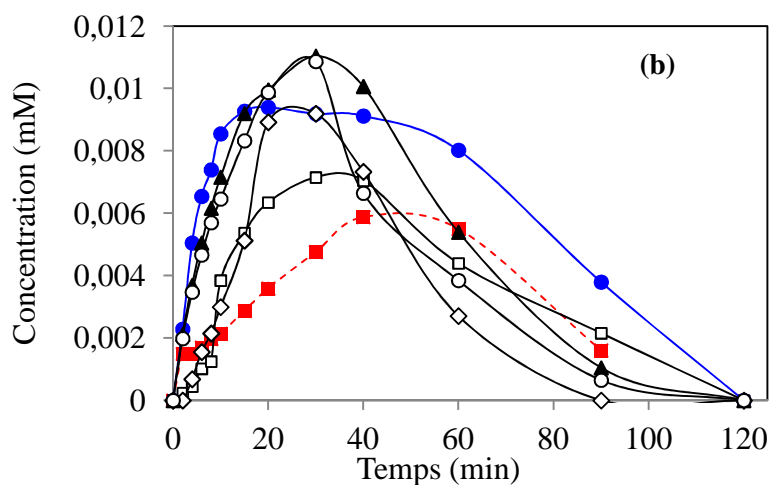


Figure 3.11 : Diminution de la concentration du MCB (a) et formation et évolution des intermédiaires organiques (b) lors de l'électrolyse du 0,2 mM de MCB par le procédé électro-Fenton avec l'électrode de Pt. (■): Hydroquinone; (□): Benzquinone; (●) : Catéchol; (◇): Phénol; (▲): 2-Chlorophénol; (○): 4-Chlorophénol, $I = 60$ mA ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ mM; $V = 230$ mL; $\text{pH} = 3$.

Par la suite, le phénol subit de nouveau une addition électrophile en formant d'autres intermédiaires comme catéchol, pyrogallol, hydroquinone et benzoquinone [19]. En parallèle le 2-chlorophénol et le 4-chlorophénol sont convertis en catéchol et en hydroquinone respectivement. La disparition totale de ces intermédiaires est achevée après 120 min de l'électrolyse.

3.5.1.2 Cas du 1,2-DCB

Le procédé de dégradation a été réalisé dans des conditions défavorables à l'oxydation en utilisant l'anode de Pt et un courant faible ($I = 60$) mA afin de favoriser l'accumulation des intermédiaires réactionnels et de pouvoir suivre l'évolution de leurs concentrations en fonction du temps. La **Figure 3.12-(a)** montre l'analyse par CLHP d'une solution à la concentration de 0,2 mM du 1,2-DCB lors du traitement par le procédé électro-Fenton. La disparition du 1,2-DCB est obtenue en à 60 min de traitement. En parallèle, on constate l'apparition de nouveaux pics, des intermédiaires aromatiques, au cours de la dégradation. Ces intermédiaires commencent à disparaître après avoir atteint une concentration maximale (**figure 3.12-(b)**). Les composés aromatiques générés sont séparés sur une colonne chromatographique en phase inverse C-18 en utilisant un gradient d'élution dont la composition est identique à celle utilisée pour 1,2-DCB donnée au chapitre 2.

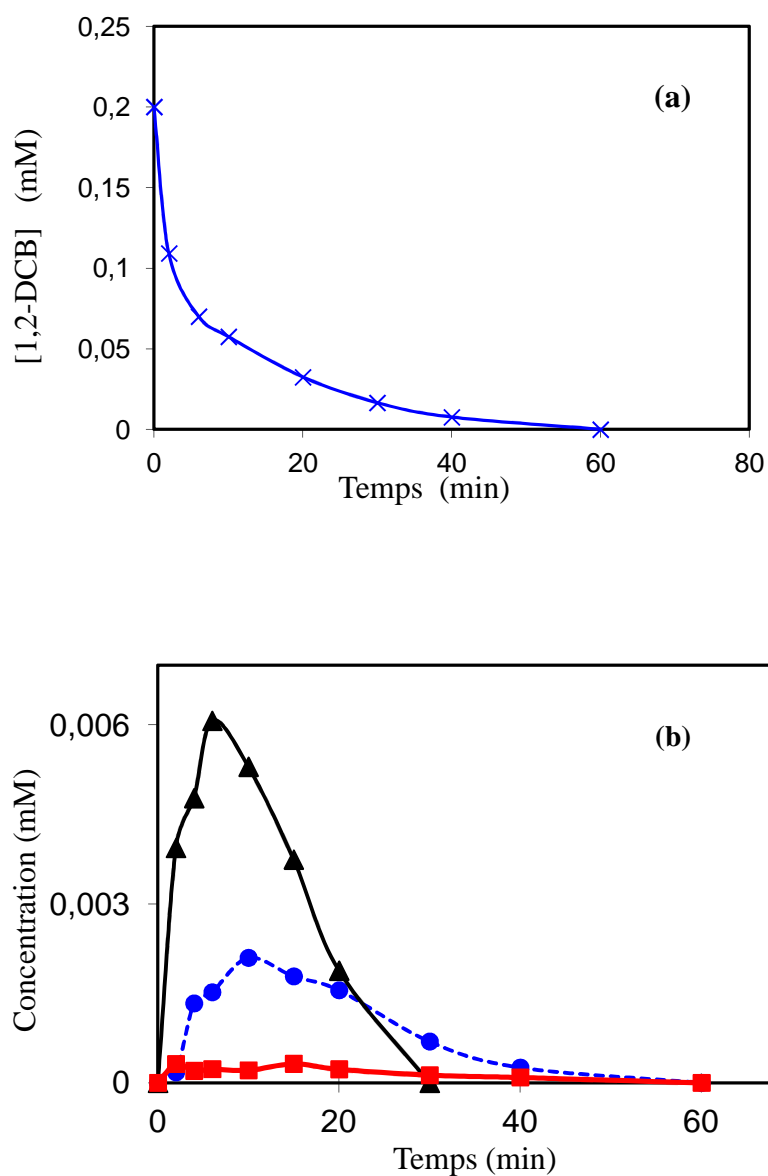
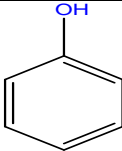
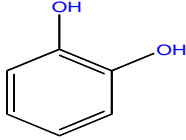
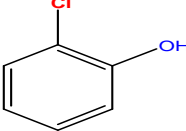
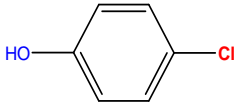
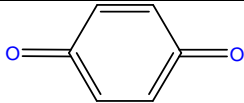
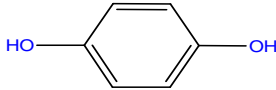
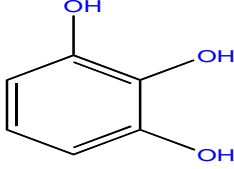
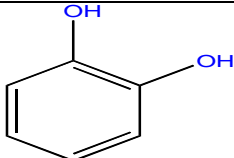
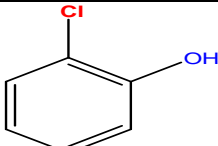


Figure 3.12 : Identification des intermédiaires lors de l'électrolyse de 0,2 mM 1,2-DCB par voie électro-Fenton avec Pt, (■) : Pyrogallol; (●) : Catéchol; (▲) 2-Chlorophenol; (◇) : 1,2-DCB $I = 60$ mA; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ mM; $V = 230$ mL et $\text{pH} = 3$.

Les structures moléculaires des produits organiques détectés lors de la dégradation du MCB et 1,2-DCB sont illustrées dans le **Tableau 3.9**. D'autres produits organiques minoritaires détectés ne sont pas identifiés.

Tableau 3.9 : Structures moléculaires des intermédiaires cycliques générés lors de l'électrolyse du MCB et 1,2-DCB.

Produits	Intermédiaires	Structure chimique	λ_{max} (nm)
MCB	Phénol		230
	Catéchol		230
	2- Chlorophénol		230
	4- Chlorophénol		230
	Benzoquinone		230
	Hydroquinone		230
1,2-DCB	Pyrogallol		230
	Catéchol		230
	2-Chlorophenol		230

3.5.2 Intermédiaires aliphatiques

L'évolution des acides carboxyliques identifiés lors de la minéralisation du MCB et 1,2-DCB est représentée sur les **Figures 3.13** et **3.14**. La minéralisation est faite par le procédé électro-Fenton en utilisant les électrodes de Pt et de BDD. La comparaison entre ces deux

électrodes est très remarquable et montre que l'électrode de BDD minéralise presque la totalité des acides formés contrairement à l'électrode de Pt.

3.5.2.1 Cas du MCB.

L'évolution des concentrations d'acides carboxyliques sélectionnés lors de la minéralisation du MCB (oxalique, maléique, malonique, acétique, formique et fumarique) est représentée dans la **Figure 3.13**.

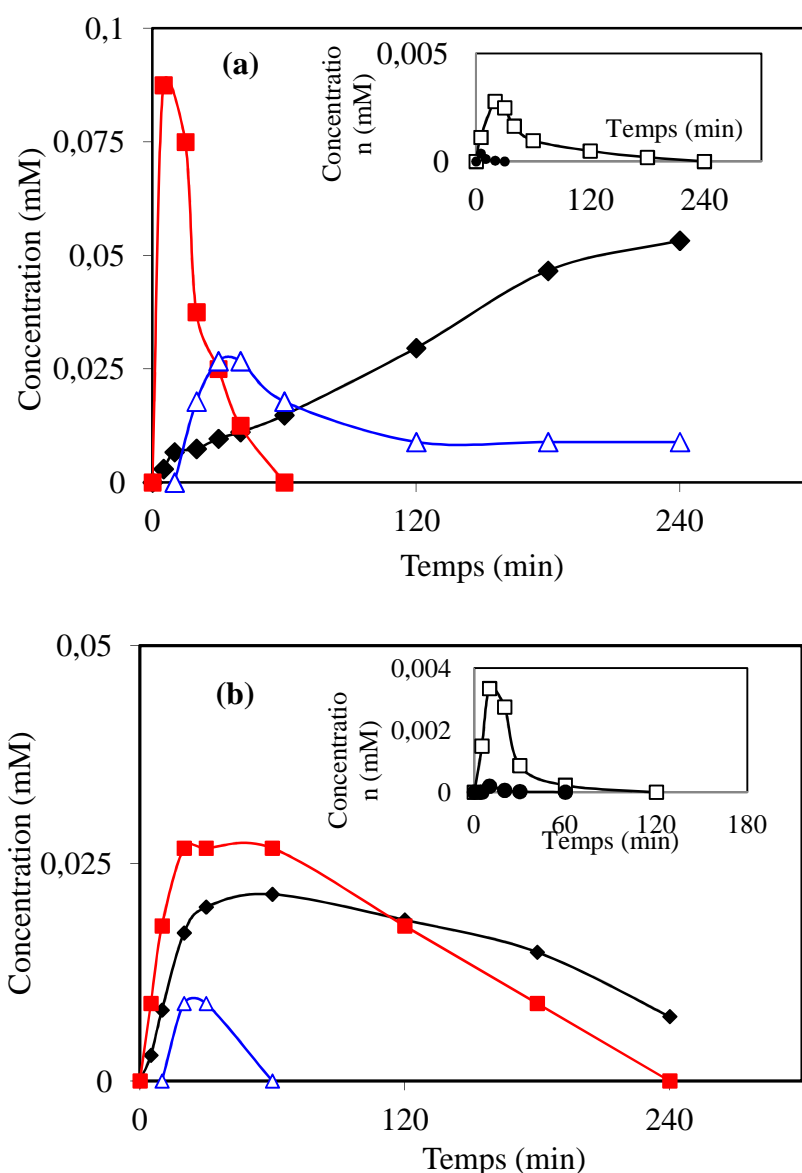
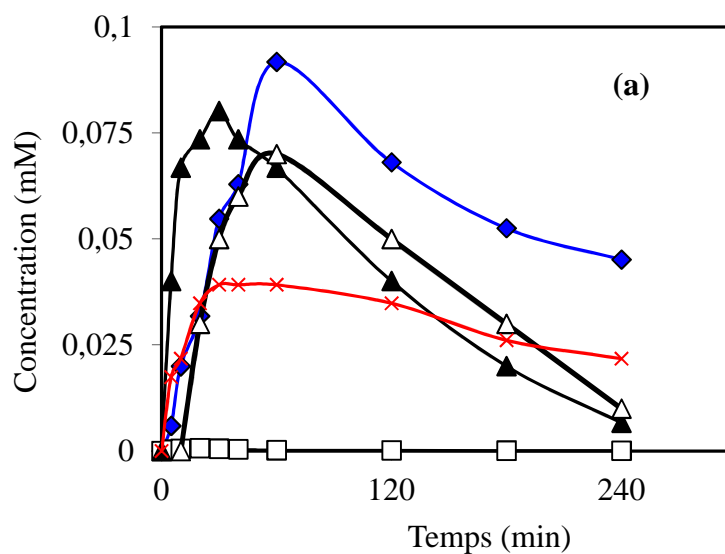


Figure 3.13. Evolution des concentrations des acides carboxyliques durant l'électrolyse par électro-Fenton de 0,2 mM du MCB à 300 mA. $[Fe^{2+}] = 0,1$ mM; pH = 3; $[Na_2SO_4] = 50$ mM; $V = 230$ mL. Méthode: (a) EF-Pt- Na_2SO_4 , (b) EF-BDD- Na_2SO_4 . (◆) : oxalique (■) : acétique; (△) : formique; (□) : maléique et (●) : fumarique.

Ces acides commencent à se former dès le début de l'électrolyse par l'ouverture du cycle de benzène. L'acide maléique et l'acide fumarique ont été détectés à de faibles concentrations. La **Figure 3.13-(a)** montre que la concentration des acides est importante avec l'électrode de Pt. En effet, l'accumulation de ces acides est bien visible, et notamment celle de l'acide oxalique, ce qui peut expliquer la faible minéralisation du MCB après 4 h, le COT éliminé étant de 75% (**Tableau 3.7**). ou bien (COT= 3,88 mg/L dans la **Figure.3.7-(a)**). Par contre, avec l'anode BDD, les acides sont totalement éliminés après 4 h de minéralisation (**Figure 3.7-(b)**). Le COT éliminé est de 92% (**Tableau 3.7**).

3.5.2.2 Cas du 1,2-DCB

D'après la **Figure 3.14-(a)**, comme dans le cas du MCB, les acides carboxyliques commencent à se former dès le début de l'électrolyse, ils atteignent leur concentration maximale entre 30 à 60 min. Au-delà de ce maximum, les acides diminuent pour atteindre leurs faibles valeurs de concentration vers 4 h de minéralisation sauf l'acide oxalique qui est un acide plus résistant à la dégradation par les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). En effet, il a été démontré que cet acide forme un complexe avec le Fe^{3+} [19,20]. Le taux de minéralisation atteint des valeurs assez élevées pour les deux pesticides, MCB et 1,2-DCB. Le reste du COT résiduel, matière organique difficilement oxydable telle que l'acide oxalique.



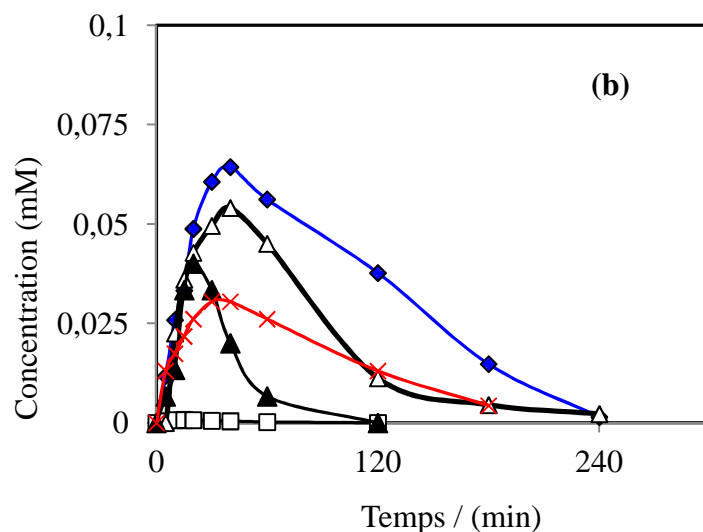
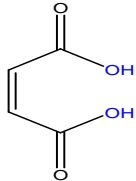
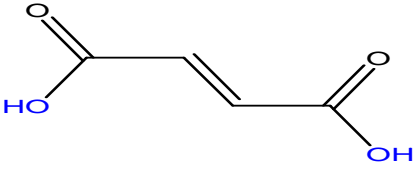
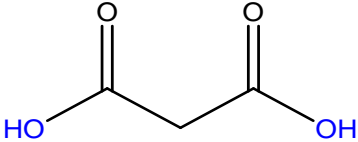
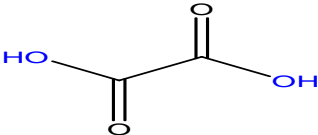
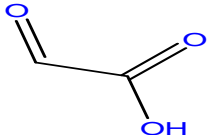
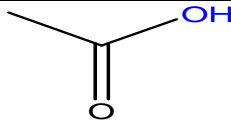
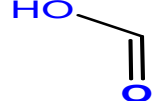


Figure 3.14: Evolution des concentrations des acides carboxyliques durant l'électrolyse par électro-Fenton de 0,2 mM du 1,2-DCB à 300 mA. $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $V = 230 \text{ mL}$. Méthode: (a) EF-Pt- Na_2SO_4 , (b) EF-BDD- Na_2SO_4 . (◆) : oxalique, (▲) : malonique, (Δ) : formique, (×) : glyoxylique et (□) : maléique.

Tous les acides identifiés (**Tableau 3.10**), ont été analysés par la chromatographie d'exclusion ionique en utilisant une colonne Supelcogel H, Supelco ($9 \mu\text{m}$, $4,6 \times 25 \text{ cm}$) dans les conditions d'élution données au chapitre II et détectées à une longueur d'onde de $\lambda = 220 \text{ nm}$.

Tableau 3.10 : Acides carboxyliques détectés lors de la minéralisation du MCB et du 1,2-DCB par le procédé électro-Fenton.

Acides Carboxyliques	Structure chimique	λ_{max} (nm)
Maléique		220
Fumarique		
Malonique		

Oxalique		220
Glyoxylique		
Acétique		
Formique		

3.6 Identification et évolution des ions inorganiques formés lors de l'oxydation du MCB et du 1,2-DCB

3.6.1 Cas du MCB

Afin de compléter l'étude de minéralisation de ce pesticide par le procédé électro-Fenton avec une anode de Pt et de BDD, nous avons suivi l'évolution des ions chlorures libérés au cours de l'électrolyse. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure suivante.

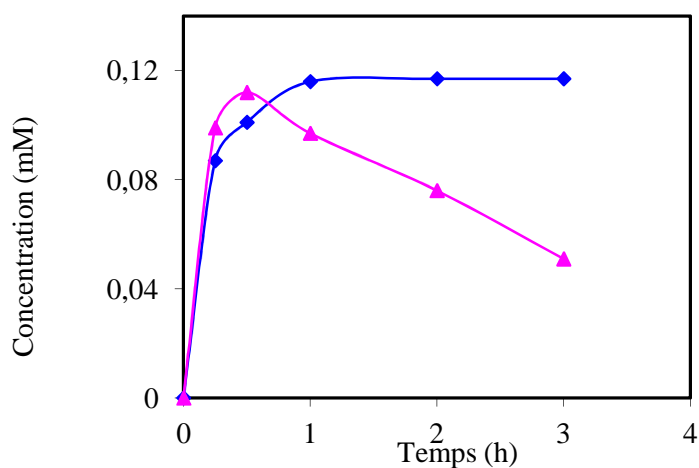


Figure 3.15. Evolution des concentrations des ions chlorures durant l'électrolyse par électro-Fenton de 0,12 mM de MCB à 300 mA. $[Fe^{2+}] = 0,1$ mM; pH = 3; $[Na_2SO_4] = 50$ mM; $V = 230$ mL. Méthode: (◆) : EF-Pt- Na_2SO_4 et (▲) : EF-BDD- Na_2SO_4 .

3.6.2 Cas du 1,2-DCB

Nous avons suivi l'évolution des ions chlorures libérés au cours de l'électrolyse du 1,2-DCB par électro-Fenton à $I = 300$ mA. La concentration des ions chlorures est présentée dans la **Figure 3.16**.

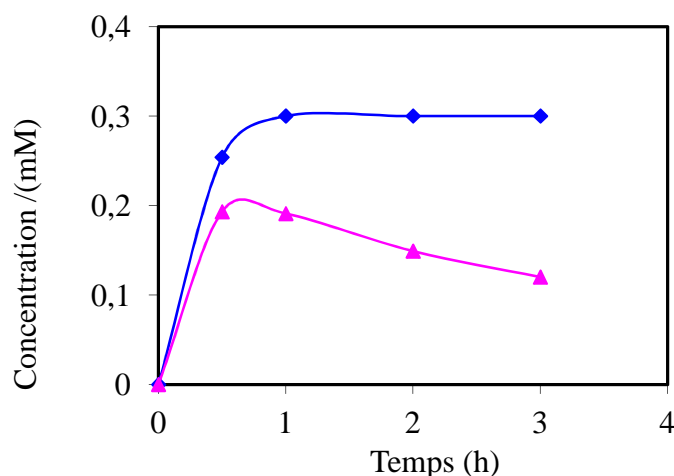


Figure 3.16. Evolution des concentrations des ions chlorures durant l'électrolyse par électro-Fenton de 0,15 mM de 1,2-DCB à 300 mA. $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ mM; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; $V = 230$ mL. Méthode: (◆): EF-Pt- Na_2SO_4 et (▲): EF-BDD- Na_2SO_4 .

Il ressort de ces résultats, que la libération des ions chlorures est plus rapide lors de la dégradation du MCB et du 1,2-DCB que la minéralisation. Ceci indique que la déchloration du noyau aromatique se produit avant la réaction d'ouverture du cycle aromatique [13,21]. Dès le début, les ions chlorures sont libérés rapidement avec les deux électrodes Pt et BDD. Au-delà de 1 h, les ions chlorures atteignent approximativement leur valeur stœchiométrique ($\approx 96,6\%$ et 99% du chlore contenu initialement dans la molécule mère du MCB et 1,2-DCB respectivement) lors de la durée de traitement (4 heures) avec l'électrode de Pt. Par contre, la libération de ces ions est plus importante au début de l'électrolyse avec le BDD et atteint son maximum après 30 min pour les deux molécules, puis sa concentration baisse progressivement et atteint une valeur de 0,051 et 0,12 mM respectivement pour MCB et 1,2-DCB à la fin d'électrolyse.

Cette manifestation peut s'expliquer par oxydation à l'anode de l'ion Cl^- en dichlore (Cl_2) qui se transforme en acide hypochloreux à pH 3 selon les réactions suivantes:



3.7 Mécanisme de minéralisation du MCB et du 1,2-DCB

Le mécanisme réactionnel, lors de la minéralisation de ces deux pesticides, a été déduit des intermédiaires aromatiques, des acides carboxyliques et des composés minéraux en fin de réaction de minéralisation. Un mécanisme plausible pour la minéralisation du MCB et du 1,2-DCB en milieu aqueux par procédé électro-Fenton a été proposé respectivement dans les **Figures 3.17 et 3.18**.

Il est à noter que les intermédiaires aromatiques et les produits finaux identifiés au cours de cette étude sont semblables à ceux reportés dans d'autres travaux de recherche [19].

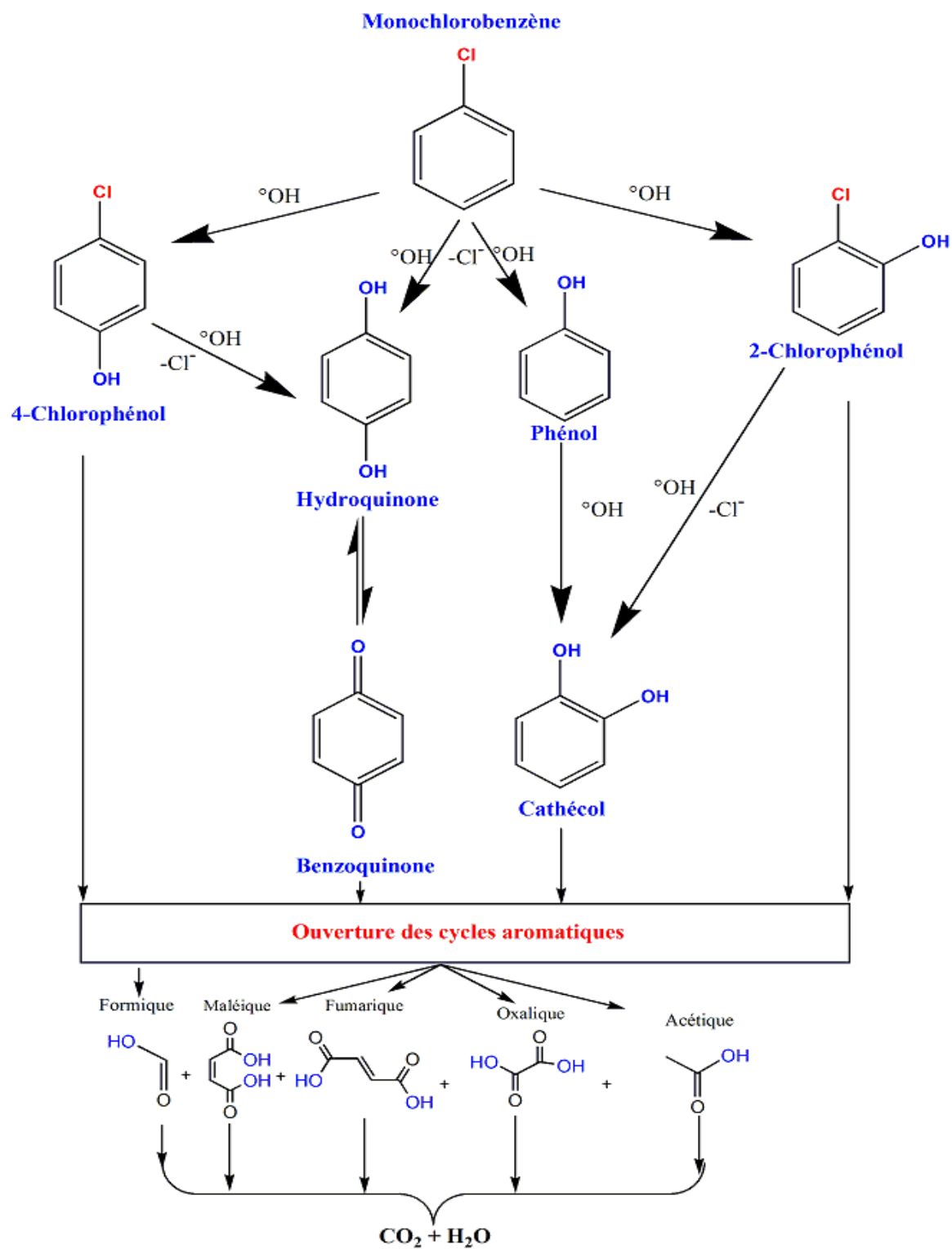


Figure 3.17. Mécanisme réactionnel général pour la minéralisation du MCB dans l'eau par les radicaux hydroxyles générés par le procédé électro-Fenton.

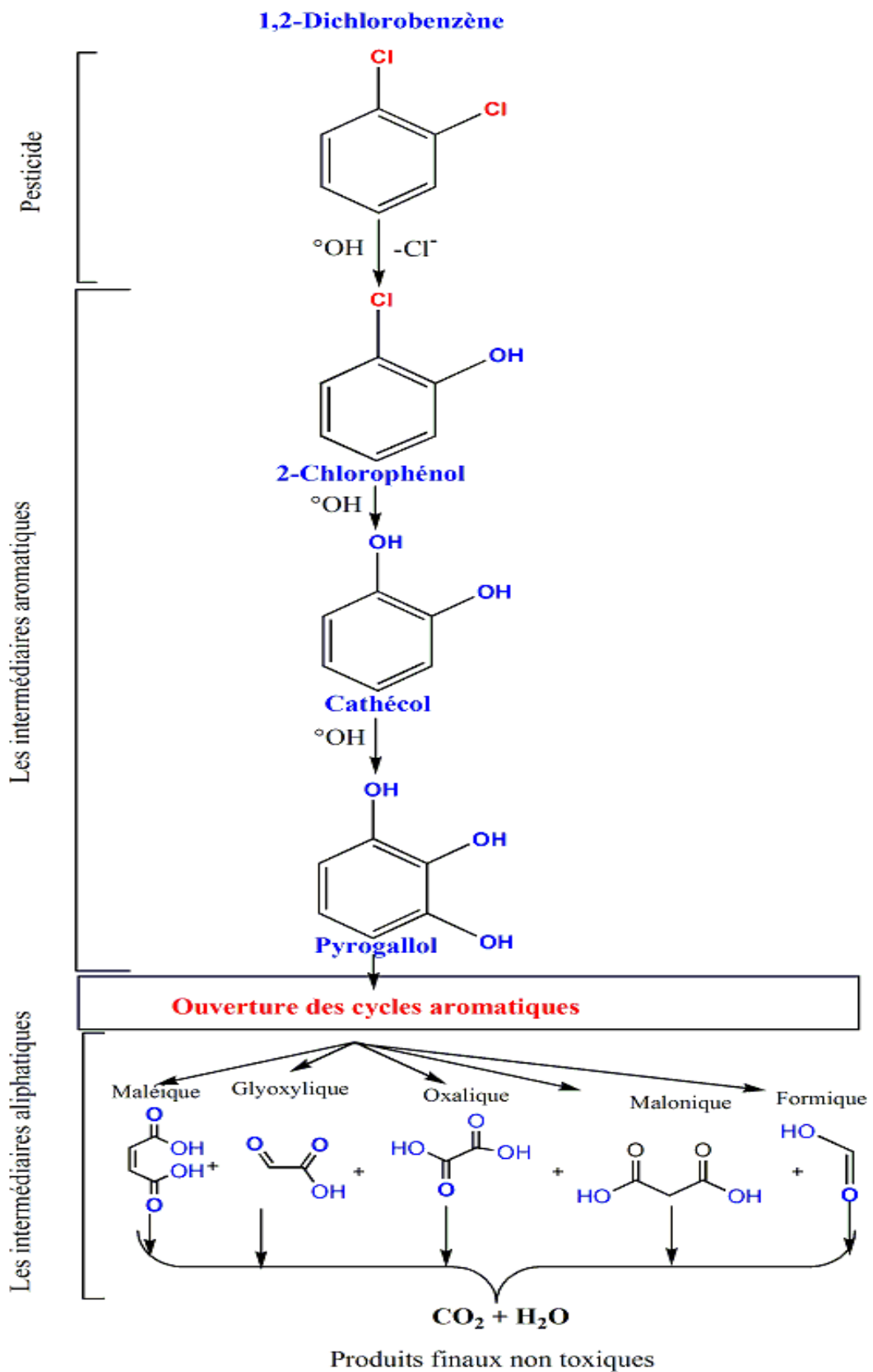


Figure 3.18. Mécanisme réactionnel de la réaction de minéralisation du 1,2-DCB dans l'eau par les radicaux hydroxyles générés par le procédé électro-Fenton.

3.8 Conclusion

Le MCB et le 1,2-DCB sont deux pesticides dangereux ayant un impact négatif sur l'environnement à cause de leur résistance à la biodégradation et à leur toxicité. Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré que les procédés d'oxydation avancée électrochimique (électro-Fenton et oxydation anodique) sont capables de dégrader efficacement ces deux produits. Dans les conditions optimales de dégradation la disparition de ces deux molécules nécessite une durée d'électrolyse moins de 10 min. Par ailleurs, le procédé électro-Fenton a permis la détermination, par la méthode de cinétique de compétition, avec une référence, (l'acide 4-hydroxybenzouïque (pHB) dont $k_{\text{abs}} = 2,19 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) les constantes de vitesse absolues ont été évaluées et les valeurs de $(1,10 \pm 0,2) \times 10^9$ et $(1,67 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ont été déterminées pour MCB et 1,2-DCB respectivement.

Les résultats des mesures du COT ont confirmé que le procédé électro-Fenton avec l'anode BDD en milieu Na_2SO_4 avec 500 mA, minéralise 95% de la charge organique pour MCB et 1,2-DCB. Par contre, avec l'anode Pt, le taux minéralisation reste plus faible. Dans les deux cas, le COT de la solution diminue exponentiellement au cours du traitement et la minéralisation, étant beaucoup plus rapide au début du traitement qu'à sa fin. En effet, l'action des radicaux hydroxyles sur les cycles aromatiques est plus efficace que sur les produits aliphatiques qui résistent à la minéralisation et leur minéralisation prend du temps. Les acides carboxyliques résiduels persistent même à la fin du traitement, ce qui ne présente pas de danger pour l'environnement et leur dégradation peut être achevée par biodégradation.

Références

- [1] R. H. de Lima Leite, P. Cognet, A.-M. Wilhelm, et H. Delmas, « Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 57, n° 5, p. 767-778, mars 2002.
- [2] B. Boye, M. Morième Dieng, et E. Brillas, « Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 557, p. 135-146, oct. 2003.
- [3] E. Brillas, M. A. Baños, M. Skoumal, P. L. Cabot, J. A. Garrido, et R. M. Rodríguez, « Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes », *Chemosphere*, vol. 68, n° 2, p. 199-209, juin 2007.
- [4] F. Sopaj, Study of the influence of electrode material in the application of electrochemical advanced oxidation processes to removal of pharmaceutical pollutants from water. Paris Est, 2013.
- [5] M. Muruganathan, S. S. Latha, G. Bhaskar Raju, et S. Yoshihara, « Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 79, n° 1, p. 56-62, mai 2011.
- [6] R. G. da Silva, S. Aquino Neto, et A. R. de Andrade, « Electrochemical degradation of reactive dyes at different DSA® compositions », *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 22, n° 1, p. 126-133, janv. 2011.
- [7] L. Gherardini, P. A. Michaud, M. Panizza, C. Comninellis, et N. Vatistas, « Electrochemical Oxidation of 4-Chlorophenol for Wastewater Treatment: Definition of Normalized Current Efficiency (ϕ) », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 6, p. D78-D82, janv. 2001.
- [8] A. Kapałka, G. Fóti, et C. Comninellis, « Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 38, n° 1, p. 7-16, 2008.
- [9] J. Beltran-Heredia, J. Torregrosa, J.R., Dominguez et J.A. Peres, « Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters, *Water Research*, vol. 35, n° 4, p.1077-1085, Mar. 2001.
- [10] E. Brillas, I. Sirés, et M. A. Oturan, « Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry », *Chem. Rev.*, vol. 109, n° 12, p. 6570-6631, 2009.
-

-
- [11] K. Serrano, P. A. Michaud, C. Comminellis, et A. Savall, « Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 48, n° 4, p. 431-436, déc. 2002.
- [12] Y. H. Xu Zhao, « Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 17, p. 4172-4179, 2009.
- [13] A. Sánchez-Carretero, C. Sáez, P. Cañizares, et M. A. Rodrigo, « Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses », *Chem. Eng. J.*, vol. 166, n° 2, p. 710-714, janv. 2011.
- [14] E. Brillas, M. Á. Baños, et J. A. Garrido, « Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton », *Electrochimica Acta*, vol. 48, n° 12, p. 1697-1705, mai 2003.
- [15] Jake Davis, James C. Baygents, et James Farrell, « Understanding Persulfate Production at Boron Doped Diamond Film Anodes », *Electrochimica Acta*, vol. 150, p. 66- 74, 2014.
- [16] O. Scialdone, S. Randazzo, A. Galia, et G. Silvestri, « Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl », *Water Res.*, vol. 43, n° 8, p. 2260-2272, mai 2009.
- [17] N. Oturan, S. Trajkovska, M. A. Oturan, M. Couderchet, et J.-J. Aaron, « Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process “electro-Fenton” », *Chemosphere*, vol. 73, n° 9, p. 1550-1556, nov. 2008.
- [18] E. Brillas, E. Mur, R. Sauleda, L. Sánchez, J. Peral, X. Domènech, et J. Casado, « Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 16, n° 1, p. 31-42, mars 1998.
- [19] M. Pimentel, N. Oturan, M. Dezotti, et M. A. Oturan, « Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 83, n° 1-2, p. 140-149, sept. 2008.
- [20] B. Boye, M. Morième Dieng, et E. Brillas, « Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 557, p. 135-146, oct. 2003.
- [21] M. A. Oturan, M. Pimentel, N. Oturan, et I. Sirés, « Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 2, p. 173-182, déc. 2008.
-

-
- [22] B. Boye, M. M. Dieng, et E. Brillas, « Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods », Environ. Sci. Technol., vol. 36, n° 13, p. 3030-3035, juill. 2002.
-

Chapitre 4:

Etude la dégradation de l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique par les procédés électro-Fenton et oxydation anodique

4.1 Introduction

En raison de la présence des espèces persistantes et non biodégradables dans les eaux, en particulier des polluants agricoles et industriels, une grande attention a été accordée aux procédés d'oxydation avancée (POA) [1,2]. Ces procédés favorisent la génération in situ d'agents oxydants forts tels que les radicaux hydroxyles. Ces derniers conduisent à la dégradation totale (minéralisation) en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Dans ce chapitre, les procédés électro-Fenton (électro-oxydation indirecte) et l'oxydation anodique (électro-oxydation directe), qui font partie des POA, sont utilisés pour minéraliser des solutions aqueuses contenant l'herbicides "acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique" (2,4,5-T). D'ailleurs, ces deux méthodes sont appliquées, dans plusieurs travaux, pour traiter divers polluants organiques dans l'eau [3–6]. D'autre part, des POA chimiques et photochimiques ont été utilisés afin de dégrader le 2,4,5-T [8–10].

La même cellule électrochimique composée d'une cathode de feutre de carbone et d'une anode de Pt ou de BDD est utilisée comme dans les chapitres précédents. Les performances des procédés électro-Fenton et oxydation anodique ont été étudiées dans ce chapitre subdivisé en trois parties :

La première partie concerne l'influence d'un certain nombre de paramètres sur la vitesse de dégradation et de minéralisation par des radicaux hydroxyles et la détermination des constantes de vitesse apparentes de la réaction d'oxydation du pesticide étudié. La deuxième partie, est consacrée à l'identification des sous-produits, générés lors de l'oxydation de l'acide 2,4,5-T (aromatiques, aliphatiques et ions inorganiques) en utilisant la CLHP, CG-MS et chromatographie ionique (CI). Finalement, une étude de l'évolution de la toxicité des solutions aqueuses du 2,4,5-T a été effectuée lors du traitement par électro-Fenton.

4.2 Étude cinétique de la dégradation du 2,4,5-T

Les procédés électrochimiques qui sont simples dans leurs principes, malgré tout, exigent un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation est indispensable pour une dégradation efficace. Parmi ces paramètres, on trouve la nature de l'électrode utilisée, le courant appliqué, la nature et la concentration du catalyseur, la concentration initiale du/des polluant(s) et le pH du milieu. Des études antérieures ont montré que le procédé électro-Fenton a été utilisé dans

des conditions opératoires bien définies à savoir le pH de la solution est fixé à 3 par l'acide sulfurique, l'utilisation de $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ comme électrolyte support.

4.2.1 Effet du Fer(II) sur la cinétique de dégradation du 2,4,5-T

L'effet des ions Fe^{2+} (catalyseur) sur la dégradation de l'acide 2,4,5-T a été étudié en appliquant le procédé électro-Fenton avec l'anode Pt ou BDD. Une série d'expériences a été menée avec des solutions de pH 3, ajusté avec de l'acide sulfurique 1 M et à température ambiante. La dégradation de l'acide 2,4,5-T est suivie par la CLHP étalonnée suivant la **Figure 4.1**, et dans les conditions présentées dans le **Tableau 2.3** (chapitre 2).

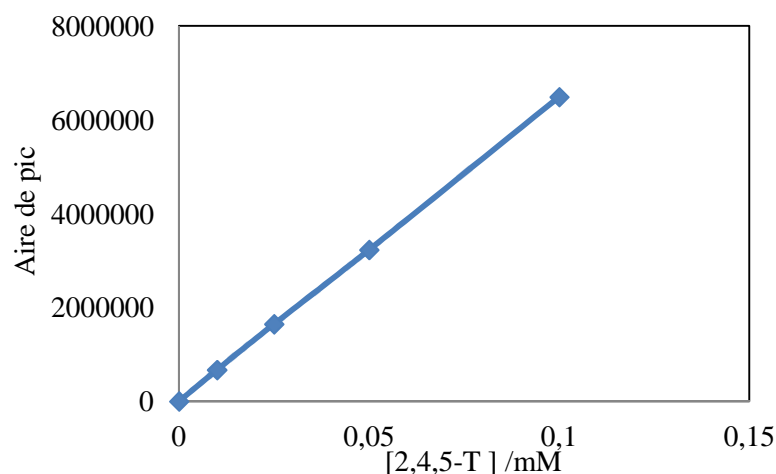


Figure 4.1 : Courbes d'étalonnage pour l'analyse du 2,4,5-T

Le Fe^{2+} agit comme catalyseur, il permet la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Une quantité catalytique d'un sel soluble de Fe(II) a été ajoutée à la solution à traiter pour décomposer H_2O_2 (produit in situ électrochimiquement) afin de former des radicaux hydroxyles à partir de la réaction de Fenton (Eq. 4.1).



À pH =3 (valeur optimale pour la réaction (4.1)), $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est l'espèce prédominante de Fe (III) dans le milieu et subit la réduction électrochimique selon la réaction (4.2) :

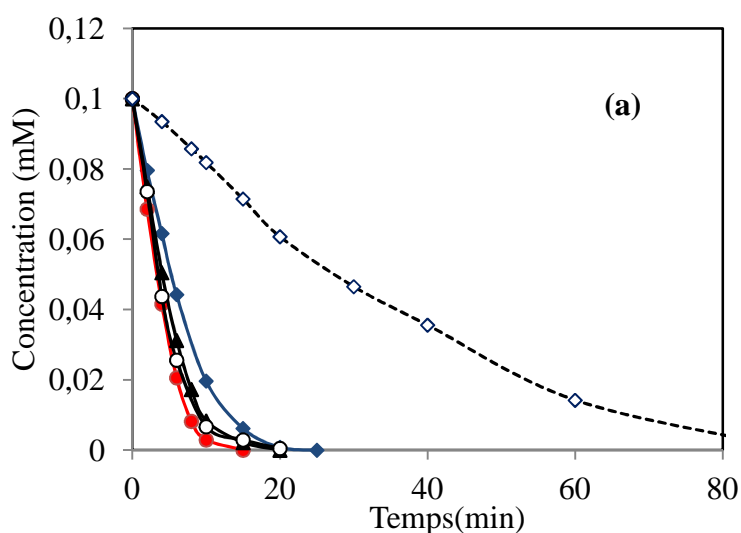
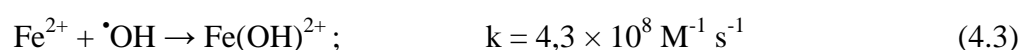


qui catalyse la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ à partir de la réaction (4.1).

Comme précédemment, l'électrolyse de 230 mL d'une solution aqueuse 0,1 mM de 2,4,5-T a été effectuée à une intensité de courant de 100 mA en présence de 50 mM de Na₂SO₄. La concentration des ions ferreux ajoutés varie de 0 à 0,5 mM. Les résultats obtenus sont donnés, **Figure 4.2**. Le temps d'électrolyse nécessaire pour atteindre la dégradation complète du 2,4,5-T est en fonction de concentration du catalyseur. En effet, dans les deux cas (anode Pt ou BDD), la concentration [Fe²⁺] = 0,1 mM apparaît comme la valeur optimale pour dégrader efficacement ce pesticide. La disparition totale du 2,4,5-T est atteinte en 15 et 20 min pour l'anode de Pt et de BDD, respectivement.

La cinétique de dégradation du 2,4,5-T est lente avec des faibles concentrations du catalyseur, cela peut s'expliquer par la faible quantité de radicaux hydroxyles produite à partir de la réaction (4.1), car le Fe²⁺ se comporte comme réactif limitant dans le système électro-Fenton.

Lorsque la concentration du catalyseur devient supérieure à 0,1 mM, l'excès de Fe²⁺ va accélérer la réaction parasite (4.3) en conduisant à la consommation des [•]OH [8–11].



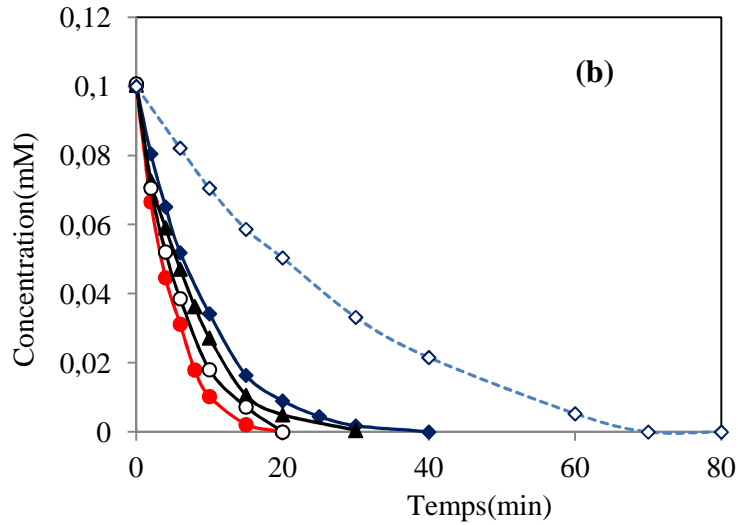
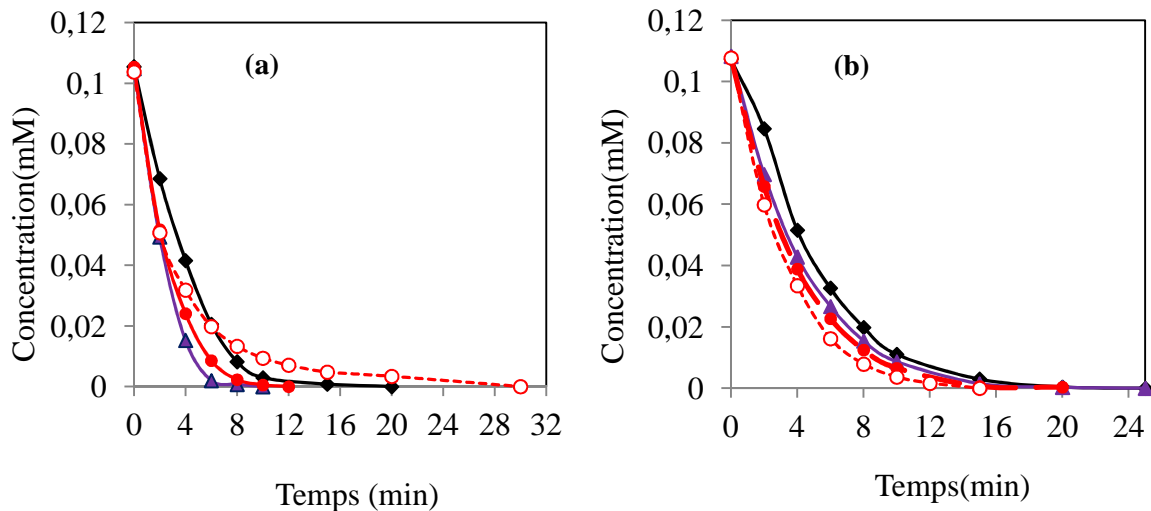


Figure 4.2 : Influence de la concentration des ions Fe^{2+} sur la dégradation d'une solution aqueuse de 2,4,5-T avec l'anode Pt (a) et BDD(B), à $I = 100 \text{ mA}$. $[\text{2,4,5-T}] = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$. (\diamond) : $[\text{Fe}^{2+}] = 0 \text{ mM}$, (\blacktriangle) : $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05 \text{ mM}$, (\bullet) : $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$, (\circ) : $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mM}$, (\blacklozenge) : $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$.

4.2.2 Effet de l'intensité du courant sur la cinétique de dégradation du 2,4,5-T

L'effet de l'intensité du courant sur la cinétique de dégradation de ce pesticide a été étudié à des intensités de courant variant de 100 à 1000 mA. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 4.3**.



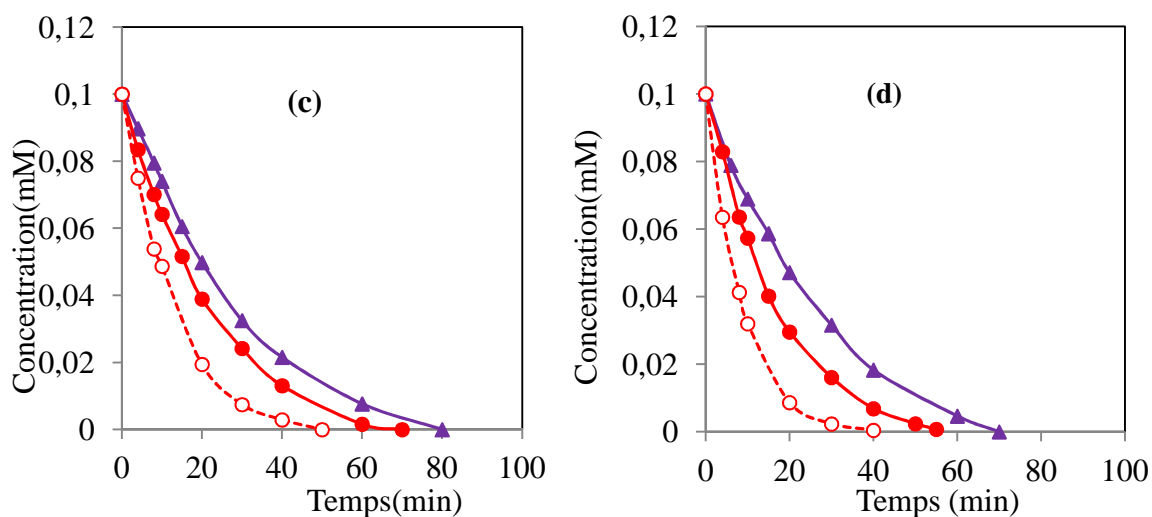


Figure 4.3 : Cinétique de dégradation du 2,4,5-T ($C_0 = 0,1 \text{ mM}$) au cours de traitement avec électro-Fenton avec l'anode Pt (a) et BDD (b) et l'oxydation anodique avec l'anode Pt (c) et BDD (d). $I = (\blacklozenge) 100 \text{ mA}$, $(\blacktriangle) 300 \text{ mA}$, $(\bullet) 500 \text{ mA}$, $(\circ) 1000 \text{ mA}$. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $V = 230 \text{ mL}$.

Il ressort des **Figures 4.3-(a) et 4.3-(b)**, que la nature de l'anode influence la cinétique de dégradation du 2,4,5-T, avec EF-Pt est plus efficace que EF-BDD. En effet, une intensité de courant $I = 300 \text{ mA}$, dégrade totalement 2,4,5-T en 10 min avec l'anode de Pt, alors que la dégradation avec l'anode BDD à une intensité $I = 1000 \text{ mA}$, nécessite un temps de 15 min. On peut dire que le courant de 300 mA est une intensité optimale pour le Pt. Par contre avec le BDD, la vitesse de dégradation augmente avec l'intensité de courant.

D'après les **Figures 4.3-(c) et 4.3-(d)**, on peut constater que l'oxydation anodique nécessite un temps plus long pour oxyder la totalité du 2,4,5-T. En effet, avec une intensité 1000 mA, la dégradation totale dure 50 min pour l'anode de Pt et 40 min pour l'anode BDD. Ces résultats sont attendus, car dans ce cas, l'oxydation a été effectuée seulement par les radicaux hydroxyles générés à la surface de l'anode BDD sans contribution de radicaux hydroxyles au niveau de la cathode par réduction d'oxygène. [5, 12, 13].

4.2.3 Détermination des constantes cinétiques apparentes et absolues par cinétique compétitive

L'évolution de la concentration en fonction du temps est suivie par CLHP et les constantes cinétiques apparentes sont calculées suivant une loi cinétique de pseudo-premier ordre. Le graphe $\ln(C_0/C) = f(t)$ permet de déterminer les constantes de vitesse apparentes de la réaction d'oxydation du 2,4,5-T par les radicaux hydroxyles (**Figure 4.4**). Les résultats sont regroupés dans le **Tableau 4.1**.

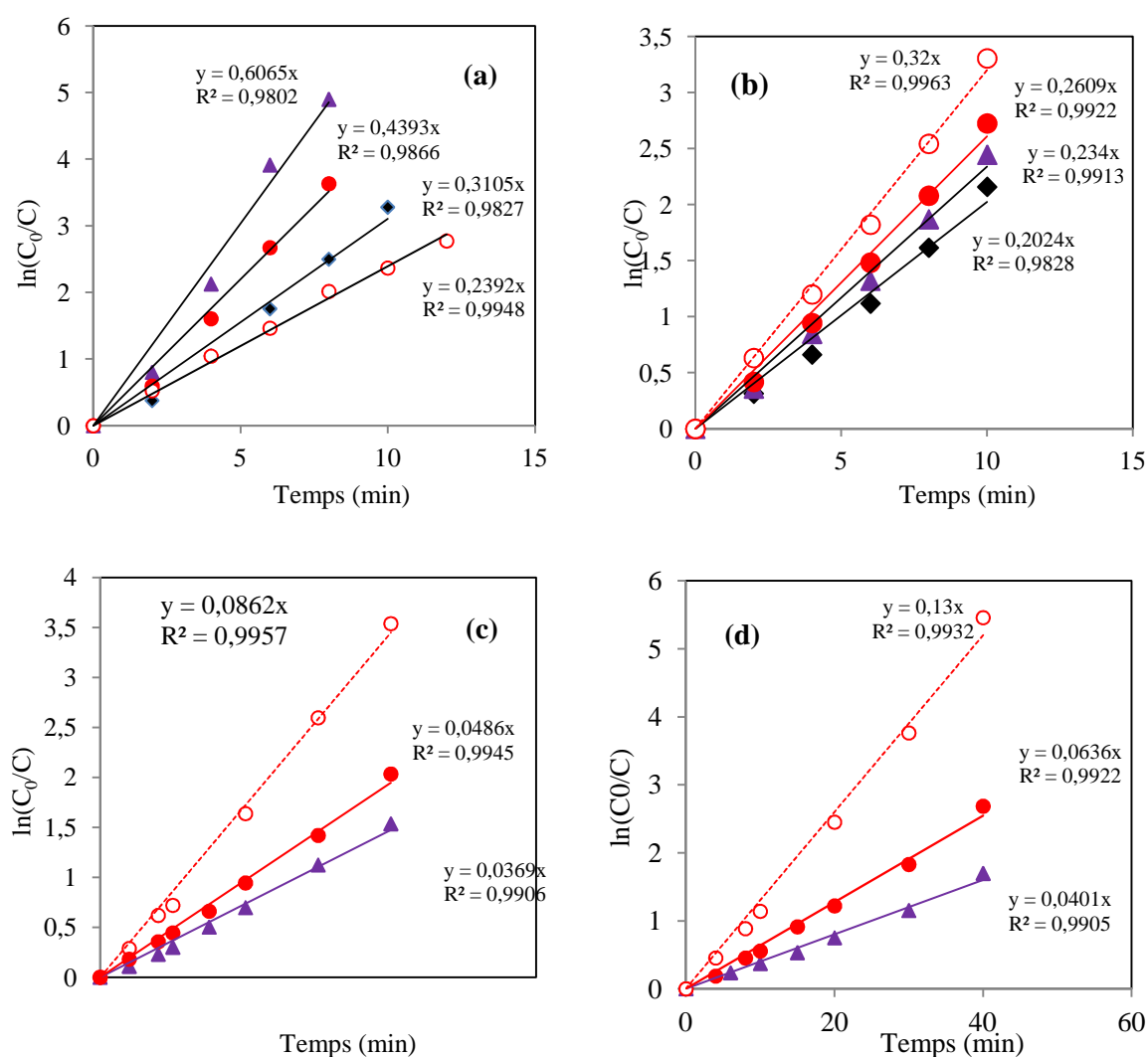


Figure 4.4 : Détermination des constantes de vitesses apparentes au cours de traitement avec électro-Fenton avec l'anode Pt (a) et BDD (b) et l'oxydation anodique avec l'anode Pt (c) et BDD (d).

[2,4,5-T] = 0,1 mM; [Fe²⁺] = 0,1 mM (seulement pour électro-Fenton); pH = 3; [Na₂SO₄] = 50 mM; V = 230 mL.

Tableau 4.1 : Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) pour la dégradation du 2,4,5-T.

Pesticide	Méthode	Electrode	Electrolyte support	I (mA)	$k \times (s^{-1})$	R ²
2,4,5-T	EF	Pt	Na ₂ SO ₄	100	0,23	0,99
				300	0,61	0,98
				500	0,44	0,98
				1000	0,31	0,98
		BDD		100	0,20	0,98
				300	0,23	0,99
				500	0,26	0,99
				1000	0,32	0,99
	OA	Pt	Na ₂ SO ₄	300	0,03	0,99
				500	0,04	0,98
				1000	0,08	0,99
		BDD		300	0,04	0,99
500				0,06	0,99	
1000				0,13	0,99	

La constante de vitesse de la réaction des radicaux hydroxyles avec 2,4,5-T a été déterminée par la méthode de cinétique compétitive en utilisant l'acide 4-Hydroxybenzoïque (pHB) comme composé de référence et dont la constante absolue avec les radicaux hydroxyles est $k_{abs} = 2,19 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ à 25 °C) [17]. Ainsi, un mélange équimolaire de 0,1 mM, constitué de pHB + 2,4,5-T, est électrolysé en appliquant le procédé électro-Fenton avec l'électrode de Pt à une intensité de courant de 50 mA. L'évolution de ce mélange est suivie par CLHP au début d'électrolyse, pour pouvoir négliger l'intervention des métabolites formés au cours du traitement par rapport à la molécule initiale. Les vitesses de disparition des deux produits en compétition sont données par les équations (4.4) et (4.5):

$$-d[2,4,5-T]/dt = k_{abs(2,4,5-T)} [\cdot\text{OH}] [2,4,5-T] = k_{app(2,4,5-T)} [2,4,5-T] \quad (4.4)$$

$$-d[pHB]/dt = k_{abs(pHB)} [\cdot\text{OH}] [pHB] = k_{app(pHB)} [pHB] \quad (4.5)$$

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

La constante absolue de la réaction d'oxydation de 2,4,5-T par les radicaux hydroxyles a été ensuite déterminée en utilisant l'équation (4.6) [18], et la valeur calculée est donnée dans le **Tableau 4.2.**

$$k_{abs(2,4,5-T)} = k_{abs(pHB)} \times (k_{app(2,4,5-T)} / k_{app(pHB)}) \quad (4.6)$$

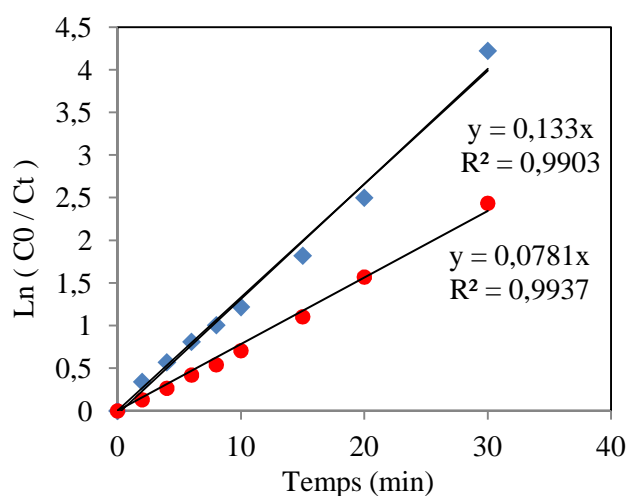


Figure 4.5 : Détermination de la constante de vitesse absolue pour la réaction d'oxydation du 2,4,5-T avec les radicaux hydroxyles au cours du procédé électro-Fenton. [2,4,5-T] = [pHB] = 0,1 mM; [Fe²⁺] = 0,1 mM; pH = 3; [Na₂SO₄] = 50 mM; I = 50 mA; V = 230 mL. Anode: Pt.

Tableau 4.2. Constantes de vitesse absolues (k_{abs}) pour la dégradation oxydative du 2,4,5-T par les radicaux hydroxyles

Produits	k_{app} (min ⁻¹)	k_{abs} (M ⁻¹ s ⁻¹)
2,4,5-T	0,133	$(3,71 \pm 0,20) \times 10^9$
pHB	0,078	$2,19 \times 10^9$

4.3 Étude de la minéralisation d'une solution aqueuse de 2,4,5-T

4.3.1 Effet de la concentration de [Fe²⁺] sur la cinétique de minéralisation du 2,4,5-T

L'électrolyse par l'électro-Fenton a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que dans les chapitres précédents, avec un pH de 3. La quantité théorique de carbone de la solution initiale est, [COT]_(théo) = 9,6 mg L⁻¹. La minéralisation a été effectuée avec un courant constant de 100 mA, en utilisant une anode de platine (Pt), afin de déterminer la concentration efficace de Fer. Nous avons fait varier la concentration des ions Fe²⁺ lors de traitement par procédé électro-Fenton. La vitesse de minéralisation augmente en augmentant la concentration de Fe²⁺ jusqu'à 0,2

mM. Au-delà de 0,2 mM de Fe^{2+} l'efficacité de minéralisation diminue de manière régulière au cours de l'électrolyse, comme le montre la **Figure 4.6**.

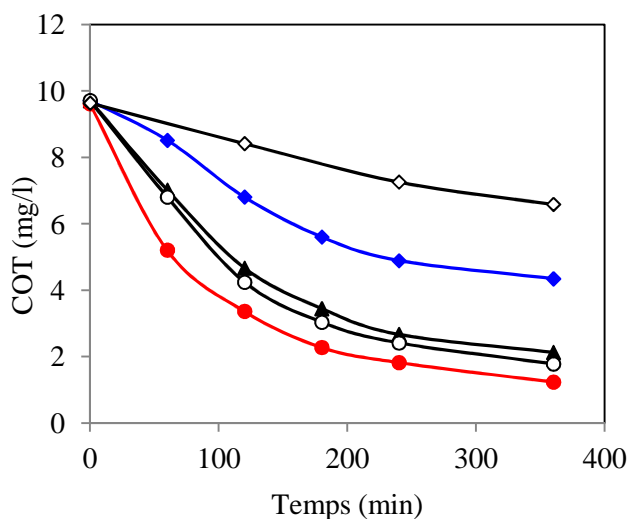


Figure 4.6 : Influence de la concentration des ions Fe^{2+} sur la minéralisation d'une solution aqueuse de 2,4,5-T à $I = 100$ mA par procédé électro-fenton avec l'anode Pt. $[\text{Fe}^{2+}]$: (◇) 0 mM, (▲) 0,05 mM, (●) 0,1 mM, (○) 0,2 mM, (◆) 0,5 mM.

A faible valeur, la concentration de Fe^{2+} devient limitante. Le pourcentage du COT est de l'ordre de 88% après 360 min d'électrolyse avec 0,1 mM de Fe^{2+} contre 82% avec 0,2 mM. En effet, la diminution de l'abattement du COT lors de l'augmentation de la concentration du catalyseur peut s'expliquer par la présence de la réaction parasite (4.3) entre les ions ferriques et les radicaux hydroxyles formés au détriment de la réaction classique de Fenton dans le milieu.

4.3.2 Effet de l'intensité du courant sur la cinétique de dégradation du 2,4,5-T

Les mêmes électrolyses que précédemment ont été répétées dans les cas du procédé électro-Fenton et oxydation anodique avec une anode de Pt ou une anode de BDD, mais cette fois en allongeant le temps d'électrolyse pour pouvoir suivre l'évolution de la minéralisation des solutions aqueuses. L'effet de la valeur du courant appliqué sur la minéralisation du 2,5,6-T a été testé (**Figure 4.7**). Les résultats obtenus par la méthode d'EF-Pt, **Figures 4.7-(a)**, montrent que la décroissance du COT est exponentielle au cours du temps.

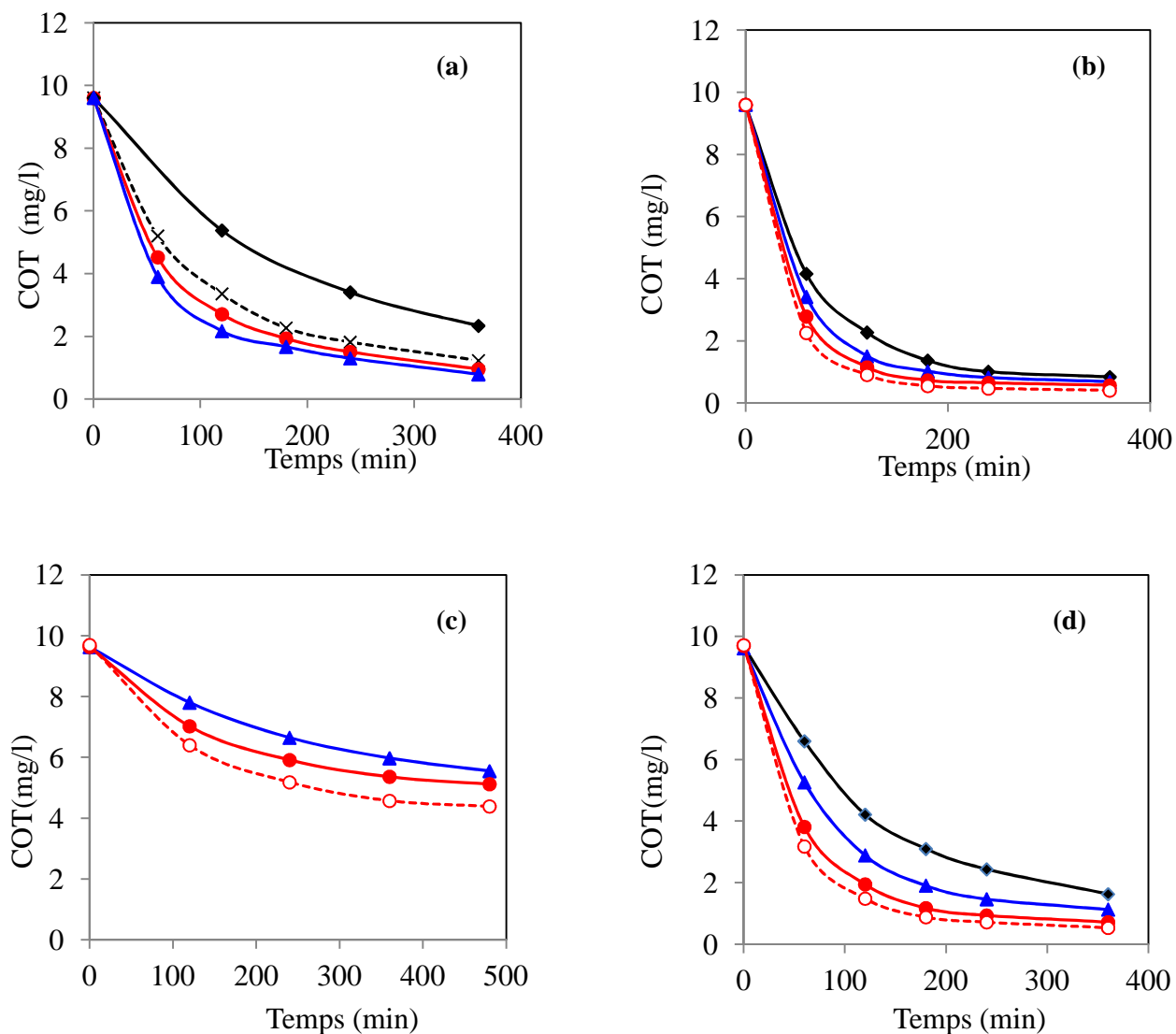


Figure 4.7. : Cinétique de minéralisation du 2,4,5-T ($C_0 = 0,1$ mM), (a) EF-Pt, (b) EF-BDD, (c) OA-Pt, (d) OA-BDD. I : (♦) 100 mA, (×) 200 mA, (▲) 300 mA, (●) 500 mA, (○) 1000 mA. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM, $V = 230$ mL.

Le taux de minéralisation augmente jusqu'à 91,74 % pour une intensité de 300 mA et pour une durée de 6 h, et au-delà, la hausse de courant n'influence plus significativement la cinétique de minéralisation (à $I = 500$ mA, le taux de minéralisation est 90%). Ces résultats sont attendus et expliqués par l'intensification des réactions parasites, telles que l'évolution de H_2 à la cathode et l'évolution d' O_2 à l'anode (anode BDD) à des intensités de courant élevées, selon la réaction suivante:





Ainsi, l'effet du courant a été étudié en utilisant l'électrode de BDD, présenté sur la **Figure 4.7-(b)**, et il apparaît que la vitesse de minéralisation avec cette anode augmente plus rapidement avec l'augmentation de l'intensité du courant, comparé à l'anode Pt. A $I = 500$ mA, le taux de minéralisation est égale à 95% après 3 h de traitement. Cela peut s'expliquer par la génération des radicaux hydroxyles simultanés dans le milieu par la réaction de Fenton et à la surface de l'anode par l'oxydation de l'eau [16,17].

Les **Figures 4.7-(c)** et **4.7-(d)**, présentent l'effet de l'intensité du courant et la nature de l'anode sur la minéralisation de 2,4,5-T en appliquant le procédé d'oxydation anodique. Le pouvoir d'oxydation du BDD est supérieur à celui du Pt. Ces résultats confirment les résultats obtenus précédemment (Paragraphe 3.3.2).

D'ailleurs, la vitesse de minéralisation change au cours du traitement, au début de l'électrolyse elle est élevée, puis elle commence à diminuer. En effet, au début, le 2,4,5-T et ses dérivés aromatiques sont plus facilement oxydés par les radicaux hydroxyles conduisant à la formation des composés aliphatiques (acides carboxyliques) qui résistent bien à la minéralisation. D'autre part, ce ralentissement peut être aussi expliqué, en partie, par la formation d'un complexe ferro- et/ou ferri- avec ces acides qui les rend plus stables.

4.4 Identification des intermédiaires.

4.4.1 Identification et suivi des intermédiaires aromatiques.

Dès le début de la dégradation du 2,4,5-T par l'électro-Fenton avec l'anode de Pt, on constate l'apparition des produits d'oxydation. En effet, dès les premières minutes de traitement, un ensemble de pics apparaît. Dans cette partie, nous avons utilisé une solution de concentration 0,1 mM en 2,4,5-T. D'ailleurs, la concentration de Fe(II) de 0,5 mM et l'intensité du courant de 50 mA sont utilisés dans le but d'accumuler les intermédiaires en défavorisant la réaction de dégradation. L'évolution des pics des intermédiaires formés en fonction du temps d'électrolyse est montrée dans la **Figure 4.8** ci-dessous. Deux intermédiaires sont identifiés, (A) : 2,5-dichloro-1,4-benzenediol et (B) : 2,4,5-trichlorophénol. D'autres produits organiques minoritaires détectés ne sont pas identifiés. Les analyses sont faites par CLHP sous les conditions notées dans le **Tableau 2.3** du chapitre 2.

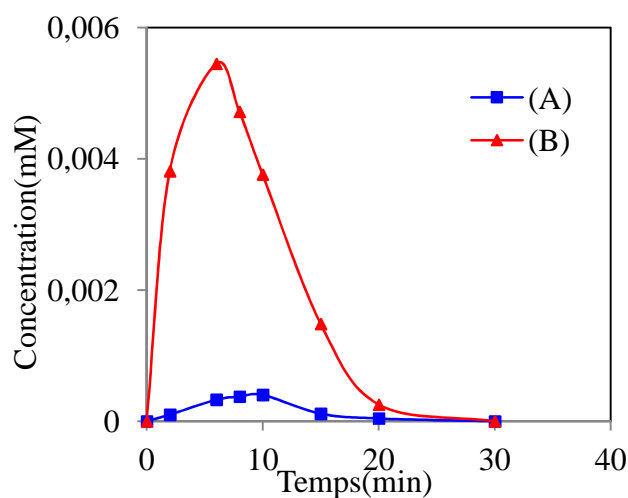


Figure 4.8 : Identification des intermédiaires aromatiques lors de l'électrolyse de 0,1 mM du 2,4,5-T par électro-Fenton avec l'anode du Pt, (A): 2,5-dichloro-1,4-benzenediol; (B): 2,4,5-trichlorophénol. $I = 50$ mA; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5$ mM; $V = 230$ mL et $\text{pH} = 3$.

Ces pics formés lors de la dégradation n'ont pas pu être identifiés par la CLHP. Dans l'objectif d'identification des intermédiaires, une technique apportant une identification structurale est utilisée: L'analyse a été faite avec la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG-MS) (Thermo scientific ISQ).

La **Figure 4.9** présente le pic du 2,4,5-T de masse molaire $M = 255,48$ g/mol qui est identifié à $t_R = 19,78$ min, avec les pics caractéristiques en (m/z) suivants : 97, 109, 145, 198, 209, 254.

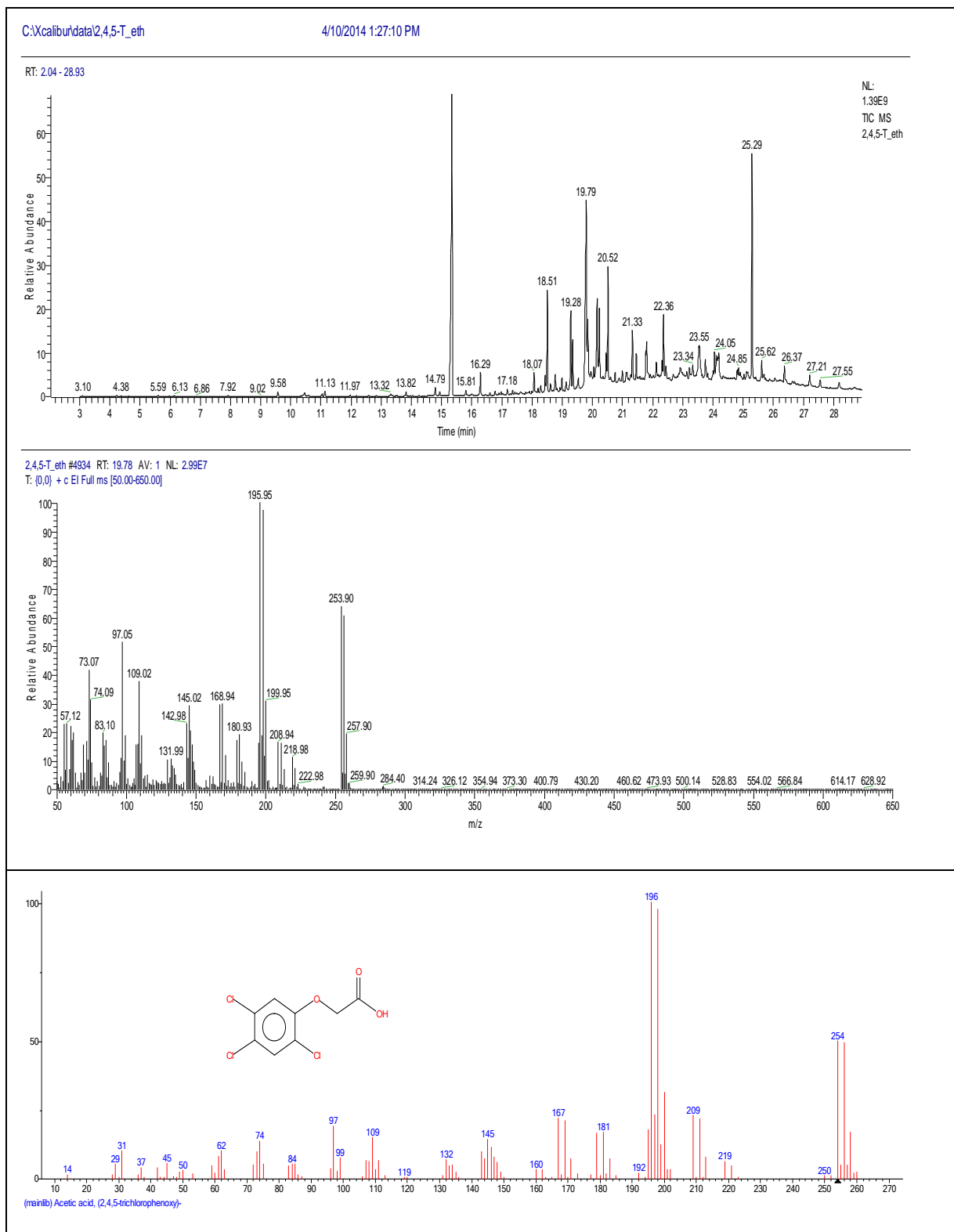
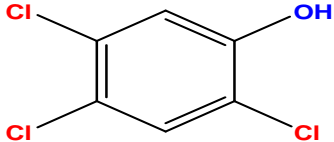
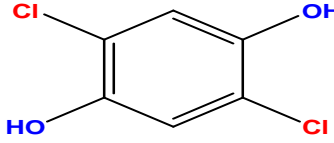
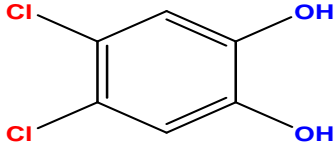
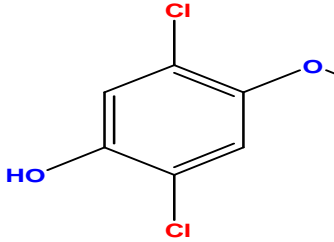


Figure 4.9 : Chromatogramme GC et les spectres MS obtenus à partir de l'oxydation du 2,4,5-T (0,1 mM) par l'électro-Fenton avec anode de Pt au courant constant $I = 50$ mA, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5$ mM; $V = 230$ mL, $\text{pH} = 3$.

Les intermédiaires aromatiques détectés lors de la dégradation du 2,4,5-T sont illustrés dans le **Tableau 4.3**. L'identification est réalisée en comparant les spectres de masse des produits présents dans le chromatogramme avec ceux des standards qui sont enregistrés dans la base de données (la bibliothèque) du logiciel. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs pour la dégradation de ce herbicide [9, 10].

Tableau 4.3 : Intermédiaires identifiés lors de la dégradation du 2,4,5-T par CG-MS.

Intermédiaires	Structures	Masse molaire (m/z)	Temps de rétention (min)
2,4,5-trichlorophénol		197,99	20,29
2,5-dichloro-1,4-benzenediol		178,01	19,84
4,5-dichloro-1,2-benzenediol		178,01	19,84
2,5-dichloro-4-methoxyphenol		192,02	21,30

4.4.2 Identification et suivi des acides carboxyliques

L'oxydation successive des molécules aromatiques par addition de groupements hydroxyles et leur oxydation en forme quinone conduit ensuite à la rupture oxydative d'une liaison conduisant à l'ouverture du cycle aromatique. Les composés émanant de la fragmentation du noyau sont des hydrocarbures saturés et insaturés C₁-C₆ porteurs de groupements fonctionnels carboxyle, aldéhyde, cétone ou alcool. Le milieu étant fortement oxydant, les groupes fonctionnels aldéhydes sont oxydés en alcools, eux-mêmes convertis en acides carboxyliques.

La formation et évolution des acides carboxyliques ont été suivies dans cette étude par CLHP utilisant une colonne d'exclusion ion (**Figure 4.11**). Par conséquent, nous avons essayé d'identifier qualitativement et quantitativement les acides carboxyliques qui se forment lors de la minéralisation du 2,4,5-T. Ainsi, les solutions traitées à $I = 50$ mA avec les anodes Pt et BDD ont été analysées par la chromatographie d'exclusion ionique en utilisant une colonne Supelcogel H, Supelco ($9 \mu\text{m}$, $4,6 \times 25$ cm) dans les conditions d'élution données au chapitre II et détectées à une longueur d'onde de 220 nm. La concentration des acides carboxyliques a été ensuite déterminée grâce à des courbes d'étalonnage préparées à partir de produits standards.

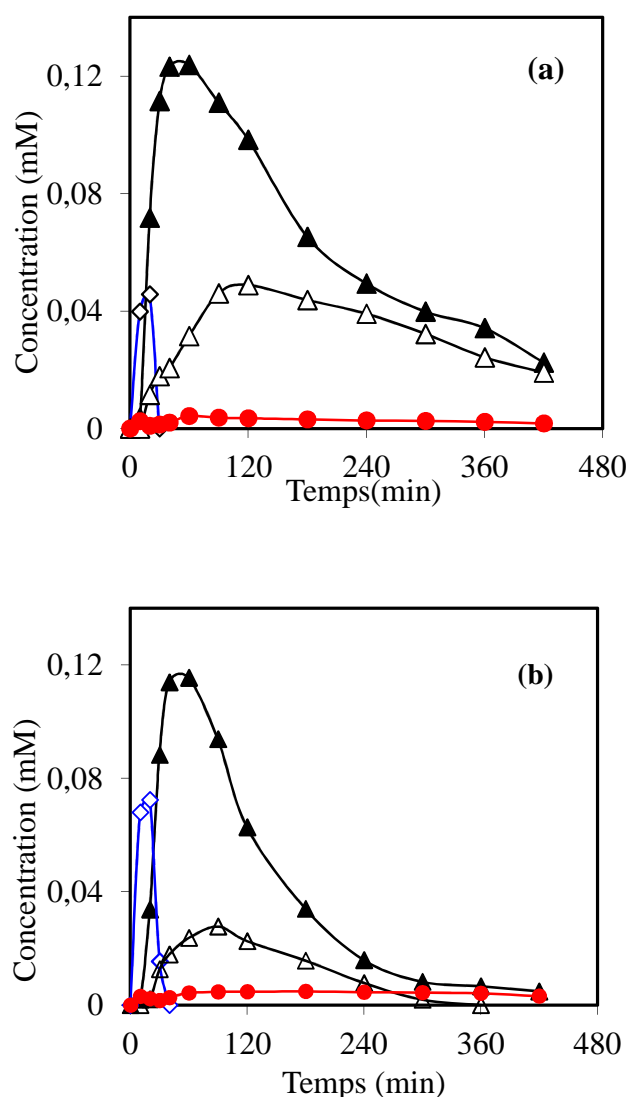
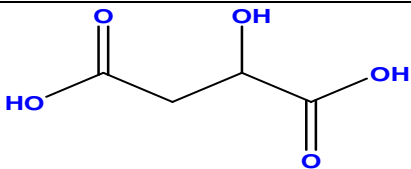
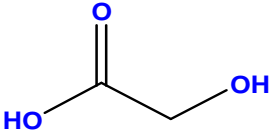
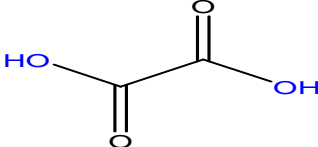
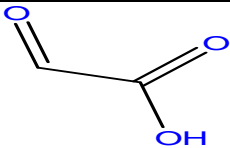


Figure 4.10: Evolution des concentrations d'acides carboxyliques durant l'électrolyse du 2,4,5-T ($C_0 = 0,1$ mM) par électro-Fenton de à 300 mA. (a) EF-Pt- Na_2SO_4 , (b) EF-BDD- Na_2SO_4 . (▲) oxalique; (◇) glyoxylique; (△) glycolique et (●) malique $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1$ mM; pH = 3; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM; $V = 230$ mL.

Les acides maliques, glyoxylique, glycolique et oxalique, présentés dans le **Tableau 4.4**, se forment dès le début de l'électrolyse. Ils atteignent leur maximum d'accumulation. Ensuite, ils disparaissent du milieu en se transformant en d'autres acides de chaînes carbonées plus courtes (**Figure 4.10-(a)**). L'acide oxalique, malgré le grand pouvoir oxydant des $\bullet\text{OH}$, est présent (à faible concentration) dans la solution à la fin de traitement, même dans le cas de l'anode BDD (**Figure 4.10-(b)**). En effet, il a été démontré que cet acide forme avec l'ion Fe^{3+} des complexes qui présentent une grande résistance face à l'oxydation par les radicaux hydroxyles [5,8,18,19].

Tableau 4.4 : Acides carboxyliques identifiés lors de la minéralisation du 2,4,5-T par le procédé électro-Fenton.

Acides Carboxyliques	Structure chimique
Malique	
Glycolique	
Oxalique	
Glyoxylique	

4.5 Identification des ions inorganiques

La molécule de départ de 2,4,5-T comporte 3 atomes de chlore; la libération d'ion Cl^- est donc attendue lors de la minéralisation. La libération et l'évolution d'ion Cl^- a été suivie durant l'électrolyse grâce à la détermination par la chromatographie ionique (CI). Le suivi de ces ions par cette technique est représenté sur la **Figure 4.11**.

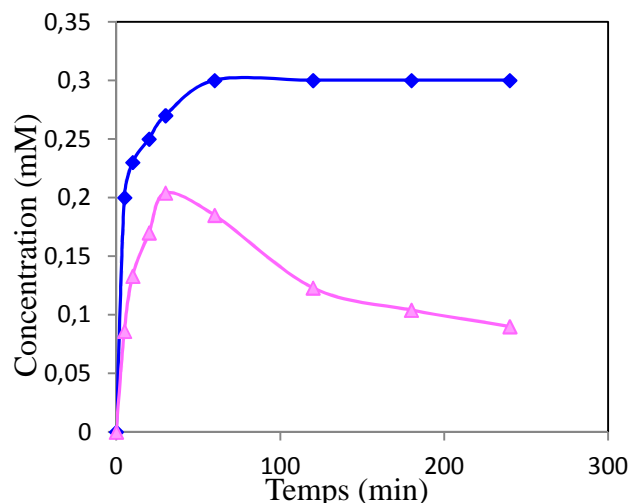


Figure 4.11: Evolution de la concentration des ions chlorures durant l'électrolyse par électro-Fenton du 2,4,5-T ($C_0 = 0,1$ mM) à 300 mA: (◆) EF-Pt et (▲) EF-BDD. $[Fe^{2+}] = 0,1$ mM; pH = 3; $[Na_2SO_4] = 50$ mM; V = 230 mL.

D'après la **Figure 4.11**, la libération des ions chlorures est rapide avec les deux anodes Pt et BDD. Ceci indique que la déchloration du noyau aromatique se produit avant les réactions d'ouverture du cycle aromatique [20,21]. Au début, avec l'anode de Pt, la libération des ions chlorures est rapide, au-delà de 60 min la concentration des ions chlorures libérés lors du traitement atteint approximativement sa valeur stoechiométrique (≈ 99 % du chlore contenu initialement dans la molécule mère). Par contre, avec l'anode de BDD, la concentration des ions chlorures atteint 60% de sa valeur stoechiométrique au bout de 30 min. Au-delà de 30 min, sa concentration commence à diminuer (29% après 240 min de traitement). Cette diminution est due à l'oxydation des ions chlorures en Cl_2 au niveau de l'anode BDD.

4.6 Mécanisme de minéralisation du 2,4,5-T

Le mécanisme réactionnel, lors de la minéralisation de 2,4,5-T a été déduit des intermédiaires aromatiques, des acides carboxyliques et des composés minéraux (et en tenant compte de l'abattement de COT) en milieu aqueux par procédé électro-Fenton comme illustré dans la **Figures 3.12**.

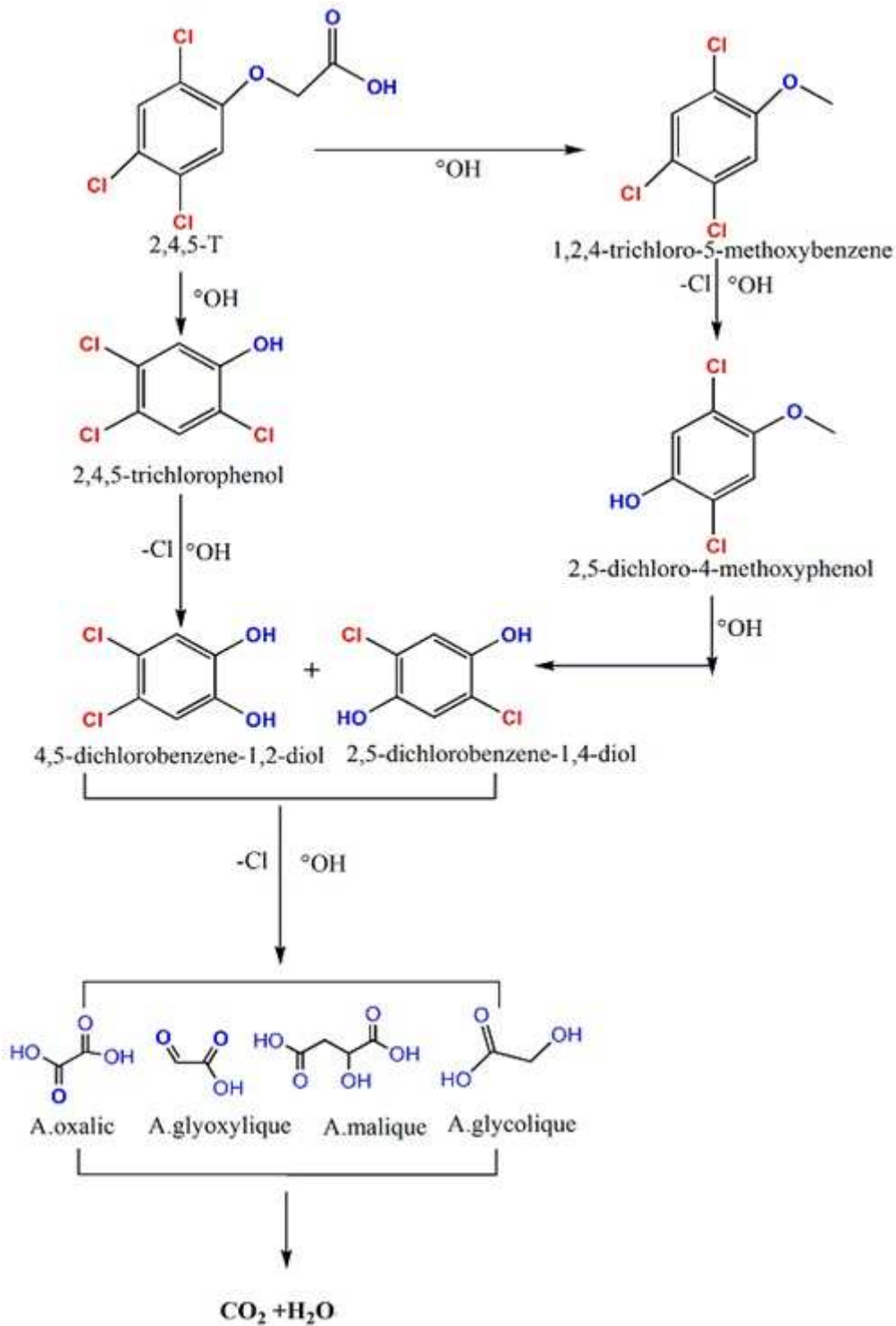


Figure 4.12 : Schéma de minéralisation du 2,4,5-T en solution aqueuse, lors d'électrolyse par procédé électro-Fenton.

4.7 Étude de la toxicité du 2,4,5-T

Les échantillons ont été prélevés à différents temps du traitement. Deux expériences sont faites dans les mêmes conditions pour chaque anode afin d'éviter la concentration de toxicité dans les échantillons. En effet, les prélèvements sont effectués, pour la première expérience, de 0 min à 60 min et pour la deuxième expérience de 120 min à 360 min. Les mesures de toxicité ont été effectuées par le test Microtox® après exposition des échantillons aux bactéries marines luminescentes *Vibrio fischeri* pendant 5 min. La **Figure 4.13** présente l'évolution de la toxicité (en terme d'inhibition de la luminescence) d'une solution aqueuse de 2,4,5-T traitée par électro-Fenton à 300 mA. À cette intensité de courant, la minéralisation est optimale, ce qui nous permet d'avoir une information générale sur l'élimination de la toxicité au sein de la solution.

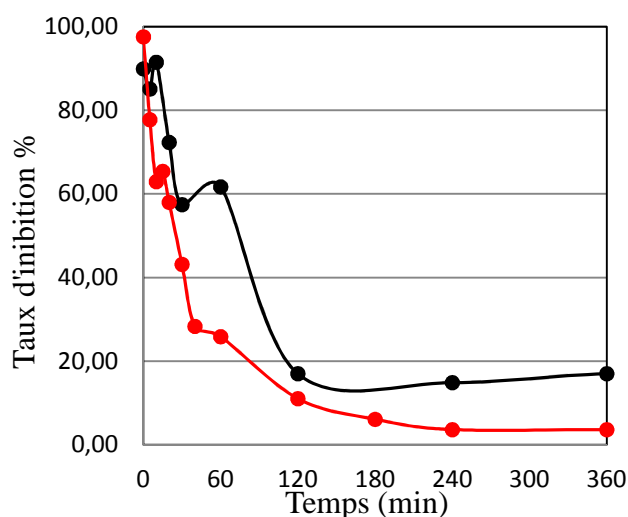


Figure 4.13. Évolution du taux d'inhibition de la luminescence des bactéries *Vibrio fischeri* par une solution aqueuse de 2,4,5-T lors d'un traitement par électro-Fenton. $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $I = 300 \text{ mA}$, $V = 230 \text{ mL}$. (●): anode Pt, (●): anode BDD.

Au début du traitement, le taux d'inhibition initial est maximum, supérieur à 96%, montrant la forte toxicité du pesticide 2,4,5-T. La toxicité diminue lors de traitement avec l'anode BDD, dès la première minute d'électrolyse, puis commence à augmenter pour des temps entre 5 et 10 min. Ce phénomène peut être expliqué par la formation des produits de dégradation toxiques. À partir de 15 min, le taux d'inhibition diminue continuellement pour atteindre une valeur presque nulle (de 3,6%) après 360 min de traitement, ce qui signifie l'élimination totale de la charge organique toxique dans la solution. Dans le cas du Pt, le taux d'inhibition a suivi une évolution décroissante. Il a subi une augmentation entre 0 et 5 min et ensuite entre 30 et 60 min, puis commence à

descendre à partir de 60 min pour atteindre une valeur d'environ 17% à la fin de la minéralisation. Le pouvoir de l'anode BDD à minéraliser le 2,4,5-T et ses dérivés (intermédiaires) est très remarqué par rapport à celui de l'anode de Pt.

4.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dégradation et la minéralisation du 2,4,5-T par les procédés d'oxydation avancée électro-Fenton et oxydation anodique. L'optimisation des conditions de dégradation et de minéralisation de cet herbicide est faite en étudiant plusieurs paramètres. Avec les conditions optimales ainsi trouvées, nous avons pu déterminer la constante absolue de la réaction entre les radicaux hydroxyles et le 2,4,5-T et la valeur de $k_{\text{abs}} = (3,71 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ déterminée. D'autre part, nous avons pu déterminer les intermédiaires aromatiques, carboxyliques et ions inorganiques issus de la minéralisation du 2,4,5-T.

Nous avons démontré lors de cette étude que le procédé électro-Fenton est plus efficace que l'oxydation anodique à cause de la production des radicaux hydroxyles en plus grande quantité à la surface de l'anode et au sein de la solution. En effet, une disparition totale du 2,4,5-T est atteinte avec électro-Fenton au bout de 10 et 20 min avec les anodes de EF-Pt et de EF-BDD respectivement avec une intensité de courant de 300 mA au lieu de 50 et 40 min pour le OA-Pt et OA-BDD avec une intensité de courant de 1000 mA (**Figure 4.3**).

La minéralisation quasi-totale de ce polluant a été obtenue en utilisant l'anode BDD (EF-BDD) en 4 h, tandis que l'anode Pt (EF-Pt) conduit à un taux de minéralisation plus faible (81%). Ces résultats sont confirmés par l'évolution des acides carboxyliques et des ions chlorures.

Références

- [1] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, et R. Marotta, « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery », *Catal. Today*, vol. 53, n° 1, p. 51-59, oct. 1999.
- [2] A. R. Ribeiro, O. C. Nunes, M. F. R. Pereira, et A. M. T. Silva, « An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU », *Environ. Int.*, vol. 75, p. 33-51, févr. 2015.
- [3] N. Oturan, S. Trajkovska, M. A. Oturan, M. Couderchet, et J.-J. Aaron, « Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process “electro-Fenton” », *Chemosphere*, vol. 73, n° 9, p. 1550-1556, nov. 2008.
- [4] M. Diagne, N. Oturan, et M. A. Oturan, « Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton’s reagent », *Chemosphere*, vol. 66, n° 5, p. 841-848, janv. 2007.
- [5] B. Boye, M. Morième Dieng, et E. Brillas, « Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 557, p. 135-146, oct. 2003.
- [6] E. Brillas, I. Sirés, et M. A. Oturan, « Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton’s Reaction Chemistry », *Chem. Rev.*, vol. 109, n° 12, p. 6570-6631, 2009.
- [7] S. Ammar, N. Oturan, et M. A. Oturan, « Electrochemical oxidation of 2-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton technology », *J. Environ. Eng. Manag.*, vol. 17, n° 2, pp. 89-96, 2007.
- [8] F. Fdil, J.J. Aaron, N. Oturan, A. Chaouch, et M.A. Oturan, « Dégradation photochimique d’herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux », *Revue des Sciences de l’Eau*, vol. 16, pP. 123-142, 2003.
- [9] R. Zona, S. Solar, et K. Sehested, « OH-radical induced degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA): A pulse radiolysis and gamma-radiolysis study », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 81, n° 2, p. 152-159, févr. 2012.
- [10] H. K. Singh, M. Saquib, M. M. Haque, M. Muneer, et D. W. Bahnemann, « Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 264, n° 1-2, p. 66-72, mars 2007.

- [11] M. Pimentel, N. Oturan, M. Dezotti, et M. A. Oturan, « Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 83, n° 1-2, p. 140-149, sept. 2008.
- [12] X. Wang, G. Zeng, et J. Zhu, « Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation », *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, n° 1-2, p. 810-816, mai 2008.
- [13] V. Kavitha et K. Palanivelu, « Destruction of cresols by Fenton oxidation process », *Water Res.*, vol. 39, n° 13, p. 3062-3072, août 2005.
- [14] M. S. Lucas et J. A. Peres, « Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation », *Dyes Pigments*, vol. 71, n° 3, p. 236-244, 2006.
- [15] E. Brillas, E. Mur, R. Sauleda, L. Sánchez, J. Peral, X. Domènech, et J. Casado, « Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 16, n° 1, p. 31-42, mars 1998.
- [16] E. Brillas, M. A. Baños, M. Skoumal, P. L. Cabot, J. A. Garrido, et R. M. Rodríguez, « Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes », *Chemosphere*, vol. 68, n° 2, p. 199-209, juin 2007.
- [17] J. Beltran-Heredia, J. Torregrosa, J. R. Dominguez, et J. A. Peres, « Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters », *Water Res.*, vol. 35, n° 4, p. 1077-1085, mars 2001.
- [18] B. Balci, N. Oturan, R. Cherrier, et M. A. Oturan, « Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study », *Water Res.*, vol. 43, n° 7, p. 1924-1934, avr. 2009.
- [19] M. A. Rodrigo, P. A. Michaud, I. Duo, M. Panizza, G. Cerisola, et C. Comninellis, « Oxidation of 4-Chlorophenol at Boron-Doped Diamond Electrode for Wastewater Treatment », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 5, p. D60, 2001.
- [20] A. Mhemdi, M. A. Oturan, N. Oturan, R. Abdelhédi, et S. Ammar, « Electrochemical advanced oxidation of 2-chlorobenzoic acid using BDD or Pt anode and carbon felt cathode », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 709, p. 111-117, nov. 2013.
- [21] M. Skoumal, C. Arias, P. L. Cabot, F. Centellas, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, et E. Brillas, « Mineralization of the biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes », *Chemosphere*, vol. 71, n° 9, p. 1718-1729, avr. 2008.
- [22] E. Guinea, C. Arias, P. L. Cabot, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, F. Centellas, et E. Brillas, « Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide », *Water Res.*, vol. 42, n° 1-2, p. 499-511, janv. 2008.
- [23] E. Brillas, M.A. Oturan et J.M. Mouchel, Eds., , dans « Pesticides: impacts environnementaux, gestion et traitements », , chapitre 2, pp. 61-73 , 2007. .

- [24] E. Brillas, M. Á. Baños, et J. A. Garrido, « Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton », *Electrochimica Acta*, vol. 48, n° 12, p. 1697-1705, mai 2003.
-
-

Chapitre 5 :

*Etude de la dégradation de l'imazalil par
procédé électro-Fenton avec les électrodes en
Platine (Pt) et en diamant dopé au bore
(BDD).*

5.1 Introduction

L'imazalil est un fongicide largement utilisé dans le monde dans le domaine de l'agriculture. Ce pesticide est utilisé au Maroc pour traiter de certains fruits et légumes tels les agrumes [1–3]. En effet, l'imazalil agit de façon préventive et curative sur un large spectre de champignons de la famille des *Ascomycètes*, des *Basidiomycètes* et des champignons imparfaits, attaquant aux fruits, aux cultures maraîchères et aux cultures ornementales. Cette utilisation contribue à l'apparition de ce pesticide dans la récolte ainsi que dans l'environnement.

Actuellement, deux formulations différentes de ce produit sont disponibles : Imazalil concentré émulsifiable et imazalil sulfate; ce dernier étant la formulation préférée en raison de sa solubilité dans l'eau [4]. Cependant, malgré les dangers que cela présente (à cause de sa toxicité), peu d'études ont été menées sur l'élimination de ce fongicide dans des eaux. D'autre part, les études effectuées se concentrent sur le POA photochimique, la photocatalyse hétérogène principalement [4,5], et ozonation [6].

L'objectif de ce travail est d'éliminer le danger présenté par ce produit et de ses sous-produits organiques en solution aqueuse par le procédé électro-Fenton.

Dans ce chapitre, les expériences ont été réalisées dans une cellule non divisée, en verre, de 250 mL, munie de deux électrodes, une anode en Pt ou en BDD (4 cm x 6 cm x 0,2 cm) et une cathode en feutre de carbone (14 cm x 5 cm x 0,5 cm) immergées dans la solution à traiter. Un volume de 230 mL d'une solution contenant l'imazalil de concentration 0,1 mM, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de concentration 0,1 mM et l'électrolyte support Na_2SO_4 de concentration 50 mM a été préparée et la solution est ensuite acidifiée par H_2SO_4 (1 M) pour ajuster le pH à 3. La solution a été saturée en O_2 par barbotage de l'air. L'électrolyse a été effectuée en courant constant.

Le suivi de la dégradation oxydative de l'imazalil et de l'évolution de ses intermédiaires réactionnels pendant le traitement électro-Fenton, ainsi que les mesures du COT ont permis de proposer une voie de minéralisation plausible de ce composé.

Dans ce travail, premièrement, nous avons suivi la dégradation de l'imazalil et l'évolution de ses intermédiaires aromatiques lors de l'oxydation. Ces intermédiaires ont été contrôlées par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et avec chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG-MS) (Thermo scientific ISQ). Ainsi, nous avons calculé les constantes cinétiques apparentes et absolues de la réaction entre l'imazalil et les radicaux hydroxyles.

Deuxièmement, la minéralisation de l'imazalil sous conditions optimales a été réalisée. D'ailleurs, le suivi et la quantification des sous-produits aliphatiques ainsi que les ions inorganiques générés lors de l'électrolyse de l'imazalil ont été réalisés afin de décrire les mécanismes de réaction d'oxydation impliqués dans la dégradation et par conséquent de proposer un schéma de minéralisation complète par les $\bullet\text{OH}$ générés par électro-Fenton.

5.2 Étude de la cinétique de la dégradation

La décroissance de la concentration d'imazalil a été effectuée par analyse CLHP, avec une phase mobile composée d'un mélange méthanol-eau 50:50 (v/v), chaque solvant contenant 1% d'acide acétique, avec un débit de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. La détection a été effectuée à la longueur d'onde $\lambda = 230 \text{ nm}$, (**Figure 5.1**). Pour les études cinétiques, les échantillons sont analysés à l'aide de la courbe d'étalonnage (**Figure 4.2**). L'aire du pic du chromatogramme est proportionnelle à la concentration de l'imazalil et correspond au temps de rétention du produit étudié.

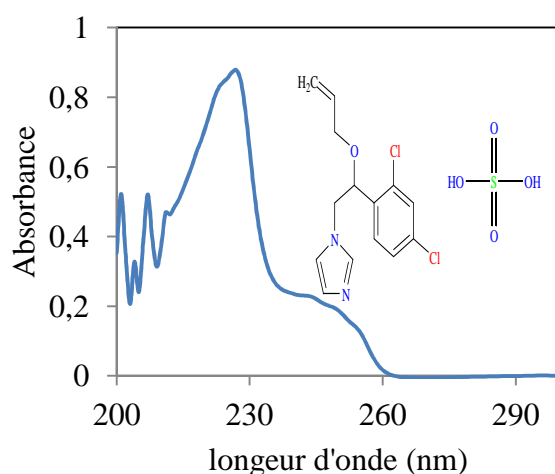


Figure 5.1: Spectre UV-Visible de l'imazalil

La valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale de l'imazalil a été mesurée par spectrophotométrie UV-Visible. Cette longueur d'onde, $\lambda = 230 \text{ nm}$, est utilisée par la suite pour conditionner la CLHP afin de tracer la courbe d'étalonnage de la **Figure 5.2**.

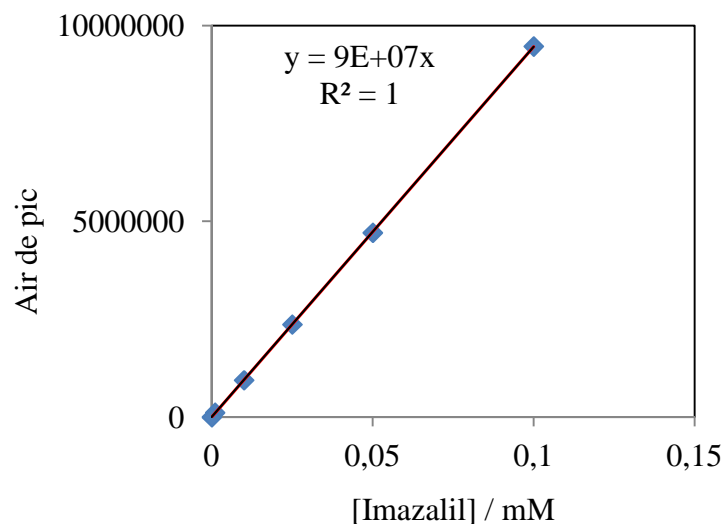


Figure 5.2 : Courbes d'étalonnage de l'imazalil

Il y a un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation par électro-Fenton. Parmi ces paramètres, on trouve la concentration du catalyseur, le type d'électrode utilisé et l'intensité du courant. Le pH optimal pour le procédé électro-Fenton est fixé et sa valeur se situe autour de 3. Lorsque la CLHP est bien conditionnée, l'ensemble des paramètres sont respectés afin d'optimiser la dégradation de ce pesticide.

5.2.1 Influence de la concentration du catalyseur $[Fe^{2+}]$ sur la cinétique de dégradation de l'imazalil

Dans toutes les expériences, l'intensité du courant est maintenue constante à 100 mA, donc on assiste à la même vitesse de production de H_2O_2 via la réduction de l'oxygène sur le feutre de carbone. La concentration des ions ferreux ajoutés varie de $5 \cdot 10^{-2}$ mM à $5 \cdot 10^{-1}$ mM. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 5.3**.

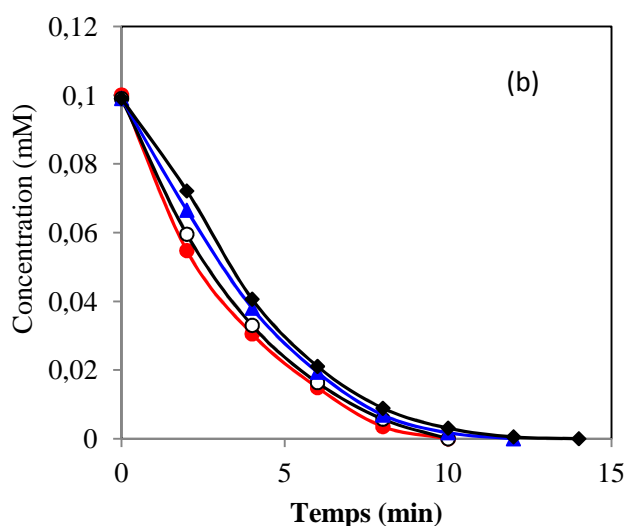
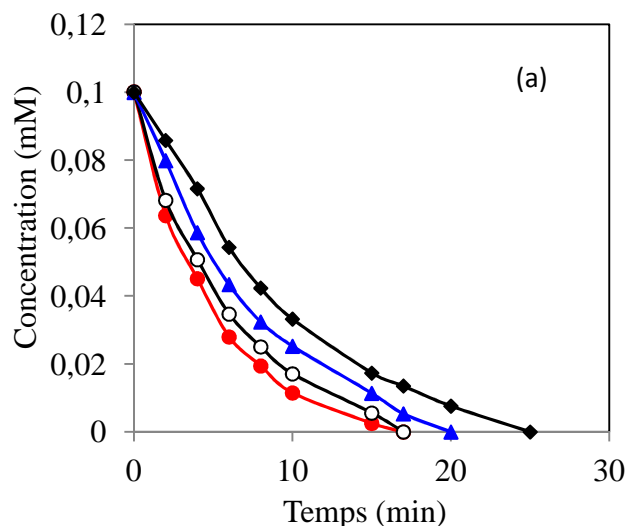


Figure 5.3 : Influence de la concentration des ions Fe^{2+} (catalyseur) sur la dégradation de l'imazalil lors du procédé électro-Fenton avec l'anode Pt (a) et BDD (b). $[\text{Fe}^{2+}]$: (◆) : 0,05 mM, (●) : 0,1 mM, (○) : 0,2 mM, et (▲) : 0,5 mM.

Le temps d'électrolyse nécessaire pour atteindre la disparition complète de l'imazalil (par oxydation) est en fonction de concentration de Fer. En effet, dans les deux cas, la concentration $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$ est optimale pour dégrader totalement ce pesticide en 10 et 17 min pour l'anode de BDD et de Pt, respectivement. La cinétique de dégradation de l'imazalil est lente avec des faibles concentrations de Fe(II), cela peut s'expliquer par la faible concentration du catalyseur. Dans le cas où la concentration est supérieure à 0,1 mM, l'excès de Fe(II) conduit à l'augmentation de la vitesse des réactions parasites entre les radicaux hydroxyles et l'ion ferreux.

5.2.2 Influence de la nature de l'anode sur la dégradation de l'imazalil

Afin de comparer le pouvoir d'oxydation des anodes BDD et Pt, une série d'électrolyses à température ambiante (20 ± 2 °C) d'une solution aqueuse de concentration 0,1 mM de l'imazalil a été effectuée en utilisant un courant de 500 mA.

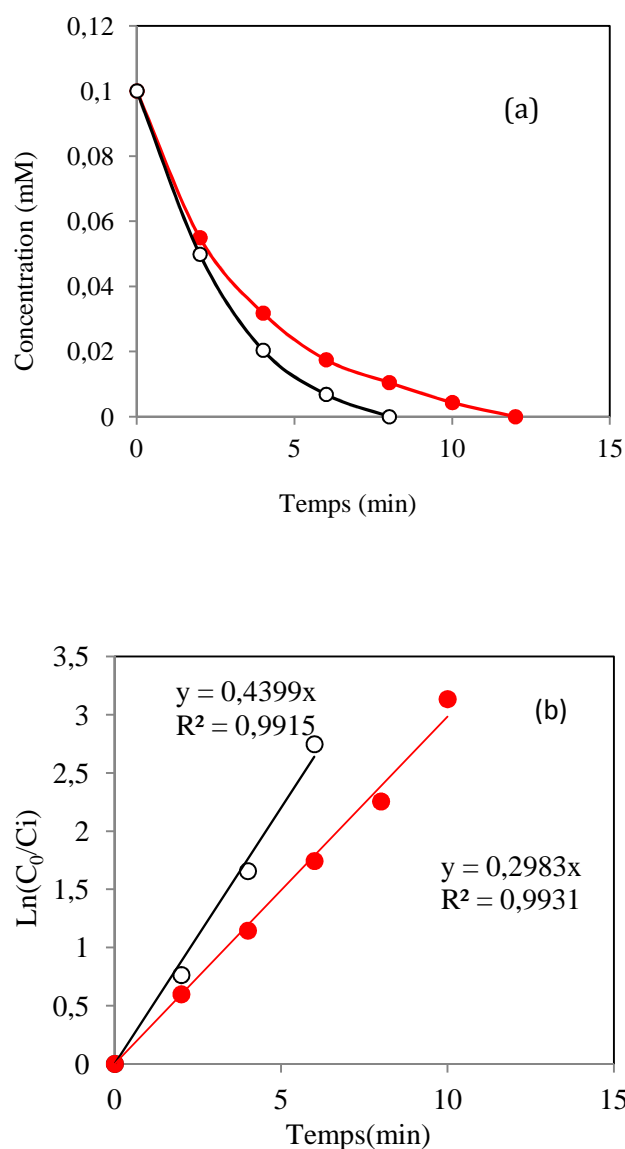


Figure 5.4 : (a) : Influence de la nature de l'anode sur la cinétique de dégradation de l'imazalil : BDD (○) et Pt (●). [Imazalil] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM, pH = 3, courant appliqué = 500 mA. (b) : Analyse cinétique pour une cinétique de pseudo-premier ordre.

D'autre part, la **Figure 5.4** montre que la disparition complète de l'imazalil est obtenue très rapidement. Cependant, la disparition complète de l'imazalil nécessite environ 12 min avec l'anode de Pt, tandis que cette durée est beaucoup plus courte, 8 min, avec une anode de BDD. Cela

indique que le procédé EF est plus efficace avec l'anode de BDD. En effet, dans le cas de l'anode BDD, des radicaux hydroxyles supplémentaires sont produits à la surface de l'anode. Par contre, l'anode Pt produit une quantité plus faible de radicaux qui sont chimisorbés à la surface. Ils sont moins mobiles et peu disponibles pour l'oxydation de la matière organique. La durée d'électrolyse nécessaire à la disparition complète de l'imazalil est de plus en plus courte lorsque le courant appliqué est élevé, car la quantité des $\cdot\text{OH}$ produite est plus élevée (**Figure 5.5**).

Les courbes cinétiques de dégradation de l'imazalil en fonction de l'intensité du courant et du temps d'électrolyse sont illustrées sur la **Figure 5.5**. La diminution de la concentration étant exponentielle, la réaction d'oxydation de l'imazalil par les radicaux hydroxyles est en accord avec une cinétique de pseudo-premier ordre.

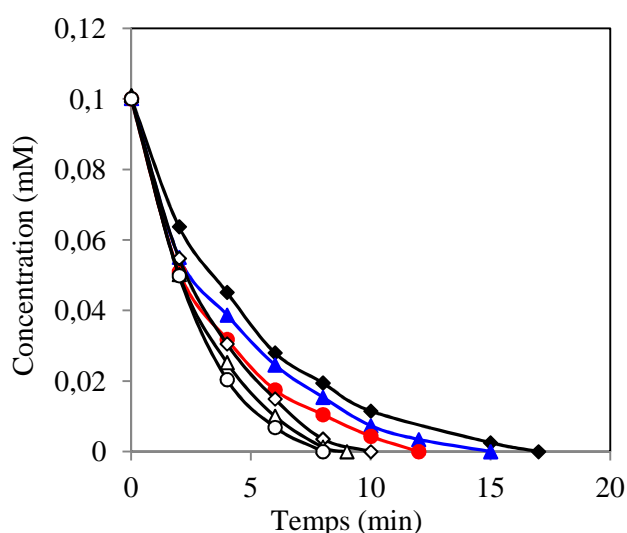


Figure 5.5 : Effet de l'intensité du courant appliqué sur la dégradation de l'imazalil lors du traitement. (◆) Pt-100 mA, (▲) Pt-300 mA, (●) Pt-500 mA, (◇) BDD-100 mA, (△) BDD-300 mA, (○) BDD-500 mA. [Imazalil] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM, pH = 3, volume 230 mL.

5.2.3 Détermination des constantes cinétiques apparentes et absolues par cinétique compétitive

L'analyse cinétique nous permet de calculer les constantes apparentes (k_{app}) en fonction du courant appliqué, suivant une loi cinétique de pseudo-premier ordre. Comme le montre le **Tableau 5.1**, la valeur de la constante de vitesse apparente (k_{app}) augmente avec la valeur du courant appliqué.

Tableau 5.1 : Constante de vitesse apparente de la dégradation de l'imazalil selon la cinétique de pseudo-premier ordre avec les anodes en Pt et en BDD à pH 3,0, à température ambiante, et sous différentes intensités de courant.

Méthodes	Anode	I/mA	$k \times 10^{-1} (s^{-1})$	R^2
Electro-Fenton	Pt	100	2,09	0,998
		300	2,47	0,994
		500	2,99	0,990
	BDD	100	3,10	0,997
		300	3,69	0,993
		500	4,40	0,991

La constante absolue de vitesse de la réaction des radicaux hydroxyles sur l'imazalil a été déterminée par la méthode de cinétique compétitive en utilisant l'acide benzoïque (AB) comme composé de référence et dont la valeur de la constante absolue de sa réaction avec les radicaux hydroxyles est bien connue ($k_{abs} = 4.3 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ à 25 °C) [7]. Ainsi, un mélange équimolaire de 0,1 mM, constitué de AB et de l'imazalil, est électrolysé en appliquant le procédé électro-Fenton avec l'électrode de Pt à une intensité de courant de 60 mA. La constante cinétique absolue est déduite à partir des relations du **chapitre 1**, (1.31-1.35) en traçant le graphique:

$$\ln \frac{[Imazalil]_0}{[Imazalil]_t} = f(\ln \frac{[AB]_0}{[AB]_t}) \quad (5.1)$$

D'après l'équation (5.1), une droite de pente $\frac{k(AB)_{abs}}{k(Imazalil)_{abs}}$, est obtenue, où $k(AB)_{abs}$ est connue et par conséquent, permet de déterminer la constante absolue de la réaction d'oxydation de l'imazalil par les radicaux hydroxyles $k(Imazalil)_{abs}$ (**Figure. 5.6**). La valeur ainsi calculée ($k_{abs(Imazalil)} = (1,99 \pm 0,2) \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$) est donnée dans le **Tableau 5.2**:

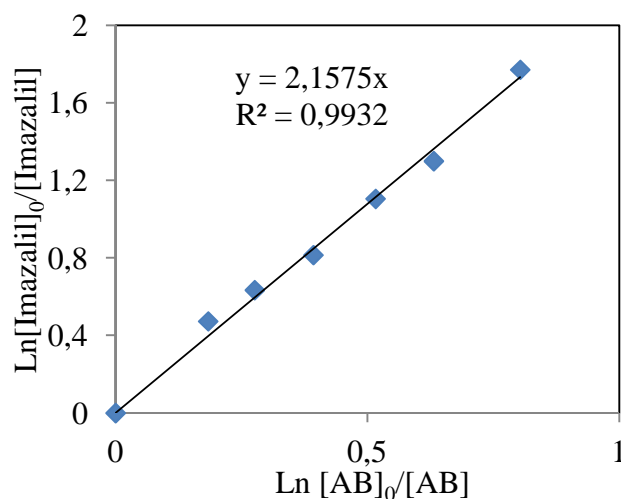


Figure 5.6 : Détermination de la constante de vitesse absolue par la cinétique compétitive pour la réaction d'oxydation de l'imazalil avec les radicaux hydroxyyles au cours du procédé électro-Fenton. $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $I = 60 \text{ mA}$; $V = 230 \text{ mL}$. Anode: Pt.

Tableau 5.2. Constantes de vitesse absolues (k_{abs}) pour la dégradation oxydative de l'imazalil par les radicaux hydroxyyles.

Produits	$k_{\text{app}} (\text{min}^{-1})$	$k_{\text{abs}} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
Imazalil	0,11	$(1,99 \pm 0,20) \times 10^9$
AB	0,05	$4,3 \times 10^9$

Il faut noter que la dégradation de l'imazalil signifie son oxydation en intermédiaires de réaction, qui sont présents dans la solution. La solution peut contenir des composés toxiques, par contre la minéralisation de la solution traitée donne une indication plus sûre concernant la toxicité, car elle signifie la transformation du polluant initial et ses intermédiaires en CO_2 et en H_2O .

5.3 Étude de la cinétique de minéralisation

5.3.1 Influence de l'intensité de courant et la nature de l'anode sur la minéralisation de l'imazalil

La minéralisation de l'imazalil a été suivie par la mesure de l'abatement du COT de la solution traitée lors de l'électrolyse de sa solution aqueuse de 0,1 mM en imazalil à différentes intensités de courant. La **Figure 5.7** montre que l'électro-Fenton est capable de minéraliser complètement l'imazalil avec une électrode de BDD pour les valeurs de courants comprises entre 300 et 1000 mA. Dans tous les cas et après 240 min de traitement, un taux de minéralisation supérieur à 97% est atteint. Le COT résiduel (environ 3%) est composé essentiellement d'acides carboxyliques à courte chaîne qui ont une faible réactivité avec les $\bullet\text{OH}$. Ainsi, avec l'anode de Pt, la minéralisation n'atteint que 60%, même à 1000 mA. Cela peut s'expliquer par l'effet de la surface de l'anode. En effet, les radicaux hydroxyles qui se forment sur la surface de BDD sont importants, non sélectifs et facilement libérés (physisorption), en comparaison avec la surface de l'anode Pt (chimiosorption).

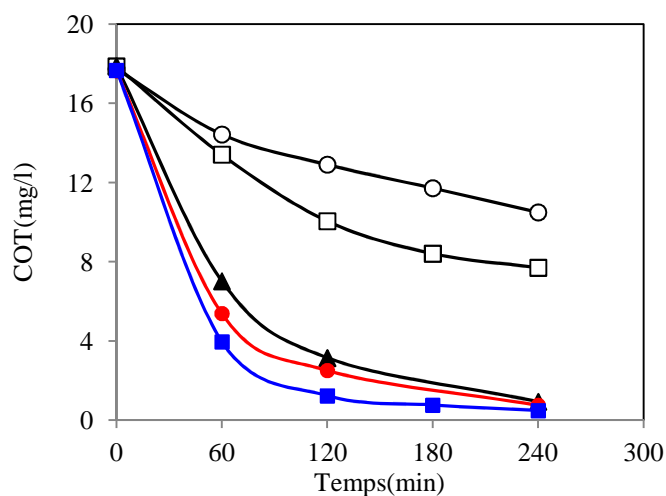


Figure 5.7 : Effet de l'intensité du courant sur la minéralisation de l'imazalil avec l'électrode BDD et Pt. (○): Pt-500 mA, (□): Pt-1000 mA, (▲): BDD-300 mA, (●): BDD-500 mA, (■): BDD-1000 mA. [Imazalil] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM, pH = 3, volume 230 mL.

5.4 Identification et suivi des intermédiaires au cours de la dégradation de l'imazalil

5.4.1 Evolution des intermédiaires aromatiques :

Au cours de l'étude de la dégradation de l'imazalil (suivie par la CLHP) nous avons remarqué l'apparition des pics secondaires; ce sont des pics correspondant aux sous-produits. Afin d'identifier ces intermédiaires aromatiques, une solution de l'imazalil (0,2 mM) a été traitée par électro-Fenton sur l'anode Pt à 50 mA et avec 0,5 mM de Fe^{2+} (conditions défavorables à la dégradation de l'imazalil). Deux prélèvements ont été fait, à savoir à 0 et à 12 min puis ont été préparés (par la méthode de préparation citée dans le chapitre 2) et extraits pour les analyser directement par CG-M. Selon les résultats du GC-MS, l'imazalil a un temps de rétention de 35,5 min (**Figure 5.8**).

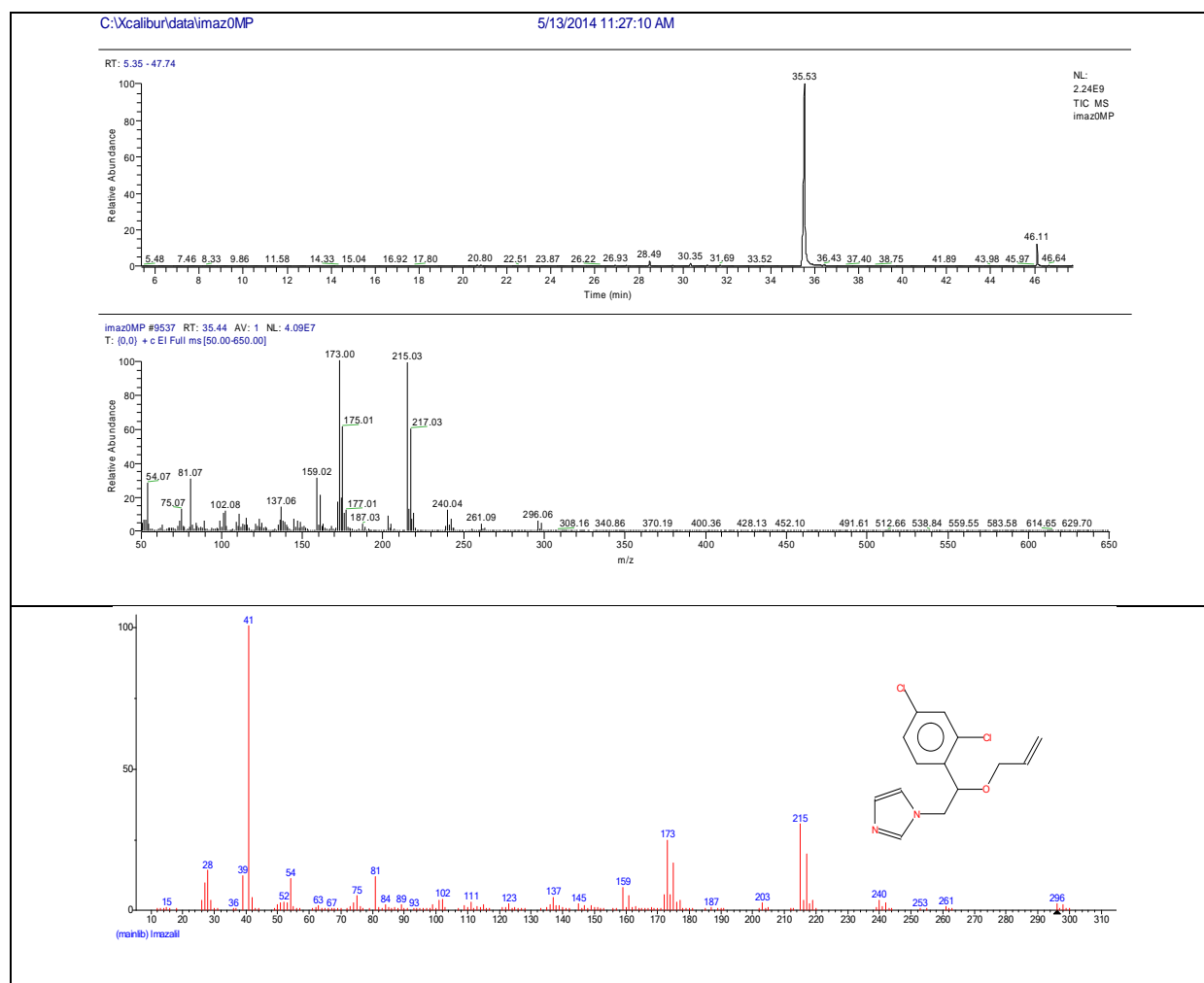
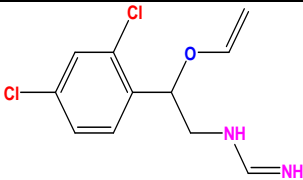
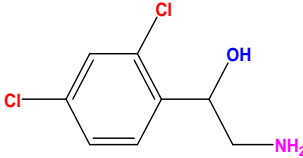
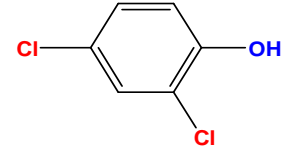
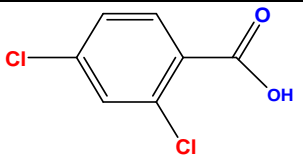
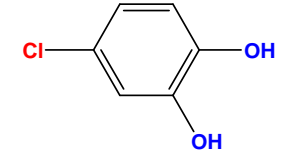


Figure. 5.8 : Analyse de l'échantillon de l'imazalil (à t =0 min) par CG-MS

Quelques autres intermédiaires aromatiques sont aussi détectés dans l'échantillon pris après 12 min de traitement et présentés dans le tableau suivant :

Tableau 5.3 : Intermédiaires réactionnels trouvés par CG-MS, lors de la dégradation de l'imazalil, par électro-Fenton.

Intermédiaires		Structures	Masse molaire (m/z)	Temps de rétention (min)
(B)	N-(2-(2,4-dichlorophényl)-2-(vinyloxy)éthyl)formamidine		259,13	23,96
(C)	2-amino-1-(2,4-dichlorophényl)éthanol		206	18,27
(D)	2,4-dichlorophénol		163	17,13
(E)	Acide 2,4-Dichlorobenzoïque		191.01	23,98
(F)	4-Chlorocatéchol		144,56	13,25

5.4.2 Evolution des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques commencent à se former dès le début de l'électrolyse comme on peut voir sur la **Figure 5.9-(a)** et atteignent leur concentration maximale entre 20 et 40 min. Au-delà de ce temps, la concentration des acides diminue rapidement pour s'annuler. Ces résultats montrent que tous les acides carboxyliques ont été minéralisés plus facilement avec une anode de BDD. Par contre, les résultats obtenus sur le Pt montrent que la concentration de ces acides

carboxyliques décroît faiblement avec le temps d'électrolyse et restent présents dans la solution même après 4 h de traitement **Figure 5.9-(b)**.

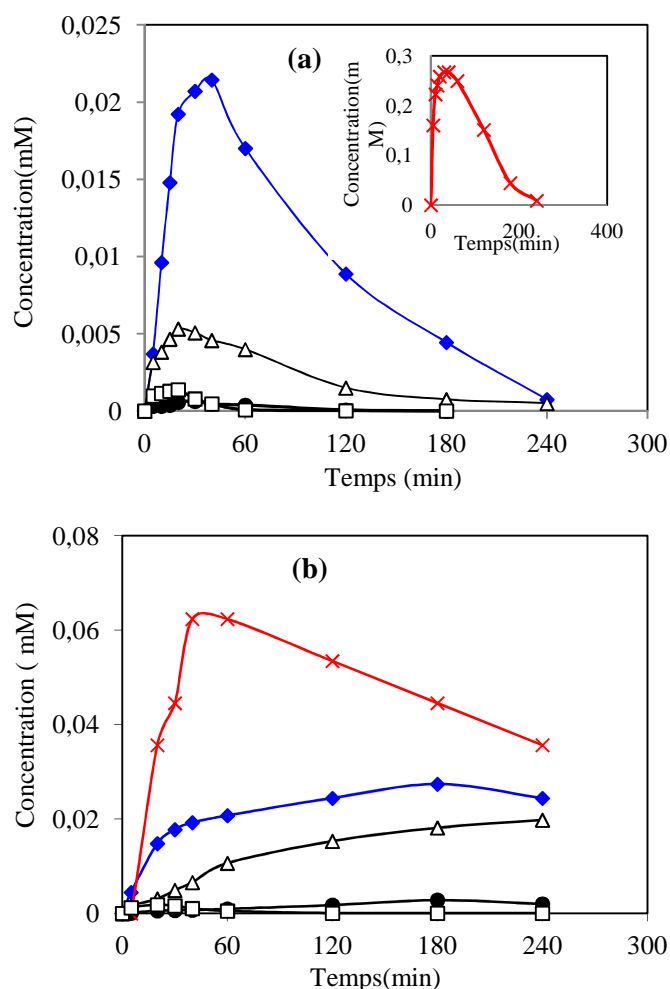


Figure 5.9. Evolution de la concentration des acides carboxyliques lors de la minéralisation de l'imazalil (a) anode BDD, (b) anode Pt : (♦) oxalique, (Δ) oxamique, (□) fumarique, (●) maléique, (×) acétique. [Imazalil] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM, I = 1000 mA, pH = 3, volume: 230 mL.

5.5 Identification et évolution des ions inorganiques formés lors de l'oxydation de l'imazalil

Le processus de minéralisation de l'imazalil implique la conversion de la matière organique en dioxyde de carbone et en ions minéraux provenant de la présence des hétéroatomes présents dans la molécule de départ, l'azote et le chlore, ce qui a été vérifié dans ce travail. Ainsi, la libération des ions nitrates, ammoniums et chlorures pendant le traitement électro-Fenton est suivie par chromatographie ionique (**Figure 5.10**).

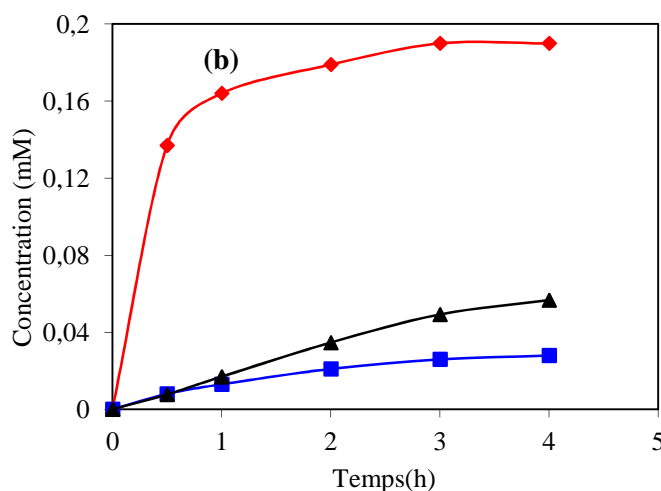
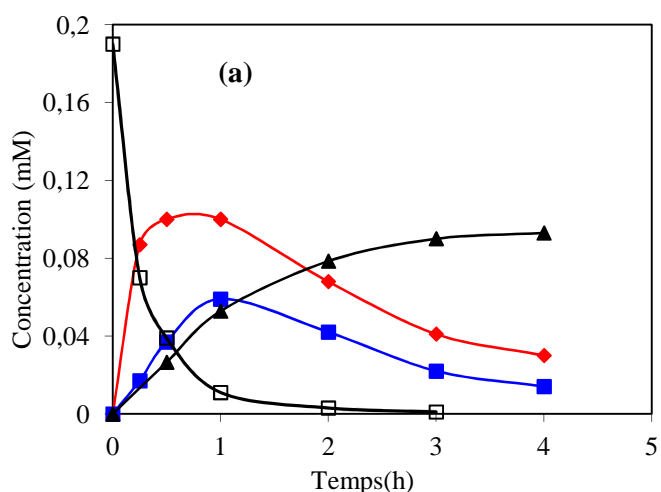


Figure 5.10 : Evolution des ions inorganiques au cours de la minéralisation de l'imazalil lors du traitement avec le procédé électro-Fenton avec l'anode BDD (a) et Pt (b): (▲) NH₄⁺, (□) NO₃⁻(blanc), (■) NO₃⁻, (◆) Cl⁻. [Imazalil] = 0,1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, [K₂SO₄] = 15 mM, [Fe²⁺] = 0,1 mM, I = 1000 mA, pH = 3, Volume 230 mL.

La libération d'ions Cl⁻ est plus importante au début de l'électrolyse entre 30 et 60 min avec le BDD (**Figure 5.10-(a)**) et atteint son maximum après 60 min, puis sa concentration baisse progressivement pour atteindre une valeur de 0,03 mM à la fin de l'électrolyse. Ce comportement peut s'expliquer par l'oxydation à l'anode de l'ion Cl⁻ en dichlore Cl₂ qui se transforme ensuite à l'acide hypochloreux (HOCl) à la valeur de pH du milieu, selon les réactions suivantes [8]:



La limite maximale (théorique) du bilan azote (NO_3^- et NH_4^+) est de 0,2 mM (voir formule chimique à la page 161). On constate que la libération des ions ammoniums et nitrates est importante, et après 1 h d'électrolyse, la concentration totale atteint une valeur de 0,152 mM (76% de l'azote total) (**Figure 5.10-(a)**). Le bilan total de l'azote après 4 h de minéralisation est égal à 0,11 mM, représentant 55% de l'azote total théorique. La diminution de la concentration des ions nitrates et ammoniums peut être expliquée par leur oxydation sur l'anode BDD en molécules gazeuses telle que N_2 ou N_xO_y . Afin de démontrer la conversion de nitrates lors l'électrolyse, une solution de nitrate à la concentration de 0,2 mM (blanc sans imazalil) a été électrolysée dans les mêmes conditions. Les résultats ont montré que la totalité des ions NO_3^- a été oxydée après 3 h d'électrolyse. Les réactions électrochimiques de la réduction de NO_3^- sur le feutre de carbone peuvent expliquer l'élimination de ce dernier [9,10].

La **Figure 5.10-(b)** représente l'évolution de ces ions inorganiques dans le cas de l'anode Pt. La concentration des ions Cl^- est de 0,19 mM (95% de chlorure théorique), par contre les concentrations de l'ammonium et de nitrates sont respectivement 0,056 mM et 0,028 mM (45% d'azote total théorique) après 4 h d'électrolyse. Deux différences importantes sont constatées comparativement avec l'anode de BDD. Premièrement, on constate une accumulation des ions inorganiques. Le pouvoir d'oxydation de l'anode en Pt n'est pas suffisant pour oxyder ces ions. Deuxièmement, le bilan est loin de la valeur théorique. Cela peut s'expliquer par la faible minéralisation dans le cas de l'anode en Pt (voir la **Figure 5.7**), 60 % après 4 h de traitement. En effet, la formation de divers composés azotés réfractaires, ou des molécules gazeuses telles que N_2 ou encore les gaz N_xO_y [11] explique la perte de N. Parmi les intermédiaires trouvés, quelques uns contiennent un groupe amine ($-\text{NH}_2$) qui s'oxyde en ammonium NH_4^+ [12,13], ce qui concorde avec les résultats de notre étude.

5.6 Mécanisme réactionnel de la minéralisation de l'imazalil

Les intermédiaires aromatiques, les acides carboxyliques et les ions minéraux formés au cours de réaction de minéralisation, ainsi que leur évolution au cours du temps lors du traitement des solutions aqueuses de l'imazalil par électro-Fenton, nous a permis de proposer le mécanisme de minéralisation suivant (**Figure 5.11**).

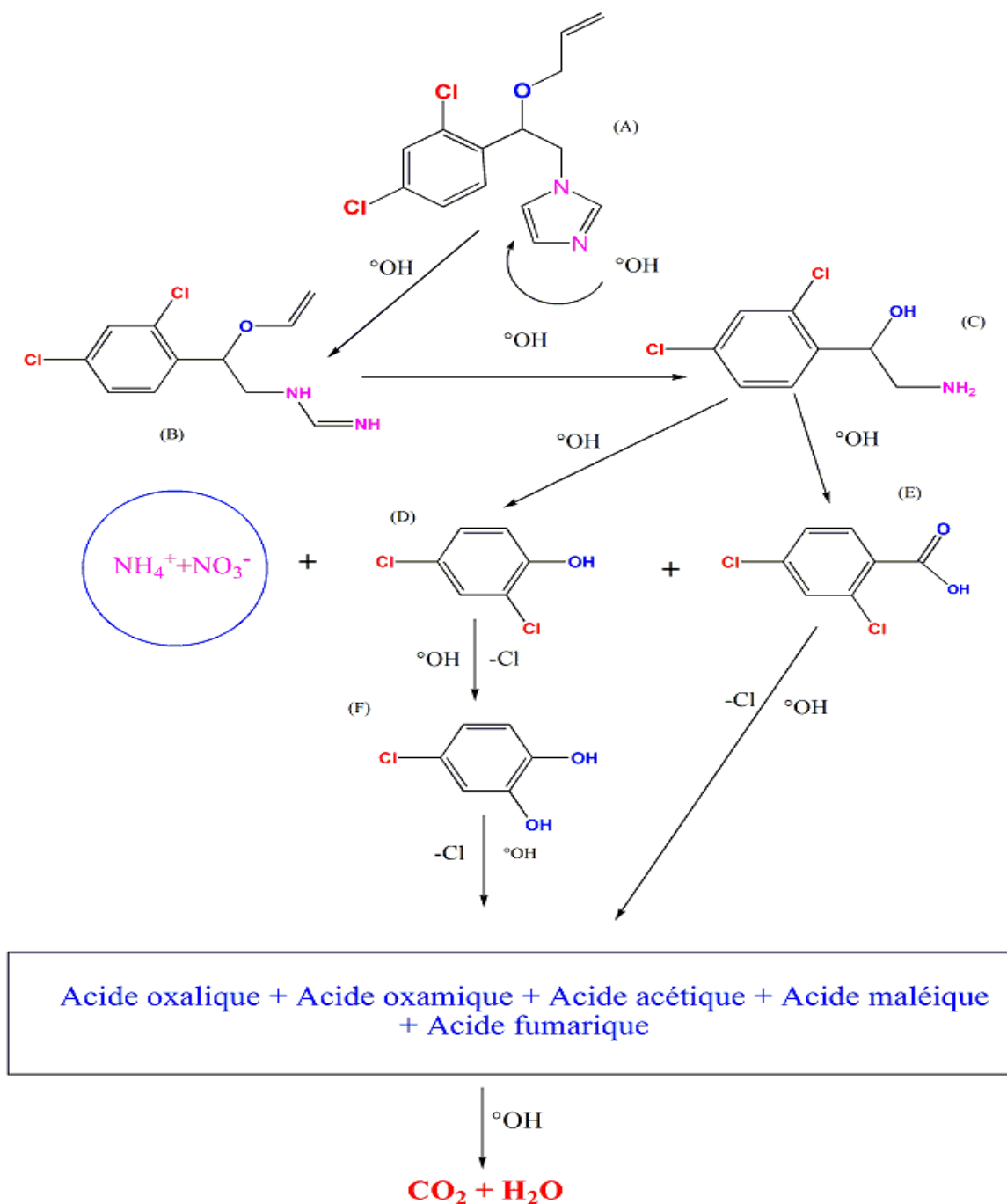


Figure 5.11. Schéma de minéralisation de l'imazalil par électro-Fenton

D'après la **Figure 5.11**, la dégradation de l'imazalil se fait selon une série de réactions dès les premières minutes de traitement par l'électro-Fenton. L'intermédiaire (B) est obtenu à partir de l'ouverture de cycle imidazole par l'attaque des radicaux hydroxyles. Ensuite, il se dégrade pour former l'intermédiaire (C) avec la libération des ions inorganiques azotés. Ainsi, l'évolution de ces ions nitrates et ammoniums est déterminée par la chromatographie ionique.

Les intermédiaires (D, E, F) se décomposent pour former les acides carboxyliques, puis se transforment en CO₂ et H₂O dans les conditions optimales de minéralisation.

Dans le but de connaître le coût de fonctionnement du procédé électro-Fenton, on a fait appel aux relations suivantes, (relation 2.5 et 2.6, dans le chapitre 2) :

$$\text{Coût de fonctionnement} = \text{Coût énergétique} + \text{Coût des produits} \quad (5.5)$$

$$\text{Ainsi, le coût énergétique} = P \times W \quad (5.6)$$

$$\text{Avec } W = \frac{U \times I \times \Delta t \times 10^{-3}}{3600} \quad (5.7)$$

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à calculer l'énergie consommée par ce procédé en fonction de la nature de l'électrode et de l'intensité de courant (**Tableau 5.4**).

Tableau 5.4 : Energie consommée par les anodes de Pt et BDD lors de traitement par électro-Fenton

Anode	I (mA)	Temps (h)					
		2		4		6	
		E (kWh)	% COT	E kWh	% COT	E kWh	% COT
BDD	300	0,90	82,0	1,47	94,0	2,32	95,0
	500	1,69	85,7	3,06	95,7	4,02	96,8
	1000	3,54	93,0	6,77	97,0	21,90	97,7
Pt	500	4,18	27,8	5,44	40,8	6,66	49,8
	1000	7,92	34,8	9,51	57,4	11,80	67,2

D'après ce tableau, on constate que :

- L'énergie consommée par l'anode de BDD est moins importante par rapport à l'anode de Pt
- Dans le cas de l'anode Pt, l'augmentation du courant provoque une consommation d'énergie importante sans atteindre des taux d'élimination obtenus par l'anode BDD.
- Les meilleures conditions pour la minéralisation de l'imazalil par électro-Fenton sont :

- I=300 mA
- Anode : BDD,
- Temps de minéralisation minimum : 4 h.

5.7 Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que la minéralisation des solutions aqueuses de l'imazalil de concentration 0,1 mM (correspondant à 17 mg L⁻¹ en COT) est quasi-complète (plus de 97%) après 4 h de traitement par le procédé électro-Fenton avec une anode BDD. Ce taux de minéralisation en une durée assez courte nous permet d'affirmer que le procédé EF est extrêmement efficace pour traiter une solution contaminée par l'imazalil. La comparaison de l'efficacité de minéralisation de l'imazalil par EF avec l'anode Pt et BDD met en évidence la grande efficacité de la dernière anode. Les intermédiaires formés lors de la dégradation sont identifiés par CG-MS. La formation des acides carboxyliques constitue l'étape finale avant la minéralisation complète. Les concentrations des ions inorganiques NO₃⁻ et NH₄⁺ sont plus importantes avec l'anode Pt que l'anode BDD. Par contre, la cinétique de production des ions chlorures est la même sur les deux électrodes malgré leur accumulation dans la solution avec le Pt et sa destruction progressive sur le BDD.

Références:

- [1] E. Watanabe, Y. Yoshimura, Y. Yuasa, et H. Nakazawa, « Immunoaffinity column clean-up for the determination of imazalil in citrus fruits », *Anal. Chim. Acta*, vol. 433, n° 2, p. 199-206, avr. 2001.
- [2] S. Lai, E. Locci, A. Piras, S. Porcedda, A. Lai, et B. Marongiu, « Imazalil–cyclomaltoheptaose (β -cyclodextrin) inclusion complex: preparation by supercritical carbon dioxide and ^{13}C CPMAS and ^1H NMR characterization », *Carbohydr. Res.*, vol. 338, n° 21, p. 2227-2232, oct. 2003.
- [3] N. Yoshioka, Y. Akiyama, et K. Teranishi, « Rapid simultaneous determination of o-phenylphenol, diphenyl, thiabendazole, imazalil and its major metabolite in citrus fruits by liquid chromatography-mass spectrometry using atmospheric pressure photoionization », *J. Chromatogr. A*, vol. 1022, n° 1-2, p. 145-150, janv. 2004.
- [4] A. Erasmus, C. L. Lennox, H. Jordaan, J. L. Smilanick, K. Lesar, et P. H. Fourie, « Imazalil residue loading and green mould control in citrus packhouses », *Postharvest Biol. Technol.*, vol. 62, n° 2, p. 193-203, nov. 2011.
- [5] R. Hazime, Q. H. Nguyen, C. Ferronato, A. Salvador, F. Jaber, et J.-M. Chovelon, « Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO_2 , $\text{UV}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 144, p. 286-291, janv. 2014.
- [6] S. Beier, C. Cramer, S. Köster, C. Mauer, L. Palmowski, H. F. Schröder, et J. Pinnekamp, « Full scale membrane bioreactor treatment of hospital wastewater as forerunner for hot-spot wastewater treatment solutions in high density urban areas », *Water Sci. Technol.*, vol. 63, n° 1, p. 66, janv. 2011.
- [7] J. Beltran-Heredia, J. Torregrosa, J.R., Dominguez et J.A. Peres, « Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters, *Water Research*, vol. 35, n°4, p.1077-1085, Mar. 2001.
- [8] A. Mhemdi, M.A. Oturan, N. Oturan, R. Abdelhedi, et S. Ammar, « Electrochemical advanced oxidation of 2-chlorobenzoic acid using BDD or Pt anode and carbon felt cathode », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 709, p. 111-117, 2013.
- [9] W. T. Mook, M. H. Chakrabarti, M. K. Aroua, G. M. A. Khan, B. S. Ali, M. S. Islam, et M. A. Abu Hassan, « Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (COT) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review », *Desalination*, vol. 285, p. 1-13, janv. 2012.

- [10] C. Lévy-Clément, N. . Ndao, A. Katty, M. Bernard, A. Deneuve, C. Comninellis, et A. Fujishima, « Boron doped diamond electrodes for nitrate elimination in concentrated wastewater », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 12, n° 3-7, p. 606-612, mars 2003.
- [11] M. Styli, D. I. Kondarides, et X. E. Verykios, « Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 40, n° 4, p. 271-286, févr. 2003.
- [12] H. H. Kayo Nohara, « Processes of formation of NH₄ and NO₃⁻ ions during the photocatalyzed oxidation of N-containing compounds at the titania/water interface », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 102, n° 2-3, p. 265-272, 1997.
- [13] H. H. K. Nohara, « Dependence on chemical structure of the production of NH₄ and/or NO₃⁻ ions during the photocatalyzed oxidation of nitrogen-containing substances at the titania/water interface », *Catal. Lett.*, vol. 36, n° 1, p. 115-118, 1996.
-
-

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux par les procédés d'oxydation avancée (POA). Les procédés électrochimiques (oxydation anodique et électro-Fenton) ont été utilisés pour la dégradation des pesticides. Les principaux résultats obtenus lors de ce travail sont:

- L'électro-Fenton et l'oxydation anodique sont des procédés capables de dégrader efficacement, dans les conditions optimales, le MCB et le 1,2-DCB avec une durée nécessaire à leur disparition totale ne dépassant pas 8 min et 10 min d'électrolyse respectivement.
- Le procédé électro-Fenton a permis la détermination des constantes de vitesse absolues par la méthode cinétique compétitive avec une référence, (l'acide 4-hydroxybenzoïque (pHB) dont $k_{\text{abs}} = 2,19 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) qui sont de $(1,10 \pm 0,2) \times 10^9$ et $(1,67 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour MCB et 1,2-DCB, respectivement.
- Les résultats de mesures du carbone total (COT) confirment que le procédé électro-Fenton sur l'électrode BDD dans le milieu Na_2SO_4 minéralise MCB et 1,2-DCB avec un rendement de 95% de la charge organique.
- L'utilisation d'une anode BDD conduit à la formation d'une quantité élevée des radicaux hydroxyles, et par conséquent, permet une minéralisation plus efficace des solutions traitées.
- Les produits résiduels demeurant en fin de traitement, tels que les acides carboxyliques, ne présentent pas de danger pour l'environnement et leur dégradation peut être achevée par biodégradation.
- La dégradation oxydative totale (disparition complète) du 2,4,5-T par l'électro-Fenton et l'oxydation anodique, dans les conditions optimales, est atteinte au bout de 10 min et 15 min avec EF- Pt et de EF-BDD, respectivement.
- La valeur de la constante absolue de la réaction entre les radicaux hydroxyles et le 2,4,5-T a été déterminée: $k_{\text{abs}(2,4,5\text{-T})} = (3,71 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- La minéralisation quasi-totale (92%) de la solution aqueuse du 2,4,5-T est atteinte au bout de 4 h de traitement avec une anode BDD.
- Les intermédiaires aromatiques, carboxyliques et inorganiques issus de la minéralisation du 2,4,5-T ont été identifiés.
- L'étude de la toxicité du 2,4,5-T par la méthode Microtox® basée sur la mesure de l'inhibition de la luminescence des bactéries marines *Vibrio fischeri* a montré la formation des intermédiaires toxiques comme la molécule mère. Mais la toxicité de la solution a été complètement éliminée à la fin du traitement électro-Fenton.
- La minéralisation des solutions aqueuses de l'imazalil est supérieure à 97% après 4 h de traitement par le procédé d'électro-Fenton avec une anode BDD. Ce taux de minéralisation obtenu permet de classer ce procédé comme procédé efficace pour traiter une solution contaminée par l'imazalil.
- La comparaison de la minéralisation de l'imazalil par les systèmes EF-Pt et EF-BDD met en évidence la grande efficacité de minéralisation sur l'anode BDD comparée à celle de l'anode Pt.
- L'évolution des intermédiaires aromatiques lors de l'oxydation a été suivie par l'analyse CLHP. Les structures des intermédiaires inconnus sont déterminées par la chromatographie en phase gazeuse couplée au spectromètre de masse (CG-MS), afin de proposer le schéma réactionnel de la minéralisation.
- La constante de vitesse absolue de l'imazalil a été déterminée par la méthode de cinétique compétitive en utilisant l'acide benzoïque (AB) comme composé de référence et dont la constante absolue avec les radicaux hydroxyles est $k_{\text{abs}} = 4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 25 °C, et la valeur de $(1,99 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a été trouvée.
- La libération des ions nitrates, ammoniums et chlorures pendant le traitement électro-Fenton est déterminée par chromatographie ionique. Les concentrations de ces ions ammoniums et nitrates, atteint 76% et 55% de l'azote totale après 1 h et 4 h de minéralisation, respectivement. La diminution de la concentration des ions nitrates et ammoniums a été expliquée par leur oxydation sur l'anode BDD en molécules gazeuses telle que N_2 ou N_xO_y .

- La concentration des ions chlorures, lors de l'oxydation durant 4 h sur électrode de Pt, atteint 95% de la concentration théorique (accumulation de ces ions dans la solution) alors que cette concentration n'atteint que 15% de la concentration théorique sur l'anode BDD durant 4h (oxydation des ions Cl⁻ sur l'anode de BDD).

D'après les résultats obtenus, l'application du procédé électro-Fenton dans cette thèse a démontré son efficacité pour la dépollution des eaux contaminées par des pesticides grâce à la production des radicaux hydroxyles en plus grande quantité, aussi bien à la surface de l'anode qu'au sein de la solution. Les pesticides sont transformés en d'autres sous-produits « intermédiaires aromatiques », puis transformés en « acides carboxyliques » avant la minéralisation totale, c'est-à-dire la transformation en CO₂, H₂O et ions minéraux.

En perspective, il serait intéressant de travailler sur des formulations de pesticides largement utilisées au Maroc et en particulier dans la région du Souss, dotée de potentialités agricoles importantes. Parmi ces composés, nous pouvons citer l'Hexaconazole qui est souvent utilisé dans le traitement des tomates contre la maladie (Oïdium) ou les ravageurs (Noctuelles), ou encore l'Iprodione qui est utilisé pour lutter contre les champignons qui causent la pourriture dans diverses cultures. Les structures de ces deux composés sont présentées dans la Figure 6.

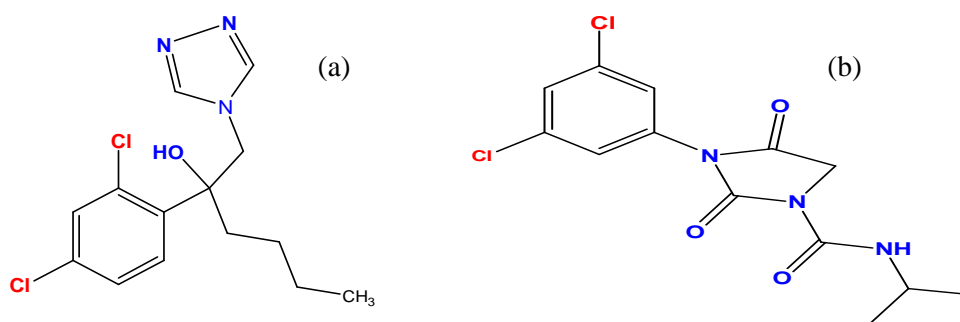


Figure 6. : Structure chimique de la molécule : (a) : Hexaconazole, (b) : Iprodione.

Il pourrait aussi être envisagé pour l'étude de la dégradation des nouveaux composés le couplage électro-Fenton (en utilisant l'anode BDD qui a démontré son efficacité dans ce travail) avec un post-traitement par des procédés biologiques. En effet, l'oxydation des molécules récalcitrantes, non biologiquement dégradables, peut se faire par électro-Fenton qui mène à une minéralisation caractérisée au début de traitement par une cinétique suffisamment rapide (réaction des radicaux hydroxyles avec les composés aromatiques). Suite à cette première étape, la

minéralisation devient de plus en plus lente, ce qui s'explique par la présence des produits plus résistants à la dégradation (les acides carboxyliques). Il devient alors intéressant d'utiliser les procédés biologiques afin d'éliminer ces dernières traces de la pollution dans l'eau.

Résumé :

L'usage intensif de pesticides dans l'agriculture engendre une contamination sans précédent des eaux de surface et des nappes phréatiques. Les traitements classiques appliqués aux eaux usées contenant des produits organiques polluants sont basés sur la biodégradation ou sur des méthodes physiques de transfert de masse (décantation, filtration, adsorption des polluants sur du charbon actif) ou des procédés chimique tels que l'oxydation à l'ozone ou au chlore.

Cependant, ces procédés demeurent inefficaces dans le cas de traitement des eaux contaminées par les polluants organiques persistants (POPs). Les procédés d'oxydation avancés sont mis en œuvre pour dégrader ou même minéraliser ces polluants.

Ce travail a donc pour objectif de déterminer un protocole expérimental pour détruire efficacement les pesticides, produits chimiques largement utilisés dans l'agriculture au Maroc, tels que le monochlorobenzène, le 1,2-dichlorobenzène, l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique et l'imazalil en utilisant les procédés d'oxydation avancée électro-Fenton et oxydation anodique avec différentes anodes telles que BDD, Pt et DSA.

Ainsi, nous avons trouvé que le taux de minéralisation par procédé électro-Fenton avec l'anode BDD était de 95%, 95%, 97% et 92% pour le monochlorobenzène, le 1,2-dichlorobenzène, l'acide 2,4,5-trichlorophénoxy-acétique et l'imazalil, respectivement, après 4 h de traitement. Ces résultats confirment l'efficacité des procédés d'oxydation avancés électrochimiques dans le traitement des eaux polluées par des pesticides.

Abstract:

The intensive use of pesticides in agriculture generates, nowadays, an unprecedented contamination of surface water and groundwater. Conventional treatments applied to waste water containing organic pollutants are based on biological treatments methods or physical mass transfer methods (decantation, filtration, adsorption of the pollutants on activated carbon), chemical oxidation with ozone, chlorine, etc.

However, these methods remain ineffective for the treatment of water polluted by persistent organic pollutants (POPs). Advanced oxidation processes are implemented to degrade and mineralize these pollutants.

This PhD thesis work aims to establish an experimental protocol to degrade and mineralize pesticides, chemicals widely used in agriculture in Morocco, such as monochlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene, 2,4,5-trichlorophenoxy-acetic acid and imazalil using the electro-Fenton and anodic oxidation processes with BDD Pt or DSA anodes.

Thus, the rate of mineralization was 95%, 95%, 97% and 92% for the monochlorobenzene, the 1,2-dichlorobenzene, the 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, and the imazalil, respectively, after 4 h of treatment by electro-Fenton process. These results confirm the effectiveness of electrochemical advanced oxidation processes for treating water polluted by pesticides.