



HAL
open science

Développement d'un procédé électrochimique et de capteurs associés pour le traitement de perturbateurs endocriniens phénoliques dans les eaux

Ayman Chmayssem

► **To cite this version:**

Ayman Chmayssem. Développement d'un procédé électrochimique et de capteurs associés pour le traitement de perturbateurs endocriniens phénoliques dans les eaux. Chimie. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR), 2023. Français. NNT: . tel-04085829

HAL Id: tel-04085829

<https://theses.hal.science/tel-04085829v1>

Submitted on 30 Apr 2023

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.

E
École

N
nationale

S
supérieure de

C
chimie de

R
Rennes

**UNIVERSITE
BRETAGNE
LOIRE**

**THÈSE / ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE
CHIMIE DE RENNES**

sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ENSCR

Mention : Chimie

École doctorale Sciences De La Matière

présentée par

Ayman Chmayssem

Préparée à l'Unité Mixte de recherche (n°6226)

Institut Sciences Chimiques de Rennes

**Développement d'un
procédé électrochimique et
de capteurs associés pour le
traitement de perturbateurs
endocriniens phénoliques
dans les eaux**

Thèse soutenue à Rennes le 19/07/2016

devant le jury composé de :

Dominique WOLBERT

Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes / *président*

Fawaz EL-OMAR

Professeur à l'Université Libanaise / *rapporteur*

Maxime PONTIÉ

Professeur à l'Université d'Angers / *rapporteur*

Michel CASSIR

Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris / *examinateur*

Samir TAHA

Professeur à l'Université Libanaise / *co-encadrant de thèse*

Didier HAUCHARD

Maître de conférences HDR à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes
Directeur de thèse

A mes chers parents
A ma chère femme Nouha et ma petite fille Bassima
A mes frères et mes amis
A vous tous ...

Table de matières

Table de matières

Productions scientifiques

AVANT-PROPOS

Liste des abréviations

Introduction générale	- 1 -
Chapitre I : Étude bibliographique	- 3 -
<i>Partie I.1 : Généralités sur le bisphénol et les alkylphénols</i>	- 5 -
I.1.1. Introduction	- 7 -
I.1.2. Nonylphénol	- 8 -
I.1.2.1. Généralité	- 8 -
I.1.2.2. Applications	- 9 -
I.1.2.3. Toxicité	- 9 -
I.1.3. Octylphénol	- 10 -
I.1.3.1. Généralité	- 10 -
I.1.3.2. Applications	- 12 -
I.1.3.3. Toxicité	- 12 -
I.1.4. Bisphénol	- 12 -
I.1.4.1. Généralité	- 12 -
I.1.4.2. Applications	- 13 -
I.1.4.3. Toxicité	- 14 -
I.1.5. Contamination de l'environnement aquatique	- 15 -
I.1.6. Législations	- 17 -
<i>Partie I.2 : Généralités sur les procédés d'oxydation avancée et les procédés électrochimiques du traitement</i>	- 19 -
I.2.1. Les procédés d'oxydation avancée	- 21 -
I.2.2. Les radicaux hydroxyles	- 23 -
I.2.2.1. Caractéristiques	- 23 -
I.2.2.2. Voies de formation	- 24 -
I.2.2.3. Réactivité	- 25 -

I.2.3.	L'oxydation électrochimique.....	- 26 -
I.2.3.1.	Oxydation directe.....	- 26 -
I.2.3.2.	Oxydation indirecte.....	- 27 -
I.2.4.	Procédé électro-Fenton.....	- 28 -
I.2.4.1.	Généralité.....	- 28 -
I.2.4.2.	Principe du procédé électro-Fenton.....	- 28 -
I.2.4.3.	Les cellules électrochimiques pour le procédé électro-Fenton.....	- 30 -
I.2.4.4.	Avantages et inconvénients du procédé électro-Fenton.....	- 33 -
<i>Partie I.3 : Généralités sur la microélectrode à cavité et les électrodes sérigraphiées commerciales</i>		- 34 -
I.3.1.	La microélectrode à cavité.....	- 36 -
I.3.1.1.	Historique.....	- 36 -
I.3.1.2.	Fabrication de la microélectrode à cavité.....	- 36 -
I.3.1.3.	Caractéristiques et applications.....	- 37 -
I.3.2.	Les électrodes sérigraphiées commerciales.....	- 37 -
<i>Partie I.4 : État de l'art sur les techniques de détection et les procédés du traitement de bisphénol A et des alkylphénols</i>		- 40 -
I.4.1.	Détection de BPA et des alkylphénols.....	- 42 -
I.4.1.1.	Méthodes spectrophotométriques d'absorbance.....	- 42 -
I.4.1.2.	Méthodes spectrofluorométriques.....	- 44 -
I.4.1.3.	Méthodes chromatographiques.....	- 45 -
I.4.1.4.	Les méthodes électrochimiques.....	- 48 -
I.4.1.5.	Conclusion.....	- 55 -
I.4.2.	Traitement du BPA et des alkylphénols.....	- 58 -
I.4.2.1.	Oxydation électrochimique à l'anode.....	- 58 -
I.4.2.2.	Oxydation électrochimique indirecte.....	- 61 -
I.4.2.3.	Couplage entre les procédés d'oxydation avancée.....	- 63 -
I.4.2.4.	Conclusion.....	- 65 -
Chapitre II : Élaboration des capteurs électrochimiques de bisphénol A et des alkylphénols		- 67 -
<i>Introduction</i>		- 69 -
<i>Partie II.1 : Conditions expérimentales</i>		- 71 -
II.1.1.	Préparations des solutions synthétiques de bisphénol A et des alkylphénols pour la détection électrochimique.....	- 73 -

II.1.2.	Préparation de l'électrode classique à pâte de carbone graphite	- 74 -
II.1.2.1.	Fabrication de l'électrode	- 74 -
II.1.2.2.	Modification de la surface de l'électrode.....	- 75 -
II.1.3.	Préparation de la microélectrode à cavité à pâte de carbone graphite	- 76 -
II.1.3.1.	Remplissage de la microcavité.....	- 76 -
II.1.3.2.	Nettoyage de la microcavité.....	- 77 -
II.1.4.	Les mesures voltampérométriques	- 78 -
Partie II.2 : Application de la microélectrode à cavité à pâte de carbone à la détection des alkylphénols directement dans l'eau		- 80 -
II.2.1.	Introduction	- 82 -
II.2.2.	Essais préparatifs avec l'électrode classique à pâte de carbone	- 82 -
II.2.3.	Comportement électrochimique des alkylphénols dans l'eau avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone.....	- 85 -
II.2.4.	Optimisation de la composition de la pâte de carbone graphite	- 87 -
II.2.5.	Étude en fonction de la vitesse de balayage avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone en solution contaminée d'alkylphénol	- 88 -
II.2.6.	Rôle de l'agitation lors de la détection des alkylphénols avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone.....	- 91 -
II.2.7.	Validation de la méthode développée avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone	- 92 -
II.2.7.1.	Limite de détection.....	- 92 -
II.2.7.2.	Domaine de linéarité	- 93 -
II.2.7.3.	Répétabilité.....	- 94 -
II.2.7.4.	Justesse.....	- 94 -
II.2.8.	Étude de faisabilité dans une cellule à circulation.....	- 95 -
II.2.9.	Conclusion.....	- 97 -
Partie II.3 : Nouvelle méthode de détection de bisphénol A et des alkylphénols basée sur un capteur à cellule électrochimique intégrée		- 99 -
II.3.1.	Introduction	- 101 -
II.3.2.	Fonctionnement des électrodes SPE en mode hydrodynamique	- 102 -
II.3.3.	Comparaison entre la réponse des électrodes SPE-110, SPE-110GPH et SPE-110CNT	- 103 -

II.3.4. Application des électrodes SPE-110GPH pour la détection de bisphénol A et des alkylphénols	- 106 -
II.3.5. Étude en voltampérométrie cyclique avec les électrodes SPE-110GPH en cellule à flux continu	- 106 -
II.3.6. Étude en fonction de la vitesse de balayage avec les électrodes SPE-110GPH en cellule à flux continu	- 107 -
II.3.7. Effet du débit de la circulation sur la réponse voltampérométrique des électrodes SPE-110GPH	- 112 -
II.3.8. Validation de la méthode développée avec les électrodes SPE-110GPH en flux continu	- 112 -
II.3.8.1. Limite de détection	- 113 -
II.3.8.2. Domaine de linéarité	- 113 -
II.3.8.3. Répétabilité	- 114 -
II.3.8.4. Justesse	- 115 -
II.3.9. Conclusion	- 115 -
Conclusion du chapitre 2	- 117 -
Annexes du chapitre 2	- 119 -
Chapitre III : Traitement de bisphénol A et des alkylphénols par procédé électro-Fenton en réacteur à cathode volumique	- 125 -
Introduction	- 127 -
Partie III.1 : Conditions expérimentales	- 129 -
III.1.1. Préparation des solutions synthétiques	- 131 -
III.1.2. Analyses chromatographiques	- 131 -
III.1.3. Analyses des paramètres totaux	- 136 -
III.1.4. Analyses des paramètres physicochimiques	- 140 -
III.1.5. Dosage du peroxyde d'hydrogène	- 141 -
III.1.6. Dosage des radicaux hydroxyles	- 141 -
Partie III.2 : Réacteurs électrochimiques utilisés pour le procédé électro-Fenton	- 143 -
III.2.1. Les cathodes volumiques	- 145 -
III.2.2. Réacteur à l'échelle laboratoire	- 148 -
III.2.3. Réacteur à l'échelle semi-pilote	- 149 -
III.2.4. Mise en route de l'électrolyse	- 152 -
Partie III.3 Traitement par électro-Fenton du Bisphénol A avec le réacteur à l'échelle laboratoire	- 153 -

III.3.1. Effet de l'intensité du courant imposée sur le fonctionnement du PEEL	- 155 -
III.3.2. Effet de la concentration initiale de BPA sur la cinétique de dégradation	- 159 -
III.3.3. Effet de la concentration du Fe^{2+}	- 165 -
III.3.4. Effet des réactions anodiques lors de l'électrolyse	- 166 -
III.3.5. Effet de l'épaisseur du lit de carbone sur l'efficacité du traitement	- 168 -
III.3.6. Mise en évidence de la production des radicaux hydroxyles	- 169 -
III.3.7. Étude de la minéralisation de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire	- 171 -
III.3.8. Amélioration de la biodégradabilité de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire	- 173 -
III.3.9. Traitement de la Benzoquinone et de l'Hydroquinone par procédé électro- Fenton à l'échelle laboratoire	- 174 -
III.3.10. Traitement du 4-éthylphénol par procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire	- 175 -
III.3.11. Traitement du 4-tert-octylphénol par procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire	- 177 -
III.3.12. Conclusion	- 178 -

Partie III.4 : Traitement du Bisphénol A à l'échelle semi-pilote - 179 -

III.4.1. Étude du fonctionnement du GEPP à cathode volumique en carbone vitreux	- 181 -
III.4.2. Mise en évidence de la production de H_2O_2 et des OH^*	- 191 -
III.4.3. Étude de la minéralisation de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote	- 192 -
III.4.4. Amélioration de la biodégradabilité de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote	- 195 -
III.4.5. Identification de sous produits de dégradation lors du traitement de BPA par procédé électro-Fenton	- 198 -
III.4.6. Mécanisme réactionnel de dégradation et de minéralisation de BPA par procédé électro-Fenton	- 203 -
III.4.7. Suivi de la concentration du Fer lors du traitement de BPA par procédé électro-Fenton	- 205 -
III.4.8. Application du procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote dans le traitement du 4-tert-octylphénol	- 206 -
III.4.9. Scale-up du procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux	- 207 -

III.4.10.	Analyse des coûts du traitement par procédé électro-Fenton.....	- 209 -
III.4.11.	Conclusion.....	- 211 -
Conclusion du chapitre 3		- 213 -
Annexes du chapitre 3		- 215 -
Chapitre IV : Étude et caractérisation de sous produit de dégradation insoluble issu du traitement prolongé de bisphénol A par procédé électro-Fenton		- 226 -
Introduction		- 228 -
Partie VI.1: Conditions expérimentales		- 230 -
IV.1.1.	Matériau issu de la dégradation de bisphénol A par procédé électro-Fenton	-232 -
IV.1.2.	Techniques et appareillages utilisées	- 232 -
Partie VI.2 : Identification des particules		- 235 -
IV.2.1.	Étude microscopique.....	- 237 -
IV.2.2.	Étude de la composition élémentaire	- 237 -
IV.2.3.	Étude structurale	- 240 -
IV.2.4.	Étude thermogravimétrique	- 246 -
IV.2.5.	Étude paramagnétique.....	- 248 -
IV.2.6.	Étude électrochimique	- 249 -
IV.2.7.	Détermination de la formule brute et de la masse molaire du polymère	- 251 -
Conclusion du chapitre 4		- 253 -
Annexes du chapitre 4		- 254 -
Conclusion générale		- 261 -
Références		- 267 -

Productions scientifiques

Publications scientifiques

- Chmayssem A, Alchoubassi G, Taha S, Hauchard D. Electro-Fenton process at semi-pilot scale. A study to scale up the reactor for industrial applications. *Environmental science and Pollution research*, (2023), under review.
- Chmayssem A, Taha S, Hauchard D. Scaled-up electrochemical reactor with a fixed bed three-dimensional cathode for electro-Fenton process: Application to the treatment of bisphenol A. *Electrochimica Acta*, 225 (2017), 435-442.
- Chmayssem A, Hauchard D. Direct ultra-trace detection of alkylphenols in water using a cavity carbon-paste microelectrode sensor. *Desalination and water treatment*, 83 (2017), 321 – 326
- Chmayssem A, Hauchard D. New detection method for alkylphenol traces in water based on an integrated electrochemical cell sensor. *J. of Water Science*, 28 (2015), 35-40.

Communications orales

- Chmayssem A, Hauchard D. Direct ultra-trace detection of alkylphenols in water using a cavity carbon-paste microelectrode sensor. First International Symposium on Materials, Electrochemistry and Environment (CIMEE16), 22 – 24 Septembre 2016, Tripoli – Liban.
- Chmayssem A, Bakhti H, Trabelsi S, AlChoubassi G, Hauchard D. Electrochemical reactor with fixed bed three-dimensional cathode: A perspective to scale-up the electro-Fenton process for the treatment of persistent organic pollutants. First International Symposium on Materials, Electrochemistry and Environment (CIMEE16), 22 – 24 Septembre 2016, Tripoli – Liban.
- Chmayssem A, Hauchard D. Procédé Electro-Fenton en réacteur semi-pilote à cathode volumique - Application au traitement d'un effluent contaminé par le Bisphénol A (T7-OC02). Journées d'Électrochimie (JE2015), 6 – 10 Juillet 2015, Rome – Italie.

- Chmayssem A, Hauchard D. Nouvelle méthode de détection de traces d'alkylphénols dans l'eau basée sur un capteur à cellule électrochimique intégrée (SA-P29). 10ème Congrès International du GRUTTEE, 29 – 31 Octobre 2014, Limoges – France.

Communications par affiche

- Chmayssem A, Guegan J-P, Guizouarn T, Cador O, Hauchard D. Characterization of new electro-polymerized bisphenol A Ferric complex material (S5-P23). 42th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2016), 3 – 8 Juillet 2016, Brest – France.
- Chmayssem A, Taha S, Hauchard D. Improvement of bisphenol A biodegradability by electro-Fenton process in a plug-flow electrochemical reactor with fixed bed three-dimensional cathode (P-75). Chemistry & Chemical Technology (CCT2016), 28 – 29 Avril 2016, Vilnius – Lituanie.
- Chmayssem A, Taha S, Hauchard D. Optimisation d'un procédé électrochimique d'oxydation avancée en réacteur à cathode volumique pour le traitement de la micropollution organique dans les effluents (PS1-2). Journée Franco-Libanaises (JFL3), 29–31 Octobre 2015, Hadath – Liban.
- Chmayssem A, Hauchard D. Microélectrode à cavité à pâte de carbone pour la détection de traces d'alkylphénols dans l'eau (T3-P08). Journées d'Électrochimie (JE2015), 6 – 10 Juillet 2015, Rome – Italie.
- Chmayssem A, Hauchard D. Analyse en continu d'alkylphénols avec une électrode modifiée par du graphène pour le suivi du traitement de la micropollution (T3-P07). Journées d'Électrochimie (JE2015), 6 – 10 Juillet 2015, Rome – Italie.
- Chmayssem A, Fontaine X, Beaugeard C, Chaton A, Hauchard D. Étude de la dégradation du Bisphénol A dans les effluents par procédé Electro-Fenton avec un semi-pilote à électrode volumique. Journée des doctorants – École doctorale Sciences de la Matière (SDLM), 28 Janvier 2015, Rennes – France.

AVANT-PROPOS

Le travail de cette thèse a été réalisé dans le laboratoire de Chimie et ingénierie des procédés (CIP, UMR CNRS 6226) de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR).

Je tiens tout d'abord à remercier Dr. **Didier HAUCHARD**, directeur de thèse à l'ENSC de Rennes. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour le soutien scientifique, pour le temps qu'il a bien voulu consacrer à la préparation de cette thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour l'opportunité qu'il m'a donnée pour réaliser ce travail dans d'excellentes conditions. Durant ces trois ans, j'étais très heureux en travaillant avec vous, et j'ai bien bénéficié de vos expériences et vos encouragements qui m'ont permis de mener à bien ce travail et la rédaction de ce mémoire.

J'ai eu la chance et le plaisir de travailler aussi avec Pr. **Samir TAHA**, co-encadrant de thèse. Je voudrais vous remercier sincèrement, pour votre soutien administratif, mais également pour la très grande gentillesse que vous m'avez témoignée pendant ces trois ans. Je voudrais vous exprimer ma profonde gratitude pour votre aide et pour la confiance que vous m'avez accordée.

Monsieur **Maxime PONTIÉ**, Professeur à l'Université d'Angers et Monsieur **Fawaz EL-OMAR**, Professeur à l'Université Libanaise me font l'honneur d'être rapporteurs et membres de la commission d'examen de cette thèse, qu'ils en soient vivement remerciés.

Je tiens également à remercier Monsieur **Michel CASSIR**, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris et à Monsieur **Dominique WOLBERT**, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, pour avoir accepté de faire partie de la commission d'examen de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à tous les chercheurs, techniciens, ingénieurs et secrétaires, qui, directement ou indirectement, ont participé à ce travail à l'ENSCR. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur, **Jean-Paul GUEGAN**, Ingénieur de Recherche à l'ENSCR, pour son aide précieuse dans l'analyse des spectres RMN, à Monsieur **Thomas VIVES**, pour l'analyse granulométrique, à Madame **Isabelle SOUTREL**, Ingénieure de Recherche à l'ENSCR, pour l'enregistrement des spectres de masse, à Madame **Laurence OUGHEBBI**, Technicien du TP B à l'ENSCR et à Madame **Isabelle MARLART**, ancienne Technicienne à l'équipe CSM de l'ENSCR. J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur

Pierre LARGILLIERE, pour son aide précieux, notamment, dans le domaine de la mécanique fine.

Mes remerciements vont également au personnel du **Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest** (CRMPO) pour les analyses élémentaires, au personnel du **Centre de Microscopie Électronique à Balayage et Microanalyse** (C.M.E.B.A) à l'université de Rennes 1 pour l'analyse EDS et les imageries MEB, à Monsieur **Thierry GUIZOUAM**, pour les analyses RPE et SQUID, à Monsieur **Olivier CADOR**, de l'Université de Rennes 1 pour l'interprétation des spectres RPE et SQUID.

J'offre mes remerciements et ma reconnaissance au personnel et à tous les membres de l'équipe **Chimie et ingénierie des procédés** pour leur collaboration efficace. Je tiens à remercier également Monsieur **André DARCHEN**, Professeur émérite de l'ENSCR, pour les conseils précieux qu'il m'a donnés durant mon séjour dans le laboratoire. Je ne saurais pas oublier l'aide accordée par les étudiants de l'ENSCR qui ont travaillé avec moi en TP projet, **Xavier FONTAINE**, **Céline BEAUGEARD**, **Adrien CHATON**, **Peng GU**, **Luciano FRANCA-BIASI**, **Nicolas LUSINIER**, **Gauthier VANHEE**, mais également la grande aide accordée par **Ghaya ALCHOUBASSI**, stagiaire en Master 2 de l'Université Libanaise.

Je terminerai en remerciant les personnes qui, en dehors du contexte du travail, m'ont permis de mener à bien cette thèse. Je souhaiterais rendre hommage à mes parents, mes frères, à ma petite fille **Bassima** et spécialement à mon épouse **Nouha**. L'aboutissement de ces trois années d'étude n'aurait pu se faire sans ton aide, tu m'as encouragé tout au long de cette durée pour réaliser ce travail, tu m'as supporté et tu étais près de moi dans les moments les plus difficiles.

Liste des abréviations

4-BQ : 4-Benzoquinone	GPH : Graphène
4-EP : 4-Éthylphénol	HPLC : High-Performance Liquid Chromatography
4-HQ : 4-Hydroquinone	IR : Infra Rouge
4-NP : 4-Nonylphénol	MEB : Microscopie à Balayage Électronique
4-OP : 4-Octylphénol	MEC : Microélectrode à Cavité
4-tert-OP : 4-tert-Octylphénol	PEEL : Petit Électrolyseur à l'Échelle Laboratoire
APs : Alkylphénols	POA : Procédés d'Oxydation Avancée
ATG : Analyse Thermogravimétrique	PPH : Polypropylene Homo-Polymer
BPA : Bisphénol A	PVC : Polychlorure de Vinyle
CE : Contre-Électrode	RE : Électrode de Référence
COT : Carbone Organique Total	RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
CTAB : Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide	RPE : Résonance Paramagnétique Électronique
D₂O : Eau deutérée	SAA : Spectroscopie d'Absorption Atomique
DBO : Demande Biochimique en Oxygène	SM : Spectroscopie de Masse
DC : Direct Current	SPE : Screen Printed Electrodes
DCO : Demande Chimique en Oxygène	T_a : Temps d'Agitation
DLS : Diffusion Dynamique de la Lumière	UV : Ultra-Violet
DSA : Dimensionally Stable Anode	VC : Voltampérométrie Cyclique
EDS : Energy Dispersive X-ray spectroscopy	WE : Working-Electrode
EF : Électro-Fenton	XRF : Fluorescence des Rayons X
EUP : Eau Ultra-Pure	
GEEP : Gros Électrolyseur à l'Échelle Semi-Pilote	

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est une ressource très précieuse pour l'homme et son environnement. L'industrialisation intensive qui a vu le jour au cours du dernier siècle a causé l'apparition dans l'environnement de polluants émergents réfractaires et/ou récalcitrants. Ces polluants n'ont pas cessé d'être émis dans l'environnement aquatique provoquant, ainsi, des effets néfastes sur les organismes aquatiques et terrestres. Par conséquent, il a été indispensable de développer des moyens techniques permettant de les suivre et les traiter.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail, il a pour objectif de développer un procédé électrochimique et des capteurs associés pour le traitement de perturbateurs endocriniens phénoliques dans les eaux. Les capteurs à développer doivent permettre la détection électrochimique en continu de perturbateurs endocriniens phénoliques dans l'eau, du type bisphénol A et alkylphénols (4-nonylphénol, 4-octylphénol, 4-*tert*-octylphénol...). Le traitement va porter, essentiellement, sur l'application d'un procédé électrochimique d'oxydation avancée : le procédé « Électro-Fenton ». Ce dernier consiste à produire des espèces fortement oxydantes, notamment, les radicaux hydroxyles. Ces radicaux permettent la dégradation des polluants organiques persistants et toxiques et leurs transformation en des substances moins toxiques voir biodégradables. L'intérêt de ce procédé et ses potentialités ont été largement démontrés, surtout au niveau d'essais en réacteurs de laboratoire mais pratiquement pas au niveau pilote à plus grande échelle. Face à ce manque, nous nous sommes intéressés à mettre en œuvre un réacteur électrochimique qui permet de transposer ce procédé à l'échelle du pilote industriel.

Ce travail est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique sur la problématique liée à la présence des perturbateurs endocriniens phénoliques (bisphénol, alkylphénols,...) dans l'environnement aquatique, ainsi qu'aux différentes techniques pour les suivre et aux procédés de traitement disponibles pour les éliminer.

Le deuxième chapitre est consacré à l'élaboration de capteurs électrochimiques de bisphénol A et des alkylphénols (4-NP, 4-OP, 4-*tert*-OP). Cette étude est, essentiellement, basée sur l'utilisation de la microélectrode à cavité à pâte de carbone (MEC) et des électrodes sérigraphiées et modifiées par une couche de graphène (SPE-GPH110), en voltampérométrie dans des cellules spécifiques à circulation pour une détection électrochimique en continu de ces polluants. Ce chapitre sera clôturé par une conclusion comparant le fonctionnement et les performances de deux types de capteurs testés et les méthodes développées.

Le troisième chapitre portera sur l'étude du traitement du bisphénol A et des alkylphénols dans l'eau par un procédé électro-Fenton à deux échelles : laboratoire et semi-pilote. Cette étude est réalisée dans un réacteur électrochimique monocompartimenté et ouvert avec une cathode volumique (ou tridimensionnelle) à lit fixe de grains de carbone (graphite ou vitreux). Ce chapitre sera clôturé par une étude de dimensionnement du réacteur (scale-up) avec une estimation des coûts de fonctionnement du procédé.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude et la caractérisation d'un nouveau matériau polymère (polyBPA-Fe), issu du traitement du bisphénol A par procédé électro-Fenton dans certaines conditions. Cette étude portera sur l'identification chimique, physico-chimique, structurale, morphologique et électrochimique du polymère par recours à des techniques d'analyse de matériaux solides et en solution.

Une conclusion générale ainsi que quelques perspectives de développement seront présentées à la fin du manuscrit.

Chapitre I

Étude bibliographique

Partie I.1

Généralités sur le bisphénol et les alkylphénols

Depuis l'explosion de la production de l'industrie chimique et l'utilisation de produits de synthèse dans la vie quotidienne, la pollution des eaux de surface est particulièrement problématique pour les pays industrialisés et les pays en développement. Des quantités croissantes de substances chimiques d'origines industrielles, agricoles ou domestiques, n'ont cessé d'être émises dans l'environnement. Ces substances peuvent donc avoir des effets sur les organismes aquatiques et terrestres à leur arrivée dans l'environnement. Dans cette partie, nous présentons une étude bibliographique générale sur la famille des alkylphénols (nonylphénols et octylphénols) et de bisphénol. Nous citons les principales applications industrielles de ces substances notamment pour le 4-nonylphénol, le 4-tert-octylphénol et le bisphénol A. Nous discutons de leurs toxicités envers l'environnement et pour l'être humain. Nous abordons aussi les sources de leurs contaminations et nous résumons les derniers textes et normes parus en relation avec ces substances.

I.1.1. Introduction

Les alkylphénols sont des substances chimiques très lipophiles et persistantes, classées comme perturbateurs endocriniens chez l'animal mais aussi chez l'homme. L'une des principales sources des alkylphénols est la biodégradation des alkylphénols éthoxylés (Figure 1). Ces produits de dégradation sont considérés comme des substances plus toxiques que leurs molécules mères d'origine et moins aptes, voire difficiles, à être biodégradables dans l'environnement [1–4].

La production annuelle mondiale de ces composés est d'environ 500.000 tonnes dont le nonylphénol éthoxylé et l'octylphénol éthoxylé demeurent les deux alkylphénols éthoxylés les plus connus et les plus utilisés mondialement [5], [6]. Ils forment, approximativement, 6 % des surfactants non ioniques totaux produits dans le monde et utilisés à grande échelle dans l'industrie depuis plus de 40 ans [3], [7]. Leurs utilisations peuvent concerner, principalement, les secteurs industriels du textile et du papier, les aciéries et les usines de fabrication de détergents domestiques et industriels. Ils peuvent également entrer dans l'élaboration de produits pétroliers, de cuir, de pesticides, de peintures, de résines et de revêtements protecteurs [5].

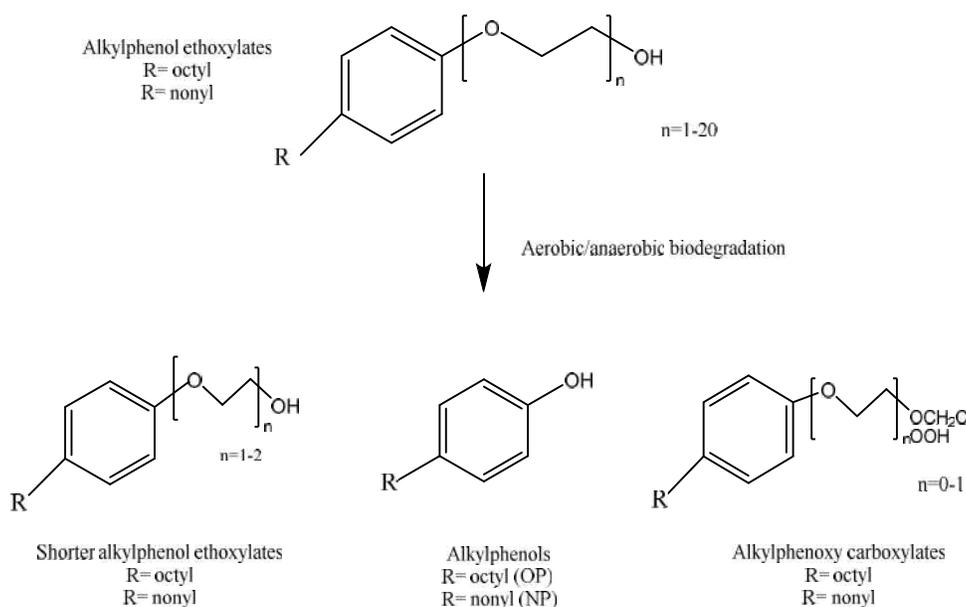


Figure 1. Voie de biodégradation des alkylphénols éthoxylés et les sous-produits de formation [3]

La large gamme d'utilisation de ces substances repose sur leur facilité à être formulés dans des produits et leur popularité comme surfactants non ioniques [8]. En revanche, ces composés forment une source de contamination et sont détectés dans les sédiments [9], les boues d'épuration, l'eau de surface [4], [6], l'eau souterraine [1] mais également chez les animaux aquatiques comme les canards et les poissons ainsi que les plantes et les sédiments marins.

I.1.2. Nonylphénol

I.1.2.1. Généralité

Le nonylphénol est le terme utilisé pour désigner un large groupe de composés isomères possédant la même formule brute $C_{15}H_{24}O$ et appartenant à la famille des alkylphénols. Il constitue une famille de composés chimiques possédant un noyau benzénique et une chaîne carbonée à 9 carbones, linéaire ou ramifiée. Les nonylphénols ramifiés possèdent une chaîne principale de 8 carbones au maximum, le degré de branchements et leurs positions sont très variables selon les isomères (Tableau 3). Du fait de son procédé de fabrication, le nonylphénol technique est un mélange complexe de plusieurs isomères qui se distinguent par le type de ramification et la position de leur chaîne alkyle. Environ 85% des isomères du mélange sont le 4-nonylphénol, c'est-à-dire que leur chaîne alkyle se situe en position 4 (ramification en para) [10]. Les principaux composés formant la famille des nonylphénols sont [11], [12] :

- i. n-nonylphénols (CAS : 25154-52-3) : mélange d'isomères de nonylphénols, dont la chaîne alkyle est linéaire ;
- ii. 4-nonylphénol linéaire, 4-n-nonylphénol ou p-nonylphénol (CAS : 104-40-5) ;
- iii. 4-nonylphénol ramifié (CAS : 84852-15-3) : mélange de nonylphénols à chaînes ramifiées, toutes en position 4 sur le cycle benzénique, correspondant à la principale proportion des nonylphénols industriels ;
- iv. nonylphénol ramifié (mélange d'isomères, dont la chaîne alkyle est ramifiée) (CAS : 90481-04-2).

I.1.2.2. Applications

Les nonylphénols sont principalement utilisés comme précurseurs dans la fabrication des nonylphénols éthoxylés, mais peuvent également intervenir dans la formulation des pesticides, comme additif pour les huiles lubrifiantes, en tant que catalyseur dans le durcissement des résines époxy et comme antioxydant pour la stabilisation du caoutchouc et des polymères vinyliques [13]. Les éthoxylates de nonylphénols sont utilisés dans l'industrie pour leurs propriétés tensioactives (surfactants non ionique) permettant une meilleure dispersion des liquides. Ils sont employés dans l'industrie du textile comme agents de mouillage, dispersants et émulsifiants. D'autres industries telles que la fabrication de peintures, du papier ou de produit cosmétiques les utilisent également [14].

<i>Propriétés physico-chimiques du 4-nonylphénol</i>	
Masse molaire	220.35 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau (à 20.5 °C)	5.43 mg.L ⁻¹
pKa	10.7
log K _{ow}	4.48
K _{oc}	245.47 l.g ⁻¹
Point de fusion	43 - 45 °C
Point d'ébullition	293 - 297 °C

Tableau 1. Principales caractéristiques physico-chimiques du 4-nonylphénol [5], [15]

I.1.2.3. Toxicité

La toxicité liée à l'exposition aux nonylphénols a considérablement été étudiée [10], [16–19]. Le nonylphénol a montré sa capacité à interférer avec les systèmes de régulation des différents types de cellules par plusieurs mécanismes, dont :

- i. La capacité de déclencher la toxicité respiratoire dans les cellules, probablement en modifiant la perméabilité de la membrane des mitochondries.
- ii. La possibilité d'affecter le transport actif du calcium, du réticulum sarcoplasmique aux cellules musculaires squelettiques;
- iii. L'inhibition de la croissance et la différenciation des cellules souches neurales murines et induites leur apoptose contrairement à d'autres perturbateurs endocriniens ;

- iv. La modification de la cinétique du cycle cellulaire par la conversion de structures immatures en structures matures ;
- v. L'augmentation de la prolifération de cellules de la glande mammaire, à partir de concentrations d'exposition de 0,01 mg / jour.

I.1.3. Octylphénol

I.1.3.1. Généralité

Les octylphénols, comme les autres molécules de la famille des alkylphénols, sont des substances dont les propriétés lipophiles en font un très bon tensio-actif. Le terme octylphénol désigne un grand nombre de composés isomères dont la formule générale est $C_8H_{17}C_6H_4(OH)$. Le groupe octyle (C_8H_{17}) peut être ramifié de diverses manières ou constitué d'une chaîne linéaire et peut être situé dans la position 2-, 3- ou 4- sur le cycle benzénique (Tableau 3). Parmi ces isomères potentiels, c'est le 4-*tert*-octylphénol qui est le plus important du point de vue commercial et donc le plus utilisé [20]. L'octylphénol est un composé solide et blanc dans les conditions ambiantes (Tableau 2). Il est un composé de masse molaire élevée, non volatile, lipophile et faiblement dégradable, résultant, comme les autres molécules de la famille des alkylphénols, de la biodégradation de l'octylphénol éthoxylé dans l'eau et dans l'environnement (Figure 1). L'octylphénol est transporté par les milieux aquatiques et s'accumule essentiellement dans les sédiments [21].

<i>Propriétés physico-chimiques du 4-<i>tert</i>-octylphénol</i>	
Masse molaire	206.33 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau (à 20.5 °C)	12.6 mg.L ⁻¹
pKa	10.39
log K _{ow}	4.12
K _{oc}	151.35 l.g ⁻¹
Point de fusion	79 - 82 °C
Point d'ébullition	279 - 281 °C

Tableau 2. Principales caractéristiques physico-chimiques du 4-*tert*-octylphénol [5], [15]

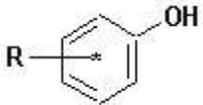
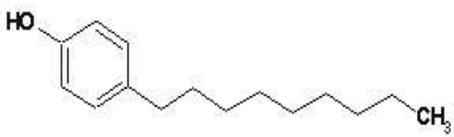
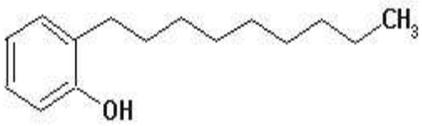
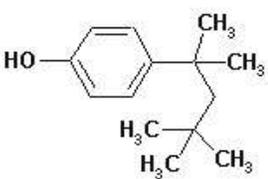
	Nom :	Nonylphénol
	N° CAS :	25154-52-3
	Formule moléculaire :	C ₁₅ -H ₂₄ -O
	Le terme nonylphénol englobe un mélange de C ₉ -alkylphénols (4-nonylphénol, 2-nonylphénol, etc.) ramifiés ou non et substitués en différentes positions	
	Nom :	4-nonylphénol
	N° CAS :	84852-15-3
	Formule moléculaire :	C ₁₅ -H ₂₄ -O
	Le terme 4-nonylphénol englobe un mélange de nonylphénols ramifiés et substitués en position 4 . Représente la grande majorité des nonylphénols (80%) dans les productions commerciales	
	Nom :	4-<i>n</i>-nonylphénol
	N° CAS :	104-40-5
	Formule moléculaire :	C ₁₅ -H ₂₄ -O
	Le terme 4- <i>n</i> -nonylphénol représente un seul isomère linéaire et substitué en position 4 . Quasiment absent dans les mélanges commerciaux de nonylphénols	
	Nom :	2-nonylphénol
	N° CAS :	136-83-4
	Formule moléculaire :	C ₁₅ -H ₂₄ -O
	Le terme 2-nonylphénol représente un seul isomère linéaire et substitué en position 2 . Impureté retrouvée dans les mélanges commerciaux de nonylphénols (5%)	
	Nom :	4-<i>tert</i>-octylphénol
	N° CAS :	140-66-9
	Formule moléculaire :	C ₁₄ -H ₂₂ -O
	Le terme octylphénol désigne uniquement le 4-<i>tert</i>-octylphénol . Bien que théoriquement d'autres isomères existent, seul le 4- <i>tert</i> -octylphénol intervient au niveau industriel	
	Nom :	4- octylphénol
	N° CAS :	1806-26-4
	Formule moléculaire :	C ₁₄ -H ₂₂ -O
	Le terme 4-octylphénol représente un seul isomère linéaire et substitué en position 4	

Tableau 3. Nomenclature des principaux alkylphénols trouvés dans la littérature [25]

I.1.3.2. Applications

Les quantités annuelles de 4-*tert*-octylphénol fabriquées dans l'Union européenne sont d'environ 23000 tonnes. Ces quantités sont quasi entièrement utilisées au sein de l'UE et des quantités supplémentaires sont récemment importées de l'extérieur de l'union [20], [22]. Les principales applications de l'octylphénol sont leurs utilisations comme intermédiaires dans la fabrication des résines phénoliques ou de formaldéhyde (98 % de la consommation) ainsi que dans la fabrication des éthoxylates octylphénoliques (Triton X-45 et Triton X-100). Les résines phénoliques sont utilisées dans les vernis d'isolation électrique, dans les encres d'impression, dans l'industrie de la fonderie et comme émulsifiants sur les plates-formes offshore. L'octylphénol une fois éthoxylé sert en grande majorité à améliorer l'adhérence des caoutchoucs dans les pneumatiques. Toutefois des applications comme tensio-actifs dans diverses préparations existent également [22], [23].

I.1.3.3. Toxicité

Les données toxicologiques sur les octylphénols sont moins nombreuses que ceux qui existent sur les nonylphénols. Pourtant, les octylphénols sont classés parmi les perturbateurs endocriniens. Grâce à leurs caractères hydrophobes, ils peuvent s'accumuler dans le tissu adipeux du corps humain. Le 4-*tert*-octylphénol a été reporté parmi le plus puissant alkylphénols qui peut agir in vitro avec l'estrogène 17 β -œstradiol qui est nécessaire au maintien de la fertilité et des caractères sexuels chez la femme. Également chez l'homme, l'octylphénol peut affecter la glande gonade jouant un rôle important au sein de l'appareil reproducteur. Aux cours des dernières années, des liens ont été mis en évidence entre l'exposition aux xénoestrogènes (type octylphénol) et les incidences accrues de troubles reproductifs chez le mâle [22], [24], [25].

I.1.4. Bisphénol

I.1.4.1. Généralité

Le bisphénol, utilisés depuis plus de 50 ans, regroupe une famille de composés organiques portant deux groupes phénoliques. Les membres de cette famille sont nombreux, on distingue le : bisphénol A, bisphénol AF, bisphénol AP, bisphénol B, bisphénol BP, bisphénol C, bisphénol B,... Pourtant, le membre le plus connu du groupe est le bisphénol A (BPA) qui est souvent simplement appelé « bisphénol » de formule brute $C_{15}H_{16}O_2$ et dont les deux cycles phénols sont reliés entre eux par un pont méthyle. Comme le nonylphénol et l'octylphénol, le bisphénol A est un perturbateur endocrinien phénolique. Le bisphénol A n'existe pas naturellement dans l'environnement. Les principales caractéristiques physico-chimiques du bisphénol A sont présentées dans le Tableau 4.

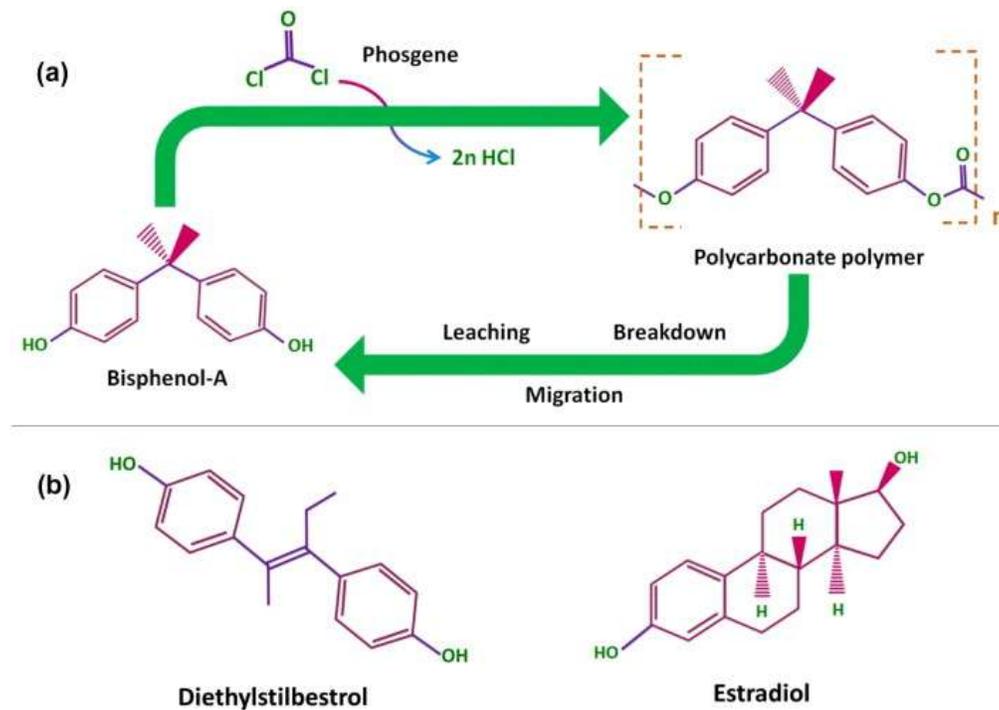


Figure 2. (a) Synthèse de polymère polycarbonate à partir du bisphénol A et le mécanisme de sa dégradation, (b) Structures chimiques de deux hormones ayant une structure proche du bisphénol A [26]

I.1.4.2. Applications

Durant les dernières années, la demande accrue du marché consommateur du bisphénol A a induit l'augmentation de sa production de 3.2 millions de tonnes en 2003 à 3.9 millions

de tonnes en 2006 pour atteindre 5.0 millions de tonnes en 2010 [13]. Le bisphénol A est l'ingrédient principal utilisé pour la production de résines polycarbonate ($\approx 2/3$ de la consommation) qui entrent dans la fabrication de nombreux types d'objets, dont certains peuvent contenir des liquides (bouteilles d'eau, bombes d'eau, gourdes) ou sont des ustensiles de vaisselle ou de cuisine (Figure 2). Le bisphénol A est utilisé aussi pour la production de résines époxydes ($\approx 1/3$ de la consommation) servant de couche protectrice entre les aliments et l'intérieur de contenants alimentaires en métal (des cannettes, des boîtes de conserve, des cuves,...), et peuvent aussi recouvrir des parties métalliques d'ustensiles de cuisine. Il est utilisé dans la production de polyester insaturé intervenant dans la fabrication des fibres de textiles synthétiques. Le bisphénol A est également utilisé en tant que composant de matériaux synthétiques en plastique et comme antioxydant dans les colles, les plastiques, les ancrages,... [13], [27–29].

<i>Propriété physico-chimique du Bisphénol A</i>	
Masse molaire	228.29 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau (à 20.5 °C)	120 - 300 mg.L ⁻¹ (pH dépendante)
pKa ₁ et pKa ₂	9.9 et 11.3
log K _{ow}	3.40
K _{oc}	316.22 l.g ⁻¹
Point de fusion	158 °C
Point d'ébullition	220 °C

Tableau 4. Principales caractéristiques physico-chimiques du bisphénol A [27]

I.1.4.3. Toxicité

Pendant de longues années, le bisphénol a été traité comme un composé neutre pour la santé humaine (jusqu'à 1990). En revanche, la détection du bisphénol A dans l'environnement naturel, l'eau de surface, l'eau potable et dans des produits alimentaires et autres, a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. En conséquence, le bisphénol A est

aujourd'hui classé comme un perturbateur endocrinien qui peut altérer les fonctions du système hormonal et induire donc des effets nocifs sur la santé. L'effet de l'exposition au bisphénol A peut être particulièrement nuisible pour les fœtus, les nourrissons et les jeunes enfants, en raison de manque de rétroaction régulant l'activité, la synthèse et l'élimination des hormones. Chez les adultes, plusieurs études ont montré également une relation entre l'exposition au bisphénol A et la fertilité, le mauvais fonctionnement du système sexuel chez l'homme et la réduction de la quantité du sperme, le cancer des seins chez les femmes, les troubles de l'endomètre, les fausses couches et les accouchements prématurés et le syndrome des ovaires polykystiques [13], [27], [29–32].

I.1.5. Contamination de l'environnement aquatique

Le bisphénol A et les alkylphénols n'existent pas naturellement dans l'environnement donc une contamination détectée est sûrement due à une activité humaine (lors de la production, du transport ou à travers le décharge de certains produits après leurs utilisations) [29]. Selon une étude réalisée sur les effluents urbains et industriels du bassin Rhône-Méditerranée-Corse (2005) [20], les octylphénols sont très majoritairement présents au niveau des stations d'épurations urbaines et quasiment jamais détectées à la sortie des effluents industriels. Ainsi, il semblerait que les sources de rejets d'octylphénol soient liées à l'utilisation non industrielle des dérivés de l'octylphénol (peintures, encres, pesticides...). Il est également possible que l'émission d'octylphénol soit liée aux émissions de nonylphénol puisque l'octylphénol est présent à hauteur de 5% dans le nonylphénol commercial. Donc, tout rejet de nonylphénol entraîne forcément un rejet d'octylphénol. Une autre étude réalisée à Taiwan sur l'analyse du nonylphénol polyéthoxylé et leurs produits de dégradation, y compris le nonylphénol et l'octylphénol, dans l'eau de rivière, a montré que ces substances forment une contamination de l'eau de rivière de l'ordre de quelques $\mu\text{g/L}$ [33]. Une étude américaine faite par Lee Ferguson et ses collaborateurs aux États-Unis pour surveiller la contamination de l'eau de surface et des sédiments par les métabolites des alkylphénols éthoxylés, a permis de trouver des concentrations de l'ordre de 0.2 $\mu\text{g/L}$ pour le nonylphénol et de 8.11 ng/L pour l'octylphénol dans l'eau à New York City (Jamaica Bay) [34].

En France, une étude qui a été publiée en deux parties par Cladière et ses collaborateurs [4], [6], a porté sur la modélisation des composés type nonylphénol dans la Seine à Paris. Les auteurs ont décrit que les concentrations trouvées en 4-nonylphénol et en nonylphénol éthoxylé sont de l'ordre de 0,1 µg/L. Cette concentration peut varier systématiquement durant l'année et en fonction des sites de prélèvement de l'eau. À titre d'exemple, les concentrations trouvées durant le mois de juillet sont nettement supérieures à celles trouvées durant le mois de septembre. Cette différence peut être liée aux conditions biogéochimiques de la Seine (la température, le pH, la chlorophylle A, l'O₂ dissous, le débit de la rivière, les conditions météorologiques et hydrologiques).

Dans un rapport de l'INERIS [35], les apports du nonylphénol dans l'eau viennent des effluents de stations d'épuration des eaux usées (surtout industrielles et municipales) ou de rejets directs dans les milieux aquatiques (Tableau 5). Pour le bisphénol A, les données sont très variées et dépendent de plusieurs facteurs (le lieu d'échantillonnage, la saison, les conditions météorologiques,...). Pourtant, le bisphénol A est retrouvé régulièrement dans les eaux de surface à des concentrations proches du dixième de µg/L, mais qui peuvent aller jusqu'à une vingtaine de µg/L [13], [36].

<i>Concentration en 4-nonylphénol (µg/L)</i>			
Source de rejet	Valeur maximale	Valeur moyenne	Valeur médiane
Rejets industriels	6200	33.4	1.5
Rejets urbains (STEP)	18	2.4	0.7
Rejets de STEP mixte ou industrielle	18	4.5	1.1
Rejets des centres nucléaires et thermiques	0.5	0.5	-

Tableau 5. Concentration du 4-nonylphénol mesuré dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux (INERIS, 2008) [35]

I.1.6. Législations

Le Conseil canadien des ministres de l'Environnement a émis une recommandation pour la protection de la vie aquatique limitant à 1 µg/L la concentration dans l'eau pour

l'ensemble de ces produits (alkylphénols et bisphénol A) [37]. Au niveau européen, les alkylphénols sont classés parmi les 45 substances prioritaires de la directive eau de l'Union Européenne de telle sorte qu'une action de prévention de leurs rejets dans l'eau sur 20 ans soit requise dans les pays membres (2000/60/CE, 2008/105/CE et 2013/39/UE). Un projet de norme ISO/DIS 18857-1 sur l'étude du 4-nonylphénol et du 4-*tert*-octylphénol a été validé par un essai interlaboratoires regroupant 18 laboratoires internationaux. En France, les alkylphénols (nonylphénols et octylphénols) font partie de la liste des 87 substances à rechercher obligatoirement dans le cadre de l'opération « Recherche et réduction des rejets des substances dangereuses dans l'eau » et figurent dans le cahier des charges technique préparé par l'institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS) [38]. La directive n° 2013/39/UE du 12/08/13 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE établit les normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, dont celles concernant les nonylphénols et les octylphénols. Les normes de qualité environnementale pour le 4-nonylphénol et le 4-*tert*-octylphénol sont respectivement de 0,3 µg/L et 0,01 µg/L (moyenne annuelle) et de 2 µg/L et 0,1 µg/L (concentration maximale admissible) [39]. Par contre, aucune valeur limite d'exposition professionnelle n'a été établie pour les nonylphénols [40].

Récemment, et dans le cadre de la mise en œuvre de la stratégie nationale française contre les perturbateurs endocriniens visant à réduire l'exposition de la population et de l'environnement à ces substances dangereuses, le ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie a interdit le bisphénol A dans tous les matériaux au contact alimentaire à partir du 1^{er} janvier 2015 (loi n° 2012-1442 du 24 décembre 2012). C'est d'ailleurs cette même loi qui a interdit, depuis le 1^{er} janvier 2013, le bisphénol A dans tous les contenants alimentaires destinés aux nourrissons et enfants en bas âge. L'utilisation du bisphénol A dans les biberons avait déjà fait l'objet d'une interdiction en 2010.

De même, dans le cadre la stratégie nationale contre les perturbateurs endocriniens, présentée par le ministre de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie en 2014, l'INERIS a attribué deux labels « ticket de caisse sans bisphénol A » au

distributeur Lidl et au fabricant de papier thermique Koehler (Figure 3) [41]. Par contre, aucune norme n'a été trouvée pour la limite légale de bisphénol A dans l'eau de surface ou dans les effluents.

Malgré l'interdiction de ces substances polluantes dans certaines activités industrielles, les alkylphénols et le bisphénol A restent toujours utilisable dans d'autres secteurs industriels, non alimentaires, ce qui forme un facteur de risque pour la contamination des eaux et, donc, une surveillance et des moyens de traitement sont nécessaires.



Figure 3. Le ticket de caisse élaboré par l'INERIS portant le label sans BPA

Partie I.2

Généralités sur les procédés d'oxydation avancée et les procédés électrochimiques du traitement

Le traitement des eaux résiduaires par voie biologique est souvent un processus économique en comparaison avec d'autres options de traitement. Cependant, il existe des effluents connus pour contenir des substances organiques non biodégradables et les processus biologiques ne sont pas ou peu efficaces dans ce cas. Des méthodes alternatives ont été proposées alors pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (AOPs pour Advanced Oxidation Process) comme alternative attrayante pour le traitement de ce genre d'eaux usées. Dans cette partie bibliographique, nous citons les différents procédés d'oxydation avancée trouvés dans la littérature. Nous parlons des espèces radicalaires en général et des radicaux hydroxyles en particulier : caractéristiques, voies de formations et réactivités. Dans la dernière partie, nous définirons l'oxydation électrochimique et le procédé électro-fenton en détail (principe, cellules électrochimiques, avantages et inconvénients).

I.2.1. Les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont définis, comme les procédés de traitement d'eau fonctionnant à température et pression proches des conditions ambiantes. Ils ont pour objectif d'obtenir des rendements d'oxydation poussés pour les polluants difficiles à oxyder. Les procédés d'oxydation avancée sont fondés sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, par exemple les radicaux hydroxyles, pour dégrader les polluants organiques toxiques, récalcitrants et/ou non biodégradables [42].

Les procédés d'oxydation avancée (POA) peuvent être divisés en quatre groupes [43] :

- Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) ;
- les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; TiO_2/UV) ;
- les procédés d'oxydation sonochimiques ;
- et les procédés d'oxydation électrochimique.

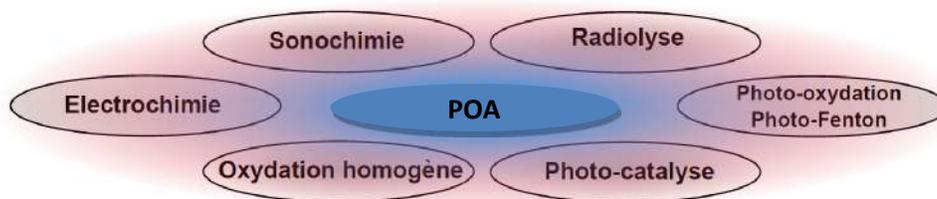


Figure 4. Différents procédés d'oxydation avancée trouvés dans la littérature

Le couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ représente le système d'oxydation avancée le plus connu (Procédé Fenton) et le moins complexe, lequel est souvent employé dans le traitement des effluents industriels (Figure 5). L'oxydation par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ est souvent employée pour éliminer les micropolluants ou les composés toxiques. L'avantage de ce système réside en sa simplicité d'utilisation et son efficacité bactéricide, ce qui explique son développement à grande échelle aux États-Unis et en Europe comme étape de

désinfection dans le traitement des eaux potables [44], [45]. Les procédés d'oxydation photocatalytiques et sonochimiques sont des technologies qui nécessitent en général moins de réactifs et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres procédés d'oxydation avancée. On peut observer toutefois un développement industriel plus avancé pour les procédés photocatalytiques que sonochimiques [46]. Les procédés électrochimiques d'oxydation sont considérés comme des procédés propres ce qui les rend particulièrement intéressants du point de vue environnemental. Ils peuvent s'appliquer à grand nombre de polluants et traiter les solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. L'aspect non polluant de l'énergie électrique comme réactif et la facilité d'automatisation des procédés électrochimiques ont amenés au développement de systèmes électrolytiques à l'échelle laboratoire pour le traitement d'effluents contaminés par divers polluants organiques (phénol, acides humiques, etc.). En revanche, très peu de procédés électrochimiques ont été développés à l'échelle industrielle pour le traitement des eaux usées municipales ou industrielles [47].

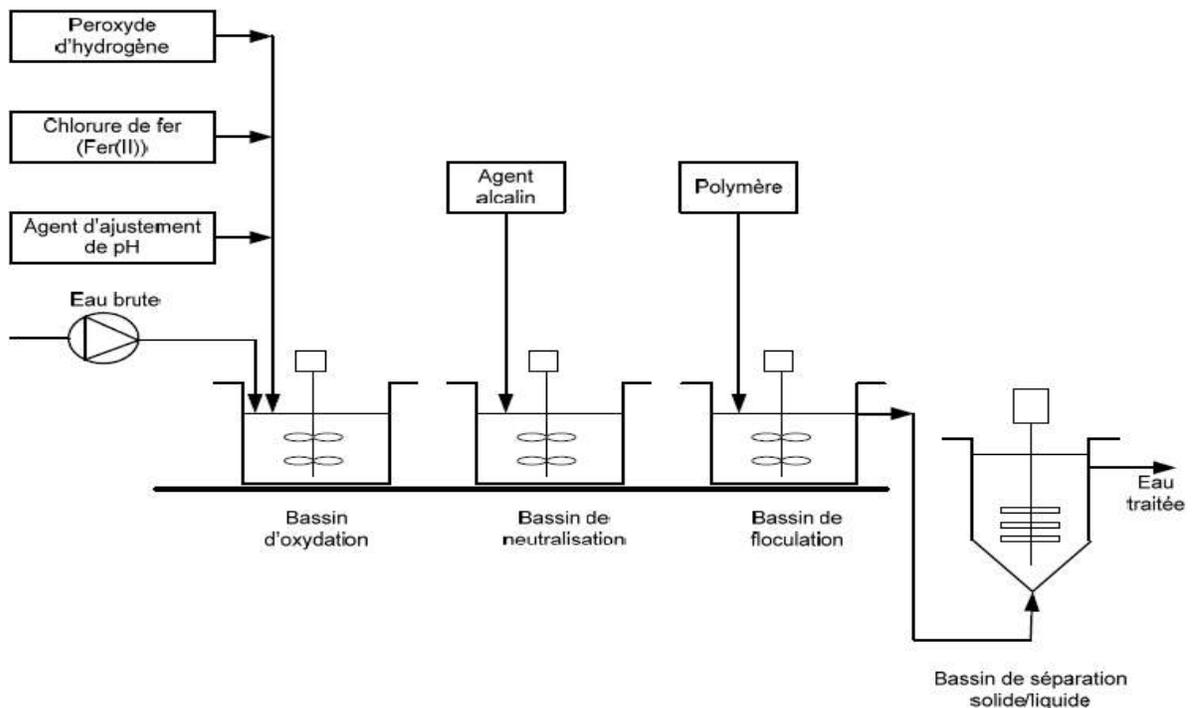


Figure 5. Traitement d'effluents par le procédé Fenton [48]

I.2.2. Les radicaux hydroxyles

Les procédés d'oxydation avancée utilisés dans le domaine de traitement de l'eau sont basés, essentiellement, sur la génération des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) qui sont des espèces radicalaires très oxydantes. Il est ainsi intéressant de présenter dans ce paragraphe la caractéristique des ces radicaux ainsi que leurs voies de formation, leurs rôles et leurs réactivités notamment envers les polluants organiques.

I.2.2.1. Caractéristiques

Les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) sont des molécules composées d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Cette caractéristique leur confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, ils sont très réactifs vis-à-vis des nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques) et inorganiques. Les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Par réaction avec la plupart des polluants organiques, les radicaux hydroxyles initient une chaîne de réactions radicalaires capables d'oxyder la plupart des polluants organiques jusqu'à leurs minéralisations complètes en CO_2 et H_2O [42]. Le potentiel normal d'oxydoréduction élevé du radical hydroxyle par rapport à l'électrode normale à hydrogène ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ENH}$ à 25°C) en fait donc un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ENH}$ à 25°C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ENH}$ à 25°C) [49]. Le radical hydroxyle est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} secondes. Il devient donc difficile, voire impossible, de le détecter et de l'identifier directement [47]. Par contre, il existe des méthodes d'identification et de quantification indirecte basées sur la réaction des radicaux avec des composés ajoutés initialement dans le milieu réactionnel. Un exemple concerne le diméthylsulfoxyde (DMSO), un solvant organique polaire soluble dans l'eau, qui donne lieu à la formation de l'acide méthylsulfonique comme produit primaire et d'autres produits résultants de la propagation de la réaction d'hydroxylation. Ces derniers peuvent être quantifiés par UV,

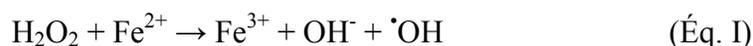
HPLC ou chromatographie ionique. Cette quantification permet par la suite d'en déduire la concentration des radicaux hydroxyles formés [50–54].

Couple redox	Réactions	Potentiel (V/ENH) à 25°C
$\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,81
O_3/O_2	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2,05
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
HClO/Cl^-	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
Br_2/Br^-	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,06
$\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	0,95
I_2/I^-	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,53

Tableau 6. Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement de l'eau [47]

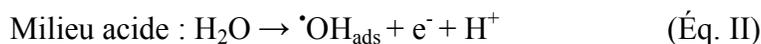
I.2.2.2. Voies de formation

Les radicaux hydroxyles peuvent être formés par voie chimique, photochimique ou électrochimique. La formation chimique peut être obtenue par le réactif de Fenton, par photolyse du peroxyde d'hydrogène et par radiolyse ou irradiation de l'eau. La méthode par le réactif de Fenton (H_2O_2 , Fe^{2+}) reste la plus connue et, certainement, la plus ancienne pour laquelle le peroxyde d'hydrogène subit en présence des ions ferreux, et comme première étape, une réduction avec formation de radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), selon la réaction [55] :



La voie photochimique consiste en l'irradiation de l'eau à traiter par un rayonnement UV ou visible de longueur d'onde judicieusement choisie pour que l'énergie des photons soit absorbée par le milieu. Une fois cette énergie absorbée, une série de réactions

photochimiques est initiée conduisant à la formation d'intermédiaires radicalaires y compris le radical hydroxyle [56]. Les procédés électrochimiques, en milieu aqueux, passent souvent par l'électrolyse de l'eau, c'est-à-dire la décomposition de celle-ci en oxygène du côté anodique et en hydrogène du côté cathodique. Le mécanisme réactionnel dépend fortement de la nature de l'électrode utilisée. Cependant, il a été mis en évidence que la première étape de la décharge anodique de l'eau passe par la formation du radical hydroxyle, et ce, quel que soit le type d'électrode. Il est à noter que, contrairement à la formation chimique des ($\cdot\text{OH}$) où les radicaux sont libres dans un milieu en phase homogène, les radicaux sont spontanément adsorbés à la surface de l'électrode lors de leur formation électrochimique anodique. Ainsi, dans les deux conditions de pH (acide ou basique), nous avons :



Ou si nous incorporons maintenant dans ces deux réactions, l'électrode qui peut être du type «anode-oxyde» et symbolisée par MO_x , nous avons :



Bien qu'adsorbées, ces espèces radicalaires restent très réactives et très oxydantes envers les produits susceptibles de réagir à la surface de l'électrode.

I.2.2.3. Réactivité

Les radicaux hydroxyles réagissent sur un très grand nombre de molécules. Leur attaque sur les composés organiques et minéraux se fait selon les modes suivants [57] :

- i. Arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation). Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H ;

- ii. Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation). Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un cycle aromatique.
- iii. Transfert électronique : Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.

I.2.3. L'oxydation électrochimique

L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes (Figure 6) :

- Soit de manière directe ;
- Soit de manière indirecte.

I.2.3.1. Oxydation directe

Théoriquement, il y a effet direct sur un espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode [47]. L'oxydation électrochimique directe est possible à faible potentiel, avant l'oxydation de l'eau, mais la vitesse de réaction possède souvent une cinétique faible qui dépend de l'activité electrocatalytique de l'anode. Nous pouvons ainsi différencier plusieurs matériaux anodique capable d'oxyder directement les polluants organiques sur la surface de l'électrode, via des $\cdot\text{OH}$ adsorbé tels que les anodes en diamant dopé au bore (BDD) et les anodes en oxydes métalliques (le dioxyde d'iridium, le dioxyde de ruthénium et de titane, le dioxyde d'iridium et de titane et le dioxyde de plomb). Ces matériaux d'électrodes ont aussi prouvé une capacité d'oxydations électrochimiques élevées envers les polluants dans les eaux [43], [58–61]. Cependant, le problème principal de l'oxydation à un potentiel anodique fixe, avant le dégagement d'oxygène, est la diminution de l'activité catalytique, en raison de la formation d'une couche de polymère sur la surface de l'anode (passivation de l'électrode). Cette désactivation dépend : (i) des propriétés d'adsorption de la surface anodique, (ii) de

la concentration et (iii) de la nature des composés organiques et leurs intermédiaires de dégradation. En particulier, la diminution de l'activité électrocatalytique est moins prononcée avec les anodes ayant de faibles propriétés d'adsorption et des surfaces inertes telles que le diamant dopé au bore tandis qu'il est plus évident en présence de concentrations élevées de substrats organiques et aromatiques tels que les composés phénoliques [62].

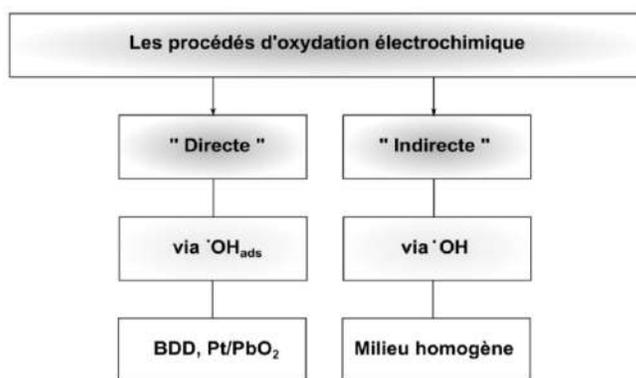


Figure 6. Les principaux types d'oxydation électrochimique et ses principes de fonctionnement

I.2.3.2. Oxydation indirecte

L'action indirecte consiste à traiter les polluants sans échange direct avec les électrons à la surface de l'anode, mais plutôt grâce à la médiation de certaines espèces électrogénérées qui agissent comme intermédiaires réactionnels, entre l'électrode et les composés organiques. Ces médiateurs d'oxydation peuvent être essentiellement des oxydants chimiques forts, tels que le radical hydroxyle, le chlore actif, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène,... Les conditions principales pour obtenir des rendements élevés pour des procédés électrolytiques indirects sont les suivantes : le potentiel au niveau de laquelle l'espèce intermédiaire est produite ne doit pas être à proximité de potentiel de dégagement d'oxygène ou d'hydrogène, le taux de génération des intermédiaires doit être élevé, la vitesse de réaction des espèces intermédiaires et le polluant doit être plus élevé que le taux de toutes les réactions concurrentes et le polluant adsorbés doit être minimisé. Les procédés électrochimiques basés sur l'oxydation indirecte et destinés au traitement de l'eau présentent un avantage évident par rapport aux procédés électrochimiques basés sur

l'oxydation directe : la possibilité de traiter des espèces non électroactives et la non-passivation de l'électrode avec le temps à cause de la formation d'un polymère sur la surface de l'électrode. Cet avantage garantit une durée de vie plus longue pour l'électrode et met en œuvre le bon fonctionnement du procédé après plusieurs utilisations [62].

I.2.4. Procédé électro-Fenton

I.2.4.1. Généralité

Le procédé électro-Fenton est un procédé électrochimique indirect qui se distingue des autres procédés d'oxydation avancée par la génération *in situ* du réactif de Fenton conduisant à la formation des radicaux hydroxyles (Figure 7) [63]. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), en utilisant comme seul réactif l'oxygène dissous pour former du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence du Fer (II). Ce dernier est ajouté initialement en quantité catalytique et reste inclus dans le cycle d'oxydoréduction [57].

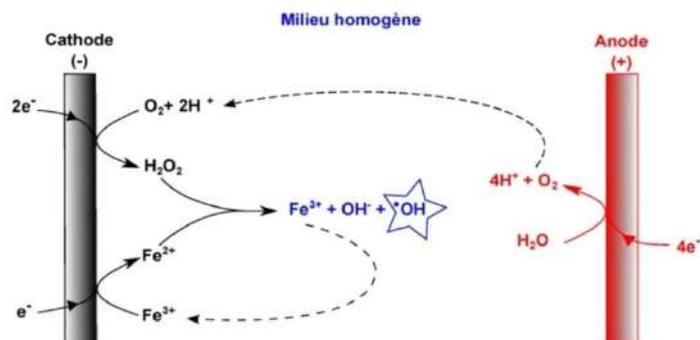


Figure 7. Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton

I.2.4.2. Principe du procédé électro-Fenton

Ce procédé est basé sur la production électrochimique *in situ* des réactifs de Fenton : le peroxyde d'hydrogène par réduction de l'oxygène dissous à la cathode et le Fe^{2+} par réduction de Fe^{3+} , initialement ajoutée sous forme de sel, suivant les réactions [63–67] :



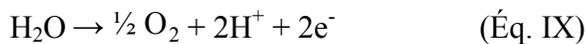
Une fois produits dans le milieu aqueux acidifié, ces réactifs conduisent à la formation de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), un oxydant très puissant (avec $E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$), suite à la réaction classique de Fenton [63–67] :



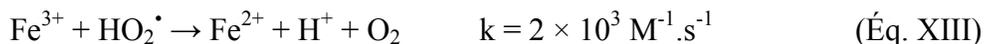
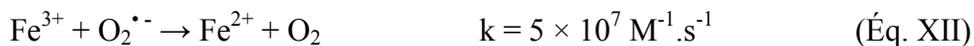
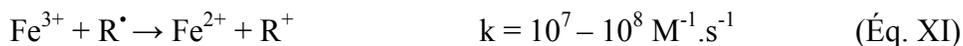
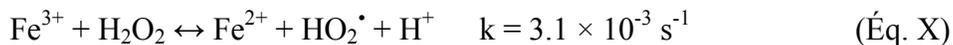
Puisque cette réaction a lieu en milieu légèrement acide, elle peut aussi être écrite comme [63], [68] :



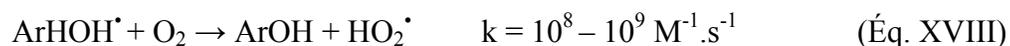
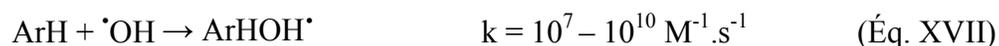
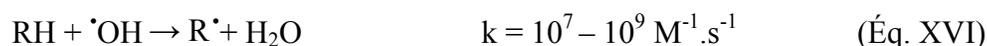
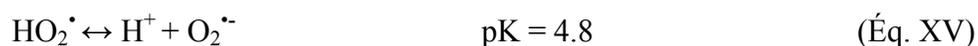
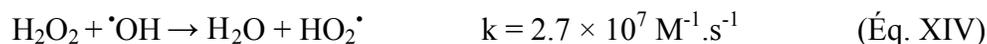
À l'anode, la réaction qui se déroule est dépendante du matériau d'électrode. Dans le cas d'une électrode inerte, c'est généralement l'oxydation de l'eau qui aura lieu selon la réaction [64–66] :



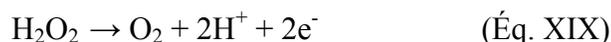
Ces radicaux hydroxyles produits, peuvent potentiellement réagir ensuite avec des polluants organiques afin de les dégrader. Le procédé électro-Fenton prend effet si la solution contaminée est ajusté à pH optimum de 2,8 – 3 et peut être propagé par le comportement catalytique lié au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Ainsi, seule une petite quantité de Fe^{2+} est nécessaire puisque ces ions ferreux sont régénérés d'une manière continue à la cathode selon la réaction VI, mais également à partir des réactions entre Fe^{3+} avec H_2O_2 , Fe^{3+} avec l'ion superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$), Fe^{3+} avec les composés organiques et Fe^{3+} avec la radicale hydroperoxyde ($\text{HO}_2\cdot$) [63], [66] :



L' HO_2^\bullet généré présente une faible force d'oxydation par rapport à $\bullet\text{OH}$ envers la matière organique. La propagation de la réaction de Fenton est possible grâce à la production de HO_2^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$ ainsi que l'attaque de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) sur les substances organiques saturées (RH) ou aromatiques (ArH), ce qui donne des dérivés déshydrogénés ou hydroxylés respectivement [63], [69] :



Il faut noter que plusieurs réactions parmi celles qui sont citées ci-dessus jouent un rôle piègeurs conduisant à la destruction de H_2O_2 et sont, par conséquent, des réactions parasites en concurrence avec la réaction de Fenton. On peut citer les réactions comme la réaction entre le Fe^{3+} et H_2O_2 , la réaction entre l' $\bullet\text{OH}$ et H_2O_2 et la réaction d'oxydation à l'anode de H_2O_2 déjà formé sur la cathode. Cette dernière correspond au processus inverse de la réduction cathodique de l' O_2 en H_2O_2 , notamment, en cellule électrochimique monocompartmentée selon :



I.2.4.3. Les cellules électrochimiques pour le procédé électro-Fenton

C'est surtout depuis une quinzaine d'années que de nombreuses études ont été publiées sur l'utilisation du procédé électro-Fenton pour la dégradation de polluants organiques [66], [70], [71]. Diverses cellules électrochimiques ont été utilisées et se distinguent par :

- a- le fait qu'elles soient monocompartmentées [72], [73] ou constituées de 2 compartiments (anodiques et cathodiques) séparés [67] ;

- b- par la nature de leurs cathodes (feutre de carbone [74], [75], électrode à diffusion gazeuse (O_2) [76],...);
- c- par la nature de leurs anodes et donc des réactions qui peuvent s'y produire (platine, BDD, PbO_2 ,...).

Les cellules monocompartimentées ont l'avantage de présenter les plus faibles tensions d'électrolyse en raison de l'absence de séparateur et également de simplifier la configuration de l'électrolyseur et sa mise à l'échelle pilote (Figure 8, d-f). L'inconvénient majeur réside dans les possibilités d'oxydation anodique de H_2O_2 formé à la cathode et d'oxydation directe à l'anode de molécules de polluants qui peuvent induire des dépôts bloquant la surface de l'anode. Ces raisons ont conduit certains auteurs à concevoir des cellules à 2 compartiments séparés par des membranes échangeuses de cations (Figure 8 a) ou d'anions (Figure 8 c) [77] ou carrément par des ponts salins (Figure 8 b) [78], [79].

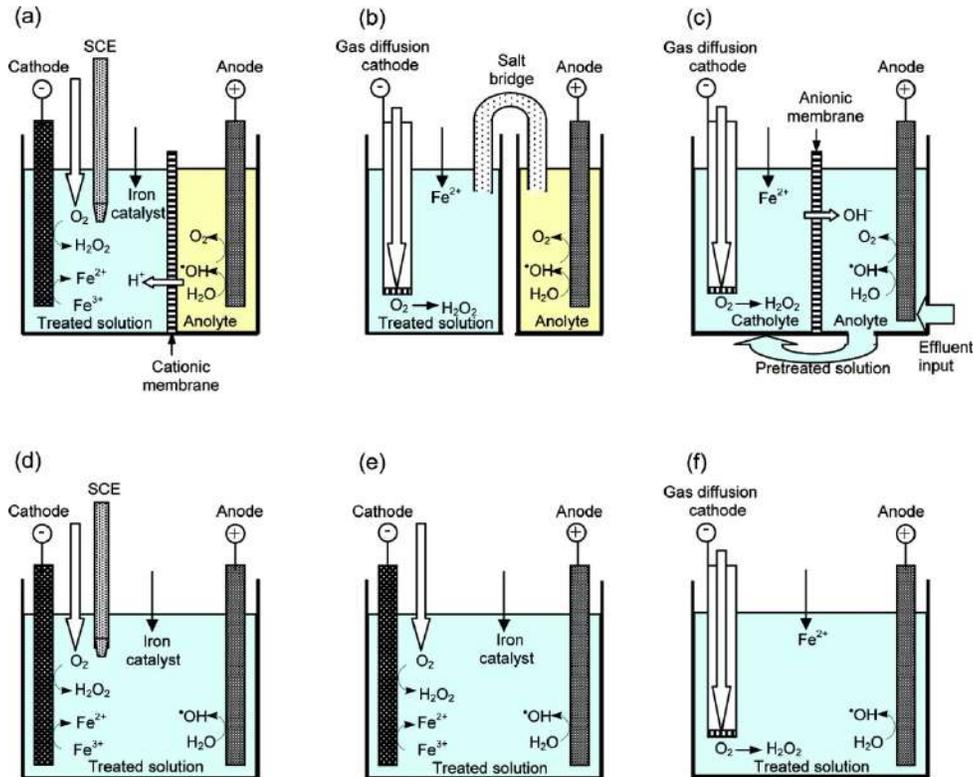


Figure 8. Représentation schématique des cellules électrochimiques séparées (a-c) et monocompartimentées (d-f) utilisées dans le traitement de polluants organiques dans les effluents par le procédé électro-Fenton [63]

Toutefois, la diffusion de l'air ou de l'O₂ en solution peut être faite à travers l'électrode en utilisant une cathode poreuse à diffusion gazeuse (Figure 8b, c et f), comme il peut être effectué à l'extérieur de la cathode en milieu homogène par barbotage (Figure 8a, d et e) [76]. La diffusion de l'air à travers la cathode peut diminuer le temps d'interface solide-liquide (électrode-solution) à cause des bulles d'air formés tout au long de la cathode et présente, donc, l'inconvénient de diminuer l'efficacité du traitement. Par contre, la distribution de l'air ou de l'O₂ en milieu homogène par barbotage peut créer de la convection dans la cellule et amener des modifications des conditions hydrodynamiques dans l'électrolyseur influençant ainsi l'efficacité du traitement.

D'après Nidheesh et son collaborateur [67], le carbone constitue le matériau cathodique le plus utilisé dans les cellules du procédé électro-Fenton sous ses différentes formes : le carbone graphite, les nanotubes de carbone, le carbone vitreux et notamment le feutre de carbone (Figure 9B). Ceci est lié à pour plusieurs raisons notamment [63], [67] : la non-toxicité du carbone comme matériau ; la stabilité, la conductivité et la résistance chimique du carbone ; la faible activité catalytique du carbone envers la décomposition de H₂O₂ ; la limitation de la réduction de O₂ à un processus à 2 électrons et la capacité du carbone à présenter une surtension importante pour l'évolution de la formation de l'H₂.

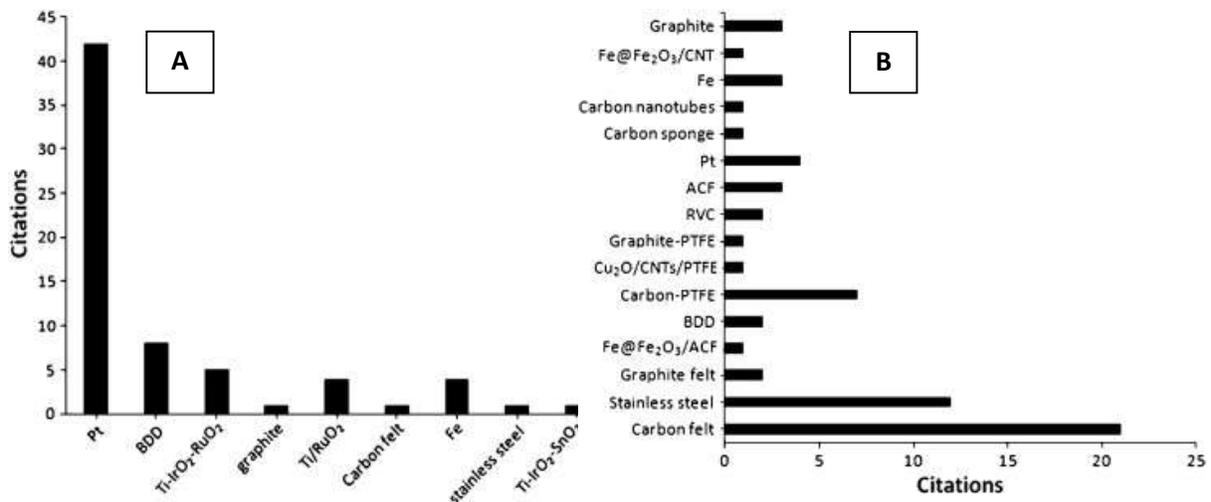


Figure 9. Comparaison entre les matériaux anodiques (A) et cathodiques (B) récemment utilisés dans les cellules électrochimiques du procédé électro-Fenton dans la littérature [67]

Cependant, les matériaux anodiques les plus employés dans les cellules du procédé électro-Fenton sont : le platine, le BDD et les oxydes métalliques (Figure 9A). L'inconvénient majeur de ces matériaux réside notamment dans la difficulté de les transposer à plus grande échelle, au niveau pilote industriel. D'autres configurations de cellules électrochimiques du procédé électro-Fenton type filtre-pressé [80] ou à lit fixe [81] existent également dans la littérature. Par contre, aucune cellule électrochimique du procédé électro-Fenton n'a été développée à des échelles semi-pilote ou pilote industriel et, donc, n'a jamais été appliquée ou couplée à un procédé destiné au traitement d'un effluent réel d'eau à ces échelles.

I.2.4.4. Avantages et inconvénients du procédé électro-Fenton

D'une manière générale, les avantages du traitement par le procédé électro-Fenton résident en [63], [67] : (i) la génération électrochimique de H_2O_2 et du Fe^{2+} (réactifs de Fenton) en solution, (ii) le contrôle de la vitesse de production des radicaux hydroxyles destinés à la dégradation de la matière organique, (iii) éviter de manipuler le H_2O_2 qui est instable et peut être dangereux durant son stockage, son transport et sa manipulation, (iv) faire des économies en supprimant de grosses quantités de réactifs chimiques et (v) supprimer la formation de boues au bout du procédé. L'inconvénient principal du traitement par procédé électro-Fenton vient du fait que la solution à traiter doit être suffisamment conductrice sinon l'ajout d'un électrolyte support s'impose, ce qui augmente le nombre de produits chimiques à utiliser. De plus, cette technique est aussi limitée par la nécessité d'opérer avec du pH ayant des valeurs avoisinantes de 3. C'est donc une technique qui dépend fortement de la valeur du pH de la solution.

Partie I.3

Généralités sur la microélectrode à cavité et les électrodes sérigraphiées commerciales

La microélectrode à cavité est un outil original mis à disposition depuis une vingtaine d'années dans les laboratoires de recherche. Dans cette partie, nous allons parler de l'historique de ce développement et la façon de la fabriquer mais aussi de ses caractéristiques et ses principales applications. De même, nous allons faire le point sur les électrodes sérigraphiées commerciales ou SPE (Screen-Printed-Electrodes) qui sont récemment disponibles sur le marché et qui donnent des perspectives importantes dans le développement de capteurs.

I.3.1. La microélectrode à cavité

I.3.1.1. Historique

La microélectrode à cavité a été initialement lancée dans les années 90 par l'équipe de C.S. Cha de l'université de Wahan (Chine). Les premiers travaux réalisés en France avec cet outil sont issus d'une collaboration entre l'équipe C.S Cha et L.T. Yu du laboratoire d'Électrochimie, Catalyse et Synthèse Organique du CNRS. Les résultats encourageants tant théoriques qu'expérimentaux obtenus avec la microélectrode à cavité a permis d'envisager ensuite sa diffusion rapide dans les laboratoires français [82]. La fin du XX^e siècle a porté avec lui la création d'un réseau national au sein du CNRS pour le pilotage et la diffusion de cet outil dans les laboratoires français. Ce réseau (UMEC) a établi une charte des utilisateurs de MEC qui permet, entre autres, à tous les membres du réseau de bénéficier rapidement des améliorations technologiques et des nouveaux types d'électrodes. De plus, afin de promouvoir la MEC avec le maximum d'efficacité, une formation théorique et pratique est organisée par le service de formation permanente du CNRS au rythme d'une session tous les deux ans. Ainsi, D. Hauchard a fait partie des premiers membres de ce réseau et a développé l'utilisation de la MEC au sein de l'institut Sciences Chimique de Rennes (ISCR).

I.3.1.2. Fabrication de la microélectrode à cavité

Le corps de la microélectrode à cavité est normalement constitué d'un fil de platine de 25 ou 50 μm de diamètre autour duquel une masse de verre cylindrique de plusieurs millimètres de diamètre est fondue. La microcavité est formée soit par attaque chimique à l'eau régale sur du fil de platine, soit par ablation laser du matériau en utilisant un laser femtoseconde. Les dimensions de la cavité peuvent être déterminées au moyen d'un microscope optique équipé d'une vis micrométrique, pour faire la mise au point à la surface de l'électrode puis au fond de la cavité [83]. Le rapport entre la profondeur et le diamètre de la cavité doit être compris entre 0.4 et 1. Au-delà, incorporer la poudre jusqu'au fond de la cavité est difficile, tandis qu'en deçà, la poudre n'est pas stable dans la cavité et pourrait en sortir par gravité en cours d'expérience. La connexion entre le fil

de platine et une tige de cuivre peut être réalisée au moyen de graphite en poudre qui est compacté au fond du corps de l'électrode. La partie de la tige de cuivre qui sert de collecteur de courant est scellée à la paroi de verre avec un mastic étanche en silicone afin de rendre l'ensemble suffisamment rigide et solide ou bien par le moyen des résines époxydes qui durcissent sous l'effet de la chaleur assurant l'étanchéité du système [82], [84]. Entre autre, aucun fournisseur d'appareillages électrochimiques et d'électrodes ne dispose jusqu'à ce jour, parmi la gamme de ses produits, de la microélectrode à cavité. Donc, cette dernière n'existe pas commercialement.

I.3.1.3. Caractéristiques et applications

La microélectrode à cavité (CME) est essentiellement caractérisée par la rapidité et la facilité de sa mise en œuvre et est utilisée essentiellement pour la caractérisation de matériaux en poudre et l'étude des processus cinétiques se déroulant au sein d'une phase solide, notamment dans le cas des matériaux qui sont faiblement solubles dans le milieu réactionnel [85], [86]. La microélectrode à cavité offre la possibilité de réaliser des études de vieillissement accéléré, et ce, pour des matériaux disponibles en très faible quantité. La microélectrode à cavité possède l'avantage d'étudier une quantité faible de matériau, de s'affranchir de l'ajout de liant polymère ou percolant électronique, de diminuer les limitations par la chute ohmique et les effets capacitifs et donc de réaliser des expériences à plus grande vitesse/fréquence d'acquisition [87], [88]. Les faibles courants mis en jeu avec la MEC rendent possibles les études en l'absence d'électrolyte support, tout en conservant un contrôle raisonnable de l'apport de matière par diffusion sphérique, ce qui n'est pas évidemment le cas avec les techniques de caractérisation macroscopiques [89], [90]. Des applications de la MEC comme capteur ont été également trouvées dans la littérature mais sont relativement peu par rapport à l'utilisation de cet outil dans l'étude de matériaux en poudre [91], [92]. Il paraît donc intéressant de tester la MEC comme capteur et l'appliquée dans la détection électrochimique de BPA et des APs directement dans l'eau.

I.3.2. Les électrodes sérigraphiées commerciales

Depuis un certain temps, les électrodes sérigraphiées ou SPE (Screen-Printed-Electrodes) sont présentes commercialement sur le marché. Certaines de ces électrodes intègrent sur le même support la cellule électrochimique intégrée formée par l'électrode de travail, la contre électrode et l'électrode de référence (Figure 10 A). Plusieurs fournisseurs disposent dans leurs catalogues les électrodes sérigraphiées ou SPE : DropSens, Metrohm, PalmSens,... Ces électrodes jetables et/ou à usage unique sont fabriquées pour l'analyse électrochimique dans le domaine de l'environnement [93], [94], le domaine médicale [95–98] ou pharmaceutique [99–101] et le domaine de l'agroalimentaire [102], [103]. Elles sont conçues pour le développement de capteurs électrochimique ou de biocapteurs avec une surface active améliorée [104]. Ces électrodes sont spécialement dédiées pour fonctionner avec des microvolumes d'échantillon et sont idéalement utilisées pour le contrôle de qualité, à des usages de recherche, mais aussi pour l'enseignement de l'électrochimie avec un kit spécifique dédié pour cet objectif [105], [106].

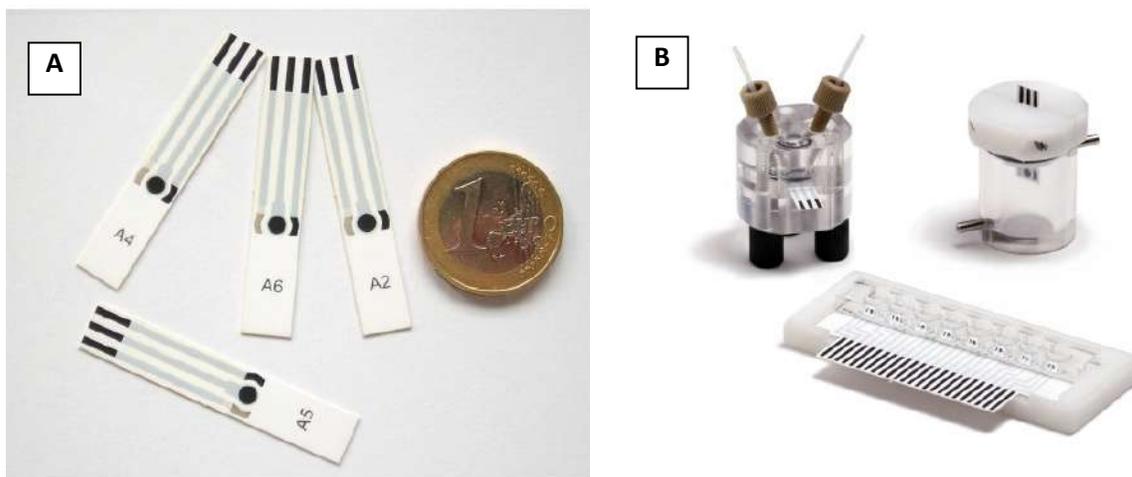


Figure 10. Les électrodes SPE proposées par PalmSens (A) et un exemplaire des cellules électrochimiques à circulation ou thermostatée disponibles dans leur catalogue (B) [106]

Plusieurs variétés de matériaux d'électrodes sont disponibles dans la gamme de ces produits (carbone, platine, or, argent,..) ainsi que des électrodes à surface modifiées par :

le graphène, les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, la polyaniline,... (Figure 11). Ces modifications apportées à l'électrode de travail améliorent généralement la surface spécifique de l'électrode qui conduit à une meilleure réponse électrochimique. Elles sont caractérisées par leurs faibles coûts (quelques €/électrode) et peuvent être personnalisées sur demande et fabriquées selon les spécifications concernant le matériau et le modèle de l'électrode. Des cellules spécifiques à circulation ou des cellules thermostatées de différents matériaux (Téflon, PEEK, méthacrylate,...) sont également proposées dans les catalogues de fournisseurs (Figure 10 B). Ces cellules permettent de réaliser des mesures électrochimiques en continu et/ou dans des conditions expérimentales spécifiques (de température, de pH,...).

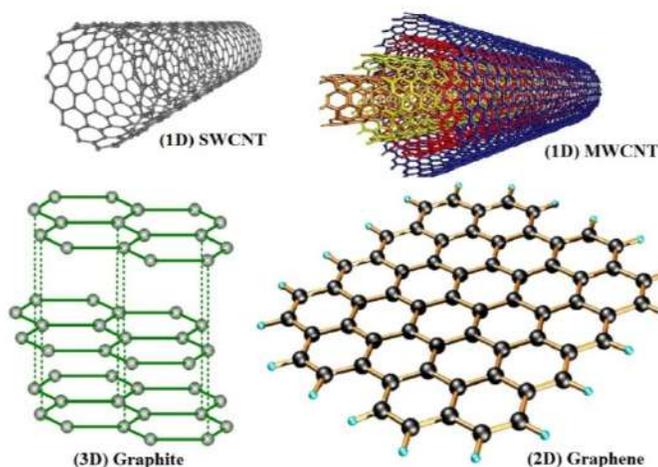


Figure 11. Différentes formes allotropiques du carbone [107]

L'intérêt de ces électrodes et ses potentialités ont été bien démontrés durant ces dernières années dans plusieurs secteurs scientifiques. Il paraît donc intéressant de tester ces outils dans la détection électrochimiques de BPA et des APs.

Partie I.4

État de l'art sur les techniques de détection et les procédés du traitement de bisphénol A et des alkylphénols

Du fait de leur forte utilisation au niveau industriel, le bisphénol A et les alkylphénols ont fait l'objet de nombreuses études qui portent notamment sur le développement des procédés de traitement d'effluents d'eaux contaminées et le développement de méthodes analytiques de détection et de suivi de ces polluants dans les eaux. Dans cette partie, nous allons faire le point sur les procédés de traitement les plus récents, trouvés dans la littérature ainsi que sur les techniques analytiques (chromatographiques, spectrométriques, capteurs,...) concernant la détection de bisphénol A et des alkylphénols dans l'eau.

I.4.1. Détection de BPA et des alkylphénols

Dans le domaine de la détection des espèces chimiques, il convient de distinguer les systèmes d'analyse et les capteurs (chimiques, électrochimiques,...). Les analyseurs sont généralement des systèmes relativement complexes associant différents éléments mécaniques, chimiques et électriques. L'ensemble est souvent coûteux, encombrant et énergivore, ce qui les rend peu aptes à des mesures sur sites. De plus, ces instruments sont souvent accompagnés d'un temps de réponse long (instruments chromatographiques, instruments spectrométriques,...). Les avantages principaux de ces appareillages sont la possibilité d'une analyse complète et précise de l'échantillon [108]. Les capteurs, quant à eux, sont généralement des systèmes simples, constitués d'une couche sensible permettant la reconnaissance de l'espèce et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique ou électrochimique en un signal électrique ou optique. Les avantages principaux des capteurs sont [109] : leur faible encombrement, leur faible consommation énergétique, leur faible coût et des temps de réponse relativement courts. Tous ces avantages en font des outils idéaux pour les mesures sur site et le contrôle de procédé en ligne. Par contre, l'analyse de mélanges complexes nécessite l'emploi d'un grand nombre de capteurs sensibles à l'une ou l'autre espèce ou le passage à l'utilisation des systèmes d'analyses qui permet la séparation des constituants avant de les analyser. Dans cette partie, nous allons résumer les différentes techniques analytiques (analyseurs et capteurs) trouvées dans la littérature qui s'intéresse à la détection et la quantification des substances phénoliques dans les eaux.

I.4.1.1. Méthodes spectrophotométriques d'absorbance

La spectrophotométrie est une technique analytique qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement, en solution. Plusieurs études ont été trouvées dans la littérature se référant à la détection spectrophotométrique, comme un outil d'analyse simple, notamment pour le suivi des substances phénoliques en solution lors du traitement [2], [110–113]. Kim et ses collaborateurs ont suivi le traitement électrochimique des solutions contaminées par le nonylphénol, le Triton X-100 (4-*tert*-octylphénol polyéthoxylé) et le phénol, en se basant sur les changements des spectres

d'absorbance UV et des spectres de fluorescence [113]. Pour les trois composés, deux bandes distinctes dans les spectres d'absorbance UV étaient présentes. Un d'entre eux se trouvait dans la gamme de 210-230 nm. Cette bande avait un maximum à 211, 220 et 223 nm, respectivement, pour le phénol, le nonylphénol et le Triton X-100. L'autre bande était moins intense, mais très distincte pour de nombreux composés phénoliques, localisés dans la gamme de longueurs d'onde de 240-290 nm. Son maximum a été constaté à 270, 275, et 275 nm respectivement pour le phénol, le nonylphénol et le Triton X-100. Cependant, les auteurs ont décrit une augmentation du maximum d'absorbances suivis par une diminution de ces dernières au cours du traitement. Ce phénomène a été attribué à la formation des produits métabolites absorbant dans une zone voisine des maximums de longueurs d'onde des molécules mères.

Le changement de l'absorbance des spectres UV lors du traitement par un procédé d'oxydation avancée (UV- C et UV-A/TiO₂) a été utilisé par De La Fuente et ses collaborateurs pour suivre le traitement du nonylphénol éthoxylé [111]. Les auteurs ont décrit la présence de plusieurs bandes caractéristiques qui apparaissent autour de 200, 224 et 277 nm. Pourtant, le suivi des spectres UV a été couplé à une méthode chromatographique pour la quantification du nonylphénol éthoxylé au cours du temps. Par ailleurs, Serpone et ses collaborateurs ont reporté dans leur revue les spectres d'absorbance UV de différents composés phénoliques dans l'eau [110] : le pentachlorophénol, le 4-chlorophénol, 4-méthylphénol et le phénol (Figure 12). Le pentachlorophénol possède trois bandes dont les maximums étaient présents pour une longueur d'onde de 215, 255 et 300 nm. Le 4-chlorophénol possède deux bandes dont les maximums étaient présents pour une longueur d'onde de 225 et 280 nm. Le 4-méthylphénol (*p*-crésol) possède deux bandes dont les maximums étaient présents pour une longueur d'onde de 212 et 275 nm. Finalement, le phénol possède deux bandes intenses dont les maximums étaient présents pour une longueur d'onde de 210 et 268 nm.

Pour conclure, la spectrophotométrie paraît une technique simple et pratique pour la détection et la quantification d'un seul composé phénolique en solution. Par contre, nous n'avons pas trouvé des références bibliographiques décrivant les limites de détection de

ces composés avec cette technique qui ne devrait pas dépasser l'ordre de quelques 0.1 mg/L. Par ailleurs, le suivi en continu d'un procédé de traitement contenant un mélange de produits phénoliques et/ou générant des sous-produits de dégradation phénoliques qui absorbent dans les mêmes zones d'absorbance que leurs molécules mère, apparaît très complexe. Ceci conduit à des résultats d'analyse erronée due à l'addition des absorbances et une technique de séparation sera donc nécessaire.

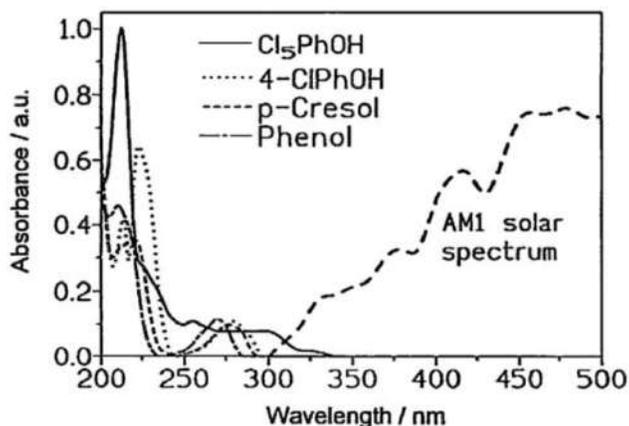


Figure 12. Les spectres d'absorption de diverses substances phénoliques en milieu aqueux [110]

I.4.1.2. Méthodes spectrofluorométriques

La spectroscopie de fluorescence ou spectrofluorométrie repose sur l'analyse de la fluorescence d'un échantillon. Elle implique l'utilisation d'une source de rayonnement d'énergie donnée qui va exciter les électrons de la molécule de certains composés. Leurs désexcitations conduisent à l'émission de rayonnements de plus basse énergie. La détection des alkylphénols à partir des matrices environnementales peut être effectuée par fluorescence. Pour ce mode de détection, la longueur d'onde d'excitation des alkylphénols est fixée à 230 nm et la longueur d'onde d'émission à 300 nm [114]. Rima et Assaker ont montrés l'évolution de la dégradation du 4-nonylphénol dans ces échantillons par la fluorescence au cours du traitement [112]. Ces spectres ont été obtenus pour des longueurs d'onde d'excitation et d'émission à 260 et 305 nm respectivement. Kim ses collaborateurs se sont référés aux spectres d'émission de fluorescence du nonylphénol et du Triton X-100 (octylphénol éthoxylé) pour suivre l'efficacité de leur

procédé du traitement par ozonation [113]. Les auteurs ont décrit que le spectre d'émission du nonylphénol comprend une seule bande située dans l'intervalle de longueurs d'onde entre 290 et 360 nm, le maximum était à 308 nm. Il faut noter que, les spectres de fluorescence du nonylphénol et du Triton X-100 sont presque identiques. Ceci limite le suivi d'un procédé de traitement contenant un mélange de produits phénoliques et/ou générant des sous-produits de dégradation phénoliques en solution.

I.4.1.3. Méthodes chromatographiques

Les méthodes chromatographiques sont souvent des méthodes de choix pour l'analyse de BPA et des APs. Plusieurs méthodes d'analyse chromatographique ont été trouvées dans la littérature, dont celles qui ont été mises en disposition par le centre d'expertise en analyse environnementale de Québec pour la détermination des composés phénoliques dans les eaux [37], [115], [116].

- En phase gazeuse (CPG)

La première méthode d'analyse trouvée s'applique à la détermination des alkylphénols dans les eaux usées notamment : le 4-*tert*-octylphénol, le nonylphénol et le 4-nonylphénol [37]. Cette méthode consiste à extraire les composés phénoliques de l'échantillon par extraction liquide-solide (SPE) sur une colonne de type C₁₈. L'extrait est évaporé à sec et une dérivation aura lieu en présence de BSTFA + 1 % TMCS et de pyridine. Les composés sont séparés sur une colonne de chromatographie en phase gazeuse. Le détecteur utilisé est un spectromètre de masse, ce qui permet l'identification des composés à l'aide du jumelage des temps de rétention et des ions spécifiques choisis en mode d'acquisition d'ions sélectifs (SIM). Les concentrations des composés qui sont contenues dans l'échantillon sont calculées en comparant les surfaces des pics des produits de l'échantillon à celles obtenues avec des solutions étalons de concentrations connues. Les limites de détection de cette méthode ont été présentées dans la fiche technique de cette méthode et qui varient entre 0.1 et 62.5 µg/l selon le composé.

La deuxième méthode d'analyse permet l'identification et la quantification d'une quarantaine de composés phénoliques dans les échantillons solides et liquides aqueux

[116]. Le principe de cette méthode repose sur trois étapes. Pour les échantillons solides, la première étape permet d'extraire des matrices échantillonnées, les composés phénoliques à l'aide de dichlorométhane. La seconde étape, commune aux échantillons solides et liquides, consiste à produire par synthèse *in situ* en phase aqueuse des dérivés acétates avec de l'anhydride acétique. Dans la troisième étape, après extraction double avec le dichlorométhane, les dérivés acétates produits sont concentrés puis analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) fonctionnant dans le mode d'acquisition d'ions sélectifs (SIM). La concentration des composés phénoliques dans les échantillons est déterminée par comparaison des aires des pics chromatographiques obtenus à un temps de rétention donné avec celles de chacune des solutions étalon de chacun des composés phénoliques. Le domaine d'étalonnage utilisé dans cette méthode pour le dosage par chromatographie gazeuse couplé au spectromètre de masse se situe entre 1 et 20 ppm de composés phénoliques. Les limites de détection sont de l'ordre de 0.05 µg/L et 0.03 mg/Kg et les limites de quantification est de l'ordre de 0.15 µg/L et 0.09 mg/Kg respectivement pour les matières liquides aqueuses et les matières solides.

- ***En phase liquide (CPL)***

La troisième méthode d'analyse permet d'analyser simultanément 19 substances, soit les nonylphénols éthoxylés, qui comprennent de 1 à 17 unités d'éthoxylates (NP₁₋₁₇EO), l'acide nonylphénoxyacétique (NP₁EC) et l'acide nonylphénoxyéthoxyacétique (NP₂EC) dans l'eau souterraine, l'eau de surface, l'eau potable et les eaux usées industrielles et municipales [115]. Le domaine d'étalonnage se situe entre 0 et 500 µg/L de NPEC. Lorsqu'il est reporté à l'échantillon, le domaine d'application se situe entre 0.005 et 10 µg/L. Pour les échantillons fortement contaminés (supérieurs à 10 µg/L), une dilution appropriée de l'échantillon ou de l'extrait peut être utilisée. Le domaine d'étalonnage se situe entre 0 et 300 µg/L de NPEO. Lorsqu'il est reporté à l'échantillon, le domaine d'application se situe entre 0.01 et 6 µg/L. Les surfactants sont extraits d'un échantillon d'eau acidifiée par passage à travers une colonne de charbon activé. Ils sont ensuite élués avec un mélange de dichlorométhane/méthanol/acide formique. L'éluat recueilli est ensuite amené à sec et le résidu est dissout dans un volume de méthanol contenant

l'étalon interne. La quantification est réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase liquide couplé à un spectromètre de masse en tandem (LC-MS/MS), en mode MRM (multiple reaction monitoring). La colonne chromatographique est de type C₈.

Également, une méthode d'analyse chromatographique des alkylphénols dans l'eau a été développée et validée par Kvistad et ses collaborateurs [2]. Les alkylphénols sont extraits sur des colonnes en phase solide en polystyrène (SPE). La quantification est réalisée par chromatographie liquide en phase inverse avec détection UV à 278 nm. La méthode est validée pour la détermination de la 4-n-hexylphénol, le 4-*tert*-octylphénol et le nonylphénol dans un intervalle de concentration de 1 à 100 µg/L avec le 4-heptylphénol et/ou le 4-octylphénol comme étalon(s) interne. La répétabilité de la méthode était entre 1 et 6 % (RSD) au niveau de 100 µg/L. La précision de la méthode était de 98 - 104 %. La limite de détection (LD) était de l'ordre de 0.1 - 0.2 µg/L pour les échantillons d'eau.

Le bisphénol A et une dizaine de perturbateurs endocriniens ont été détectés par une méthode chromatographique en phase liquide couplée à une spectrométrie de masse et précédée par une extraction sur phase solide par R-Mozaz et ses collaborateurs [117]. Le bisphénol A a été particulièrement détecté en mode d'ionisation négative avec une limite de détection de l'ordre de 6 ng/L. D'autres méthodes chromatographiques ont été aussi reportées dans la littérature [118–120], ainsi que d'autres méthodes qui s'intéressent à l'analyse des alkylphénols halogénés et ses métabolites [3] et les alkylphénols éthoxylés et ses métabolites dans l'environnement aquatique [34].

Malgré la richesse de la littérature concernant les méthodes chromatographiques destinées à l'analyse des composés phénoliques dans les eaux, il peut être remarqué que ces méthodes nécessitent un temps d'analyse important ainsi qu'elles imposent un prétraitement de l'échantillon analysé par : soit une étape de dérivation pour améliorer la volatilité des alkylphénols comme à titre d'exemple le cas de la chromatographie gazeuse couplé à la spectroscopie de masse, soit une étape d'extraction et de concentration sur colonne (SPE) comme par exemple le cas de la chromatographie liquide lié a un détecteur ultra-violet pour pouvoir détecter ces composés à l'état de trace (étape de préconcentration). Ces étapes rendent les méthodes chromatographiques consommatrices

de temps et d'argent, et malgré leurs efficacités, elles incitent à développer des méthodes rapides avec des réponses instantanées pour répondre à certains besoins (contrôle analytique, suivi d'un procédé, ...).

I.4.1.4. Les méthodes électrochimiques

Les capteurs forment une classe d'outil possédant la capacité de détecter et de reconnaître des espèces (chimiques ou électrochimiquement active) dans une matrice en transformant des informations chimiques ou électrochimiques en un signal analytique utile [26]. Récemment, le domaine des capteurs a connu un renouveau tout à fait remarquable. Celui-ci est le résultat de trois facteurs principaux : le premier de ces facteurs est le besoin très vif en capteurs fiables qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans tous les domaines. Le second est lié à la généralisation de l'automatisation dans le génie des procédés qui requiert, à l'origine de la chaîne, des sondes de qualité. Le troisième est l'intrusion en force des méthodes de microfabrication de l'électronique dans la technologie de réalisation des capteurs [108].

I.4.1.4.1. Titration potentiométrique

Les fournisseurs des électrodes et des appareillages de titration basée sur les techniques potentiométriques sont nombreux (Metrohm, Radiometer,...), mais peu sont les fournisseurs qui disposent parmi la gamme de leurs produits des dispositifs dédiés pour la détection des alkylphénols en particulier et des perturbateurs endocriniens en général. Par contre, le fournisseur *Metrohm* dispose d'une électrode de taille millimétrique, dédiée au titrage des surfactants non ioniques en milieu aqueux (*Réf. : Électrode NIO 6.0507.010*). L'une des applications de cette électrode consiste à déterminer l'éthoxylate de nonylphénol par titrage potentiométrique avec du tétraphénylborate de sodium sur une gamme de pH allant de 0 à 12. La limite de détection minimale de cette électrode est de l'ordre de 0.1 mg/L. D'où cette électrode est inefficace pour détecter des traces et des ultra-traces de polluants en milieu aqueux, et donc inutile pour le suivi d'un procédé de traitement.

1.4.1.4.2. Capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques sont largement utilisés et employés grâce à leurs simplicités et leurs sensibilités élevées. Un capteur électrochimique consiste en un transducteur de signal sur la surface d'une électrode capable de détecter et de reconnaître les espèces électrochimiquement actives. C'est le cas du bisphénol A et des alkylphénols dont leurs groupements phénoliques sont électroactifs en oxydation [13], [26]. Pourtant, la détection directe de ces composés sur des matériaux classiques d'électrodes paraît relativement difficile à cause de leurs réponses électrochimiques relativement faibles (oxydation irréversible). Ainsi, de nombreux travaux ont conduit à développer des électrodes électrochimiques possédant des surfaces spécifiques améliorées. L'amélioration est apportée par la modification de la surface de l'électrode par des matériaux avancés (graphène, nanotubes de carbone, nanoparticules d'or, nanoparticules d'argent,...) pour augmenter la surface spécifique de l'électrode, améliorer le signal d'oxydation et améliorer par la suite la réponse du capteur (Figure 13).

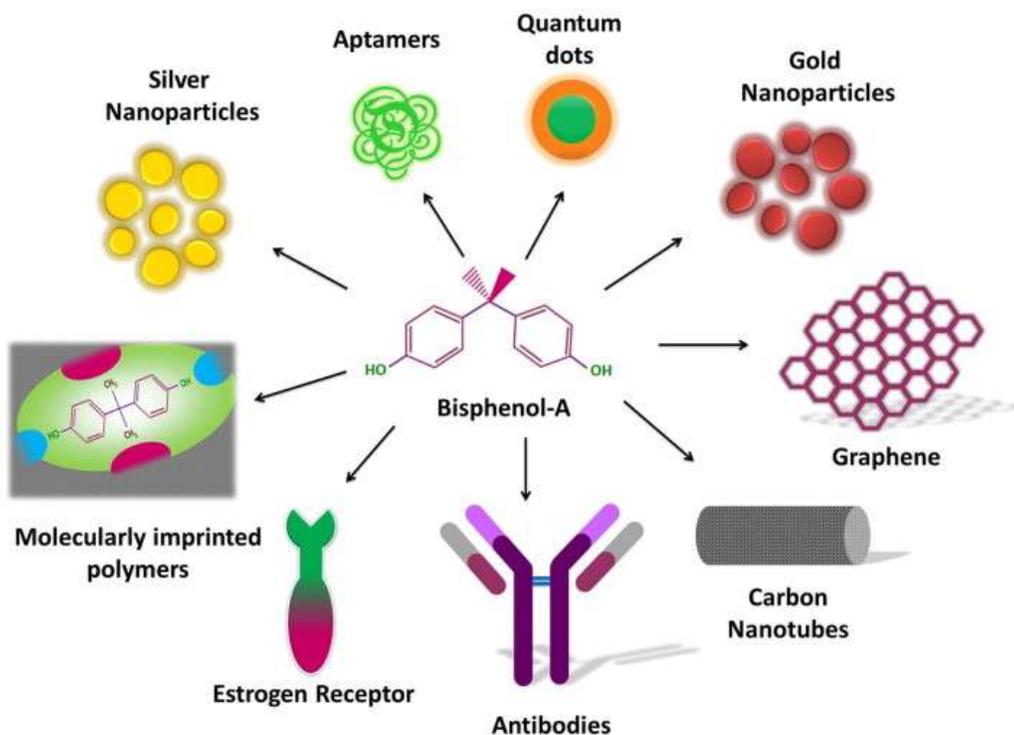


Figure 13. Les nouveaux matériaux et transducteurs utilisés dans la fabrication des capteurs du bisphénol A [26]

Le carbone étant le matériau de base le plus utilisé dans la littérature pour le développement des capteurs électrochimiques d'alkylphénols et de bisphénol A. Ce matériau est relativement peu cher par rapport aux autres matériaux d'électrodes (notamment par rapport aux métaux nobles) et constitue depuis quelques années un bon marché [121]. La plupart vers la majorité des capteurs développés ont été modifiés avec une ou plusieurs couches dans le but d'améliorer le signal électrochimique. Le Tableau 7 représente les capteurs électrochimiques du bisphénol A et des alkylphénols (4-NP, 4-OP et 4-*tert*-OP) les plus récents trouvés dans la littérature. Les performances de ces capteurs peuvent être ainsi comparées (limite de détection, domaine de linéarité,...).

- *Capteur électrochimique à base d'or (Au)*

Peu de capteurs électrochimiques d'alkylphénols et du bisphénol A parmi ceux trouvés dans la littérature utilisent l'or comme matériau de base. Ce matériau étant l'un des métaux nobles qui coûte très cher comme matériau d'électrode (moins cher que le platine). Huang et ses collaborateurs ont développé un capteur électrochimique du 4-nonylphénol à base d'or en modifiant la surface d'électrode avec plusieurs couches en utilisant des nanoparticules d'oxyde de titane (TiO₂), des nanoparticules d'or et une couche de polymère à impression moléculaire (MIP) [122]. La procédure de modification est représentée sur la Figure 14. Cependant, la limite de détection (71 µg/L) et le domaine de linéarité de ce capteur (0.2 mg/L – 0.11 g/L) ne permettent pas la quantification de la micropollution dans les eaux.

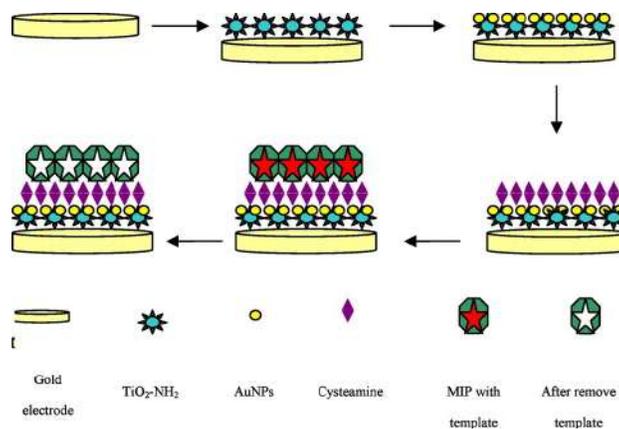


Figure 14. La procédure de modification de la surface de l'électrode d'or [122]

- *Capteur électrochimique à base d'oxyde d'indium-étain (ITO)*

Le développement de l'oxyde d'indium-étain ITO durant ces dernières années est lié à leurs intéressantes propriétés physiques qui conjuguent conduction électrique et transparence optique dans le domaine spectral du visible [123]. Ce matériau d'électrode a été utilisé par Li et ses collaborateurs pour développer un capteur électrochimique de bisphénol A [124]. La détection de BPA en milieu tamponné a été réalisée de deux manières différentes : directe (sur la surface de l'électrode) et indirecte (par l'intermédiaire d'un catalyseur complexant le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$). Pourtant, les auteurs ont décrit une amélioration du signal d'oxydation du BPA en présence du complexant malgré l'apparition de deux pré-pics. La limite de détection de ce capteur était de $0.66 \mu\text{g/L}$ tandis que le domaine de linéarité était compris entre 1.14 mg/L et 27.39 mg/L .

- *Capteurs électrochimiques à base de pâte de carbone*

Récemment, un capteur électrochimique à base de la pâte de carbone a été développé par Lu et ses collaborateurs pour détecter le nonylphénol en solution [125]. La surface de l'électrode a été modifiée par le CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium), un tensio-actif qui forme une double couche sur la surface de la pâte de carbone en effectuant un simple dépôt du CTAB (en solution) sur la surface de l'électrode. Ce capteur affiche une amélioration remarquable de l'oxydation électrochimique du nonylphénol. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés comme : le pH, le mode et le temps d'accumulation, la concentration et le temps de modification de CTAB. Dans les conditions optimisées, un domaine de linéarité de $23 \mu\text{g/L}$ à 6 mg/L a été observé avec une limite de détection de $2.3 \mu\text{g/L}$. La performance de ce capteur a été d'ailleurs étudiée par Beitollahi et ses collaborateurs [126]. La surface de l'électrode a été modifiée avec des nanofeuilles d'oxyde de graphène et d'un liquide ionique. La limite de détection de ce capteur ($12.55 \mu\text{g/L}$) est moins faible que celui modifié par le CTAB, mais couvre un domaine de linéarité plus important ($21 \mu\text{g/L} - 57 \text{ mg/L}$).

De même, Noh et ses collaborateurs ont modifié la surface d'une électrode à pâte de carbone avec deux couches : l'une avec de la cellulose-dsDNA et l'autre avec des nanoparticules d'or (AuNPs) [127]. Ce capteur possède la particularité de détecter

plusieurs perturbateurs endocriniens (BPA, 4-NP, 4-OP et 4-PP) en solution avec un dispositif microfluidique en appliquant un champ électrophorétique pour séparer les composés lors du passage (Figure 15). Les pics d'oxydations des perturbateurs endocriniens en milieu tamponné se superposent les uns à l'autre sans application d'un champ électrophorétique. Ceci met en œuvre le rôle primordial de la séparation des composés phénoliques lorsqu'ils sont en mélange en solution pour pouvoir quantifier chacun d'entre eux avec un capteur électrochimique. La détection de ces composés avec le capteur modifié a été améliorée avec une étape de préconcentration. Les limites de détection sont respectivement de 1.6 pg/L, 1.7 pg/L, 2.1 pg/L et 2.5 pg/L pour le 4-OP, le 4-NP, le NP et le BPA.

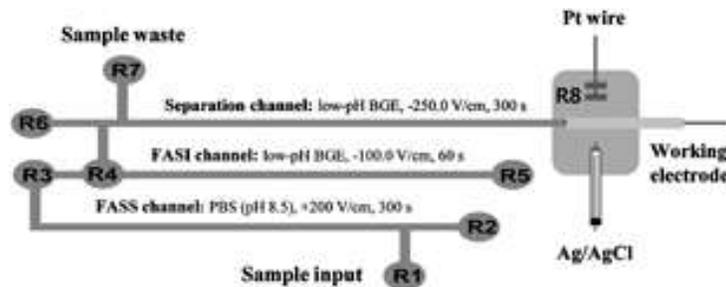


Figure 15. Représentation schématique du dispositif microfluidique du capteur d'alkylphénols et de bisphénol A à base de la pâte à carbone [127]

- *Capteur électrochimique à base de carbone graphite (CG)*

Le graphite est utilisé essentiellement comme matériau d'électrode à cause de sa structure poreux, sa facilité de mise en œuvre et ses propriétés physiques notamment sa conductivité électrique élevée [128]. Le carbone graphite a été utilisé par Chen et ses collaborateurs pour développer un capteur du 4-nonylphénol [129]. Comme tous les capteurs que nous avons trouvés dans la littérature, ce dernier a été modifié de plusieurs manières (Figure 16). Ainsi, les auteurs ont décrit une augmentation remarquable de la hauteur du pic de détection en présence d'une simple couche du graphène sur la surface de l'électrode (GP/CE). Ce phénomène a été relié aux propriétés électroniques et la surface spécifique importante du graphène ce qui améliore le transfert d'électron au niveau de l'électrode et engendre une augmentation remarquable du courant mesuré. La

limite de détection de ce capteur était de 3.5 ng/L tandis que la plage de linéarité était située entre 10 ng/L et 10 µg/L, ce qui permet le suivi de la micropollution dans les eaux. Par ailleurs, Long et son groupe ont rapporté que l'ajout d'une couche supplémentaire formée par des nanoparticules bimétalliques de cobalt-nickel sur la surface de l'électrode de graphite déjà modifié par le graphène (Co-Ni/GP/CE) améliore l'intensité du courant mesuré [130]. Ce phénomène a été attribué à l'excellente conductivité de la couche formée, due à l'effet synergique entre la couche du Co-Ni et le graphène ce qui donne lieu à des sites électrochimiques supplémentaires et augmente la surface spécifique de l'électrode. Pourtant, il n'a pas été observé d'amélioration remarquable au niveau de la performance du capteur en présence des nanoparticules bimétallique de cobalt-nickel sur la surface de l'électrode n'a été observée (limite de détection : 7.4 ng/L, domaine de linéarité : 21 ng/L – 21 µg/L).

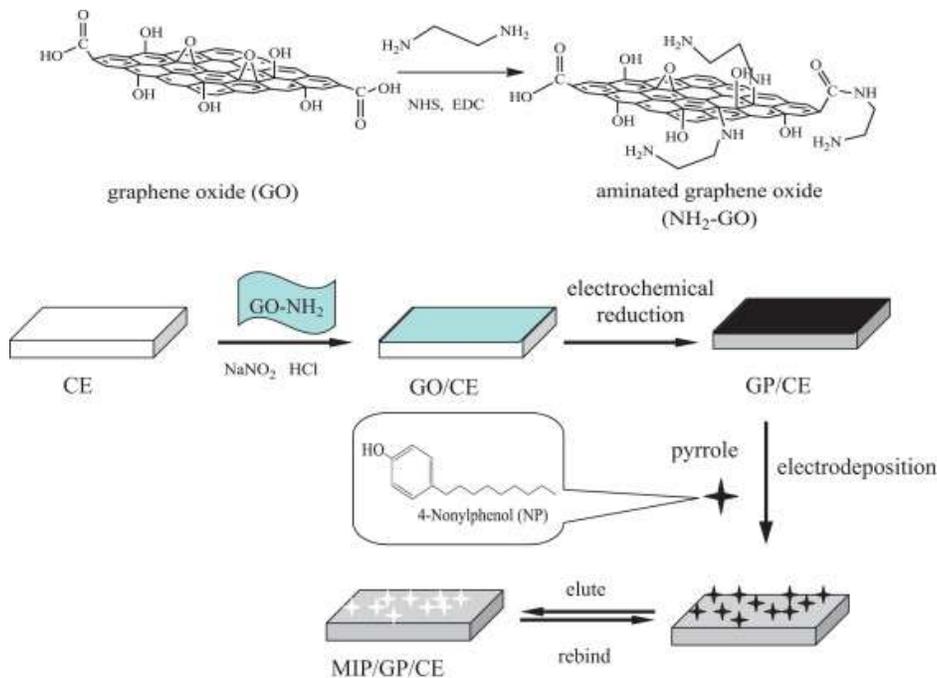


Figure 16. La procédure détaillée de la fabrication de l'électrode modifiée à base du carbone graphite [129]

- *Capteurs électrochimiques à base de carbone vitreux (CV)*

Le carbone vitreux forme le matériau de base majeur (> 85 %) pour les capteurs du bisphénol A et des alkylphénols trouvés dans la littérature (Tableau 7). Ce matériau est

utilisé pour ses propriétés physiques (pureté, dureté, étanchéité,..), sa surface de bonnes qualités ne générant pas de particules, son excellente résistance aux chocs thermiques et aussi bien pour sa bonne conductibilité électrique [131]. La majorité des capteurs proposés à base de carbone vitreux possède une limite de détection très proche de quelques $\mu\text{g/L}$ et couvre une plage de linéarité comprise entre quelques $\mu\text{g/L}$ et quelques mg/L . En revanche, nous différencions un capteur parmi cette liste dont la surface a été modifiée par des nano-rubans d'oxyde de graphène (GONRs) et des multicouches de nanotubes de carbone (MWCNT) [132]. Par comparaison avec la réponse d'une électrode de carbone vitreux nue, ce capteur présente une réponse plus intense. Ceci est attribué à l'activité catalytique de la couche de modification (GONRs/MWCNT) envers le bisphénol A. Toutefois, une couche supplémentaire en chitosane (CS) peut améliorer le signal de détection du capteur, mais ce dernier montre lors de la caractérisation de la surface par spectroscopie d'impédance (EIS) un demi-cercle pour les fréquences élevées et une partie linéaire pour les fréquences les plus faibles. Ce phénomène a été attribué à la faible conductibilité du chitosane ce qui limite le transfert d'électrons. Le capteur (GONRs/MWCNT/CG) a été appliqué à la détection du bisphénol A et présente une limite de détection de 1 ng/L et un domaine de linéarité de $5 \text{ ng/L} - 0.15 \text{ mg/L}$. D'autres capteurs du bisphénol A (Gr/Au-Tyr-CS) [133] et du 4-nonylphénol (Gr/CS et Gr-DNA) [134], [135] qui ont été modifiés avec au moins une couche de graphène sont décrits aussi dans la littérature. Entre autres, ces capteurs sont plus adaptés pour la quantification des micropollutions de bisphénol A et des alkylphénols.

Zhang et ses collaborateurs ont développé récemment un capteur électrochimique de bisphénol A à base de carbone vitreux modifiée [136]. Ce dernier a été modifié avec une couche de poly- β -cyclodextrine ($P\beta$ -CD), un oligosaccharide cyclique, puis avec une couche de graphène réduit (EG). La Figure 17 illustre en détail la modification du capteur et le mécanisme d'insertion du bisphénol A à la surface de l'électrode. Les auteurs ont montré une amélioration de la détection de ce capteur modifié ($P\beta$ -CD/EG) due à l'excellence propriétés du graphène réduit notamment vis-à-vis du transfert d'électrons. Ce capteur a prouvé également des capacités analytiques de détection du BPA en présence de rhodamine (RhB), un composé organique hétérotricyclique fluorescent, qui

joue un rôle de compétiteur avec le BPA sur les sites actifs de l'électrode. En utilisant une stratégie de détection électrochimique ratiométrique (Figure 17), la limite de détection et le domaine de linéarité de ce capteur étaient respectivement 12 ng/L et 0.22 µg/L – 1.4 mg/L.

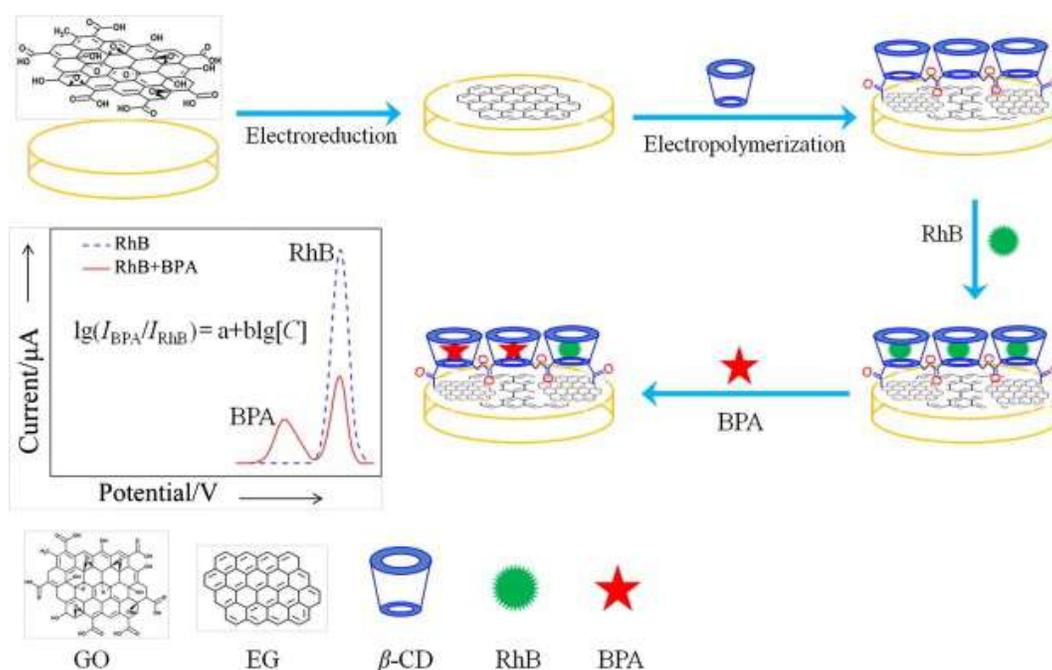


Figure 17. Illustration schématique de la modification du capteur ratiométrique du bisphénol A [136]

I.4.1.5. Conclusion

Nous pouvons remarquer la richesse de la littérature concernant les techniques analytiques permettant de détecter et de quantifier le bisphénol A et les alkylphénols. Pourtant, malgré la performance et l'efficacité des techniques spectroscopiques et les méthodes chromatographiques développées, un prétraitement de l'échantillon (extraction, concentration, dérivation,...) ou une séparation est toujours nécessaire ce qui limite l'obtention d'une réponse instantanée. Nous pouvons remarquer également la richesse de la littérature concernant le développement de capteurs électrochimiques destinés à la détection de bisphénol A et des alkylphénols permettant d'atteindre des limites de détection de traces et d'ultra-traces avec pour certains une détection spécifique liée à la modification de la surface de l'électrode de mesure. L'ensemble de ces capteurs a été

développés dans des cellules électrochimiques à 3 électrodes avec une électrode de travail classique de 3 à 4 mm de diamètre de surface active. Outre un système microfluidique, nous n'avons pas trouvé de système analytique avec des capteurs électrochimiques en cellule à circulation, par exemple, permettant le suivi analytique en continu de ces composés. Il semble donc intéressant de développer ce type d'outils permettant d'analyser des traces de la pollution dans l'eau ou de suivre un procédé de traitement avec une réponse instantanée voir *in situ*.

<i>Différents capteurs électrochimiques de bisphénol A et des alkylphénols trouvés dans la littérature</i>					
<i>Matériau de base</i>	<i>Modification</i>	<i>Composé(s) détecté(s)</i>	<i>Limite de détection</i>	<i>Domaine de linéarité</i>	<i>Référence</i>
Oxyde d'indium-étain	Pas de modification	BPA	0.66 µg/L	1.14 mg/L – 27.39 mg/L	Li <i>et coll.</i> 2010 [124]
Or	AuNPs-TiO ₂	4-NP	70.52 µg/L	0.2 mg/L – 0.11 g/L	Huang <i>et coll.</i> 2011 [122]
Pâte de carbone	CTAB	4-NP	2.28 µg/L	22.83 µg/L – 5.71 mg/L	Lu <i>et coll.</i> 2013 [125]
Pâte de carbone	IL-GO-NPE	BPA	12.55 µg/L	20.54 µg/L – 57.07 mg/L	Beitollahi <i>et coll.</i> 2015 [126]
Pâte de carbone	Cellulose-dsDNA/AuNPs	4-OP	1.58 pg/L	0.04 ng/L – 0.11 µg/L	Noh <i>et coll.</i> 2010 [127]
Carbone graphite	MIP/GP	4-NP	3.50 ng/L	10 ng/L – 10 µg/L	Chen <i>et coll.</i> 2013 [129]
Carbone graphite	Co-Ni/GP	4-OP	7.42 ng/L	20.63 ng/L – 20.63 µg/L	Long <i>et coll.</i> 2015 [130]
Carbone vitreux	Gr/CS	4-NP	1.14 µg/L	2.20 µg/L – 8.82 mg/L	W-Shu <i>et coll.</i> 2013 [134]
Carbone vitreux	SiO ₂ /rGO-AuNPs	BPA	1.14 µg/L	6.85 µg/L – 2.28 mg/L	Liu <i>et coll.</i> 2014 [137]
Carbone vitreux	rGO-Fc-NH ₂ /AuNPs	BPA	0.45 µg/L	1.14 µg/L – 2.28 mg/L	Huang <i>et coll.</i> 2015 [138]
Carbone vitreux	Gr/Au-Tyr-CS	BPA	- ND -	0.57 µg/L – 0.68 mg/L	Pan <i>et coll.</i> 2015 [133]
Carbone vitreux	Cu-MOF-Tyr-Chit	BPA	2.96 µg/L	11.41 µg/L – 0.68 mg/L	Wang <i>et coll.</i> 2015 [139]
Carbone vitreux	MWCNTs	4-OP	3.09 µg/L	10.31 µg/L – 2.07 mg/L	Zheng <i>et coll.</i> 2012 [140]
Carbone vitreux	ERGO-MN ₂ O ₂ /CS	BPA	0.23 µg/L	1.14 µg/L – 4.56 mg/L	Zhou <i>et coll.</i> 2014 [141]
Carbone vitreux	Pβ-CD/EG	BPA	11.87 ng/L	0.22 µg/L – 1.36 mg/L	Zhang <i>et coll.</i> 2015 [136]
Carbone vitreux	ZnTsPc/f-GN	BPA	4.56 µg/L	11.41 µg/L – 0.91 mg/L	Hou <i>et coll.</i> 2015 [142]
Carbone vitreux	MWCNT/GONRs	BPA	1.0 ng/L	5 ng/L – 0.15 mg/L	Xin <i>et coll.</i> 2015 [132]
Carbone vitreux	BmimmPF ₆	BPA	1.82 µg/L	4.56 µg/L – 0.45 mg/L	Jing <i>et coll.</i> 2015 [143]
Carbone vitreux	Gr-DNA	4-NP	2.20 µg/L	11.01 µg/L – 0.88 mg/L	Zeng <i>et coll.</i> 2013 [135]
Carbone vitreux	MIP/NGNRs-IL	4-NP	1.76 µg/L	8.82 µg/L – 1.32 mg/L	Pan <i>et coll.</i> 2015 [144]
Carbone vitreux	SWCNT-CD	BPA	0.23 µg/L	2.46 µg/L – 4.22 mg/L	Goa <i>et coll.</i> 2012 [145]
Carbone vitreux	CS/N-GS	BPA	1.14 µg/L	2.28 µg/L – 0.29 mg/L	Fan <i>et coll.</i> 2012 [146]
Carbone vitreux	MoS ₂ -SPAN	BPA	0.14 µg/L	0.23 µg/L – 0.23 mg/L	Yang <i>et coll.</i> 2015 [147]
Carbone vitreux	MIPEDOT-Au/GNRs	4- <i>tert</i> -OP	0.21 µg/L	4.13 µg/L – 1.65 mg/L	Pan <i>et coll.</i> 2015 [148]
Carbone vitreux	CNT	BPA	22.37 µg/L	68.49 µg/L – 22.83 mg/L	Vega <i>et coll.</i> 2007 [149]
Carbone vitreux	NiTPPS CNT	BPA 4-NP	3.42 µg/L 5.73 µg/L	11.41 µg/L – 11.41 mg/L 22.03 µg/L – 8.81 mg/L	Liu <i>et coll.</i> 2011 [109]

Tableau 7. Différent capteurs électrochimiques des alkylphénols et de bisphénol A dans l'eau trouvés dans la littérature et ses principales caractéristiques

I.4.2. Traitement du BPA et des alkylphénols

I.4.2.1. Oxydation électrochimique à l'anode

La voie du traitement électrochimique de bisphénol A et des alkylphénols a été bien développée ces dernières années. Plusieurs études dans la littérature comparent la performance de dégradation de ces polluants sur les matériaux anodiques. Cui et ses collaborateurs ont étudié la dégradation électrochimique de bisphénol A sur différents matériaux d'anodes [59] : le Ti/BDD, le Ti/Sb-SnO₂, le Ti/RuO₂ et le Pt (Figure 18 a et b). Le BPA a été facilement dégradé sur les anodes Ti/Sb-SnO₂ et Ti/BDD. L'électrode Ti/RuO₂ (type DSA) n'a pas été capable d'oxyder efficacement le bisphénol A. Le platine a présenté une capacité d'oxydation relativement intermédiaire. Ceci peut être relié à la formation d'un film de polymère sur la surface d'électrode dans certaines conditions. Au niveau de la performance de minéralisation le Ti/Sb-SnO₂ et Ti/BDD ont également montré la meilleure capacité de minéralisation parmi ces matériaux. Par ailleurs, la stabilité et la durabilité du Ti/Sb-SnO₂ ont été mentionnées par les auteurs mais devra nettement améliorer pour pouvoir appliquer ce matériau dans des utilisations réelles. En comparant, la durabilité et la réactivité pour l'oxydation organique, le Ti/BDD semble être le matériau anodique le plus prometteur pour le traitement électrochimique de bisphénol A et des perturbateurs endocriniens similaires.

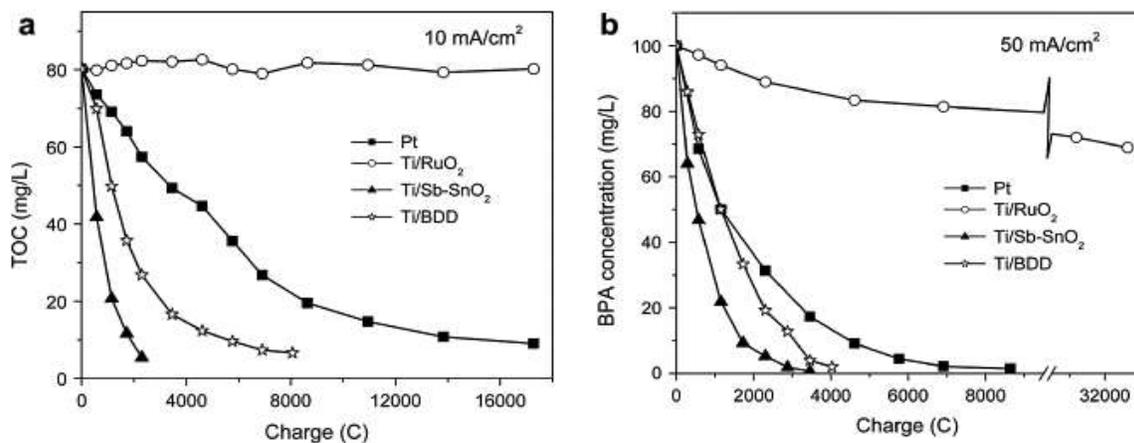


Figure 18. Comparaison entre l'efficacité de minéralisation de bisphénol A (a) et l'efficacité de dégradation électrochimique (b) sur différents matériaux anodiques [59]

De même, Zaviska et ses collaborateurs ont travaillé sur l'étude de dégradation de bisphénol A dans les effluents par oxydation électrochimique à l'anode [48]. L'électrolyse a été réalisée en utilisant une cellule d'électrolyse cylindrique contenant deux anodes et deux cathodes circulaires en acier inoxydable en alternance. Différents matériaux anodiques ont été testés : le Ti/SnO₂, le Ti/IrO₂ et le Ti/PbO₂. L'étude d'oxydation du bisphénol A par voltampérométrie cyclique sur ces matériaux a montré un potentiel d'évolution d'oxygène relativement faible sur le Ti/PbO₂ (1.0 V) et le Ti/IrO₂ (1.2 V). Pour le Ti/SnO₂ le potentiel d'évolution d'oxygène (oxydation de H₂O) se situe vers les potentiels les plus élevés (1.6 V). Le pic d'oxydation du BPA le plus intense a été observé sur le Ti/PbO₂ ce qui suggère que le BPA est plus électroactif sur ce matériau [43]. Le Ti/PbO₂ s'est avéré être donc l'électrode la plus efficace pour la dégradation du bisphénol A. De même, la performance du Ti/PbO₂ comme matériau anodique a été déjà soulignée dans un procédé utilisant une cellule électrochimique de type filtre-presse, appliqué dans le traitement d'un effluent industriel [150]. Par ailleurs, l'efficacité de traitement du nonylphenol s'est également améliorée en utilisant une anode en Co-PbO₂ [113].

Par ailleurs, Kuramitz et ses collaborateurs ont étudié l'élimination de 4-nonylphénol dans l'eau par oxydation anodique en utilisant une électrode en fibre de carbone [151]. Cette étude a été réalisée dans une cellule électrochimique classique de 50 mL avec un système à 3 électrodes. Pourtant, les auteurs ont décrit un taux d'élimination élevée du 4-NP par électropolymérisation accompagnée par la formation d'un film isolant sur la surface de l'électrode causant la passivation de l'électrode (Figure 19). De plus, le traitement de quelques composés phénoliques (phénol, 4-chlorophénol, 2,4 dichlorophénol,...) ont conduit également au même phénomène de passivation de l'électrode en fibre de carbone. Des résultats similaires ont été observés ultérieurement dans une étude effectuée sur la famille du bisphénol et ses dérivées (type bisphénol A, bisphénol S et acide diphenolique) en utilisant le même matériau d'électrode [60]. Malgré l'efficacité d'élimination, la formation d'un film de polymère qui recouvre la surface de l'électrode a été également observée durant les manipulations. Les auteurs ont suggéré que ce film est le résultat de la dimérisation du radical phénoxy et/ou une polymérisation

qui se fait en plusieurs étapes avec le monomère, ou le monomère oxydé, initié par des radicaux phénoxy. L'étude d'oxydation a pu prouver la capacité d'oxyder complètement une solution de 50 ml contenant le bisphénol A et ses dérivés à une concentration initiale ne dépassant pas le 1 μM pendant 10 minutes [152].

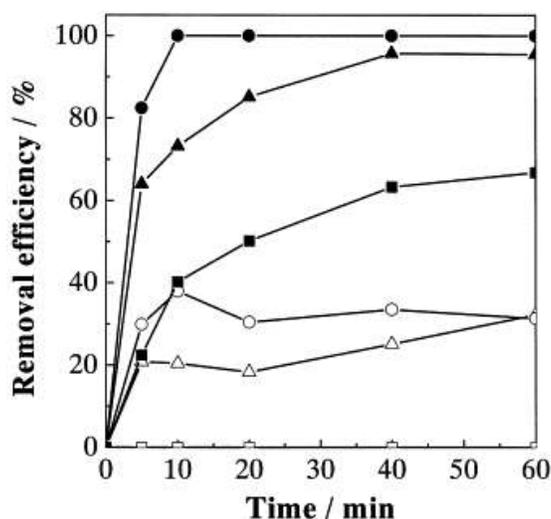


Figure 19. Efficacité d'élimination de 4-nonylphénol en fonction du temps de traitement avec une anode en fibre de carbone pour une concentration initiale de 5×10^{-6} M (●), 1×10^{-5} M (▲) et 1×10^{-4} M (■) à 0.7 V et de 5×10^{-6} M (○), 1×10^{-5} M (△) et 1×10^{-4} M (□) à 0 V [151].

Plus récemment, l'élimination de BPA a été effectuée par électropolymérisation sur une électrode en aérogel de carbone [153]. Le profil de BPA a été étudié d'abord sur une électrode en carbone vitreux à différente vitesse de balayage montrant un comportement oxydatif lié à un processus d'adsorption sur la surface de l'électrode (Figure 20). Par contre, l'étude d'oxydation de BPA avec un balayage multicyclique s'est accompagnée d'une diminution progressive de la hauteur du pic suggérant que l'oxydation électrochimique sur la surface de l'électrode conduit également à la passivation de l'électrode. Les auteurs ont comparé l'efficacité d'électropolymérisation de BPA sur l'électrode en aérogel de carbone avec celle obtenue sur des électrodes en fibre de carbone ou en nanotubes de carbone, montrant ainsi un taux d'efficacité au moins six fois plus important. Ceci a été attribué à la surface spécifique importante de l'électrode d'aérogel de carbone et à la présence des mésopores dans sa structure. Par ailleurs, la passivation de l'électrode a été reliée à la production des radicaux phénoxy et à la

génération des composés quinoniques. Ces composés peuvent se lier entre eux pour former un dimère puis un polymère couvrant la surface de l'électrode [153].

L'étude de la dégradation électrocatalytique de BPA avec une électrode composite en $\text{Co}_3\text{O}_4/\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ a montré un mécanisme de dégradation lié à la génération des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) qui attaquent le BPA et le dégradent au cours du temps. En revanche, aucun film de polymérisation n'a été observé par les auteurs [154]. Au contraire, la dégradation de BPA avec une électrode en diamant dopé bore (BDD), dont le mécanisme de dégradation a été aussi attribué à la génération des radicaux hydroxyles (HO^\bullet), s'est accompagnée d'un phénomène d'électropolymérisation sur la surface de l'électrode. Les auteurs ont reportés que ce dépôt peut être éliminé par simple polarisation anodique de l'électrode dans la zone d'oxydation de l'eau (vers 2.3 V) [155].

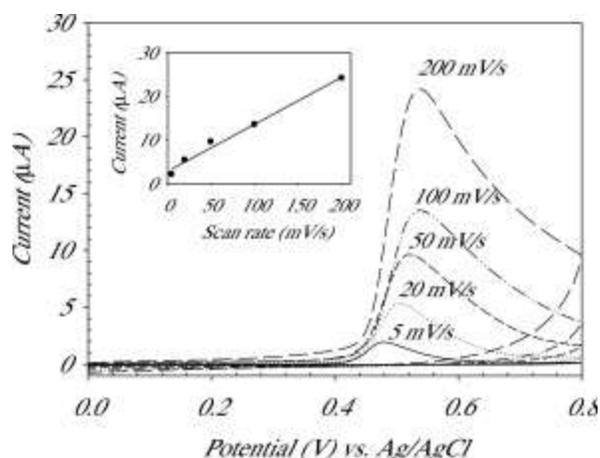


Figure 20. Voltampérogrammes cycliques de BPA à 0.5 mM dans un tampon phosphate sur une électrode de carbone vitreux à différentes vitesses de balayage [153]

I.4.2.2. Oxydation électrochimique indirecte

La dégradation du bisphénol A et des alkylphénols par oxydation électrochimique indirecte a déjà été rapportée où le procédé électro-Fenton ou Fenton like électroassisté occupe une place déterminante au sein de ces développements. Martins et ses collaborateurs, pour traiter des effluents avec du nonylphénol polyéthoxylate, ont mis en oeuvre la réaction de Fenton en utilisant une anode sacrificielle en fer comme source électrochimique de Fe^{2+} [73]. Ainsi en présence de H_2O_2 ajoutée, la réaction de Fenton

peut avoir lieu pour dégrader le nonylphénol polyéthoxylate. Ils ont comparé l'efficacité de ce traitement avec l'efficacité de traitement par électrocoagulation en utilisant deux matériaux d'électrodes : le Fer et l'Aluminium. Le temps de traitement pour la dégradation est court avec des efficacités proches pour les 2 types de procédé notamment pour les efficacités de minéralisation (DCO). L'inconvénient de ce procédé Fenton électroassisté vient de la nécessité d'ajouter H_2O_2 à la solution à traiter avec en plus la production de boues dues à l'oxydation continue de l'électrode sacrificielle de fer, ce qui le rend difficilement transposable à une échelle plus grande pour un développement ultérieur.

Le mécanisme cinétique de minéralisation de BPA par Fenton a déjà été étudié par Rivero et ses collaborateurs [156]. Les auteurs ont décrit une forte dépendance de l'efficacité de dégradation et de minéralisation vis-à-vis la concentration de H_2O_2 initialement en solution. Un modèle cinétique de pseudo premier ordre a été employé pour exploiter les résultats expérimentaux. D'ailleurs, ce modèle a été également utilisé par Gözman et ses collaborateurs pour traiter les résultats expérimentaux de dégradation de BPA par procédé électro-Fenton [157]. Cette étude a porté sur la nature du catalyseur utilisé dans le procédé EF (Cu^{2+} et Fe^{2+}) avec une cathode en feutre de carbone (3×5 cm). Les auteurs ont constaté que l'utilisation des ions Cu^{2+} entraîne une conversion plus rapide du bisphénol A en comparaison avec les ions Fe^{2+} (Figure 21). Ceci a été attribué à la réactivité élevée du cuivre envers le peroxyde d'hydrogène pour produire les radicaux hydroxyles.

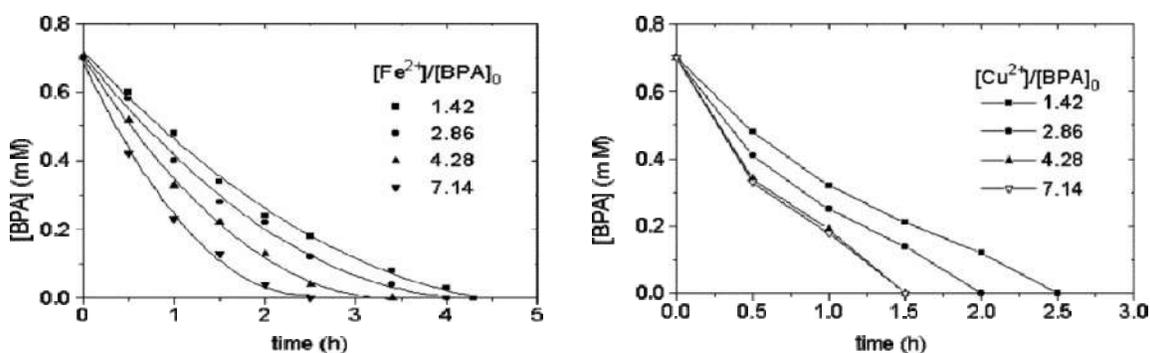


Figure 21. Diminution de la concentration de BPA avec le temps en utilisant différent rapport [catalyseur]/[BPA], [BPA]=0.7 mM, V=200mL [157]

Pourtant, la quantité de charges consommée dans le cas de cuivre a été deux fois plus importante que celle consommée lors de l'utilisation du Fer ce qui limite l'utilisation du cuivre comme catalyseur dans le procédé. Les sous-produits de dégradation du BPA issus du traitement ont été également étudiés et identifiés.

I.4.2.3. Couplage entre les procédés d'oxydation avancée

Le couplage entre les procédés du traitement est devenu aujourd'hui indispensable pour répondre aux législations imposées dans le domaine de l'environnement. Il permet d'économiser le temps, le coût et d'avoir l'efficacité demandée en fonction de l'effluent traité. En conséquence, plusieurs études ont été reportées dans la littérature sur le couplage des procédés notamment les procédés d'oxydation avancée (couplage photo-électrochimique, couplage bio-électrochimique,...). Récemment, De La Fuente et son groupe ont comparé l'efficacité de dégradation du nonylphénol polyéthoxylate par photolyse UV, par UV/H₂O₂, par UV/TiO₂ et par photo-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺) [111]. La dégradation du NPE par irradiation UV seul a été relativement faible par rapport aux autres techniques du traitement. Ceci a été attribué à la forte concentration des radicaux hydroxyles générés par UV/H₂O₂ et par photo-Fenton par rapport aux ions O₂^{•-} et HO₂[•] générés par photolyse UV. Cependant, le couplage photo-électrochimique (photo-Fenton) semble être le plus efficace pour développer un procédé destiné à la dégradation du nonylphénol polyéthoxylate. Ces résultats ont été confirmés ultérieurement par d'autres études effectuées sur le nonylphénol et l'octylphénol [21], [158]. Les auteurs ont montré que la présence de H₂O₂ et le fer dissous en solution améliorent le taux d'oxydation et diminuent l'activité oestrogénique du nonylphénol et de l'octylphénol (en référant au Test « YES »). De même, Chen et ses collaborateurs ont étudié la performance d'un procédé d'oxydation photocatalytique (UV/H₂O₂), dans le but d'éliminer une variété des composés phénoliques et oestrogéniques, y compris le nonylphénol et le bisphénol A [159]. Les auteurs ont montré que la cinétique d'élimination de l'activité oestrogénique (en référant au Test « YES »), suit une loi cinétique de premier ordre indépendamment de la matrice de l'eau. La présence de matières organiques en quantité a diminué le taux

d'oxydation des contaminants cibles, ce qui suggère que ces composés agissent comme piègeurs de radicaux libres et donc influent négativement sur le procédé d'oxydation.

La transformation photocatalytique de l'octylphénol (4-*tert*-OP) en solution, par irradiation UV et par H₂O₂/UV a été aussi étudiée par Mazellier et Leverd [160]. Les auteurs ont décrit le mécanisme probable de la photolyse de l'octylphénol qui implique la photoéjection d'un électron de l'état singulet, conduisant à la formation du radical 4-*tert*-octylphenoxy (Figure 22). Une dépendance importante de la concentration en oxygène est observée: le taux de phototransformation de l'octylphénol diminue avec la diminution de la concentration en oxygène. En outre, le rendement d'élimination de l'octylphénol est plus faible en absence d'oxygène. Les auteurs ont reporté qu'en présence des fortes concentrations de peroxyde d'hydrogène la dégradation n'impliquait que les radicaux hydroxyles. La constante cinétique de la vitesse de la réaction des radicaux hydroxyles avec l'octylphénol a été évaluée comme étant $(6,4 \pm 0,5) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Par la suite, le mécanisme cinétique d'oxydation photocatalytique du nonylphénol par UV/H₂O₂ a été décrit également par Rojas et ses collaborateurs [161].

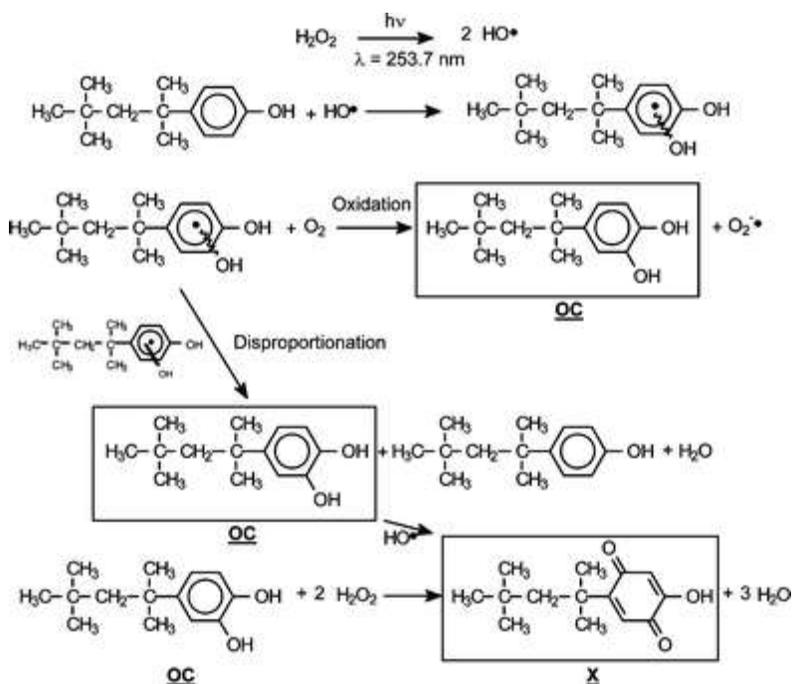


Figure 22. Le mécanisme réactionnel des HO• avec le 4-*tert*-OP par procédé H₂O₂/UV [160]

I.4.2.4. Conclusion

Nous pouvons remarquer la richesse de la littérature concernant les procédés du traitement destinés à dégrader et/ou à transformer le bisphénol A et les alkylphénols. La majorité de ces procédés sont issus des procédés d'oxydation avancée ou des couplages entre les procédés classiques du traitement et les procédés d'oxydation avancée. D'autres procédés physico-chimiques existent également, type filtration sur sable couplé à l'adsorption sur carbone mais ne conduisent pas à la dégradation des polluants [162]. Par contre, les procédés d'oxydation électrochimiques sur les matériaux anodiques conduisent dans la plupart des cas à la passivation de l'électrode ce qui rend ces procédés inefficaces à long terme et économiquement très coûteux. L'intérêt des procédés électrochimiques d'oxydation indirecte et ses potentialités ont été largement démontrés, mais avec des cellules (volumes inférieurs au litre) et des électrodes (Pt, BDD, feutre de carbone) difficilement transposables au niveau pilote industriel. Toutes les études ont été réalisées à l'échelle laboratoire et n'ont jamais été transposés à des échelles plus grandes ou appliquées dans le traitement des d'effluents réels notamment pour le procédé électro-Fenton. En somme, nous pouvons déduire le manque d'études permettant de transposer de transposabilité de ces procédés à des échelles pilotes, D'où, l'intérêt de développer des procédés transposables ou d'étudier la possibilité du transfert technologique des procédés développés pour les amener aux applications réelles du traitement.

<i>Les différents procédés d'oxydation avancée appliqués aux traitements de bisphénol A et des alkylphénols</i>					
<i>Procédé du traitement</i>	<i>Matériau</i>	<i>Composé chimique utilisé</i>	<i>Composé(s) traité(s)</i>	<i>Volume traité</i>	<i>Référence</i>
Oxydation électrochimique	Fibre de carbone	Na ₂ SO ₄	BPA	50 mL	Kuramitz <i>et coll.</i> 2001 [152]
Oxydation électrochimique	Aérogel de carbone	PBS	BPA	13 mL	Hou <i>et coll.</i> 2015 [153]
Oxydation par Fenton	- ND -	H ₂ O ₂ et Fe ²⁺	BPA	800 mL	J-Rivero <i>et coll.</i> 2014 [156]
Oxydation électrochimique	Ti/RuO ₂ + Inox	Fe ³⁺ /PDS et Na ₂ SO ₄	BPA	200 mL	Lin <i>et coll.</i> 2013 [163]
Oxydation électrochimique	Fibre de carbone	Na ₂ SO ₄	BPA + BPS	50 mL	Kuramitz <i>et coll.</i> 2004 [60]
Oxydation par UV/H ₂ O ₂	- ND -	H ₂ O ₂	EDCs	50 mL	Chen <i>et coll.</i> 2007 [159]
Oxydation électrochimique	Co ₃ O ₄ /β-PbO ₂ /Ti	NaCl	BPA	360 mL	Zhao <i>et coll.</i> 2014 [154]
Oxydation électrochimique	BDD	Na ₂ SO ₄ , NaNO ₃ et NaCl	BPA	250 mL	Murgantan <i>et coll.</i> 2008 [155]
Oxydation UV/H ₂ O ₂	- ND -	H ₂ O ₂	NPE	350 mL	Fuente <i>et coll.</i> 2010 [111]
Oxydation UV/H ₂ O ₂	- ND -	H ₂ O ₂	4-OP	500 mL	Neamtu <i>et coll.</i> 2009 [21]
Oxydation UV/H ₂ O ₂	- ND -	H ₂ O ₂	4-NP	500 mL	Neamtu <i>et coll.</i> 2006 [158]
Oxydation photochimique	- ND -	H ₂ O ₂ et Fe ⁰	4-NP	50 mL	Rima <i>et coll.</i> 2012 [112]
Oxydation électrochimique	Fibre de carbone	Na ₂ SO ₄	4-NP	50 mL	Kuramitz <i>et coll.</i> 2002 [151]
Oxydation électrochimique	Co-PbO ₂	Na ₂ SO ₄	NP + OPE	- ND -	Kim <i>et coll.</i> 2005 [113]
Oxydation UV/H ₂ O ₂	- ND -	H ₂ O ₂	4- <i>tert</i> -OP	2 L	Mazellier <i>et coll.</i> 2003 [160]
Oxydation électrochimique	Acier de carbone et Al	Na ₂ SO ₄ et NaCl	NPE	300 mL	Ciorba <i>et coll.</i> 2002 [164]
UV/H ₂ O ₂ et Photo-Fenton	- ND -	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ et Na ₂ SO ₄	NPE	3.25 L	karci <i>et coll.</i> 2014 [165]
(S ₂ O ₈ ²⁻)/UV-C et UV/H ₂ O ₂	- ND -	K ₂ S ₂ O ₈ et H ₂ O ₂	OPE	1.9 L	O-Hanci <i>et coll.</i> 2014 [166]
Oxydation par Electro-Fenton	Feutre de carbone	Fe ²⁺ et Cu ²⁺	BPA	200 mL	Gomez <i>et coll.</i> 2003 [157]
Oxydation par Fenton	- ND -	H ₂ O ₂ et Fe ³⁺	BPA	- ND -	Sajiki <i>et coll.</i> 2004 [167]
Oxydation par Fenton	Fer et Aluminium	H ₂ O ₂ et NaCl	NPE	600 mL	F-Martins <i>et coll.</i> 2006 [73]
(S ₂ O ₈ ²⁻)/UV-C et UV/H ₂ O ₂	- ND -	K ₂ S ₂ O ₈ et H ₂ O ₂	BPA	3.25 L	O-Hanci <i>et coll.</i> 2015 [168]
Oxydation électrochimique	Ti/SnO ₂ , Ti/IrO ₂ et Ti/PbO ₂	Na ₂ SO ₄	BPA	3.5 L	Zaviska <i>et coll.</i> 2012 [48]
Oxydation électrochimique	Pt, Ti/RuO ₂ , Ti/Sb-SnO ₂ et Ti/BDD	Na ₂ SO ₄	BPA	100 mL	Cui <i>et coll.</i> 2009 [59]

Tableau 8. Les différents procédés d'oxydation avancée appliqués aux traitements de bisphénol A et des alkylphénols trouvés dans la littérature

Chapitre II

Élaboration des capteurs électrochimiques de bisphénol A et des alkylphénols

Introduction

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons décrit la richesse de la littérature concernant les techniques analytiques permettant de détecter et de quantifier le bisphénol A et les alkylphénols. Notamment, des capteurs électrochimiques classiques ont été largement mis en œuvre pour cet objectif. Pourtant, la totalité de ces capteurs a été développée dans une cellule électrochimique à 3 électrodes et nous n'avons pas trouvé de système analytique avec des capteurs électrochimiques en cellule à circulation permettant le suivi analytique en continu de ces composés.

Dans ce chapitre, nous allons donc nous intéresser au développement de ce type d'outils permettant d'analyser des traces de pollution dans l'eau ou de suivre un procédé de traitement avec une réponse instantanée. Cette étude va porter essentiellement sur l'utilisation de deux types de capteurs électrochimiques différents : la microélectrode à cavité (MEC) et des électrodes commerciales sérigraphiées (SPE) qui seront insérés dans des cellules spécifiques à circulation.

Initialement, des essais préparatifs à l'utilisation de la microélectrode à cavité à pâte de carbone (MEC) ont été réalisés. Ces essais ont été effectués avec l'électrode classique à pâte de carbone déjà étudiée dans la littérature, avec et sans modification de la surface de l'électrode de travail avec le CTAB, un tensioactif cationique. Une méthode a été mise au point et validé avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone. Après, nous avons intégré cette électrode dans une cellule spécifique à circulation et nous avons étudié son comportement dans ces conditions.

Ensuite, nous avons testé un nouveau type d'électrode à cellule électrochimique intégrée. Ces électrodes sérigraphiées (SPE) regroupent sur un même support la cellule électrochimique composée d'une électrode indicatrice modifiée par une couche de graphène, d'une électrode de référence et d'une contre électrode. Une cellule spécifique à circulation a été utilisée durant cette étude, permettant, ainsi, la détection de ces polluants en continu. Une méthode a été également développée et validé avec ces électrodes dans la cellule à circulation.

Partie II.1

Conditions expérimentales

Dans cette partie, nous décrivons les conditions expérimentales pour l'élaboration des capteurs électrochimiques de bisphénol A et des alkylphénols. Différents capteurs électrochimiques ont été développés au cours de ce travail. La fabrication de l'électrode classique à pâte de carbone modifiée ainsi que la préparation de la microélectrode à cavité (MEC) remplie de cette pâte de carbone est présentée. Nous évoquerons aussi dans cette partie les conditions expérimentales utilisées lors des mesures voltampérométriques avec chacun des capteurs.

II.1.1. Préparations des solutions synthétiques de bisphénol A et des alkylphénols pour la détection électrochimique

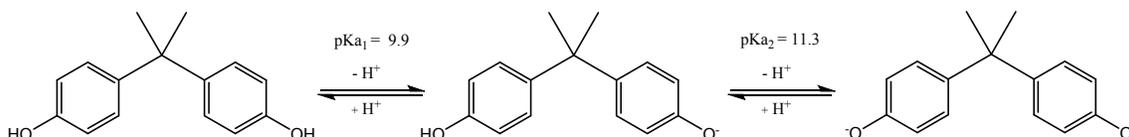
La préparation des solutions synthétiques de travail contenant le composé polluant à détecter ultérieurement forme une étape préliminaire avant chaque manipulation. Or, les alkylphénols possèdent une solubilité aqueuse relativement faible par rapport au bisphénol A. Sachant que leurs solubilités varient énormément d'un alkylphénol à l'autre, la solubilité du bisphénol A (300 mg/L à 21.5 °C) est énormément supérieure à celle du 4-octylphénol (12.6 ± 0.5 mg/L à 20.5 °C) ou celle du 4-nonylphénol (5.43 ± 0.17 mg/L à 20.5 °C) [15], [27]. Les alkylphénols sont beaucoup plus solubles dans les solvants organiques faiblement polaires qu'en milieu aqueux.

La dissolution de bisphénol A et des alkylphénols dans l'eau sous agitation ou à l'aide d'un bain ultra-sons, dans les conditions normales de température, est très difficile et ne peut jamais atteindre leurs limites maximales d'hydrosolubilité décrite dans la littérature. Même en chauffant les solutions lors de la préparation, leurs dissolutions dans l'eau restent une vraie problématique. Le bisphénol A et les alkylphénols peuvent être dissous complètement dans l'éthanol. Des solutions concentrées peuvent être préparées et des injections volumiques de l'ordre de quelques microlitres peuvent être effectuées dans l'eau sans problème de précipitation. Mais, il faut noter que la cinétique d'oxydation de BPA et des alkylphénols, dissous initialement dans l'éthanol, peut-être différent de celle qui sont dissous initialement dans l'eau à cause de l'effet de matrice. En présence d'éthanol en solution, la surface de l'électrode peut être occupée par ce dernier qui entre en compétition avec le BPA et les APs en limitant leurs adsorptions à la surface de l'électrode. Par ailleurs, l'éthanol pourrait avoir une influence dans le cas des électrodes sérigraphiées où il peut dissocier et/ou déstabiliser l'encre conductrice pour la réalisation de ces électrodes. Donc, l'utilisation d'un solvant organique pour dissoudre ces composés est fortement déconseillée de point de vue mécanistique et pratique.

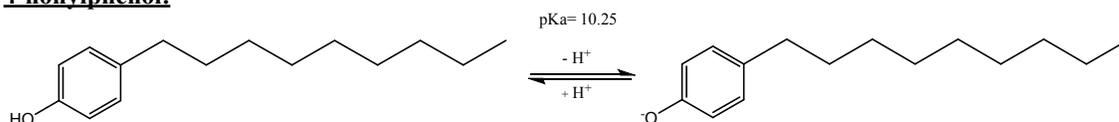
Pour éviter cette problématique, le bisphénol A et les alkylphénols ont été dissous en milieu alcalin de pH supérieur aux pKa caractéristiques de chacun des composés (Figure 23). Dans ces conditions, la forme dissociée (déprotonée) de bisphénol A et/ou des

alkylphénols sera prédominante en solution, ce qui facilite la dissolution grâce à l'augmentation de la polarité de ces molécules en milieu hydrique, permettant ainsi d'atteindre les limites de solubilités décrites dans la littérature. Une fois dissoute, la solution peut ensuite être neutralisée avec un acide pour remettre le pH à la valeur demandée.

Bisphénol A:



4-nonylphénol:



4-octylphénol:

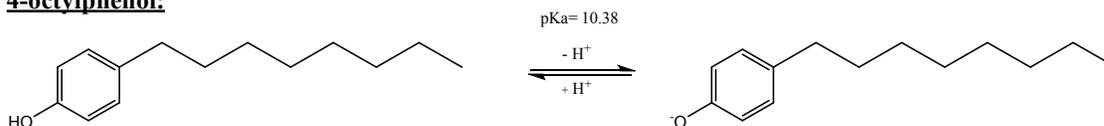


Figure 23. Équilibres acido-basiques du bisphénol A et des alkylphénols

II.1.2. Préparation de l'électrode classique à pâte de carbone graphite

II.1.2.1. Fabrication de l'électrode

L'électrode classique à pâte de carbone a été fabriquée au laboratoire comme décrit ci-dessous (Figure 24) :

- Une tige cylindrique en verre est coupée à une longueur comprise entre 10 et 12 centimètres ;
- une tige de graphite de diamètre inférieur de $1/10^{\text{ème}}$ de millimètre au diamètre intérieur de la tige de verre et d'une longueur supérieure de quelques centimètres à

cette dernière est coupée et insérée comme collecteur de courant dans la tige en verre ;

- Et finalement, une graine thermorétractable est utilisée pour maintenir l'étanchéité de la tige de graphite dans le verre (partie haute).

Après, l'extrémité inférieure de l'électrode (la cavité) est remplie avec la pâte de carbone et est polie mécaniquement en présence d'eau déminéralisée utilisée comme lubrifiant, pour maintenir une surface de matériaux compacte et plane. La préparation de la pâte de carbone est détaillée dans le paragraphe II.1.3.1. L'électrode est ensuite rincée, séchée et/ou modifiée et utilisée.

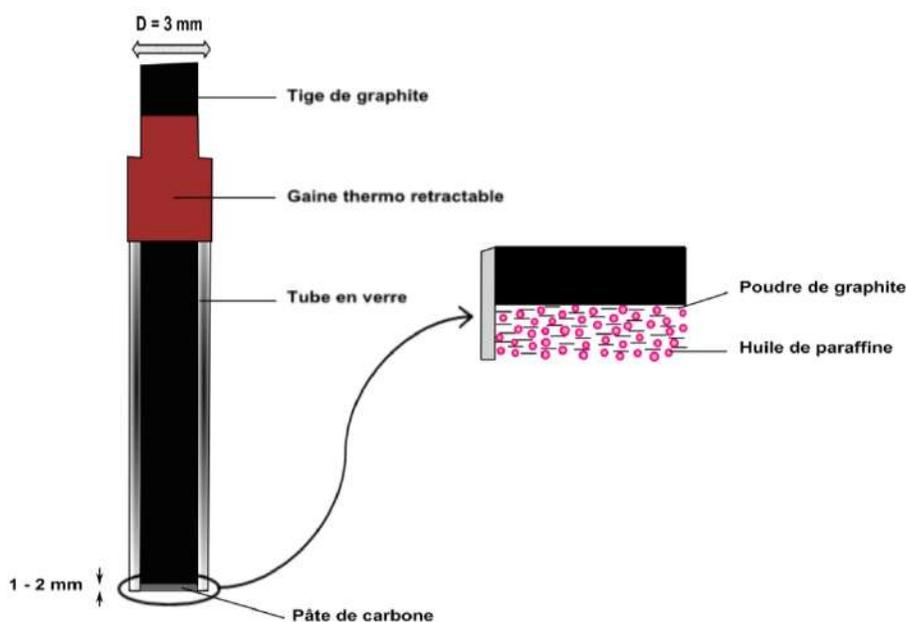


Figure 24. Représentation schématique d'une électrode classique à pâte de carbone

II.1.2.2. Modification de la surface de l'électrode

La nature et la surface de l'électrode de travail est très importante du fait qu'elle est celle le siège de(s) réaction(s) de transfert d'électron(s). En revanche, le traitement de la surface de l'électrode par la modification de sa nature peut, dans certains cas, améliorer le processus de transfert d'électrons entre la surface et la solution ce qui conduit à mesurer des courants électriques plus élevés. Le dépôt d'une monocouche ou bicouche de

matériau/polymère sur la surface de l'électrode constitue un de moyens souvent utilisé en électrochimie pour la modification de cette interface. Nous décrivons dans ce paragraphe la modification de la surface de la pâte de carbone par le CTAB, un tensio-actif cationique. Ce dernier a été choisi du fait qu'il peut améliorer la détection électrochimique de l'électrode classique à pâte de carbone, comme décrit dans la littérature [125], [169]. Une fois l'électrode préparée et remplie avec la pâte de carbone, la modification de sa surface est assurée par le dépôt d'un volume de 10 μl du CTAB sur la pâte. Les molécules de CTAB déposées en concentration inférieure à la concentration micellaire critique, possèdent des chaînes alkyles hydrophobes et des têtes polaires hydrophiles qui forment une monocouche sur la surface de l'électrode. L'assemblage de ces molécules se fait d'abord par les chaînes alkyles possédant une forte affinité avec la surface. La présence des chaînes alkyles permet l'organisation de la couche par la création de forces de répulsion de type Van der Waals entre chaînes. Après 5 minutes, l'électrode est rincée avec de l'eau déminéralisée pour enlever la quantité du CTAB non adsorbée sur la surface. Avec un courant d'air, l'électrode est séchée et utilisée.

II.1.3. Préparation de la microélectrode à cavité à pâte de carbone graphite

La microélectrode à cavité (MEC) utilisée dans cette étude possède une microcavité cylindrique dont les caractéristiques sont les suivants : un diamètre (\emptyset) = 50 μm et une profondeur (h) = 17 μm .

II.1.3.1. Remplissage de la microcavité

Une pâte de carbone graphite est préparée pour le remplissage de la cavité de la microélectrode et/ou la cavité de l'électrode classique à pâte de carbone comme décrit dans la littérature [125]. Il consiste à mélanger 100 mg de la poudre graphite (Aldrich, granulométrie < 20 μm) avec 16 μl d'huile de paraffine dans un mortier en agate. Le tout est mixé avec un pilon jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Il est préférable que le matériau en poudre inséré dans la microcavité soit de granulométrie la plus faible possible (un broyage préalable est parfois nécessaire), et si possible monodisperse, pour obtenir un remplissage correct [82]. Une fois la pâte prête, une quantité suffisante de

celle-ci est transférée sur une lame en verre. La pâte de carbone est ensuite tassée dans l'électrode utilisée comme pilon pour l'insérer dans la microcavité. Cette étape doit être répétée plusieurs fois pour s'assurer que la microcavité soit bien remplie (Figure 25).

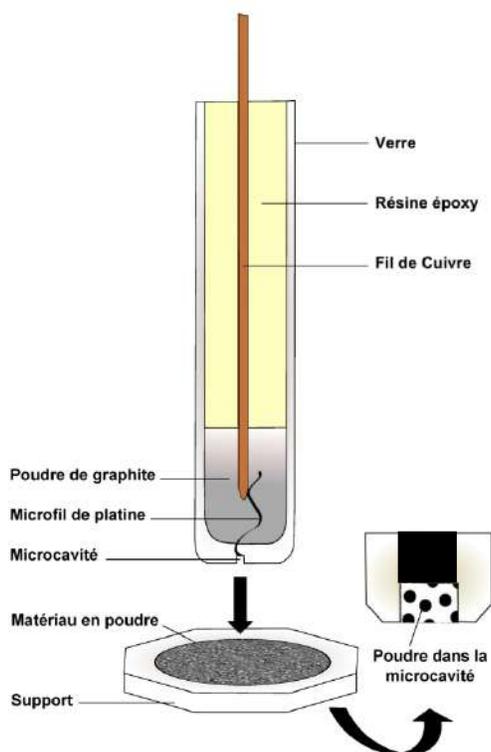


Figure 25. Schéma d'une microélectrode à cavité (MEC) et un zoom sur l'apex de son remplissage avec un matériau en poudre

II.1.3.2. Nettoyage de la microcavité

Le nettoyage de la microcavité de l'électrode peut se faire dans un bain ultrasons pendant 5 minutes successivement dans les solutions suivantes :

- Une solution d'acide nitrique (HNO_3 2M) ;
- une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 10%) ;
- et finalement, l'eau déminéralisée.

Une autre alternative trouvée dans la littérature consiste à réaliser plusieurs cycles de voltamétrie cyclique sur les murs d'oxydation et de réduction de l'eau afin de former des bulles de gaz au fond de la cavité ce qui contribuera à expulser le matériau contenu dans

la cavité [82], [84]. Cependant, quel que soit le mode de nettoyage mis en œuvre, un contrôle doit être effectué pour vérifier que la cavité a été débarrassée des grains du matériau. Pour cela, un tracé d'un voltampérogramme dans un milieu acide (H_2SO_4 0.5M) est nécessaire et une comparaison du voltampérogramme obtenu avec le voltampérogramme classique d'une électrode de platine faisant apparaître les pics d'adsorption et de désorption du système d'hydrogène ainsi que les pics de formation et de réduction d'oxyde de platine est recommandé (Figure 26). En cas de non-compatibilité de ces deux derniers, un nettoyage supplémentaire sera nécessaire.

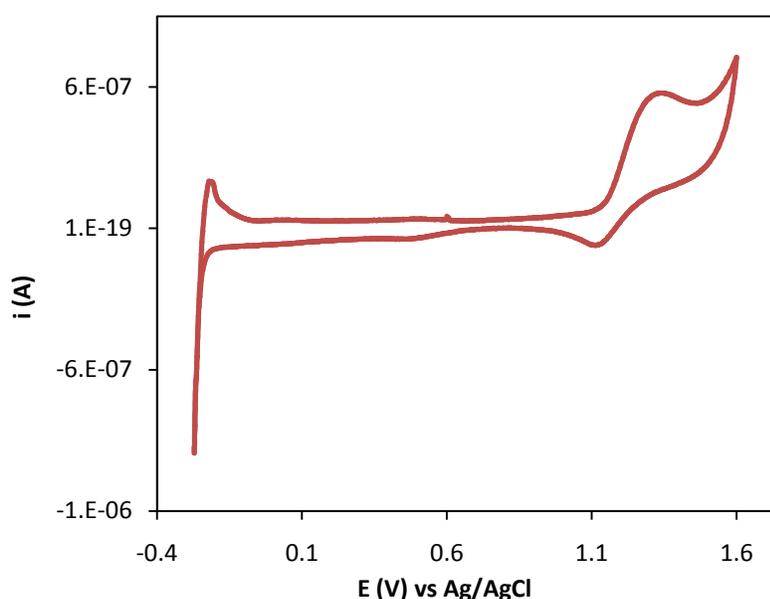


Figure 26. Voltampérogramme cyclique d'une réponse classique d'une électrode de platine en milieu acide à $u= 0.1$ V/s

II.1.4. Les mesures voltampérométriques

Les mesures voltampérométriques ont été effectuées avec un Potentiostat / Galvanostat Autolab PGSTAT 101 (Metrohm). Un ordinateur équipé par le logiciel « Nova » (Version 1.10.3) permet de piloter les analyses et traiter les données. Toutes les mesures ont été réalisées dans une cage de Faraday en aluminium pour limiter les perturbations dues aux courants parasites influençant les courbes intensité-potentiel.

Pour l'électrode classique à pâte de carbone et la microélectrode à cavité à pâte de carbone, les mesures ont été effectuées dans une cellule électrochimique classique à 3

électrodes (Figure 27). Une électrode de référence en Ag/AgCl (XR 300, Radiometer Analytical) ainsi qu'une contre électrode en fil de platine de 1 mm de diamètre (XM 100, Radiometer Analytical) ont été utilisées. Pour les électrodes SPE, une cellule spécifique à circulation a été utilisée (voir paragraphe II.3.2).

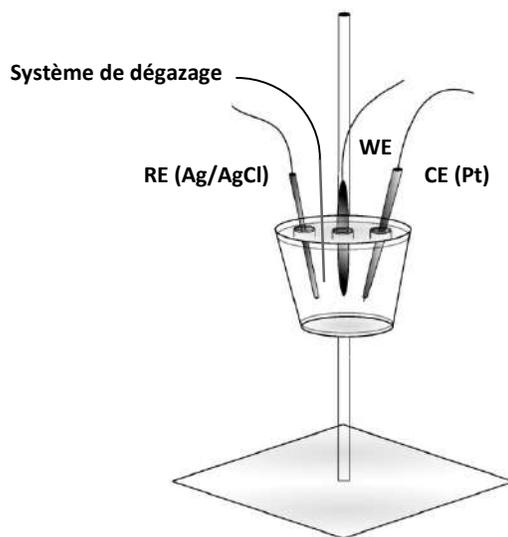


Figure 27. Une cellule électrochimique classique à 3 électrodes

Un tampon phosphate 0.1 M, pH 7 a été utilisé comme milieu électrolytique avec l'électrode classique à pâte de carbone et les électrodes SPE. En revanche, les mesures effectuées avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone ont été effectuées directement dans l'eau ultra-pure sans ajout d'électrolyte support. Dans tous les cas, les mesures voltampérométriques ont été réalisées sous azote pour éliminer l'oxygène dissous.

Partie II.2

Application de la microélectrode à cavité à pâte de carbone pour la détection des alkylphénols directement dans l'eau

Dans la deuxième partie du chapitre 2, nous passerons tout d'abord par des essais préparatifs à l'utilisation de la microélectrode à cavité à pâte de carbone (MEC) avec l'électrode classique à pâte de carbone déjà étudiée dans la littérature. Ensuite, nous décrirons la méthode développée en voltampérométrie cyclique avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone pour la détection électrochimique des alkylphénols dans l'eau. Nous évoquerons notamment les points suivants : le comportement électrochimique des alkylphénols dans l'eau, l'optimisation de la composition de la pâte de carbone, l'étude en fonction de la vitesse de balayage avec la MEC en solution contaminée, le rôle de l'agitation lors de la détection des alkylphénols avec la MEC à pâte de carbone, et finalement la validation de la méthode développée (la limite de détection, le domaine de linéarité, la répétabilité et la justesse). L'étude de la méthode développée avec la MEC à pâte de carbone s'est achevée avec un essai de ce capteur dans une cellule spécifique à circulation et une conclusion.

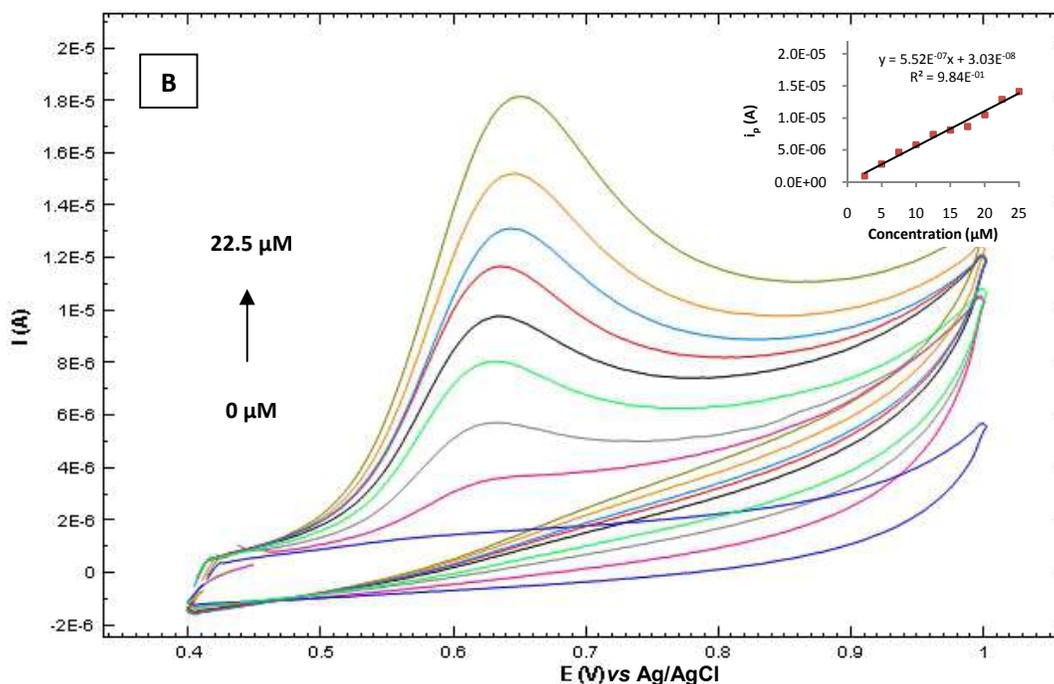
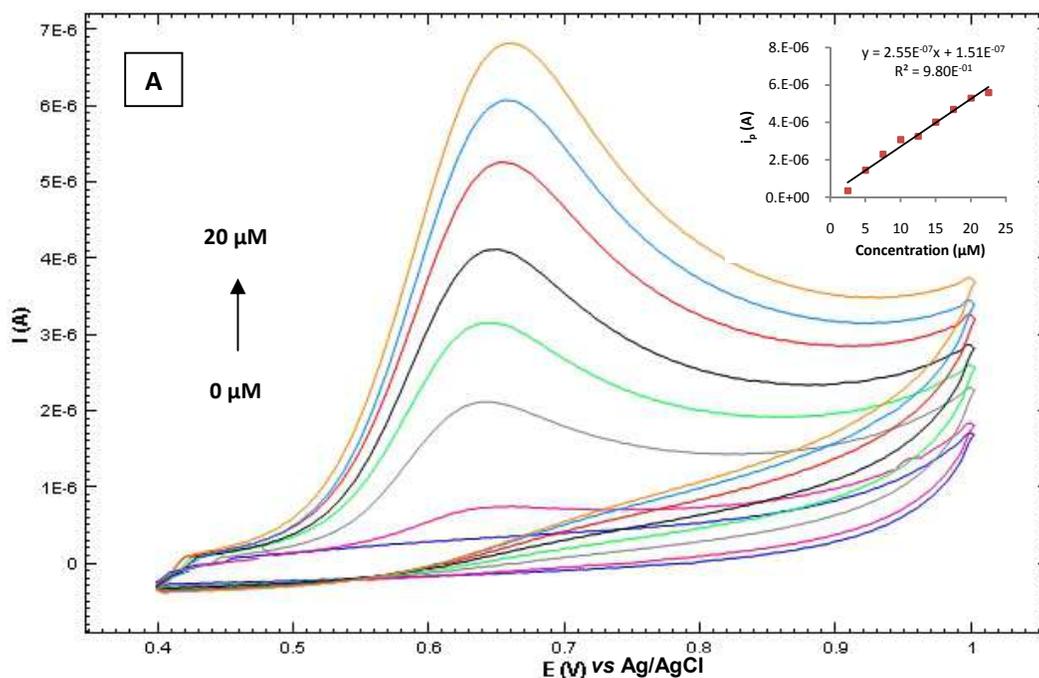
II.2.1. Introduction

L'ajout d'un électrolyte support pour assurer la circulation du courant dans les milieux d'analyses peu ou non conducteurs apporte parfois une problématique réelle dans l'application des méthodes électrochimiques d'analyse. Dans le moindre des cas, cela constitue un coût additionnel à ajouter au coût total d'analyse à cause de l'utilisation d'un produit chimique supplémentaire. De plus, le manque de la littérature concernant des capteurs électrochimiques qui permettent le suivi analytique en continu de certains composés polluants, type bisphénol A et alkylphénols, a déjà été démontré (Partie I.4). Dans ce cadre, une nouvelle méthode électrochimique a été développée pour assurer la détection des alkylphénols directement dans l'eau. Cette méthode est basée sur l'utilisation de la microélectrode à cavité (MEC) à pâte de carbone comme capteur électrochimique. Ce dernier est caractérisé par sa capacité à mesurer des faibles courants Faradiques inaccessibles aux électrodes conventionnelles décrits dans la littérature [82]. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés et optimisés. De plus, la méthode développée a été validée en étudiant la limite de détection, le domaine de linéarité, la répétabilité et la justesse des analyses.

II.2.2. Essais préparatifs avec l'électrode classique à pâte de carbone

Dans un premier un temps, nous avons commencé cette étude par des essais préparatifs à l'utilisation de la microélectrode à cavité à pâte de carbone en utilisant une électrode classique à pâte de carbone dont la surface volumique de la cavité est beaucoup plus importante. Ces essais ont été réalisés dans le but de vérifier les informations et les données déjà trouvées dans la littérature et de tester leur faisabilité. Plusieurs électrodes classiques à pâte de carbone de différents diamètres ont été donc fabriquées et préparées. Une fois la pâte de carbone introduite dans la microcavité, des modifications au niveau de la surface de ces électrodes ont été apportées avec un tensio-actif cationique : le CTAB.

Le 4-*tert*-octylphénol a pu être détecté avec une électrode classique à pâte de carbone sans modification de la surface de l'électrode. La Figure 28 présente les voltampérogrammes obtenus en milieu tampon phosphate 0.1 M à pH = 7 pour une

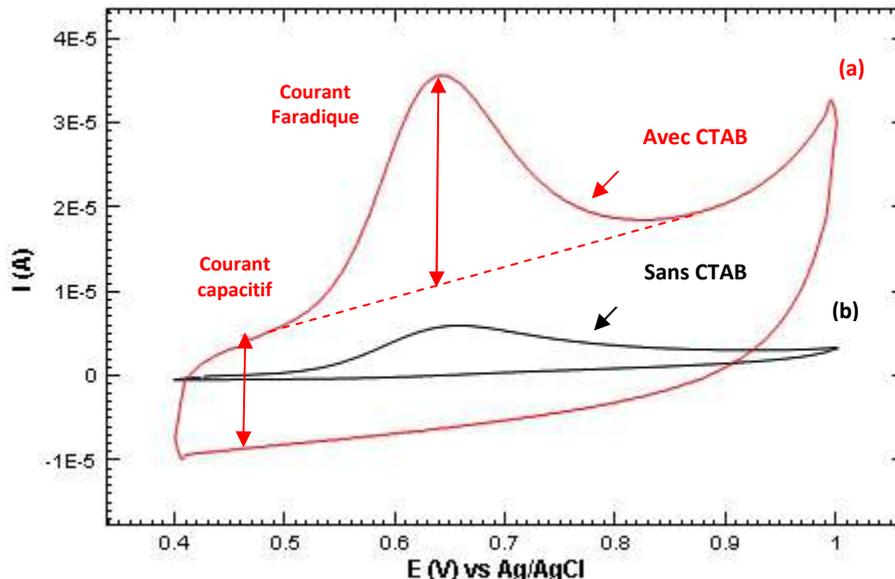


Conditions expérimentales : Milieu tampon phosphate (0.1 M, pH 7) et $v = 0.1$ V/s
 [4-*tert*-OP] : (A) \rightarrow 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 17.5 et 20 μ M et (B) \rightarrow 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 17.5, 20 et 22.5 μ M

Figure 28. Voltampérogrammes cycliques obtenus en présence des concentrations croissantes en 4-*tert*-OP avec l'électrode classique à pâte de carbone de 3 cm de diamètre (A) et 5 cm de diamètre (B)

vitesse de balayage de 0.1 V/s et 2 électrodes à pâte de carbone de 2 diamètres différents (3 et 5 mm de diamètre). Les réponses de ces dernières ont été proportionnelles aux ajouts de 4-*tert*-OP effectués dans la cellule et un domaine de linéarité avec un bon coefficient de corrélation a été trouvé pour chacune (respectivement $r^2 = 0.980$ et $r^2 = 0.984$). Par comparaison entre la réponse de ces dernières, la loi quantitative de Faraday a été bien respectée ($[A_{5\text{mm}}/A_{3\text{mm}}]_{\text{calculée}} \approx [i_p'/i_p]_{\text{mesurée}}$, avec A : la surface de l'électrode et i_p : l'intensité du courant mesurée) [170].

Par ailleurs, en comparant la réponse obtenue avec l'électrode classique à pâte de carbone nue et celle obtenue avec l'électrode à pâte de carbone modifiée avec le CTAB (Figure 29), on peut observer que le CTAB améliore les performances de détection du capteur, comme décrit dans la littérature [125]. Ainsi, en présence du CTAB, la hauteur du pic correspondant au courant faradique pour une concentration de 17.5 μM du 4-*tert*-OP est plus importante (4.3 fois plus). La présence de CTAB conduit également à une augmentation importante du courant capacitif.



Conditions expérimentales : Milieu tampon phosphate (0.1 M, pH 7), [4-*tert*-OP]=17.5 μM et $v=0.1$ V/s

Figure 29. Comparaison entre la réponse d'une électrode classique à pâte de carbone nue (b) avec la réponse d'une électrode à pâte de carbone modifiée avec le CTAB (a)

En conclusion, l'électrode classique à pâte de carbone a pu montrer sa capacité à détecter les alkylphénols en solution, comme décrit dans la littérature [125]. Les résultats obtenus avec l'électrode classique à pâte de carbone ont été prometteurs pour poursuivre cette étude avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone. Néanmoins, les faibles dimensions de la MEC (50 μ m ; 17 μ m) et la surface spécifique importante de la pâte vont garantir un meilleur rapport (courant faradique / courant capacitif) et des mesures directement dans l'eau sans ajout d'électrolyte support. De plus, le temps d'analyse avec la MEC sera relativement court par rapport au temps d'analyse d'une électrode classique possédant un courant capacitif fort et ne permettant pas d'effectuer des mesures avec des vitesses de balayage importantes contrairement à la microélectrode à cavité. Tous ces avantages rendent la microélectrode à cavité à pâte de carbone comme un outil intéressant pour le développement d'un capteur électrochimique des alkylphénols.

II.2.3. Comportement électrochimique des alkylphénols dans l'eau avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone

Dans le but d'étudier le comportement électrochimique des alkylphénols (4-NP, 4-OP et 4-*tert*-OP) dans l'eau avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone, la voltampérométrie cyclique a été appliquée avec une vitesse de balayage de 0.05 V/s. En absence des alkylphénols, aucun pic d'oxydo-réduction n'a été observé sur les voltampérogrammes avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone dans le domaine de potentiel compris entre 0.5 V et 1.5 V. L'ajout d'alkylphénol dans l'eau conduit à un pic d'oxydation anodique localisé vers un potentiel de 0.83 V dans le cas du 4-nonylphénol, 0.82 V dans le cas du 4-octylphénol et 0.80 V dans le cas du 4-*tert*-octylphénol (Figure 30). Ces pics peuvent se déplacer vers les potentiels les plus élevés avec l'augmentation de la concentration des alkylphénols et/ou la diminution du pH de la solution. Pour le bisphénol A, deux pics d'oxydations non séparables ont été observés sur le voltampérogramme avec la MEC à pâte de carbone (Figure 31). Ce dédoublement est probablement lié au mécanisme d'oxydation du bisphénol A, possédant un structure chimique différent avec deux cycles phénoliques par rapport aux alkylphénols (4-NP, 4-OP), possédant un seul cycle phénolique. Ce comportement a été déjà reporté dans la littérature [124]. Aucun pic de réduction n'a été observé durant le balayage inverse ce qui

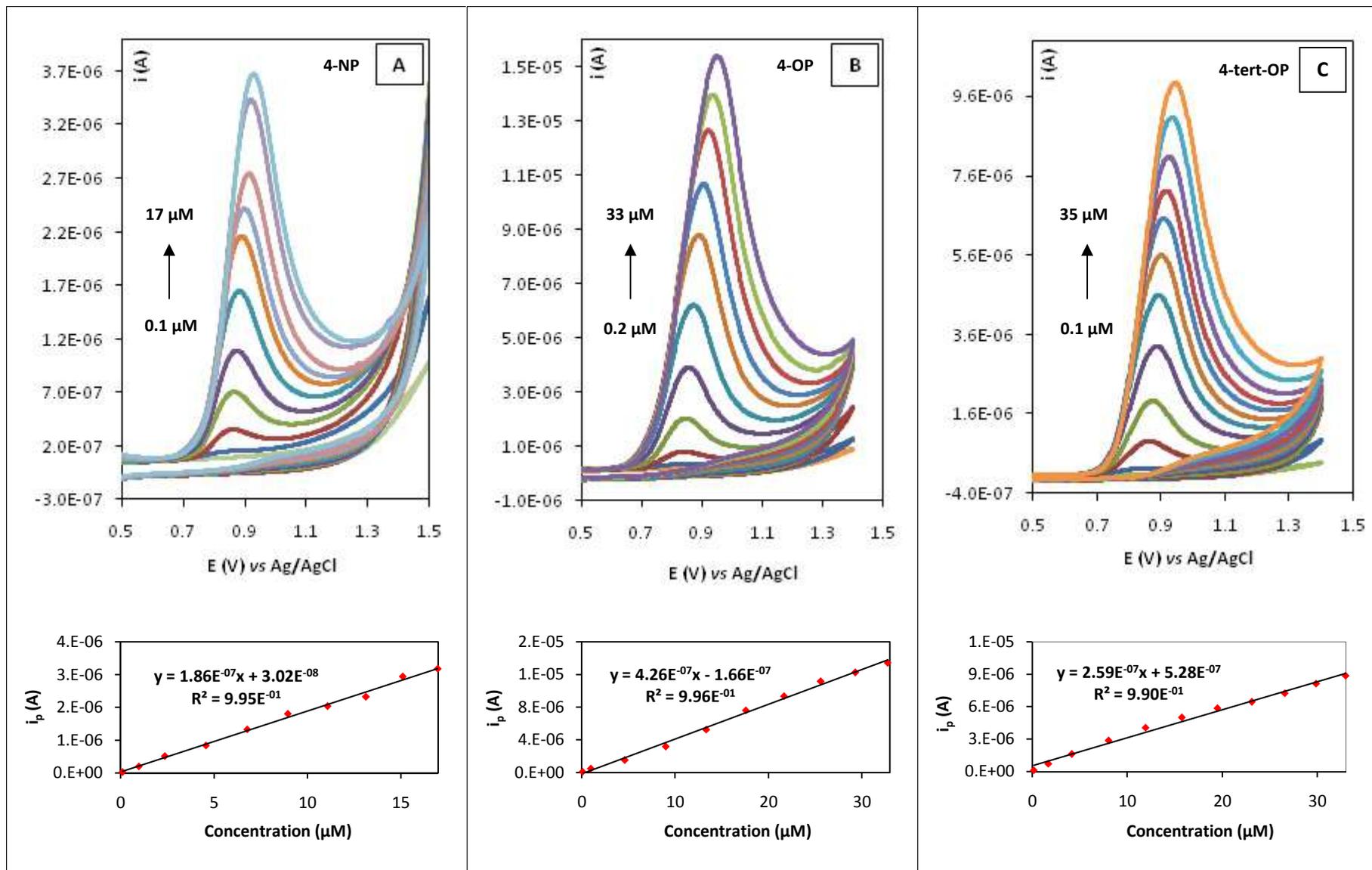


Figure 30. Voltampérommes cycliques obtenus avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone directement dans l'eau sans ajout d'électrolyte support en présence des concentrations croissantes en 4-nonylphénol (A), 4-octylphénol (B) et 4-tert-octylphénol (C). Conditions expérimentales : $v = 0.05 \text{ V/s}$ et $T_a = 6 \text{ min}$

suggère que l'oxydation des alkylphénols sur la pâte de carbone est un processus électrochimique totalement irréversible. Ce comportement électrochimique a été aussi reporté dans la littérature [127], [141].

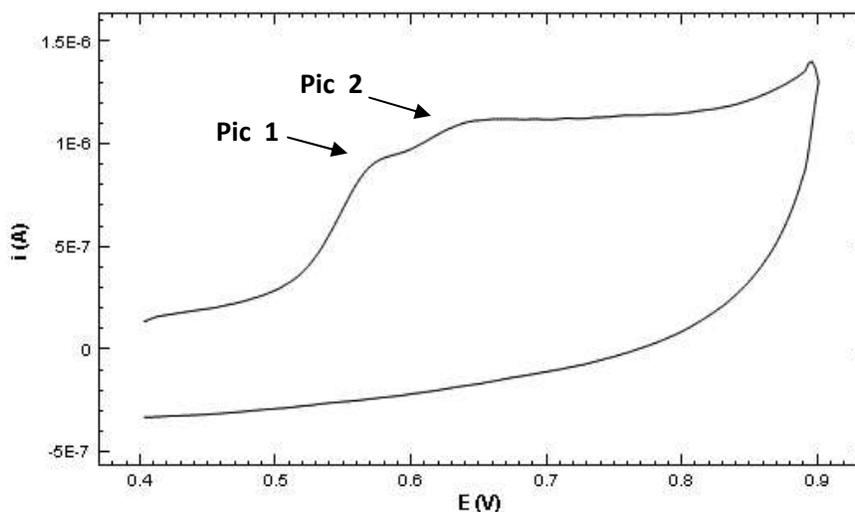


Figure 31. Voltampérogramme cyclique obtenu avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone directement dans l'eau en présence de 5 μM de BPA

II.2.4. Optimisation de la composition de la pâte de carbone graphite

La réponse de la microélectrode à cavité utilisée comme capteur électrochimique dépend de plusieurs facteurs dont l'un est la composition de la pâte de carbone graphite insérée dans la microcavité. Pour étudier l'effet de cette composition, plusieurs pâtes ont été préparées et insérées successivement dans la microcavité de la MEC. La réponse de celle-ci a été étudiée dans l'eau en présence d'une concentration de 0,1 μM en 4-*tert*-OP, dans les mêmes conditions expérimentales ($v = 0,05$ V/s). La composition de la pâte a été modifiée par rapport au volume d'huile de paraffine (Nujol) ajouté comme liant à 100 mg de carbone graphite. La Figure 32 représente la variation de l'intensité du courant mesuré par la MEC en fonction de différentes compositions. Pour une pâte dont la composition en huile de paraffine est moins de 10 μl / 100 mg, une réponse faible est détectée. Cette réponse augmente pour atteindre une valeur maximale pour une composition de pâte contenant 16 μl d'huile de paraffine ajoutée. Au-delà, la réponse de la MEC diminue

progressivement. Pourtant, une diminution du courant résiduel, composé de courant capacitif, est accompagnée avec l'augmentation de la proportion du liant (huile de paraffine) dans la pâte, cette diminution étant dépendante de la résistance globale introduite par l'électrode à pâte de carbone dans le circuit électrique [171]. En résumé, une pâte dont la composition est optimisée à 16 μl d'huile de paraffine ajoutée à 100 mg de graphite est utilisée pour la suite de cette étude avec la MEC. Ces résultats sont cohérents avec la composition de la pâte déjà décrite dans la littérature [169], [172].

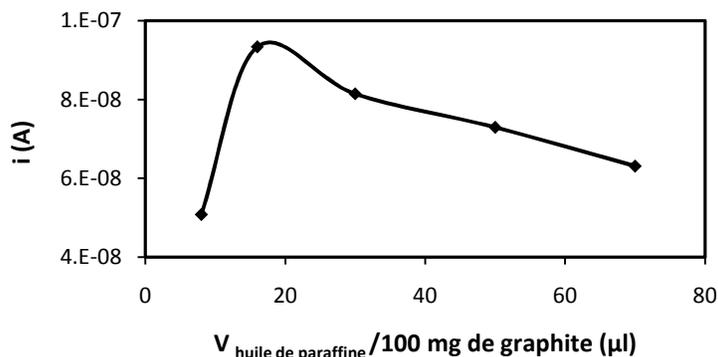


Figure 32. Effet de la composition de la pâte de graphite sur la réponse de la microélectrode à cavité (courant du pic d'oxydation du 4-tert-OP, 0.1 μM)

II.2.5. Étude en fonction de la vitesse de balayage avec la MEC à pâte de carbone en solution contaminée d'alkylphénol

Afin de déterminer le comportement électrochimique des alkylphénols sur la surface de la microélectrode à cavité à pâte de carbone, une étude en fonction de la vitesse de balayage (v) a été réalisée en voltampérométrie cyclique pour chacun des alkylphénols. L'étude en fonction de la vitesse de balayage est particulièrement intéressante puisque v est le seul paramètre électrochimique facilement contrôlable durant les expériences avec la microélectrode à cavité [82]. Des mesures ont été donc enregistrées pour des vitesses de balayage allant de 0.01 V/s jusqu'à 0.3 V/s pour une solution de 10 μM d'alkylphénol directement dans l'eau sans ajout d'électrolyte support (Figure 33). Les principales caractéristiques des pics anodiques obtenus sur les voltampérogrammes avec la MEC à pâte de carbone ont été exploitées en utilisant une méthode de traitement de convolution

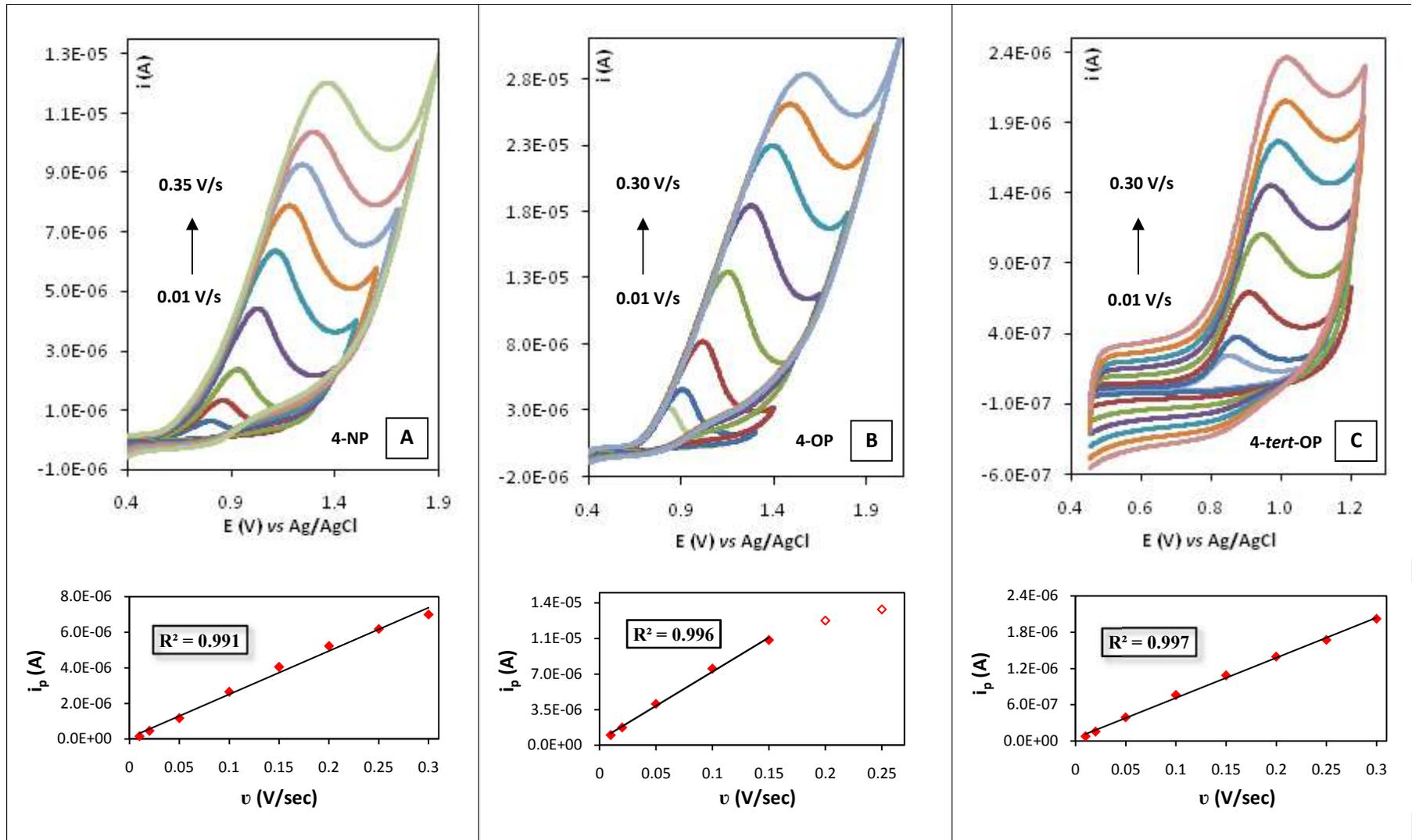


Figure 33. Variation de l'intensité du pic pour les voltampérommes obtenus avec la MEC à pâte de carbone directement dans l'eau sans ajout d'électrolyte support contenant $10 \mu\text{M}$ de 4-nonylphénol (A), 4-octylphénol (B) et 4-tert-octylphénol (C) en fonction de la vitesse de balayage

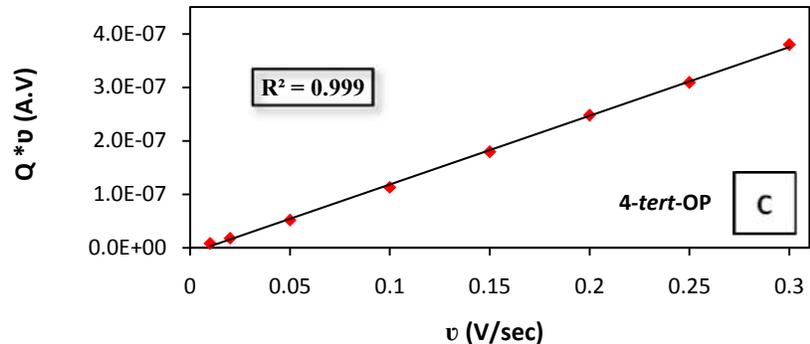
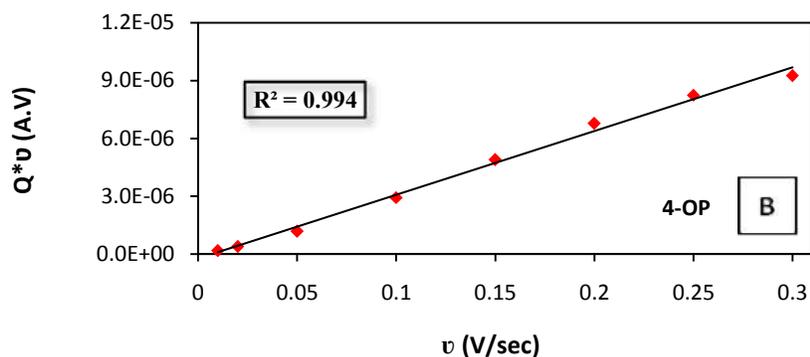
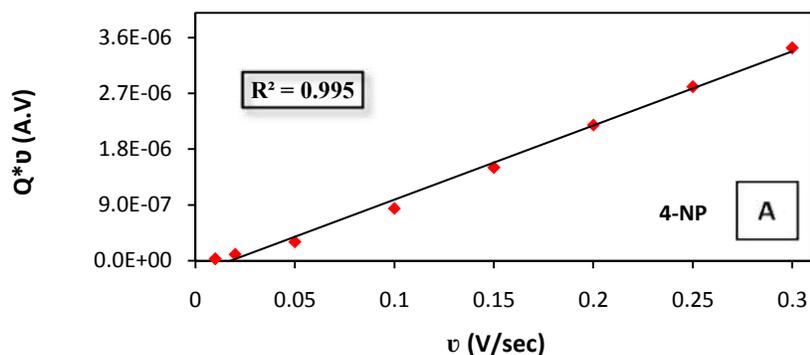


Figure 34. Variation de la quantité de charges du pic d'oxydation de [10 μ M] de 4-nonylphénol (A), 4-octylphénol (B) et 4-tert-octylphénol (C) dans l'eau avec la MEC à pâte de carbone en fonction de la vitesse de balayage

des voltampérogrammes (Tableau 15). Ceci permet d'avoir une meilleure mesure des courants de pic (i_p) et de l'intégration de la surface de pics (Q^*v) notamment pour les plus grandes vitesses de balayage pour lesquelles la chute ohmique conduit à une déformation des courbes enregistrées.

Cette méthode de convolution utilise un algorithme semi-dérivatif pour transformer les fonctions dépendantes du temps avec le logiciel (Nova) selon la formule suivante [173] :

$$\frac{d^{1/2}}{dt^{1/2}} f(t) \quad (\text{Éq. XX})$$

L'augmentation de la vitesse de balayage (v) s'est accompagnée d'un élargissement des pics ($W_{1/2}$: largeur du pic à mi-hauteur) et d'un décalage des potentiels de pic (E_p) vers des valeurs plus positives (Figure 33). Ces phénomènes sont dus à une contribution de la chute ohmique, d'autant plus importante que la vitesse de balayage augmente [171]. Ceci peut paraître normal vu que l'on est en milieu peu conducteur (eau sans ajout d'électrolyte support). L'évolution de l'intensité i_p et de la surface de pic $Q \cdot v$ en fonction de la vitesse de balayage v est linéaire avec de bons coefficients de corrélation ($r^2 > 0.99$) pour les 3 alkylphénols. Cette variation indique que le système d'oxydation électrochimique des alkylphénols est non limité par la diffusion, mais par une quantité finie de matière en surface (adsorption des alkylphénols) [174]. Ce phénomène d'adsorption a déjà été reporté dans la littérature pour différents matériaux d'électrode en carbone (fibre en carbone, carbone vitreux, graphène...) notamment dans les milieux faiblement basique ou neutre [138], [152], [153].

II.2.6. Rôle de l'agitation lors de la détection des alkylphénols avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone

Lors de l'analyse des alkylphénols avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone, une décroissance de l'intensité du pic mesuré en voltampérométrie cyclique a été observée au cours de balayages multi-cycliques. Contrairement à ce qui a été décrit dans des études précédentes [124], [149] où le balayage multi-cyclique aboutissait à la passivation de l'électrode, il a été possible de régénérer la surface de la MEC en agitant la solution. Effectivement après un certain temps d'agitation, il a été possible d'obtenir le même courant de pic qu'initialement. Cette réactivation sous agitation permet de désorber les APs oxydés mais également d'accumuler l'analyte (les alkylphénols) sur la surface de la pâte de carbone. En effet, nous avons montré précédemment (§ II.2.5) que l'oxydation électrochimique des alkylphénols sur la surface de la pâte de carbone est limitée par l'adsorption. L'accumulation améliore la sensibilité électrochimique du capteur puisqu'elle augmente la quantité de l'analyte à la surface de l'électrode [138], [148]. Le temps d'accumulation sous agitation doit permettre d'être au plus proche de l'équilibre

d'adsorption à la surface de l'électrode pour garantir une réponse optimale. Cette étape d'agitation assurée par un barreau aimanté en cellule électrochimique classique conduit à libérer les sites d'adsorption occupés par les APs déjà oxydés sur la surface de la MEC et assurer, simultanément, l'accumulation des alkylphénols qui sont en solution (équilibre). L'accumulation est maintenue grâce à l'adsorption des alkylphénols en formant des liaisons hydrogène et/ou des liaisons type π - π avec la pâte de carbone [137]. Un certain temps d'agitation (T_a) sera donc nécessaire entre les mesures successives pour avoir une réponse répétable avec la MEC. Ce temps a été optimisé à 6 minutes pour les concentrations d'alkylphénols situées dans les domaines de linéarité décrite dans le paragraphe II.2.7.2.

II.2.7. Validation de la méthode développée avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone

Dans les conditions optimales, plusieurs paramètres analytiques ont été étudiés et examinés dans le but de valider la méthode développée avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone pour la détection des alkylphénols dans l'eau (limite de détection, domaine de linéarité, répétabilité, justesse).

II.2.7.1. Limite de détection

L'un des avantages qui caractérise la microélectrode à cavité à pâte de carbone comme capteur de point de vue analytique est sa capacité à détecter de traces d'alkylphénols directement dans l'eau sans ajout d'électrolyte support. La limite de détection estimée pour chacun des alkylphénols est de l'ordre de quelques dizaines de nanomoles par litre (Tableau 9). Ces limites de détection ont été déterminées à partir de la concentration correspondante à la limite instrumentale de détection lors de micro-ajouts successifs d'alkylphénol dans l'eau. Ceci est dû aux faibles dimensions de la MEC (50 μm ; 17 μm) et à la surface spécifique importante de la pâte de carbone. Le courant capacitif étant proportionnel à la surface de l'électrode, les faibles dimensions d'une électrode permettent de mesurer de très faibles courants faradiques contrairement aux électrodes conventionnelles [175]. Ces avantages font de l'électrode à pâte de carbone miniaturisée

(MEC) un outil plus avantageux qu'une électrode classique (CPE) en termes de sensibilité (gain d'un facteur 100 au moins). La comparaison entre la limite de détection estimée avec la MEC à pâte de carbone pour chacun des alkylphénols avec celle trouvée dans la littérature pour les différents capteurs d'alkylphénols (Tableau 7), montre que la MEC à pâte de carbone constitue un outil compétitif par rapport aux autres capteurs électrochimiques d'alkylphénols et un outil intéressant dans le domaine d'électroanalyse.

<i>Alkylphénol</i>	<i>Limite de détection (nM)</i>
4-NP	35
4-OP	25
4- <i>tert</i> -OP	20

Conditions expérimentales : Milieu eau ultra-pure, $v = 0.05$ V/s

Tableau 9. Limite de détection estimée avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone pour chacun des alkylphénols

II.2.7.2. Domaine de linéarité

Les voltampérogrammes cycliques obtenues avec la MEC à pâte de carbone dans l'eau ($v = 0.05$ V/s) en présence de concentrations croissantes en alkylphénols ainsi que les courbes de calibrations caractéristiques (i_p en fonction de C) sont présentés sur la Figure 30. Ces enregistrements ont été obtenus avec un temps d'agitation de 6 minutes entre chaque mesure. Les courbes de calibrations ont montré une réponse proportionnelle et linéaire pour des domaines de concentrations en alkylphénol comprises entre 1×10^{-7} mol.l⁻¹ et 4×10^{-5} mol.l⁻¹ avec des coefficients de corrélation $r^2 > 0.99$ respectant ainsi les critères de linéarité (Tableau 10). Les plages de mesures trouvées pour chacun des alkylphénols sont larges (2 décades) ce qui permet d'envisager l'utilisation de ce capteur pour le suivi d'un procédé de traitement.

<i>Alkylphénol</i>	<i>Domaine de concentration (mol.L⁻¹)</i>	<i>Courbe de calibration</i>	<i>R²</i>
4-NP	1.10 ⁻⁷ – 1,7.10 ⁻⁵	$i_p = 1,86.10^{-7} \times C + 3,02.10^{-8}$	0.995
4-OP	2.10 ⁻⁷ – 3,3.10 ⁻⁵	$i_p = 4,26.10^{-7} \times C - 1,66.10^{-7}$	0.996
4- <i>tert</i> -OP	1.10 ⁻⁷ – 3,5.10 ⁻⁵	$i_p = 2,59.10^{-7} \times C + 5,28.10^{-7}$	0.990

* i_p représente l'intensité du courant en A et C représente la concentration en alkylphénols en mol.L⁻¹

Conditions expérimentales : Milieu eau ultra-pure, $v = 0.05$ V/s et $T_a = 6$ min

Tableau 10. Domaine de linéarité de la réponse électrochimique obtenue avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone pour chacun des alkylphénols

II.2.7.3. Répétabilité

La répétabilité de la réponse voltampérométrique obtenue avec la MEC à pâte de carbone dans l'eau a été examinée dans la même solution contenant l'alkylphénols en question, avec le même capteur et dans les mêmes conditions de travail. La précision a été calculée en fonction du coefficient de variation RSD sur une gamme d'essais de dix répliques (n= 10) selon la formule suivante [176] :

$$\text{Répétabilité (\% CV)} = (\text{Écart-type} / \text{Moyenne}) * 100$$

Les moyennes et les écart-types ont été obtenus par rapport aux courants de pics mesurés. Les coefficients de variation étaient égaux à : 5.7 % pour le 4-nonylphénol, 3.1 % pour le 4-octylphénol et à 3.7 % pour le 4-*tert*-octylphénol (Tableau 11). Ces résultats permettent donc de déduire que la méthode développée avec la MEC à pâte de carbone est répétable avec une précision globalement inférieure à 6 %.

II.2.7.4. Justesse

La justesse de la méthode développée avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone a été étudiée à un niveau de concentration donné en comparant la valeur attendue (à partir de l'ajout de solution mère d'alkylphénol) et celle calculé à partir de des droites d'étalonnage ($i_p = f(C)$) obtenues précédemment pour chacun des alkylphenols selon la formule suivante [176] :

$$\text{Justesse (\%)} = 100 - |\text{Écart relatif}|$$

$$\text{Écart relatif (\%)} = [(R_1 - R_2) / R_2] * 100$$

Où : R_1 : Moyenne des valeurs de concentration obtenues expérimentalement

R_2 : Valeur attendue

La valeur calculée correspond à la moyenne, pour 10 réplicas, des valeurs de concentrations déduites des droites d'étalonnage à partir des mesures expérimentales des courants de pic. Dans la zone de linéarité de la méthode, la justesse calculée est de : 99.0 % pour le 4-nonylphénol, 92.4 % pour le 4-octylphénol et 96.6 % pour le 4-*tert*-octylphénol (Tableau 11). Ainsi, ces résultats permettent de conclure que la méthode développée avec la MEC à pâte de carbone est juste.

<i>Alkylphénol</i>	<i>Répétabilité (%)</i>	<i>Justesse (%)</i>
4-NP	5.7	99.0
4-OP	3.1	92.4
4- <i>tert</i> -OP	3.7	96.6

*Conditions expérimentales : [4-NP] = 9.70 ± 0.09 μM, [4-OP] = [4-*tert*-OP] = 8.29 ± 0.08 μM
Milieu eau ultra-pure, v = 0.05 V/s et T_a = 6 min*

Tableau 11. Répétabilité des analyses et justesse des réponses obtenues en voltampérométrie avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone pour chacun des alkylphénols

II.2.8. Étude de faisabilité dans une cellule à circulation

L'objectif du développement de la méthode électrochimique de détection des alkylphénols avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone est de pouvoir l'intégrer comme capteur en ligne pour suivre en continu et en temps réel l'évolution de la concentration des alkylphénols dans un procédé de traitement. Dans ce contexte, une étude de faisabilité dans une cellule à circulation a été effectuée. Nous avons réalisé un montage expérimental constitué de (Figure 35) :

- Une cellule spécifique à circulation avec 3 électrodes implantées ;
- une pompe péristaltique ;
- un réservoir contenant la solution électrolytique.

Dans ce montage, le flux de circulation de la solution dans la cellule est parallèle à la surface de l'électrode (MEC). La distance séparant la contre électrode en carbone graphite et la MEC à pâte de carbone (située au centre du dispositif) est de 2.6 cm et celle séparant la MEC de l'électrode de référence (Ag/AgCl) est de 2.1 cm. La pompe péristaltique est utilisée pour délivrer un débit de circulation constant et contrôlable. Le réservoir est relié au système de circulation avec un agitateur pour assurer l'homogénéité de la solution lors des ajouts.

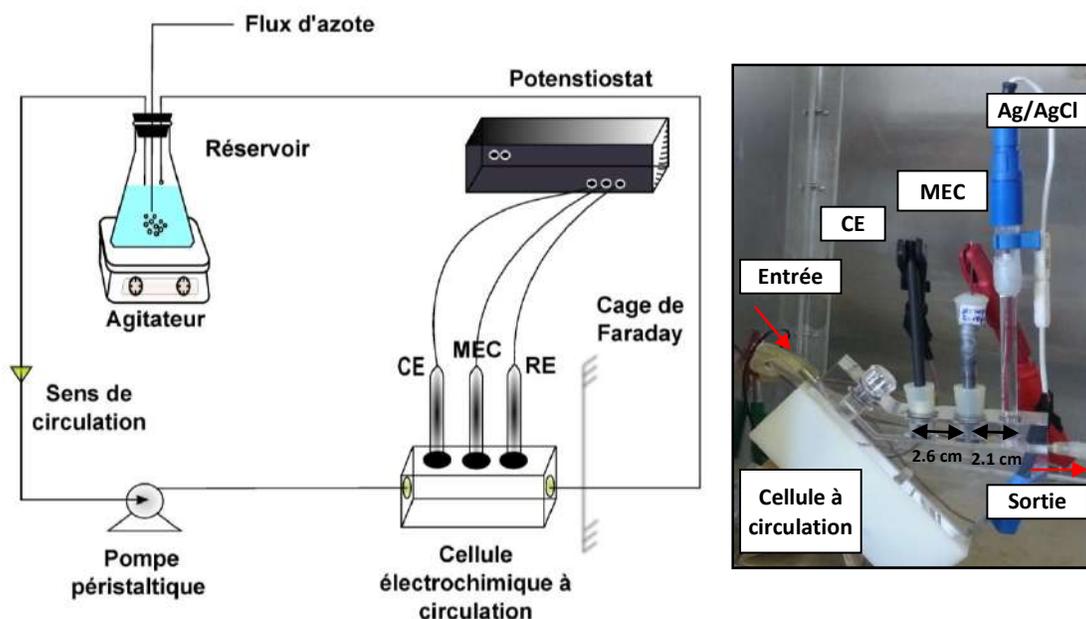
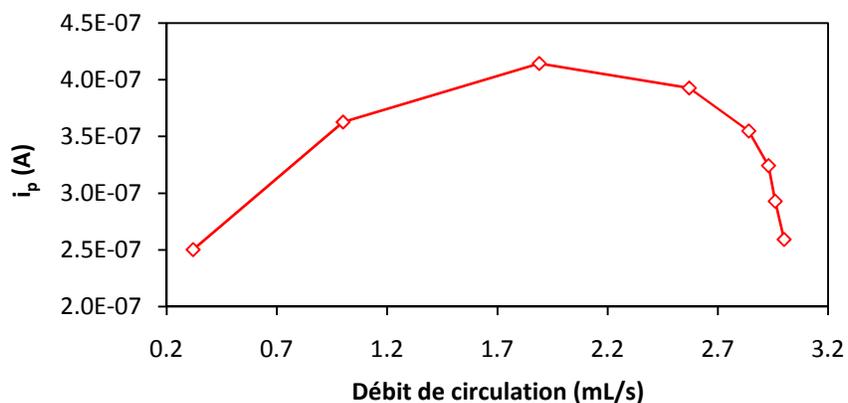


Figure 35. Schéma du montage expérimental pour l'utilisation de la microélectrode à cavité à pâte de carbone dans une cellule à circulation (photo)

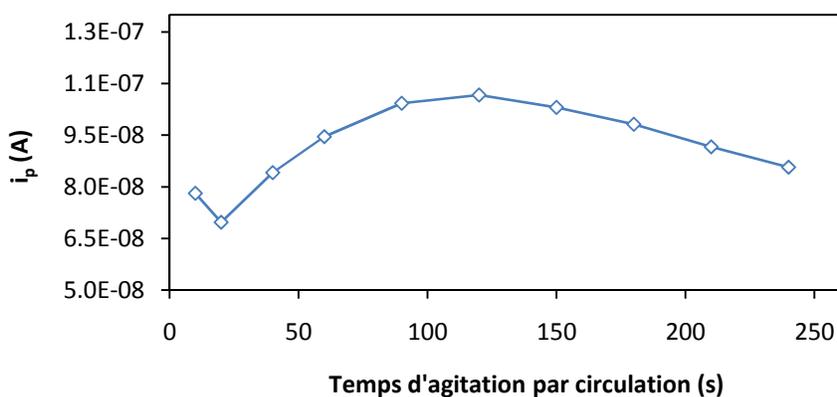
Les résultats obtenus dans les nouvelles conditions montrent la possibilité de fonctionnement du capteur dans un système à circulation. L'agitation par barreau aimanté utilisée précédemment pour réactiver la surface de l'électrode est substituée ici par le flux de circulation qui assure par régime hydrodynamique l'adsorption de l'alkylphénol sur la surface de l'électrode et la désorption des molécules oxydés de ce dernier. Toutefois, le débit de circulation joue un rôle primordial et une optimisation pour garantir un meilleur rapport (adsorption/désorption) sur la surface de l'électrode est nécessaire (Figure 36). Un débit de 1.9 mL/s semble optimal. Dans les conditions optimales du débit, il apparaît

qu'un temps d'agitation (T_a) de 120 secondes par circulation de la solution (Figure 37) est suffisant pour garantir une réponse stable et répétable.



Conditions expérimentales : [4-tert-OP] = 1 μ M, Milieu eau ultra-pure, $v = 0.05$ V/s et $T_a = 1$ min

Figure 36. Effet du débit de la circulation sur la réponse de la MEC à pâte de carbone



Conditions expérimentales : [4-tert-OP] = 1 μ M, Milieu eau ultra-pure, $v = 0.05$ V/s et Débit = 1.9 mL/s

Figure 37. Optimisation du temps d'agitation avant une nouvelle mesure avec la MEC à pâte de carbone en cellule à circulation

II.2.9. Conclusion

Nous avons développé avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone une méthode d'analyse adaptée pour détecter les alkylphénols directement dans l'eau sans ajout d'électrolyte support. Cette méthode est caractérisée essentiellement par sa simplicité de mise en œuvre. Les faibles limites de détection ainsi que les résultats prometteurs de la validation de la méthode permettront d'envisager l'utilisation de ce capteur pour la

détection quantitative quasiment en continu des alkylphénols dans l'eau (temps de régénération par circulation entre chaque mesure de quelques minutes). Cependant, la détection de concentrations décroissantes d'alkylphénols avec la MEC à pâte de carbone nécessite un temps de désorption assez long pour régénérer la surface de l'électrode. Cela peut rendre difficile l'utilisation dans le suivi en continu du traitement de la micropollution dans l'eau avec ce capteur.

Partie II.3

Nouvelle méthode de détection de bisphénol A et des alkylphénols basée sur un capteur à cellule électrochimique intégrée

Dans la troisième partie du chapitre 2, nous nous sommes intéressés au développement d'une méthode de détection qui repose sur l'utilisation d'un capteur à cellule électrochimique intégrée pour la détection de bisphénol A et des alkylphénols dans les eaux. Le fonctionnement de ce capteur a été réalisé dans une cellule spécifique à circulation. L'étude a porté essentiellement sur le fonctionnement de ces électrodes en mode hydrodynamique avec la technique de voltammétrie cyclique en présence des contaminants phénoliques en solution (BPA, 4-NP, 4-OP et 4-tert-OP). L'allure des voltampérogrammes a été étudiée avec une électrode modifiée par une couche de graphène (SPE-110GPH). La réponse de cette dernière a été comparée avec une électrode nue (SPE-110) et une électrode modifiée avec des nanotubes de carbones (SPE-110CNT). Après une étude en fonction de la vitesse de balayage des potentiels, l'étude a été conclue par la validation de la méthode (limite de détection, domaine de linéarité, répétabilité et justesse).

II.3.1. Introduction

Comme la modification de la surface de l'électrode peut améliorer ses propriétés, des électrodes de carbone à surface modifiée (SPE-110GPH) ont été choisies pour cette étude avec une électrode SPE à cellule électrochimique intégrée. La modification est appliquée sur l'électrode de travail, possédant un diamètre de 4 mm, avec un dépôt de graphène, un nanomatériau bidimensionnel à base de carbone [26]. La contre électrode étant du carbone et l'électrode de référence étant en argent (Figure 38). Le support de ces électrodes est en céramique de dimension de 33 mm de longueur, de 10 mm de largeur et de 0.5 mm d'épaisseur. Le contact électrique est assuré par des filaments en argent à travers l'extrémité de l'électrode grâce à un câble de connexion spécifique pour les SPE (Réf. CAC) au moyen des fiches bananes de 2 mm de diamètre. L'autre partie du support est isolé par un polymère organique isolant (encre commerciale de couleur bleue). Deux autres matériaux d'électrodes ont été également testés : une dont l'électrode de travail est du carbone nue (SPE-110) et l'autre dont la modification est appliquée par des nanotubes de carbone (SPE-110CNT). Les autres propriétés du système d'électrodes sont inchangées par rapport à l'SPE-110GPH.

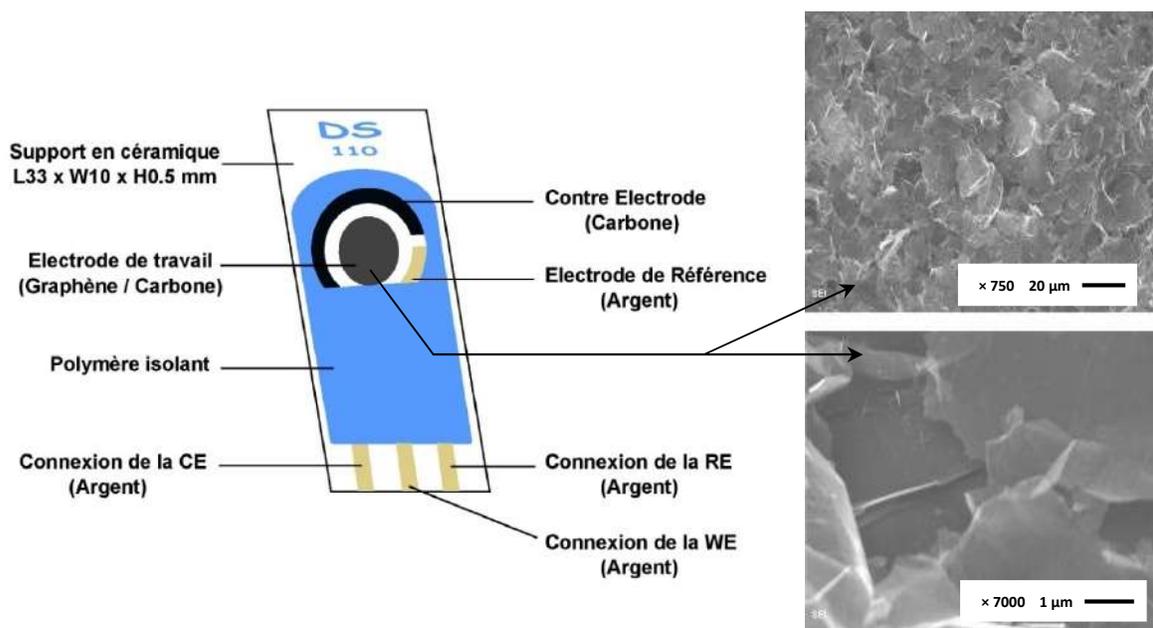


Figure 38. Représentation schématique de l'électrode sérigraphiée (SPE-110GPH) ainsi qu'un zoom par MEB de la surface de l'électrode de travail [177]

II.3.2. Fonctionnement des électrodes SPE en mode hydrodynamique

L'objectif de cette étude était toujours de développer une méthode électrochimique qui permette de détecter en continu des espèces polluantes du type bisphénol (BPA) et alkylphénols. Pour cela, une cellule spécifique à circulation (en polypropylène), obtenue auprès de DropSens (Réf. FLWCL-P), a été utilisée avec les SPE. Cette cellule est destinée spécifiquement au travail en mode hydrodynamique avec les SPE. Nous avons réalisé un montage expérimental spécifique qui permet de d'effectuer des mesures dans ces conditions en utilisant une pompe HPLC (Waters 510) connectée à un réservoir contenant l'éluant électrolytique (Figure 39). La sortie de la pompe HPLC délivre la solution électrolytique à flux constant et est reliée directement à l'entrée de la cellule à circulation qui est conçue pour obtenir un débit d'entrée perpendiculaire à la surface de l'électrode et une sortie de flux formant un angle de 45°. Entre la pompe et la cellule électrochimique, un système constitué d'un support sur lequel se tient un réservoir est mis en œuvre. Ce réservoir possède 3 ouvertures : une entrée reliée directement à la sortie de la cellule de circulation ; une sortie reliée directement à l'entrée de la pompe HPLC et un orifice servant à effectuer des ajouts et à dégazer la solution avec un flux d'azote. Nous avons préféré l'utilisation d'une pompe HPLC à une pompe péristaltique puisqu'il est facile d'obtenir un débit constant (réglé à 1 mL/min) avec une pression inférieure à 1000 psi qui est la pression limite acceptable par la cellule à circulation.

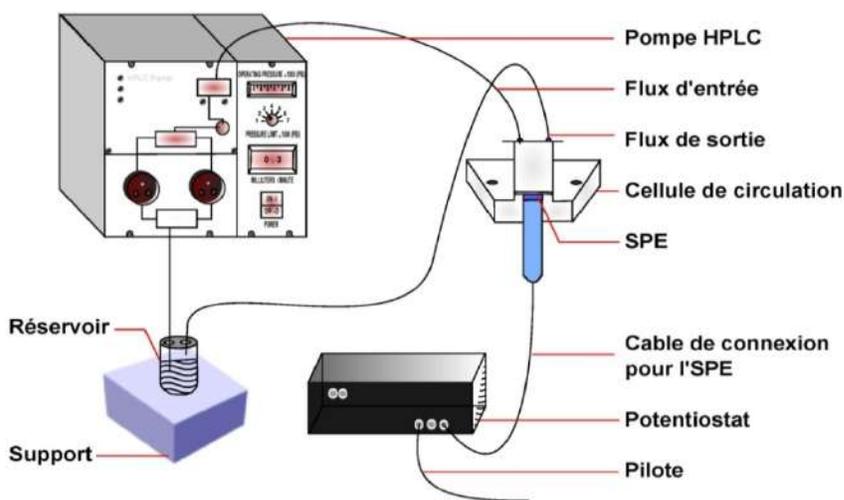


Figure 39. Schéma du montage expérimental réalisé lors de la manipulation avec les SPE en mode hydrodynamique

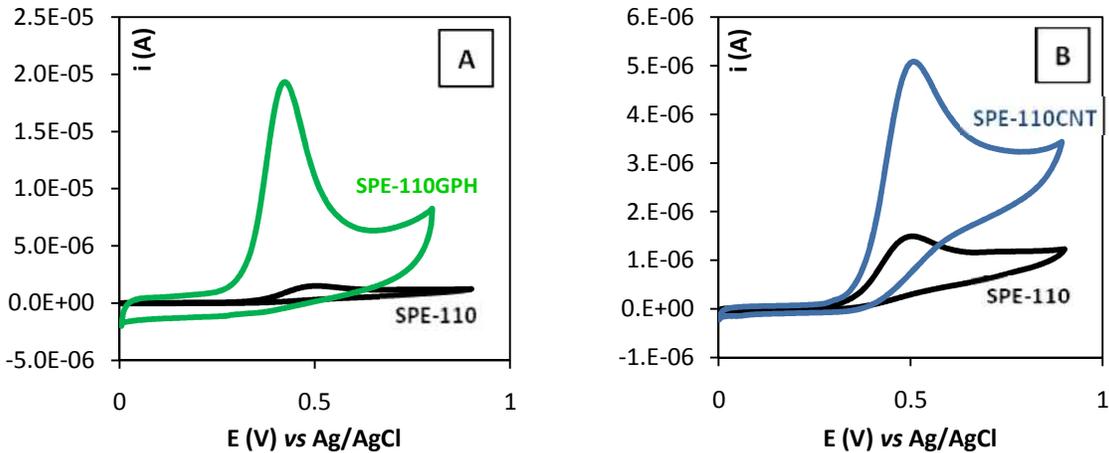
A l'intérieur de la cellule à circulation (FLWCL-P), une microcavité cylindrique de 8 mm de diamètre (d) et de 1 mm de profondeur (h) est formée grâce à un joint qui assure l'étanchéité avec la surface de l'électrode. Cette microcavité possédant un volume caractéristique de 50 mm³ est régénérée en éluant électrochimique toutes les 3 secondes avec un débit de circulation de 1 mL/min. La vitesse d'écoulement de l'éluant à l'intérieur de la cavité étant estimée à 3.33×10^{-4} m/s.

II.3.3. Comparaison entre la réponse des électrodes SPE-110, SPE-110GPH et SPE-110CNT

Dans le but de mieux comprendre le rôle de la modification apportée au niveau de l'électrode de travail avec les électrodes SPE-110GPH, nous avons comparé la réponse de celle-ci avec la réponse d'une électrode en carbone non modifié (SPE-110). Dans les mêmes conditions de travail, deux voltampérogrammes cycliques ont été donc enregistrées dans un tampon phosphate (0.1 M, pH 7) en présence de 30 µM du 4-*tert*-OP. Les allures des voltampérogrammes obtenues avec les électrodes SPE-100GPH et SPE-110 sont représentées sur la Figure 40 A. En présence d'un dépôt de graphène sur la surface de l'électrode, un courant faradique plus important a été observé. En absence de la modification, un courant faradique dix fois plus faible a été mesuré. Cette différence montre que le dépôt de graphène améliore la réponse et la sensibilité de l'électrode. Ceci est lié à la surface importante du graphène qui peut augmenter considérablement la surface active de l'électrode, mais également à la capacité électronique du graphène à améliorer le transfert d'électrons au niveau de l'électrode grâce à sa conductivité relativement élevée [130], [133].

Dans les mêmes conditions que précédemment, la Figure 40 B compare la réponse d'une électrode modifiée avec des nanotubes de carbones multifeuillets (SPE -100CNT) avec la réponse d'une électrode nue (SPE-110). En présence d'une couche de nanotubes de carbone, la réponse de l'SPE-110CNT est trois fois plus intense qu'en absence d'un dépôt modifiant la surface de l'électrode. Ceci indique que les nanotubes de carbone améliorent également la réponse de l'électrode. Cette amélioration est sûrement due aux propriétés physiques et électroniques intéressantes des nanotubes de carbone [26]. Cependant, cette

amélioration est moins importante que celle apportée par la modification par une couche de graphène. Les résultats obtenus indiquent donc que les électrodes modifiées par une couche de graphène (SPE-110GPH) présentent des performances plus élevées et une meilleure sensibilité que les électrodes modifiées avec une couche de nanotubes de carbone.



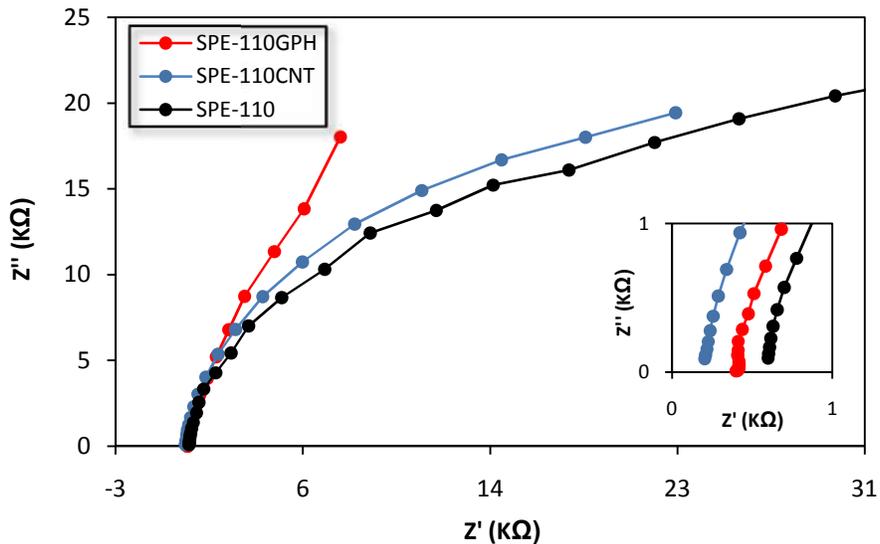
Conditions expérimentales : Milieu tampon phosphate (0.1 M, pH 7), [4-tert-OP] = 30 μ M
Débit = 1 mL/min et $v = 0.05$ V/s

Figure 40. Allures des voltampérogrammes cycliques obtenus en flux continu avec l'électrode SPE-110 (courbe noire), la SPE-110CNT (courbe bleue) et la SPE-110GPH (courbe verte)

Pour mieux comprendre cette différence interfaciale, nous avons recours à des mesures d'impédances avec les 3 électrodes (SPE-110GPH, SPE-110CNT et SPE-110) dans un même milieu contenant le sulfate de sodium (0.1 M) comme électrolyte support et en présence du ferricyanure de potassium (5 μ M) comme composé électroactif. Ces mesures ont été réalisées sur une large gamme de fréquences qui peut aboutir à des résultats plus fiables [178]. Ceci va permettre de caractériser les propriétés du transfert d'électrons au niveau de la surface de chaque électrode. Les spectres du diagramme de Nyquist enregistrés avec les électrodes SPE sont présentés sur la Figure 41. Normalement, le spectre obtenu sur le diagramme de Nyquist comprend deux parties : une partie semi-circulaire observée à des fréquences élevées et une partie linéaire observée aux fréquences les plus faibles [139]. La partie semi-circulaire correspond au processus du transfert d'électrons tandis que la partie linéaire correspond au processus de diffusion. Le diamètre du demi-cercle étant proportionnel à la résistance au transfert de charges [145].

Dans le cas d'un transfert rapide d'électrons à travers la surface de l'électrode, une partie linéaire est seulement observée sur le diagramme de Nyquist. Un transfert d'électrons lent est par contre accompagné d'une partie semi-circulaire d'autant plus large que le transfert d'électrons est lent [133].

Dans le cas des électrodes SPE, l'électrode modifiée avec le graphène (SPE-110GPH) a montré un spectre quasi linéaire dans le diagramme de Nyquist (spectre rouge). Ce comportement indique que le phénomène de résistance au transfert d'électrons est faible, et donc qu'un phénomène rapide de transfert d'électrons est détecté à l'interface de cette électrode. Pour les électrodes SPE-110 et SPE-110CNT, une partie semi-circulaire peut être observée sur le diagramme de Nyquist (spectre noir et bleu respectivement). Ce comportement indique que le phénomène de résistance au transfert d'électrons est relativement plus important par rapport à l'SPE-110GPH. Ceci explique la meilleure sensibilité du graphène comme matériau de dépôt sur la surface de l'électrode due à une meilleure conductivité assurée par un transfert rapide d'électrons. En d'autres termes, l'utilisation des électrodes modifiées par le graphène (SPE-110GPH) paraît un choix correct et intéressant pour la suite de cette étude.



Conditions expérimentales : Milieu Na_2SO_4 (0.1 M), $[K_3[Fe(CN)_6]] = 5\mu M$
Débit = 1 mL/min et $\Delta E = 0.01 V$

Figure 41. Courbes d'impédances obtenues avec les différentes électrodes SPE

II.3.4. Application des électrodes SPE-110GPH pour la détection de bisphénol A et des alkylphénols

Dans un premier temps, des essais préparatifs ont été réalisés avec les SPE-110GPH dans une cellule classique. Ces électrodes ont montré leurs capacités à détecter le bisphénol A et les alkylphénols en solution. Pourtant, des problèmes de répétabilité des réponses ont été observés. Ces problèmes sont probablement liés aux produits d'oxydation formés au fur et à mesure qui restent sur la surface de l'électrode. Une simple agitation par barreau aimanté dans la cellule, comme utilisé dans le cas de la MEC à pâte de carbone, n'étant pas suffisante pour réactiver la surface. Ceci conduit à une diminution de l'intensité du pic au fur et à mesure des scans. La solution qui consisterait à effectuer une mesure unique rend alors ces électrodes un moyen de détection cher et non efficace pour la détection en continu. En conséquence, les électrodes SPE-110GPH ont été utilisées dans un deuxième temps en mode hydrodynamique (Figure 39). Dans ces conditions, une amélioration au niveau de la détection du BPA et des alkylphénols a été observée. Le flux de circulation en mode hydrodynamique étant dans ce cas suffisant pour pouvoir régénérer la surface et maintenir l'accumulation du substrat sur la surface de l'électrode. Un temps d'agitation (T_a) avant une nouvelle mesure a été également nécessaire. Ce temps a été optimisé à 4 minutes pour les concentrations d'alkylphénols situées dans les domaines de linéarité décrite dans le paragraphe II.3.8.2.

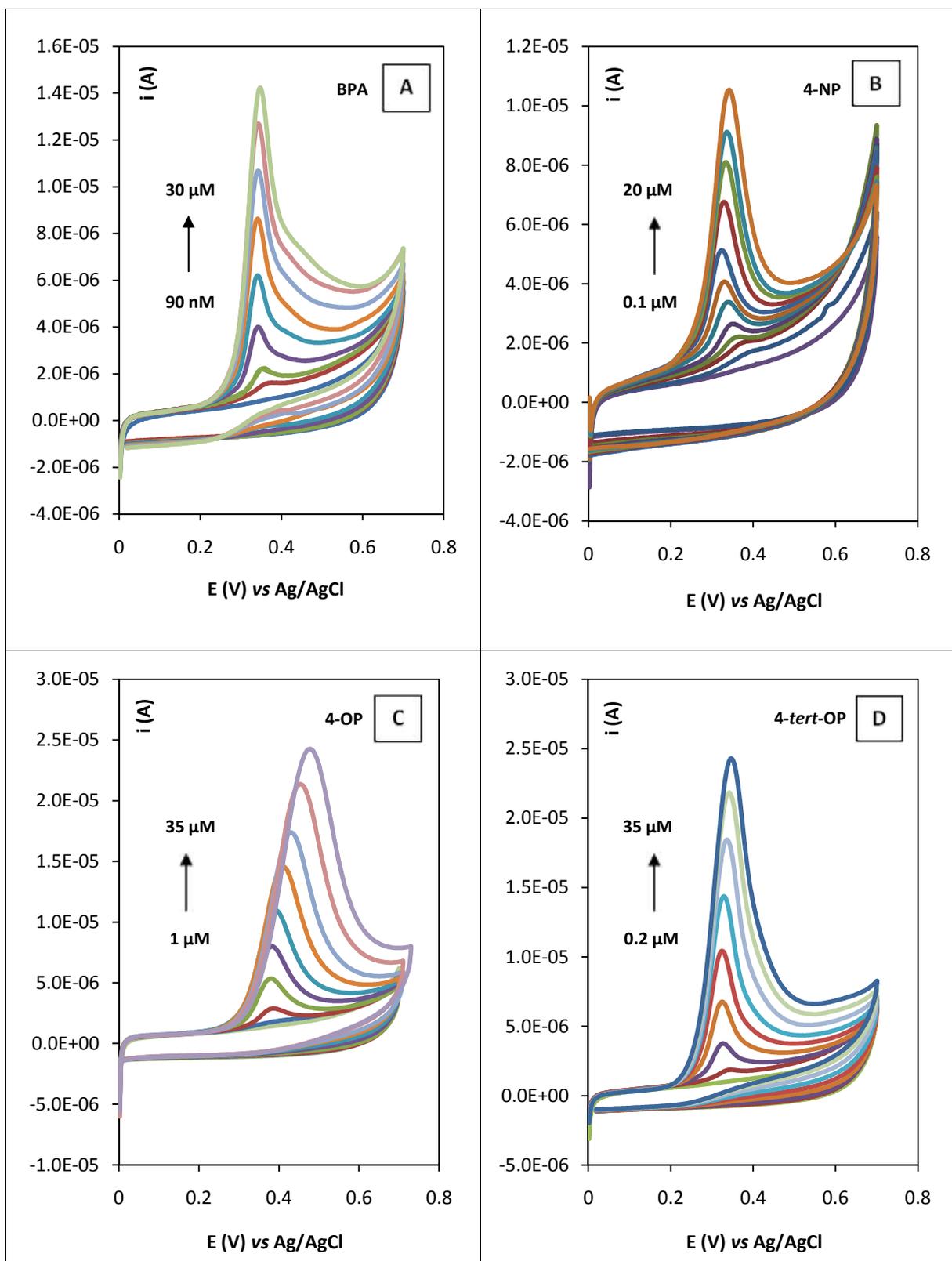
II.3.5. Étude en voltampérométrie cyclique avec les électrodes SPE-110GPH en cellule à flux continu

Le profil électrochimique en flux continu (1 mL/min) de bisphénol A et des alkylphénols avec les électrodes SPE-110GPH a été étudié par voltampérométrie cyclique dans un tampon phosphate (0.1 M, pH 7) [179]. Avec une vitesse de balayage de 0.05 V/s et sur une gamme de potentiel compris entre 0 et 0.7 V, aucun pic d'oxydo-réduction n'a été observé sur les voltampérogrammes en absence du bisphénol A et des alkylphénols en solution. En présence des polluants (BPA et APs), un pic anodique localisé vers les potentiels de 0.3 V et 0.4 V a été observé avec les électrodes SPE-110GPH (Figure 42). Le potentiel de pics se décale vers les potentiels le plus anodiques quand la concentration de BPA ou de l'AP augmente de même lorsque la vitesse de balayage augmente. Pour

une même concentration et quelque soit la vitesse de balayage, aucun pic de réduction n'a été observé durant le balayage inverse ce qui suggère que l'oxydation de bisphénol A et des alkylphénols sur ce type du matériau, le graphène, est également un processus électrochimique totalement irréversible. Ce comportement électrochimique a été déjà reporté plusieurs fois dans la littérature [129], [140]. Dans les conditions précédentes, il faut noter qu'un temps de mesure correspondant à 14 secondes a été nécessaire pour effectuer le balayage aller et retour avec les SPE-110GPH ($\Delta E = 0.7$ V). La solution à l'intérieur de la cellule à circulation étant donc régénérée au moins 4 fois lors de la mesure.

II.3.6. Étude en fonction de la vitesse de balayage avec les électrodes SPE-110GPH en cellule à flux continu

L'étude en fonction de la vitesse de balayage a été effectuée en flux continu (1 mL/min) avec les électrodes SPE-110GPH. Les voltampérogrammes ont ainsi été enregistrés dans un tampon phosphate (0.1 M, pH 7) pour des vitesses de balayage allant de 0.01 V/s jusqu'à 0.3 V/s pour le bisphénol A et les alkylphénols chacun séparément (Figure 47, annexe 5). Les principales caractéristiques (E_p , $W_{1/2}$, i_p et Q^*v) des pics anodiques obtenus à partir des voltampérogrammes sont résumées dans l'annexe 2 de ce chapitre (Tableau 17). Les courbes caractéristiques représentant la variation de l'intensité de pic i_p et la surface du pic Q^*v en fonction de la vitesse de balayage v sont représentées respectivement sur les figures 44 et 45. Pour les 4 composés examinés, les variations de l'intensité du courant de pic et de la surface du pic en fonction de v sont linéaires avec de bons coefficients de corrélation ($r^2 > 0.99$). Comme le laissait supposer l'obtention d'un voltamogramme sous forme d'un pic en flux continu plutôt qu'une vague avec un courant limite, le système d'oxydation électrochimique de bisphénol A et des alkylphénols avec les électrodes SPE-110GPH est non limité par la diffusion mais par une quantité finie de matière en surface (adsorption). Ce phénomène a déjà été observé avec l'utilisation de la microélectrode à cavité à pâte de carbone (paragraphe II.2.5), comme il a été reporté également dans la littérature [138], [152], [153].



Conditions expérimentales : Milieu tampon phosphate (0.1 M, pH 7), $v = 0.05$ V/s, Débit = 1 mL/min et $T_a = 4$ min

Figure 42. Voltampérommes cycliques obtenues en flux continu avec les électrodes SPE-110GPH en présence des concentrations croissantes en Bisphénol A (A), 4-nonylphénol (B), 4-octylphénol (C) et 4-tert-octylphénol (D)

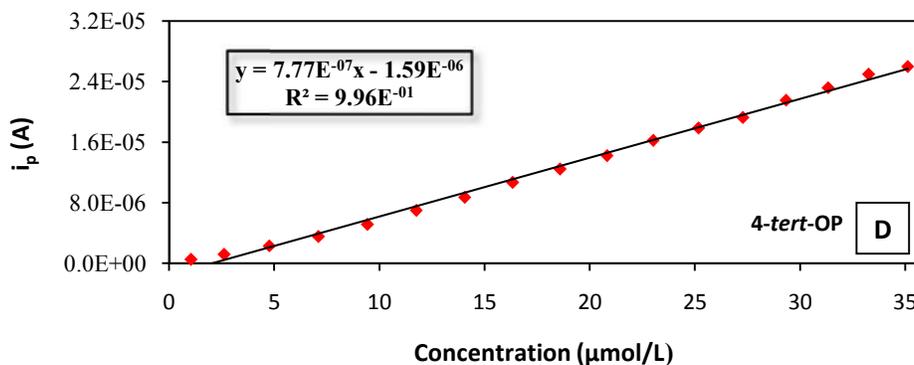
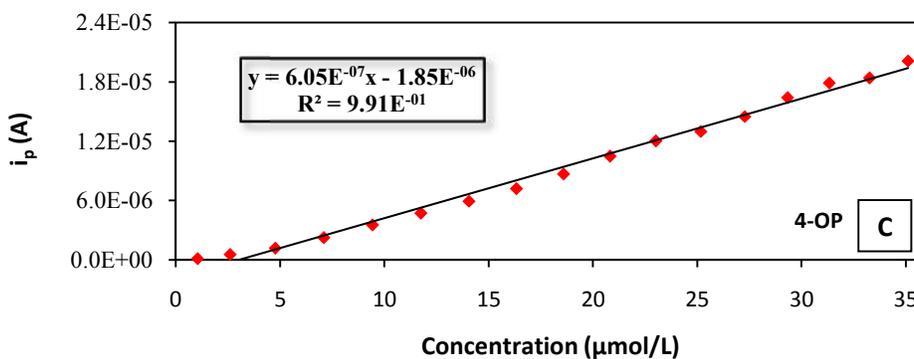
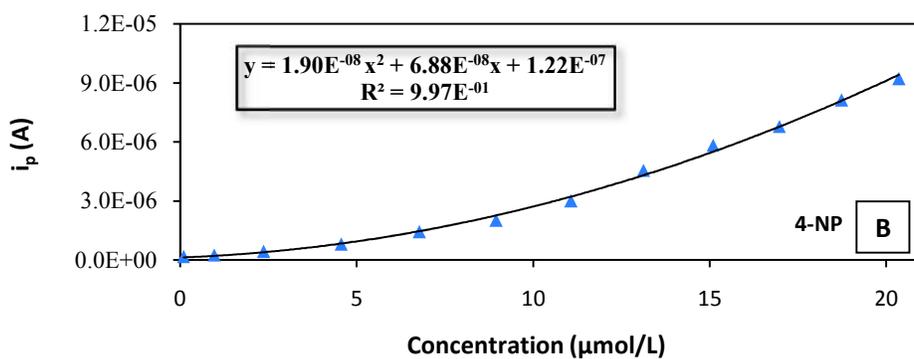
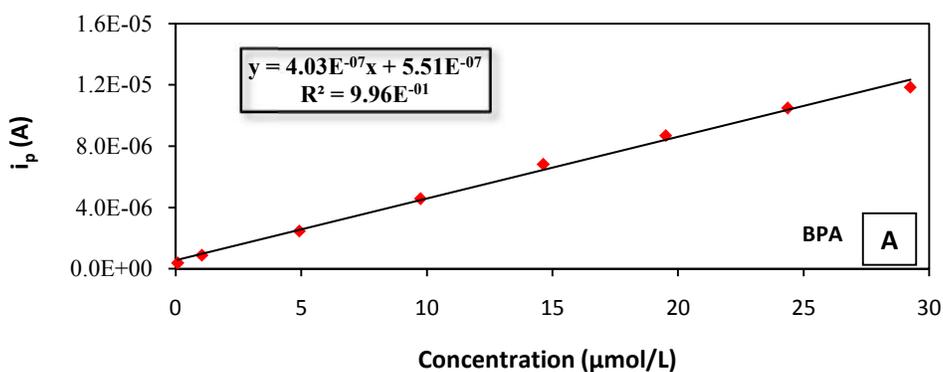


Figure 43. Courbes des calibrations caractéristiques des VC obtenues en flux continu avec les électrodes SPE-110GPH en présence des concentrations croissantes en BPA (A), 4-NP (B), 4-OP (C) et 4-tert-OP (D)

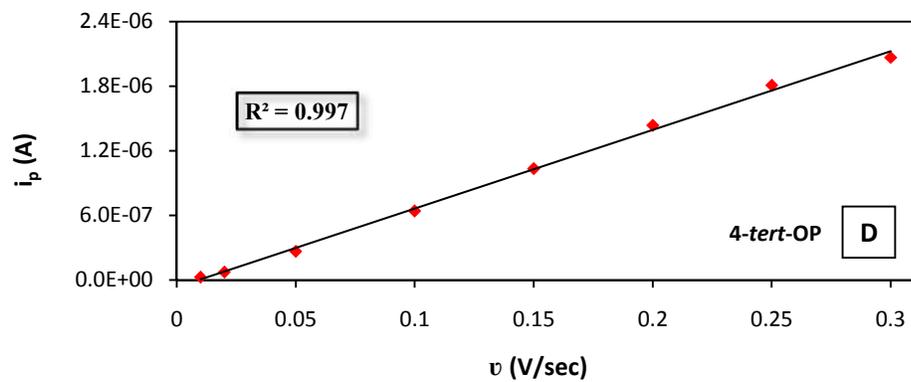
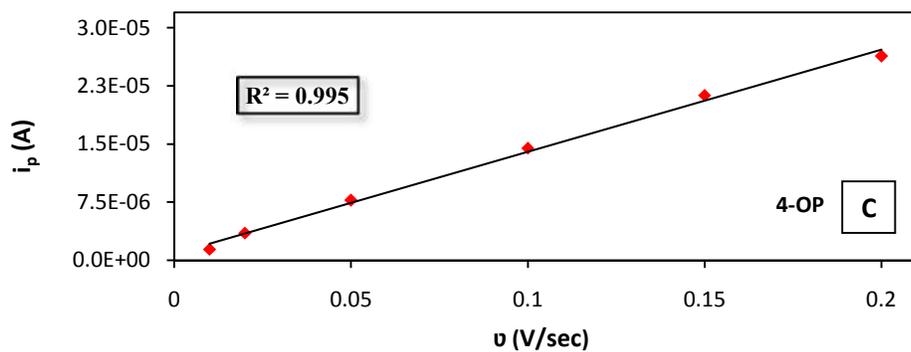
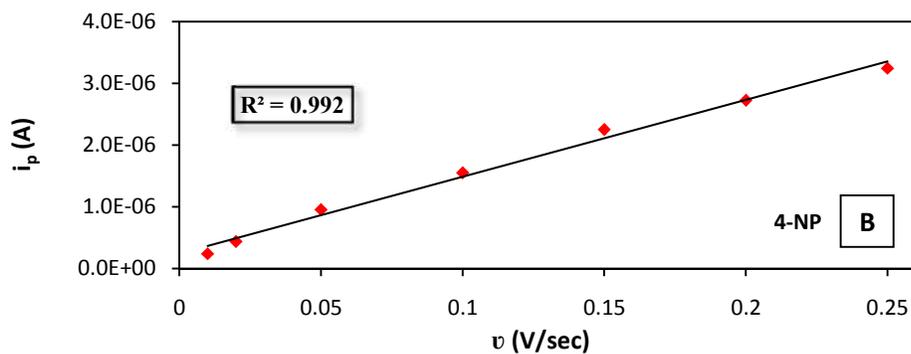
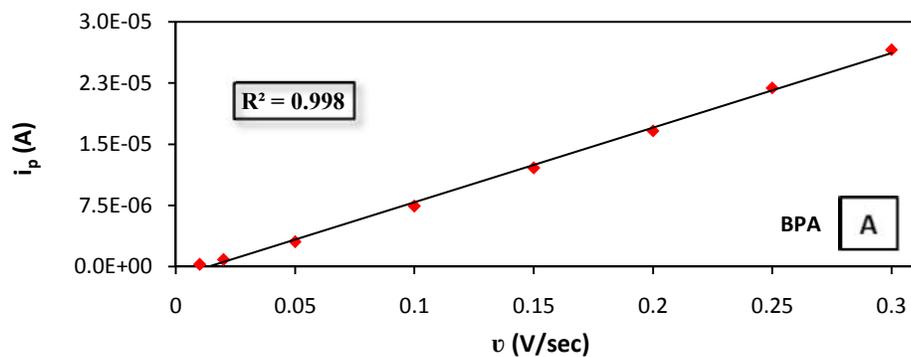


Figure 44. Variation de l'intensité de pic mesurée lors de l'oxydation en flux continu de BPA (A), 4-NP (B), 4-OP (C) et 4-tert-OP (D) avec les électrodes SPE-110GPH en fonction de la vitesse de balayage

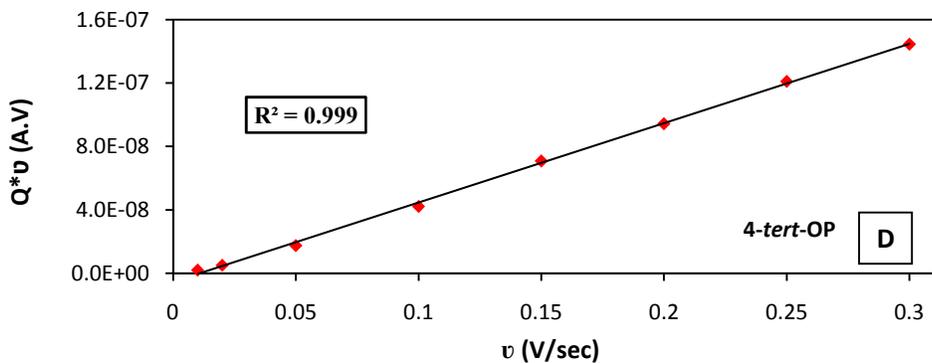
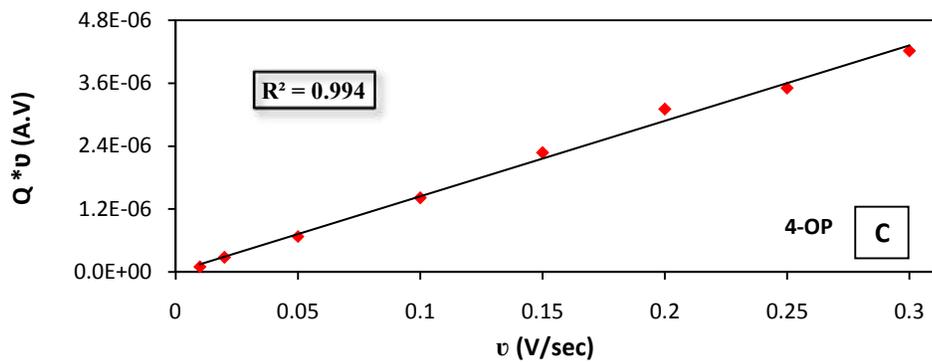
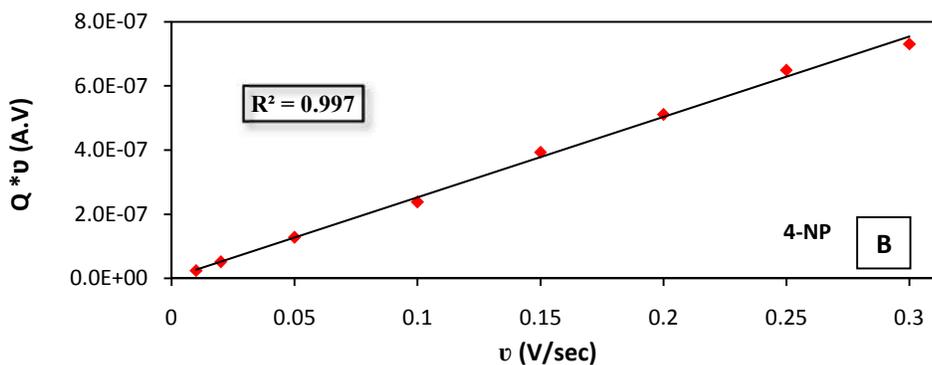
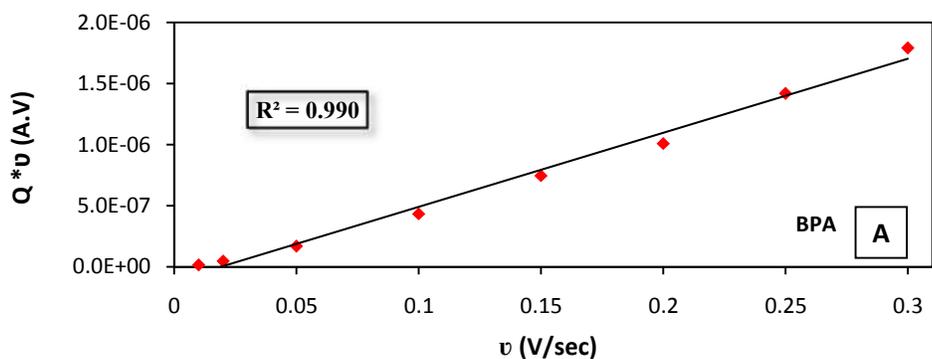


Figure 45. Variation de la quantité de charges du pic d'oxydation en flux continu du BPA (A), 4-NP (B), 4-OP (C) et 4-tert-OP (D) avec les électrodes SPE-110GPH en fonction de la vitesse de balayage

II.3.7. Effet du débit de la circulation sur la réponse voltampérométrique des électrodes SPE-110GPH

La Figure 46 A représente l'effet de la variation du débit sur l'allure des voltampérogrammes obtenus avec le BPA sur une électrode SPE-100GPH. Alors que la variation du débit a une légère influence sur le potentiel de pic anodique (diminution du potentiel du pic quand le débit augmente), elle n'a aucune influence sur la valeur du courant de pic (Figure 46 B) quand on augmente d'un facteur de 10 le débit (RSD = 1.35 %). Ce comportement confirme que le pic d'oxydation correspond aux molécules de bisphénol A qui sont adsorbées sur la surface de l'électrode et qu'il est indépendant du régime hydrodynamique. Ceci rend la détection du substrat indépendante de la vitesse de la circulation du flux.

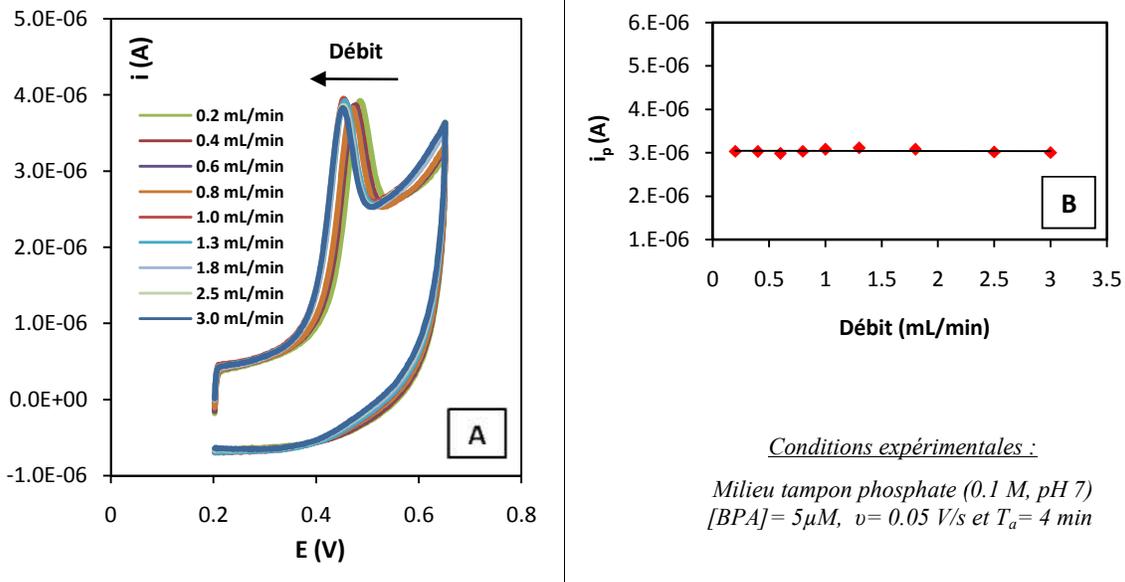


Figure 46. Voltampérogrammes cycliques obtenues en flux continu avec les électrodes SPE-110GPH à différents débits (A) et la courbe de variation de i_p en fonction du débit (B)

II.3.8. Validation de la méthode développée avec les électrodes SPE-110GPH en flux continu

La méthode développée, en flux continu avec les électrodes SPE-110GPH pour la détection de bisphénol A et des alkylphénols, a été validée. Plusieurs paramètres analytiques ont donc été étudiés et examinés [179] :

II.3.8.1. Limite de détection

La détermination de la limite de détection de bisphénol A et des alkylphénols avec les électrodes SPE-110GPH en cellule à flux continu a été effectuée pour chacun séparément. La limite de détection estimée pour le bisphénol A est la plus faible, de l'ordre de $6 \times 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$. Ceci est lié à la meilleure capacité de BPA à s'adsorber sur la surface de l'électrode [132]. Alors que pour les alkylphénols, elle est de : $1 \times 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ pour le 4-nonylphénol et le 4-*tert*-octylphénol et de $5 \times 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ pour le 4-octylphénol. En comparant ces résultats avec la littérature, nous pouvons trouver plusieurs capteurs électrochimiques possédant des performances analytique supérieure (Tableau 7) mais aucun de ces capteurs n'est capable de fonctionner en flux continu ce qui rend attrayante la méthode développée avec les électrodes SPE-110GPH.

<i>Alkylphénol</i>	<i>Limite de détection (μM)</i>
BPA	0.06
4-NP	0.1
4-OP	0.5
4- <i>tert</i> -OP	0.1

Conditions expérimentales :
Milieu tampon phosphate (0.1 M, pH 7), $v = 0.05 \text{ V/s}$ et Débit = 1 mL/min

Tableau 12. Limite de détection estimée avec les électrodes SPE-110GPH pour chacun des alkylphénols

II.3.8.2. Domaine de linéarité

Les voltampérogrammes cycliques obtenues avec les électrodes SPE-110GPH pour une vitesse de balayage $v = 0.05 \text{ V/s}$ et en présence des concentrations croissantes en bisphénol A et en alkylphénols sont présentés sur la Figure 42. Les courbes de calibration caractéristiques (i_p en fonction de C) sont présentées sur la Figure 43. Elles ont un domaine de linéarité étendu, le BPA présentant le domaine le plus large de $9 \times 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ à $3 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ et le 4-octylphénol le plus étroite de $1 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ à $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (Figure 43 C). Pour le 4-nonylphénol, la courbe n'est pas linéaire. Une réponse polynomiale, mais toujours proportionnelle a été observée pour une concentration

comprise entre $1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure 43 B). Tous les résultats sont résumés dans le Tableau 13.

<i>Alkylphénol</i>	<i>Domaine de concentration (mol.L⁻¹)</i>	<i>Courbe de calibration</i>	<i>R²</i>
BPA	$9.10^{-8} - 3.10^{-5}$	$i_p = 4,04.10^{-7} \times C + 5,51.10^{-7}$	0.996
4-OP	$1.10^{-6} - 3,5.10^{-5}$	$i_p = 6,05.10^{-7} \times C - 1,85.10^{-6}$	0.991
4- <i>tert</i> -OP	$2.10^{-7} - 3,5.10^{-5}$	$i_p = 7,77.10^{-7} \times C - 1,59.10^{-6}$	0.996
4-NP	$1.10^{-7} - 2.10^{-5}$	$i_p = 1,90.10^{-8} \times C^2 + 6,88.10^{-8} \times C + 1,22.10^{-7}\#$	0.997

* i_p représente l'intensité du courant en A et C la concentration en alkylphénols en mol.L⁻¹
[#] Courbe de calibration quadratique

*Conditions expérimentales : Milieu tampon phosphate (0.1 M, pH 7), $v = 0.05 \text{ V/s}$
Débit = 1 mL/min et $T_a = 4 \text{ min}$*

Tableau 13. Étude de la linéarité de la réponse voltampérométrique avec les électrodes SPE-110GPH pour chacun des alkylphénols en cellule à flux continu

II.3.8.3. Répétabilité

La répétabilité de la réponse des électrodes SPE-110GPH a été étudiée sur le même échantillon contenant le bisphénol A ou l'alkylphénol en question, dans le même laboratoire, avec les mêmes appareils (pompe HPLC, cellule à circulation et potentiostat) ainsi qu'avec la même électrode SPE, mais à des moments différents. Elle est calculée en fonction du coefficient de variation RSD sur une gamme d'essais de dix répliques (n= 10) selon la formule suivante [176] :

$$\text{Répétabilité (\% CV)} = (\text{Écart-type} / \text{Moyenne}) * 100$$

La répétabilité obtenue pour le bisphénol A, le 4-nonylphénol, le 4-octylphénol et le 4-*tert*-octylphénol est comprise entre 4 et 5 % (Tableau 14). Ces résultats indiquent que la méthode développée avec les SPE-110GPH présente une excellente répétabilité pour les différentes molécules testées. Ces avantages sont probablement liés aux propriétés du graphène notamment sa stabilité comme dépôt sur la surface de l'électrode [26].

II.3.8.4. Justesse

La justesse de la méthode développée avec les électrodes SPE-110GPH a été étudiée à un niveau de concentration situé entre 5 et 8.3 μM (Tableau 14). Elle est déterminée par comparaison entre la valeur suggérée, ou attendue sur la base du volume d'alkylphénol ajouté en solution, avec la moyenne des résultats obtenus pour 10 réplicas en utilisant la droite d'étalonnage pour chacun des alkylphénols selon la formule suivante [176]:

$$\text{Justesse (\%)} = 100 - |\text{Écart relatif}|$$

$$\text{Écart relatif (\%)} = [(R_1 - R_2) / R_2] * 100$$

Où : R_1 : Moyenne des valeurs de concentration obtenues expérimentalement

R_2 : Valeur suggérée ou attendue

Dans la zone de linéarité de la méthode, la justesse calculée est de 90.5 % pour le bisphénol A, 90% pour le 4-nonylphénol, 94.4 % pour le 4-octylphénol et de 90.0 % pour le 4-*tert*-octylphénol. Ces résultats indiquent que les réponses fournies par la méthode développée avec les électrodes SPE-110GPH sont justes.

<i>Alkylphénol</i>	<i>Répétabilité (%)</i>	<i>Justesse (%)</i>
BPA	4.5	90.5
4-NP	4.0	90.0
4-OP	4.1	94.4
4- <i>tert</i> -OP	4.9	90.0

Conditions expérimentales : [BPA] = 5.04 ± 0.04 μM , [4-NP] = 7.33 ± 0.07 μM

*[4-OP] = [4-*tert*-OP] = 8.29 ± 0.08 μM*

Milieu tampon phosphate (0.1 M, pH 7), v = 0.05 V/s, Débit = 1 mL/min et $T_a = 4$ min

Tableau 14. Répétabilité des analyses et justesse des réponses obtenues par voltampérométrie avec les électrodes SPE-110GPH pour chacun des alkylphénols en cellule à flux continu

II.3.9. Conclusion

Dans cette partie, une méthode électrochimique de détection de bisphénol A et des alkylphénols a été développée en cellule à flux continu avec des électrodes sérigraphiées et modifiées par une couche de graphène (SPE-110GPH). Les domaines de linéarité, la

répétabilité des analyses et la justesse des réponses ont été étudiés ainsi que les limites de détection. La limite de détection la plus basse a été obtenue avec le bisphénol A (60 nM) et les plages de mesure accessible permettent d'envisager leur utilisation dans le cadre de la détection quantitative en continu de bisphénol A et des alkylphénols dans les eaux. Cependant, la détection de concentrations décroissantes de ces polluants avec la SPE-110 GPH nécessite un temps de désorption assez long, comme déjà observé avec la MEC à pâte de carbone, ce qui limite l'utilisation de cette méthode dans le cadre du suivi en continu du traitement de la micropollution dans l'eau pour des temps de traitement courts.

Conclusion du chapitre 2

Dans ce chapitre, nous avons développé deux méthodes électrochimiques de détection de bisphénol A et des alkylphénols dans les eaux. La première méthode repose sur l'utilisation de la microélectrode à cavité à pâte de carbone comme capteur électrochimique. Nous nous sommes inspirés de travaux de la littérature concernant l'utilisation de l'électrode classique à pâte de carbone. La méthode avec la microélectrode à cavité a été optimisée dans une cellule électrochimique classique à 3 électrodes. Les faibles dimensions de la MEC et la surface spécifique importante de la pâte de carbone par rapport à une électrode classique ont permis d'obtenir un meilleur rapport courant faradique / courant capacitif et des mesures directement dans l'eau sans ajout d'électrolyte support. La méthode a été ensuite validée dans ces conditions en étudiant la limite de détection, le domaine de linéarité, la répétabilité des analyses ainsi que la justesse des réponses. Des essais encourageants ont également été effectués avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone dans une cellule spécifique à circulation dans le but de réaliser des mesures en continu. En voltampérométrie, le mécanisme d'oxydation des alkylphénols présente une étape d'adsorption et nécessite une réactivation de la surface de l'électrode indicatrice avant une nouvelle mesure. Un certain temps d'agitation a donc été nécessaire et optimisé à 6 minutes pour obtenir une réponse répétable avec la MEC. Les limites de détection estimées pour chacun des alkylphénols ont été de l'ordre de quelques nanomolaires. Les analyses sont répétables et des réponses justes avec des domaines de linéarité larges ont été trouvées. Ces résultats prometteurs permettent d'envisager l'utilisation de ce capteur pour la détection quantitative des alkylphénols directement dans l'eau.

La deuxième méthode repose essentiellement sur l'utilisation des électrodes sérigraphiées (Screen-Printed-Electrode) à surface active modifiée. La modification a été apportée par une couche de graphène sur la surface de l'électrode indicatrice. Ces électrodes commerciales (SPE-110GPH), intégrant sur le même support une cellule électrochimique à 3 électrodes, ont permis de détecter les alkylphénols et le bisphénol A en continu dans un système spécifique à circulation. Elles sont caractérisées par leurs faibles coûts et leurs

simplicités de mise en œuvre. L'étude de fonctionnement de ces capteurs a été réalisée en flux continu avec la technique de voltampérométrie cyclique. L'étude en fonction de la vitesse de balayage des potentiels a montré une croissance proportionnelle et linéaire de l'intensité du courant et de la quantité de charge, révélant ainsi un phénomène non limité par la diffusion mais par l'adsorption. Une étape d'adsorption et une réactivation de la surface de l'électrode indicatrice avant une nouvelle mesure est également nécessaire. La réponse de ce capteur a été comparée avec la réponse d'une électrode nue (SPE-110) et celle d'une électrode modifiée avec une couche de nanotubes de carbones (SPE-110CNT). Les résultats ont montré que le graphène améliore la réponse du capteur par rapport à une électrode en carbone nu mais aussi apporte des performances améliorées par rapport à l'électrode modifiée par les nanotubes de carbone grâce à ses propriétés physiques et électroniques. La méthode a été ensuite validée en étudiant les domaines de linéarité, la répétabilité des analyses et la justesse des réponses ainsi que la limite de détection. La limite de détection la plus basse a été obtenue avec le bisphénol A et les plages de mesure accessible permettent d'envisager leur utilisation dans le cadre de suivi en continu de la micropollution. Parmi les 2 types de capteurs développés, la MEC à pâte de carbone reste toutefois l'électrode la plus performante en termes de limite de détection.

Annexes

Annexe 1 : Caractéristiques de pics anodiques obtenus en voltampérométrie avec la microélectrode à pâte de carbone à différentes vitesses de balayage (v) pour chacun des alkylphénols dans l'eau.

Annexe 2 : Caractéristiques de pics anodiques obtenus en voltampérométrie avec la microélectrode à pâte de carbone pour chacun des alkylphénols dans l'eau lors de l'étude de la répétabilité et la justesse.

Annexe 3 : Caractéristiques de pics anodiques obtenus en voltampérométrie avec les électrodes SPE-GPH110 à différentes vitesses de balayage (v) pour chacun des alkylphénols dans un tampon phosphate.

Annexe 4 : Caractéristiques de pics anodiques obtenus en voltampérométrie avec les électrodes SPE-GPH110 pour chacun des alkylphénols dans un tampon phosphate lors de l'étude de la répétabilité et la justesse.

Annexe 5 : Voltampérogrammes cycliques obtenus lors de l'étude de la vitesse de balayage avec les électrodes SPE-110GPH en présence de bisphénol A et des alkylphénols.

Annexe 1

Alkylphénol	ν (V/s)	E_p (V)	$W_{1/2}$ (V)	i_p (A)	$Q \cdot \nu$ (A.V)
4-nonylphénol	0.01	0.75	0.18	1.52E-07	2.94E-08
	0.02	0.81	0.20	4.51E-07	1.01E-07
	0.05	0.88	0.24	1.17E-06	3.04E-07
	0.1	0.96	0.30	2.65E-06	8.42E-07
	0.15	1.03	0.35	4.05E-06	1.50E-06
	0.2	1.07	0.40	5.23E-06	2.19E-06
	0.25	1.12	0.44	6.19E-06	2.81E-06
	0.3	1.16	0.47	7.00E-06	3.43E-06
	0.35	1.22	0.52	7.88E-06	4.21E-06
4-octylphénol	0.01	0.79	0.17	9.83E-07	1.74E-07
	0.02	0.86	0.22	1.73E-06	3.87E-07
	0.05	0.95	0.29	4.06E-06	1.18E-06
	0.1	1.07	0.39	7.52E-06	2.92E-06
	0.15	1.17	0.48	1.03E-05	4.90E-06
	0.2	1.25	0.56	1.22E-05	6.78E-06
	0.25	1.31	0.63	1.34E-05	8.23E-06
	0.3	1.33	0.68	1.39E-05	9.25E-06
4-tert-octylphénol	0.01	0.77	0.09	7.69E-08	8.40E-09
	0.02	0.79	0.10	1.56E-07	1.82E-08
	0.05	0.82	0.12	3.93E-07	5.19E-08
	0.1	0.85	0.13	7.61E-07	1.13E-07
	0.15	0.87	0.15	1.09E-06	1.79E-07
	0.2	0.88	0.16	1.40E-06	2.48E-07
	0.25	0.89	0.17	1.67E-06	3.09E-07
	0.3	0.89	0.18	2.02E-06	3.80E-07

Tableau 15. Caractéristiques de pics anodiques obtenus en voltampérométrie avec la MEC à pâte de carbone à différentes vitesses de balayage (ν) pour chacun des alkylphénols (10 μ M) dans l'eau sans ajout d'électrolyte support

N.B : E représente le potentiel du pic ; $W_{1/2}$ représente la largeur du pic à mi-hauteur ; i_p représente l'intensité du pic et Q représente la quantité de charges au cours du processus d'oxydation.

Annexe 2

Alkylphénol	Mesure	E_p (V)	$W_{1/2}$ (V)	i_p (A)	Q^*v (A.V)
4-nonylphénol	1	0.90	0.16	1.85E-06	3.41E-07
	2	0.91	0.16	1.95E-06	3.70E-07
	3	0.92	0.17	2.08E-06	4.23E-07
	4	0.93	0.17	2.07E-06	4.21E-07
	5	0.94	0.17	2.14E-06	4.38E-07
	6	0.94	0.18	1.98E-06	4.12E-07
	7	0.95	0.18	1.92E-06	4.00E-07
	8	0.95	0.18	1.91E-06	4.07E-07
	9	0.96	0.19	1.82E-06	3.91E-07
	10	0.96	0.19	1.82E-06	3.95E-07
4-octylphénol	1	0.89	0.17	2.66E-06	5.28E-07
	2	0.89	0.17	2.78E-06	5.61E-07
	3	0.90	0.18	2.86E-06	5.84E-07
	4	0.90	0.18	2.90E-06	6.00E-07
	5	0.91	0.18	2.92E-06	6.10E-07
	6	0.91	0.18	2.93E-06	6.22E-07
	7	0.92	0.19	2.88E-06	6.23E-07
	8	0.92	0.19	2.95E-06	6.45E-07
	9	0.93	0.19	2.93E-06	6.49E-07
	10	0.94	0.19	2.83E-06	6.32E-07
4-tert-octylphénol	1	0.88104	0.16	2.75E-06	5.00E-07
	2	0.88593	0.16	2.95E-06	5.59E-07
	3	0.89569	0.17	3.03E-06	5.87E-07
	4	0.90302	0.17	3.02E-06	5.84E-07
	5	0.91034	0.17	2.96E-06	5.85E-07
	6	0.91278	0.17	2.93E-06	5.86E-07
	7	0.91522	0.17	2.94E-06	5.89E-07
	8	0.91766	0.17	2.92E-06	5.91E-07
	9	0.92255	0.18	2.77E-06	5.59E-07
	10	0.92255	0.18	2.75E-06	5.56E-07

Tableau 16. Caractéristiques de pics anodiques obtenus en voltampérométrie avec la MEC à pâte de carbone pour chacun des alkylphénols à $v = 0.05$ V/s dans l'eau lors de l'étude de la répétabilité et la justesse. [4-NP]= 9.70 μ M et [4-OP] = [4-tert-OP]= 8.29 μ M

Annexe 3

Alkylphénol	ν (V/s)	E_p (V)	$W_{1/2}$ (V)	i_p (A)	$Q^*\nu$ (A.V)
Bisphénol A	0.01	0.42	0.04	2.92E-07	1.51E-08
	0.02	0.43	0.04	8.66E-07	4.57E-08
	0.05	0.45	0.04	3.06E-06	1.69E-07
	0.1	0.46	0.05	7.42E-06	4.33E-07
	0.15	0.46	0.05	1.21E-05	7.46E-07
	0.2	0.47	0.05	1.66E-05	1.01E-06
	0.25	0.47	0.06	2.19E-05	1.42E-06
	0.3	0.48	0.06	2.66E-05	1.79E-06
4-nonylphénol	0.01	0.42	0.09	2.40E-07	2.46E-08
	0.02	0.44	0.11	4.39E-07	5.22E-08
	0.05	0.48	0.13	9.57E-07	1.29E-07
	0.1	0.51	0.15	1.55E-06	2.38E-07
	0.15	0.53	0.17	2.25E-06	3.94E-07
	0.2	0.56	0.18	2.73E-06	5.11E-07
	0.25	0.57	0.19	3.24E-06	6.50E-07
	0.3	0.59	0.20	3.58E-06	7.31E-07
4-octylphénol	0.01	0.63	0.06	1.39E-06	9.88E-08
	0.02	0.65	0.07	3.50E-06	2.79E-07
	0.05	0.68	0.07	7.75E-06	6.76E-07
	0.1	0.70	0.09	1.45E-05	1.41E-06
	0.15	0.72	0.09	2.13E-05	2.28E-06
	0.2	0.74	0.10	2.64E-05	3.11E-06
	0.25	0.76	0.10	2.94E-05	3.51E-06
	0.3	0.77	0.11	3.40E-05	4.22E-06
4-tert-octylphénol	0.01	0.42	0.07	2.52E-08	2.04E-09
	0.02	0.46	0.06	7.31E-08	5.12E-09
	0.05	0.47	0.06	2.64E-07	1.74E-08
	0.1	0.48	0.06	6.40E-07	4.22E-08
	0.15	0.49	0.06	1.03E-06	7.09E-08
	0.2	0.50	0.06	1.43E-06	9.44E-08
	0.25	0.50	0.06	1.81E-06	1.21E-07
	0.3	0.51	0.07	2.07E-06	1.45E-07

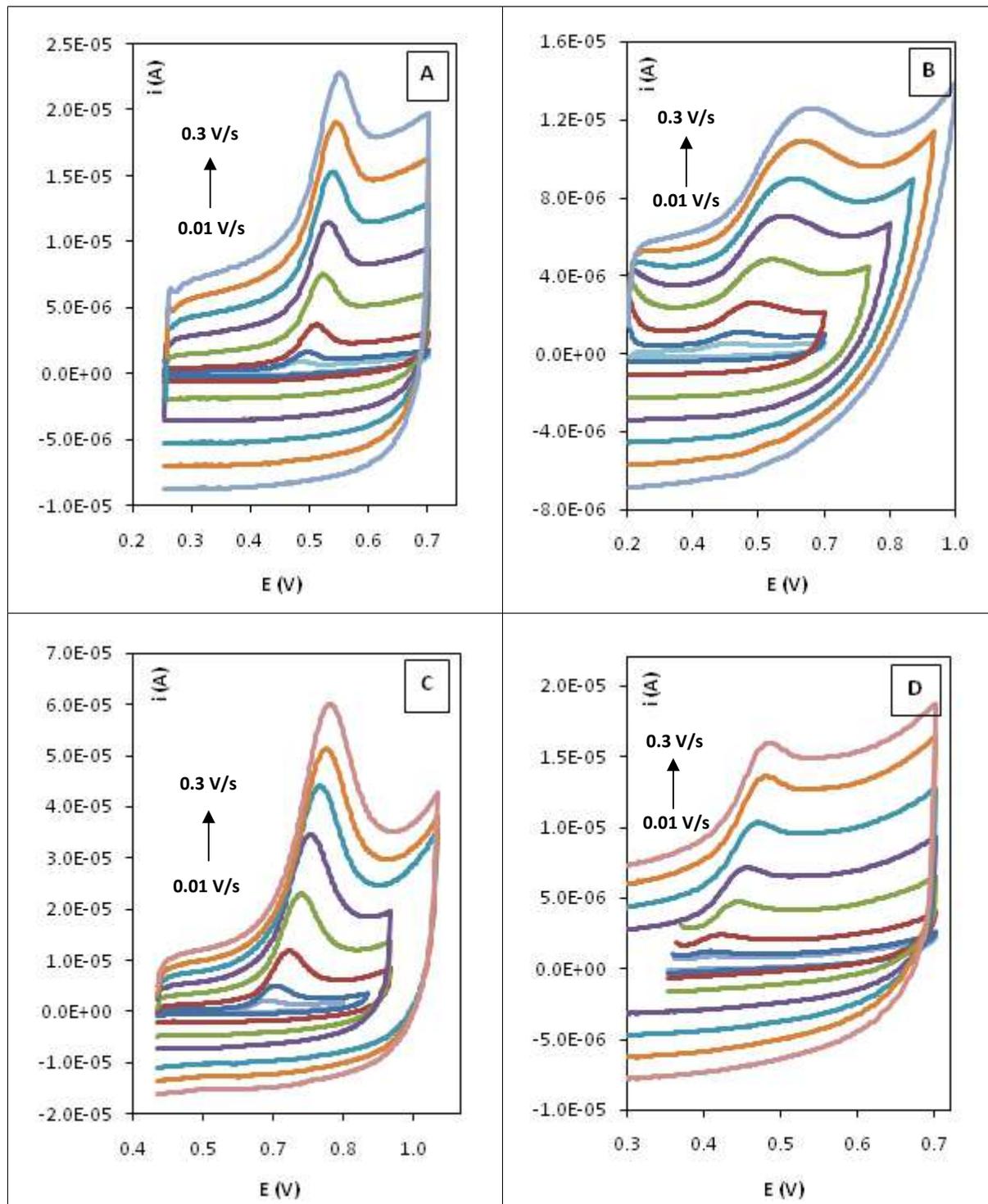
Tableau 17. Caractéristiques de pics anodiques obtenus en voltampérométrie avec les électrodes SPE-GPH110 à différentes vitesses de balayage (ν) pour chacun des alkylphénols (10 μ M) dans un tampon phosphate (0.1 M, pH 7)

Annexe 4

Alkylphénol	Mesure	E_p (V)	$W_{1/2}$ (V)	i_p (A)	Q^*v (A.V)
Bisphénol A	1	0.35	0.07	3.89E-06	3.84E-07
	2	0.34	0.07	4.03E-06	4.01E-07
	3	0.33	0.07	4.13E-06	3.93E-07
	4	0.32	0.07	4.32E-06	4.32E-07
	5	0.31	0.06	4.28E-06	4.14E-07
	6	0.31	0.06	4.50E-06	4.40E-07
	7	0.30	0.06	4.41E-06	4.29E-07
	8	0.29	0.06	4.36E-06	4.27E-07
	9	0.28	0.06	4.25E-06	4.06E-07
	10	0.28	0.06	4.05E-06	4.02E-07
4-nonylphénol	1	0.38	0.07	1.77E-06	1.47E-07
	2	0.37	0.07	1.96E-06	1.71E-07
	3	0.38	0.07	2.00E-06	1.73E-07
	4	0.38	0.07	2.00E-06	1.73E-07
	5	0.38	0.07	2.02E-06	1.74E-07
	6	0.38	0.07	2.06E-06	1.79E-07
	7	0.38	0.08	1.96E-06	1.72E-07
	8	0.38	0.08	1.96E-06	1.71E-07
	9	0.38	0.08	2.00E-06	1.85E-07
	10	0.38	0.08	1.93E-06	1.63E-07
4-octylphénol	1	0.35	0.08	3.62E-06	3.47E-07
	2	0.36	0.08	3.27E-06	3.13E-07
	3	0.37	0.08	3.17E-06	3.04E-07
	4	0.37	0.08	3.13E-06	2.95E-07
	5	0.37	0.08	3.23E-06	2.96E-07
	6	0.38	0.08	3.31E-06	3.01E-07
	7	0.38	0.08	3.25E-06	2.96E-07
	8	0.38	0.08	3.29E-06	3.10E-07
	9	0.39	0.08	3.27E-06	3.03E-07
	10	0.39	0.08	3.20E-06	3.00E-07
4-tert-octylphénol	1	0.42	0.09	3.28E-06	3.37E-07
	2	0.42	0.09	3.61E-06	3.76E-07
	3	0.41	0.09	3.80E-06	3.90E-07
	4	0.40	0.09	3.86E-06	4.05E-07
	5	0.40	0.09	3.95E-06	4.19E-07
	6	0.40	0.09	4.01E-06	4.25E-07
	7	0.40	0.09	4.06E-06	4.34E-07
	8	0.41	0.09	4.12E-06	4.43E-07
	9	0.40	0.09	4.17E-06	4.47E-07
	10	0.40	0.09	4.19E-06	4.57E-07

Tableau 18. Caractéristiques de pics anodiques obtenus en voltampérométrie avec les électrodes SPE-GPH110 pour chacun des alkylphénols à $v = 0.05$ V/s dans un tampon phosphate (0.1 M, pH 7) lors de l'étude de la répétabilité et la justesse. [BPA]= 5.04 μ M, [4-NP]= 7.33 μ M et [4-OP] = [4-tert-OP]= 8.29 μ M

Annexe 5



Conditions expérimentales : Milieu tampon phosphate (0.1 M, pH 7), Débit = 1 mL/min et $T_a = 4$ min
[BPA] = $5 \mu\text{M}$, [4-NP] = $10 \mu\text{M}$, [4-OP] = $10 \mu\text{M}$ et [4-tert-OP] = $5 \mu\text{M}$

Figure 47. Voltampérogrammes cycliques obtenus lors de l'étude de la vitesse de balayage avec les électrodes SPE-110GPH en présence de BPA (A), 4-NP (B), 4-OP (C) et 4-tert-OP (D)

Chapitre III

*Traitement de bisphénol A et des alkylphénols par
procédé électro-Fenton en réacteur à cathode
volumique*

Introduction

Nous avons démontré dans le premier chapitre la richesse de la littérature concernant les procédés du traitement destinés à dégrader et/ou à transformer le bisphénol A et les alkylphénols dans l'eau. Plusieurs types de procédés de traitement peuvent être remarqués parmi lesquels les procédés d'oxydation avancée, les procédés physico-chimiques et les procédés type filtration sur sable couplé à l'adsorption sur carbone. Pourtant, les procédés d'oxydation électrochimiques sur les matériaux anodiques conduisent dans la plupart des cas à la passivation de l'électrode ce qui rend ces procédés inefficaces à long terme et économiquement très coûteux. L'intérêt des procédés électrochimiques d'oxydation indirecte et ses potentialités (type électro-Fenton) a été largement démontré mais avec des cellules (volumes inférieurs au litre) et des électrodes (Pt, BDD, feutre de carbone) difficilement transposables au niveau pilote industriel. Dans ce chapitre, nous nous sommes donc intéressés à l'application du traitement de bisphénol A et des alkylphénols par un procédé d'oxydation avancée : le procédé « Électro-Fenton ». L'étude du traitement par le procédé envisagé a été effectuée en réacteur à deux échelles : laboratoire (1.5 L) et semi-pilote (15 L). Cette étude a été réalisée dans un réacteur électrochimique avec une cathode volumique ou tridimensionnelle (3D) à lit fixe à écoulement piston. Plusieurs matériaux cathodiques ont été testés avec ce procédé, notamment le carbone graphite et le carbone vitreux. Dans un premier temps, les paramètres opératoires du procédé pour les deux réacteurs ont été optimisés en étudiant l'effet du courant imposé, l'influence de la concentration initiale du polluant, l'effet de la conductivité de l'effluent, l'effet de la concentration du Fe^{2+} , l'effet du type de barbotage (oxygène, air, azote,...), l'impact de la nature d'eau (eau synthétique, eau de puit...) ainsi que l'effet du nombre d'électrodes dans l'électrolyseur. Dans un deuxième temps, les produits de dégradation ont été suivis et un mécanisme de dégradation est proposé. L'étude de la minéralisation de polluants a également été réalisée en suivant les paramètres totaux lors du traitement (COT, DCO, DBO_5). Finalement, une étude de dimensionnement du réacteur (scale-up) a été réalisée avec une estimation des coûts de fonctionnement du procédé.

Partie III.1

Conditions expérimentales

Dans la première partie du chapitre 3, nous décrivons le mode opératoire de préparation des solutions synthétiques contaminées par le bisphénol A ou les alkylphénols (4-tert-OP, 4-EP,...) dans le but de les traiter ultérieurement par le procédé électro-Fenton. Par ailleurs, nous résumons les différentes techniques de laboratoire utilisées pour le suivi qualitatif et quantitatif de ces solutions lors de l'application du procédé envisagé (analyses chromatographiques, analyses des paramètres totaux, analyses physico-chimiques et dosages de H_2O_2 et des OH^\bullet). Nous ferons un petit rappel de leurs principes de fonctionnement, les conditions expérimentales et le mode opératoire (s'il y a lieu).

III.1.1. Préparation des solutions synthétiques

Les solutions synthétiques d'eaux à traiter ultérieurement par le procédé électro-Fenton ont été préparées dans le laboratoire selon le mode opératoire décrit ci-dessous :

- Cas de bisphénol A

Le pH de l'eau déminéralisée est modifié à 11.5 – 11.8 ($\text{pH}_{\text{eau}} > \text{pKa}_2 \text{ BPA}$) avec de la soude. Le bisphénol A est ensuite ajouté en solution sous agitation. La dissolution totale de bisphénol A dans ces conditions prend de 2 à 3 heures (notamment pour les solutions concentrées de 150 mg/L). Ensuite, la solution est neutralisée avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et remise à pH acide de 2.9 ± 0.1 ($\text{pH}_{\text{optimal}}$ de la réaction de Fenton) [63]. Le sulfate de sodium (Na_2SO_4) étant ajouté ensuite comme électrolyte support à une concentration de 0.05 mol/L. Le fer II (FeSO_4) est ajouté en quantité catalytique dans le milieu réactionnel à une concentration de 0.5 mmol/L. Le Fer doit être ajouté après l'acidification du milieu pour éviter sa précipitation sous forme d'oxyde de Fer ($\text{Fe}(\text{OH})_2$)_↓.

- Cas du 4-tert-octylphénol

La solution synthétique du 4-tert-octylphénol est préparée de la même manière que celle du bisphénol A (décrit dans le paragraphe précédent). Par contre, la dissolution du 4-tert-octylphénol dans l'eau prend beaucoup plus de temps par rapport au BPA. Donc, il est conseillé de préparer la solution du 4-tert-octylphénol la veille de la manipulation notamment pour les solutions alimentant l'électrolyseur à l'échelle semi-pilote (15 L).

III.1.2. Analyses chromatographiques

Les techniques chromatographiques sont des techniques physico-chimiques séparatives. Leurs utilisations peuvent au delà du rôle de séparation des constituants d'un mélange aqueux ou gazeux de deux ou plusieurs composées pour servir à identifier certains composés de compositions (masse, structure chimique,..) et de concentrations inconnus.

III.1.2.1. HPLC-DAD

L'analyse chromatographique avec un chromatographe en phase liquide à haute performance équipé d'un détecteur à barrette de diode (HPLC-DAD) consiste à séparer les espèces contenues dans un échantillon par partage entre une phase mobile (liquide) et une phase stationnaire (solide). Après séparation, les composés sont détectés par le détecteur DAD pour une longueur d'onde correspondante, généralement, au maximum d'absorption de la molécule. Le détecteur DAD permet pour chaque molécule détectée de la caractériser par son spectre d'absorption UV/Visible. C'est une méthode qui permet ainsi l'identification et la quantification de ces espèces en injectant des standards (s'il y a lieu) à plusieurs concentrations connues, et en comparant leurs temps de rétention chromatographiques et leurs longueurs d'onde maximale d'absorption. Ces résultats doivent souvent être corrélés avec d'autres techniques chromatographiques comme l'UPLC-MS/MS pour la confirmation des composés détectés.

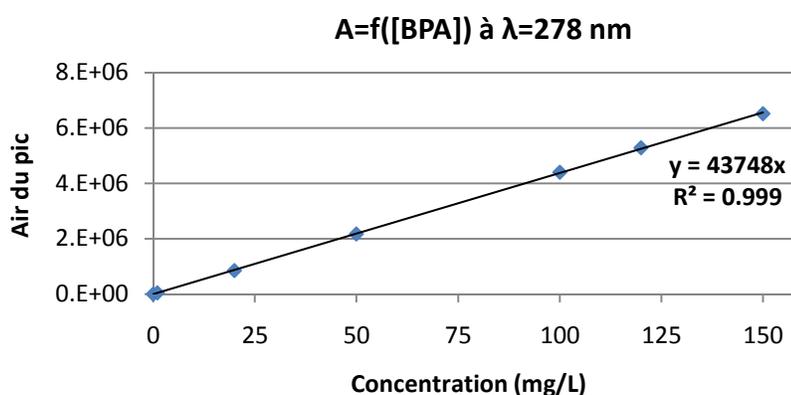
Le suivi de la dégradation de bisphénol A ou des alkylphénols en fonction du temps a été effectué en analysant des échantillons prélevés lors de l'électrolyse sur un système type Waters™ 600 MILLIPORE comprenant les éléments suivants :

- Une pompe de marque Waters™ 600 Pump ;
- un passeur d'échantillon automatique type Waters 717 plus Autosampler ;
- une boucle d'injection de 50 µL de volume ;
- une colonne C₁₈ à phase inverse type Waters (Symmetry 4.6 × 25cm, porosité 5µm), utilisée comme phase stationnaire ;
- et un détecteur à barrette de diode, type Waters™ 996.

Des courbes de calibration des composés initiaux à suivre ont été établies en se plaçant à 278 nm pour le BPA et à 224 nm pour le 4-*tert*-OP (Tableau 19). Des étalons ont régulièrement été injectés afin de vérifier la stabilité de la réponse. La phase mobile était constituée d'un mélange isocratique formé de 60% (V/v) Acétonitrile avec 40% (V/v) eau ultra-pure dans le cas du bisphénol A ($t_R = 4.6$ min) et de 80% (V/v) Acétonitrile avec 20% (V/v) eau ultra-pure dans le cas du 4-*tert*-octylphénol ($t_R = 7.5$ min). Dans le cas de

l'identification des sous produits de dégradation du bisphénol A par HPLC-DAD, une phase mobile constituée d'un mélange isocratique de 40% (V/v) Acétonitrile avec 60% (V/v) eau ultra-pure a été utilisée pour maintenir une bonne séparation des pics correspondants aux sous produits de dégradation ($t_R = 13.7$ min pour le bisphénol A). Le débit de la phase mobile était de 1 mL/min. Le volume d'injection dans le passeur était de 50 μ l. Un logiciel Empower 2 a été utilisé pour piloter l'HPLC et traiter les résultats d'analyse avec un ordinateur connecté.

[BPA] (mg/L)	Air du pic (u.a.)
0	0
1	46232
20	849160
50	2172126
100	4400988
120	5291969
150	6519536



[4-tert-OP] (mg/L)	Air du pic (u.a.)
0	0
5	450873
10	1101397
20	2265017
30	3448586
40	4537677
50	5749404

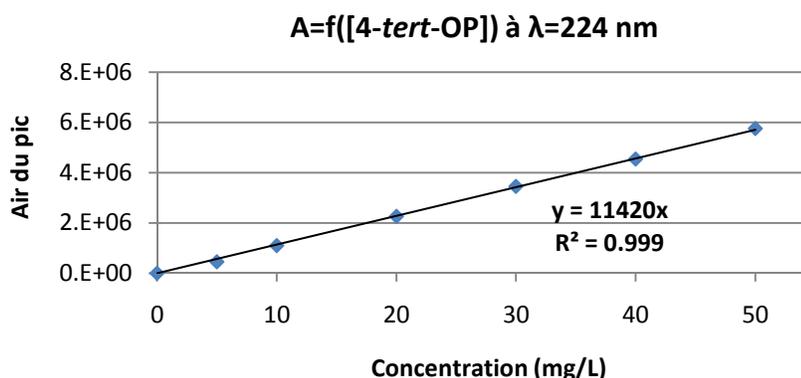


Tableau 19. Exemples de courbes de calibrations obtenus par HPLC-DAD pour le BPA et le 4-tert-OP

III.1.2.2. LC-MS/MS

L'analyse par chromatographie liquide à ultra-haute pression (Acquity UPLC – Waters) couplée à une spectrométrie de masse en Tandem (Triple Quad Quattro Premier de

WATERS) a été développée dans notre laboratoire pour identifier les sous produits de dégradation issus de l'électrolyse. Les échantillons ont été analysés sur un système Waters comprenant les éléments suivants :

- Une pompe binaire Acquity UPLC capable de délivrer de faibles débits et de résister aux très hautes pressions ;
- un passeur d'échantillons Acquity UPLC réglé à une température de 5°C et un volume d'injection de 5 µL ;
- un four pour colonnes chromatographiques Acquity UPLC réglé à une température de 45°C et équipé d'une colonne Acquity UPLC de Waters BEH C₁₈ (100 × 2.1 mm, 1.7µm) ;
- et un spectromètre de masse à triple-quadripole Quattro Premier de Micromass (Manchester,UK) équipé d'une source d'ionisation électrospray.

Les débits de gaz de cône et de désolvatation étaient de 50 L.h⁻¹ et 750 L.h⁻¹. Les températures de la source et du gaz de désolvatation étaient fixées à 120°C et 350°C, respectivement. L'azote utilisé pour les gaz de cône, de nébulisation et de désolvatation est fourni par un générateur d'azote haute pureté, le Peak Scientific NM30LA (Peak Scientific, Inchinnan, Royaume Uni). La tension du capillaire est fixée à 3000 V. Le gaz de collision est de l'argon de haute pureté fourni par une bouteille extérieur de la société Air Liquide. L'UPLC/MS/MS est piloté par le logiciel Mass Lynx™.

Concernant les conditions chromatographiques, les éluants utilisés sont :

- Solvant A : Acétonitrile de qualité LC/MS ;
- Solvant B : Mélange EUP (90 % en volume) avec Acétonitrile pure (10 % en volume).

La séparation des analytes a été réalisée par un gradient à un débit de 0.4 L/min. La composition initiale de l'éluant est de 0 % A/100 % B pendant 1 min puis la proportion en solvant A est augmentée linéairement pour atteindre 100 % en 8 min puis retour aux conditions initiales en 3 min (Tableau 20). Concernant les paramètres d'acquisition, la détection des composés est effectuée par le spectromètre de masse par ionisation en mode

ESI (Electrospray). Les acquisitions se font en mode Full Scan (en mode d'ionisation négative pour le bisphénol A) de $m/z = 90$ à $m/z = 1000$ avec une tension de cône fixée à 20V.

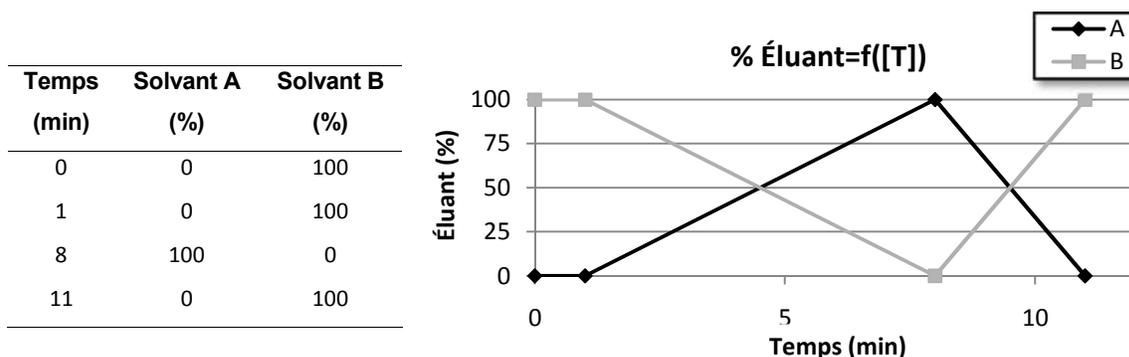


Tableau 20. Variation de la composition d'éluant utilisé lors des analyses par UPLC/MS/MS

III.1.2.3. Chromatographie échangeuse d'ions

La chromatographie à échange d'ions (ou chromatographie ionique) est un type de chromatographie en phase liquide permettant d'isoler une substance chargée d'un mélange de molécules contenues en phase liquide et la quantifier. La séparation est basée sur les différences d'affinité des ions de l'échantillon à analyser entre la phase mobile et les groupements fonctionnels de la phase stationnaire. Ainsi, la nature, la charge et le nombre de groupements fonctionnels de la colonne chromatographique influence le phénomène d'échange et le caractère plus ou moins hydrophile de la colonne.

Les acides carboxyliques généralement générés lors du traitement des polluants organiques dans l'eau ont été analysés et identifiés par un système chromatographique à échange d'anions (Dionex DX-120) contenant les éléments suivants :

- Un générateur d'éluant automatique (Dionex Reagent-Free controller) qui permet de préparer en ligne une phase mobile très pur, ce qui limite les risques de contamination ;
- une colonne échangeuse d'anions Dionex IonPac AS19 (4 × 250 mm) ou une colonne Dionex IonPac AS11 (4 × 250 mm) et une pré-colonne Dionex IonPac AG19 (4 × 50 mm) ;

- un passeur d'échantillon automatique (Dionex Auto-sampler AS 50) ;
- un suppresseur électrolytique qui permet de diminuer la conductivité de l'éluant (par neutralisation) et d'augmenter celle de l'analyte ;
- et une cellule conductimétrique agissant comme détecteur.

Le générateur d'éluant a été programmé pour obtenir une phase mobile constituée d'un gradient de KOH avec de l'eau ultra-pure (Tableau 21). Le débit de circulation de la phase mobile était de 1 mL/min. Le volume d'injection dans le passeur était de 250 μ l. Les résultats d'analyses obtenus par chromatographie ionique ont été pilotés par un ordinateur et analysés à l'aide du logiciel « Chromeleon » (Version 6.6 SP2). Les échantillons passés par chromatographie ionique ont été dilués 10 fois à cause de la forte concentration en sel (Na_2SO_4) présent dans les solutions prévenant de l'application du procédé électro-Fenton.

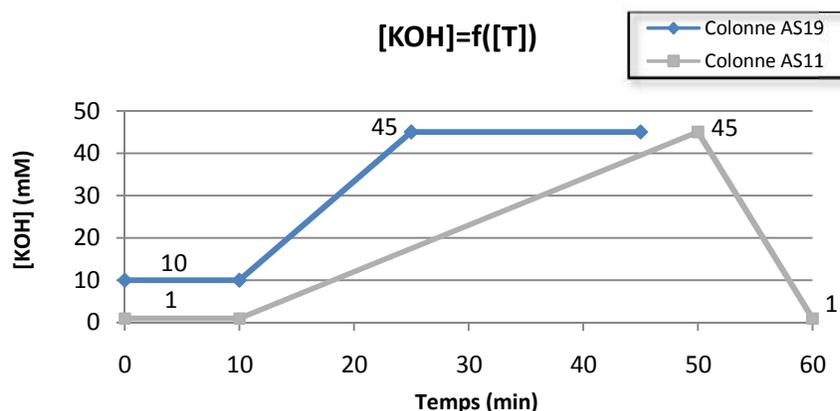


Tableau 21. Variation de la concentration de KOH dans l'éluant lors de l'analyse par chromatographie ionique

III.1.3. Analyses des paramètres totaux

III.1.3.1. Carbone organique total (COT)

Le COT (Carbone Organique Total – Total Organic Carbon) est l'un des paramètres totaux le plus importants dans l'évaluation de la pollution organique de l'eau. Comme il inclut tous les composés carbonés en une seule masse, il est exactement défini et représente une quantité absolue. Par conséquent, il peut être déterminé directement [180].

Le principe de détermination du COT par un COT-mètre consiste à acidifier l'échantillon par ajout d'une solution d'acide concentrée (HCl 2N). Cette acidification transforme le carbone inorganique contenu dans l'échantillon (s'il y a lieu) en dioxyde de carbone (CO₂). Un flux de gaz vecteur (air) est alors injecté dans le tube échantillon de manière à chasser le dioxyde de carbone. L'échantillon débarrassé de son composé inorganique qu'il contenait est alors injecté dans le four chauffé à 680°C. A cette température, le carbone organique contenu dans l'échantillon est complètement minéraliser en CO₂ et H₂O avec un catalyseur à base de platine. Le CO₂ produit est alors convoyé vers l'analyseur infrarouge (IR) qui l'analyse. Un analyseur Shimadzu TOC-V_{CPH} contenant les éléments suivants a été utilisé :

- un passeur d'échantillon automatique (Shimadzu ASI-V_{SA}) avec 68 positions pour flacons de 40 ml, avec en option la possibilité d'agiter l'échantillon avant ou pendant l'analyse ;
- et un ordinateur assurant le pilotage du système avec un logiciel « TOC-CONTROL V » (Version 2.10) pour le traitement de données.

Initialement, le COT de l'eau contaminée par les polluants organiques est déterminée avant le traitement. Puis, des échantillons pour analyse COT sont prélevés régulièrement lors du traitement à différents temps. La valeur expérimentale du COT obtenu par l'appareil étant la moyenne de 3 à 5 valeurs qui correspondent respectivement à 3 à 5 mesures effectuées automatiquement pour le même échantillon (selon l'écart-type de valeurs obtenues). D'où, un temps d'analyse variable par échantillon variant entre 12 et 20 minutes.

Comme pour toutes les techniques analytiques, l'appareil est étalonné avec une série des solutions standards de concentration connues en carbone couvrant le domaine des valeurs de COT à mesurer. Pour cela, une solution mère de 120 mg/L d'hydrogène phtalate de potassium a été préparée avec plusieurs solutions filles pour établir une courbe de calibration (Tableau 22). Avec l'appareillage utilisé et en raison de sa forte utilisation, il s'est avéré nécessaire d'effectuer un étalonnage régulier et d'introduire dans les séries de

mesure un étalon pour le contrôle. La valeur du COT obtenue pour un échantillon donné est exprimée en milligrammes de carbone par litre (mgC/L).

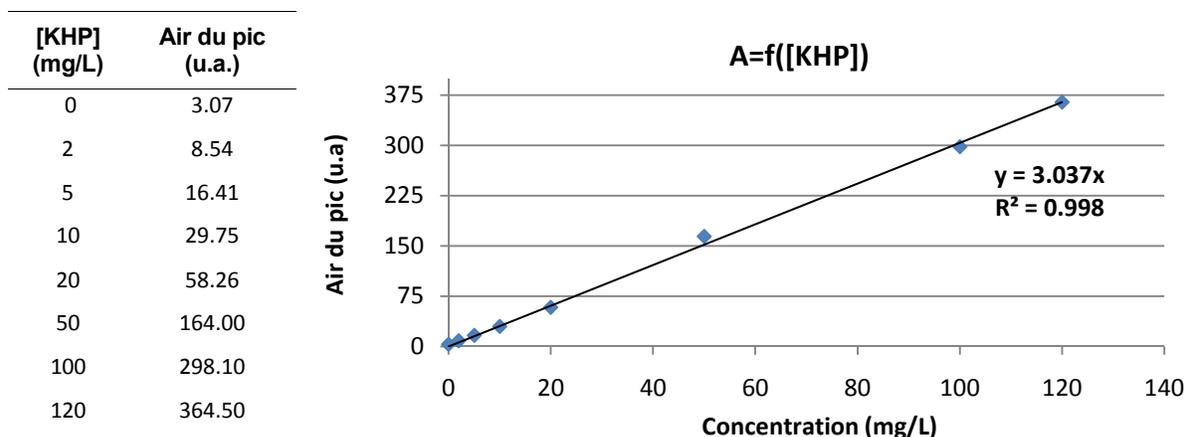


Tableau 22. Exemple d'une courbe de calibration pour l'hydrogène phtalate de potassium (KHP) par COT-mètre

III.1.3.2. Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) d'un échantillon indique la valeur de la quantité d'oxygène qui est nécessaire pour l'oxydation chimique de toutes les substances organiques oxydables dans l'eau et est donc un indicateur important pour l'analyse de la micropollution dans l'eau. Il est utilisé, essentiellement, pour l'évaluation de l'efficacité du traitement des stations d'épurations [180]. Dans notre laboratoire, la demande chimique en oxygène est déterminée avant, pendant et après traitement par le procédé appliqué afin de contrôler la charge polluante d'une eau en matières organiques. La détermination de la demande chimique en oxygène est basée sur une méthode colorimétrique de digestion en réacteur par un oxydant chimique fort : le dichromate (méthode 8000, HACH® DR/2500). Selon la gamme de pollution, 2 mL de l'échantillon est transvasé dans un tube de Kit DCO (Réf. HI93754A-25 et HI93754B-25) pré-rempli de dichromate de potassium en milieu acidifié et en présence du sulfate d'argent comme catalyseur. Ensuite, le tube est chauffé dans un four (Hach DRB 200) à 150°C pendant deux heures, le temps nécessaire pour l'oxydation. Les résultats sont déterminés par une lecture colorimétrique à l'aide d'un spectrophotomètre (DR/2500) à 420 nm (gamme 0-150 mg/L) ou à 620 nm (gamme 0-1500 mg/L), respectivement [181]. Elles sont

exprimées par milligrammes d'oxygène nécessaires pour oxyder chimiquement les matières organiques contenues dans un litre d'eau (mg/L). Un blanc (ajout H₂O) et un étalon sont régulièrement inclus dans les séries à analyser.

III.1.3.3. Demande biochimique en oxygène (DBO₅)

La détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO) est toujours l'une des mesures les plus importantes en traitement des eaux usées. La DBO est une expression pour indiquer la quantité d'oxygène qui sera utilisée pour la dégradation de matières organiques décomposables par les processus biochimiques induits par des microorganismes [180]. L'intérêt de cette mesure pour notre travail est de savoir l'amélioration apportée par le procédé électro-Fenton au niveau de la biodégradabilité. Dans notre étude, la demande biochimique en oxygène est déterminée pendant 5 jours : soit le DBO₅. La méthode de détermination de la DBO₅ développée au laboratoire est basée sur l'utilisation de la méthode manométrique pour laquelle une quantité d'eau (selon la gamme de DCO attendue) est versée dans une bouteille reliée à un transducteur de pression (têtes OxiTop® WTW). L'oxydation des matières organiques contenues dans l'eau dans un système clos (bouteille) par les micro-organismes, initialement ajoutées lors de la préparation de chaque bouteille avec les sels nutritifs nécessaires pour leurs croissances, consomme l'oxygène et provoque la formation de CO₂ qui sera piégé par des pastilles de NaOH. Ainsi, il se développe une dépression dans la bouteille. Cette dépression est mesurée au fur et à mesure par le manomètre, pendant 5 jours.



Figure 48. Le système de mesure de la DBO utilisé dans le laboratoire ainsi que le support d'agitateur OxiTop® IS 12

La mesure de la DBO₅ d'un échantillon est effectuée en double et est exprimée en milligrammes d'oxygène nécessaire pour oxyder biochimiquement les matières organiques contenues dans un litre d'eau (mg/L). Une bouteille blanc est toujours préparée lors de chaque manipulation pour déterminer la respiration endogène des micro-organismes ainsi qu'une bouteille témoin contenant le glucose et l'acide glutamique (comme source de carbone) pour vérifier le fonctionnement normal de la manipulation durant les 5 jours. Les bouteilles étant mises sous agitation sur une plaque spécifique d'agitation (OxiTop[®] IS 6 ou 12), dans une enceinte thermostatée à 20°C lors de la mesure (Figure 48). Les microorganismes sont obtenus à partir de l'ajout d'une quantité de boues activée prélevé régulièrement par notre laboratoire dans la station d'épuration sur Rennes – Ville Jean. Le protocole expérimental détaillé de la détermination de la DBO₅ est développé dans l'annexe de ce chapitre (Annexe 6).

III.1.4. Analyses des paramètres physicochimiques

III.1.4.1. Le pH

Le pH initial de la solution à traiter est ajusté avec un pH-mètre Metrohm[®] (827 pH LabMeter). L'électrode de mesure de pH (Metrohm 6.0228.40) est étalonnée avant chaque utilisation à l'aide de deux solutions tampons de pH de 4 et 7. Il est nécessaire d'avoir un pH ajusté au pH_{optimal} de la réaction du Fenton (2.9 ± 0.1) pour garantir le fonctionnement optimal du système d'Électro-Fenton. Lors du traitement, le pH de l'eau est suivi dans le but de détecter le moindre changement dû aux réactions chimiques et électrochimiques dans l'électrolyseur.

III.1.4.2. La conductivité

La conductivité est mesurée par un conductimètre SevenMulti[™] (METTLER TOLEDO). L'électrode de mesure de la conductivité est plongée un jour avant l'utilisation dans l'EUP (lorsqu'elle est stockée à sec) et est calibrée avec une solution certifiée de conductivité connue de 12.88 mS/cm. Comme la conductivité est influencée par la température, les mesures de conductivité seront ainsi rapportées à leurs valeurs à 25°C grâce à la sonde température intégrée dans l'électrode de conductivité. La conductivité de

l'eau est exprimée en milli-siemens par centimètre (mS.cm^{-1}). De même, la conductivité de la solution est suivie lors du traitement par procédé électro-Fenton.

III.1.5. Dosage du peroxyde d'hydrogène

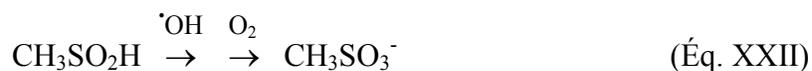
Le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée (H_2O_2) est un composé métastable formé comme intermédiaire pour la production des radicaux hydroxyles lors du traitement par procédé électro-Fenton. L' H_2O_2 au cours de ce procédé est produit par réduction de l'oxygène dissous, le suivi de H_2O_2 formé et sa quantification étant donc nécessaire. Pour cela, la méthode iodométrique, basée sur la titration en retour de l'iode libéré par le thiosulfate de sodium, a été utilisée pour l'analyse de H_2O_2 en solution [182]. Étant donné les faibles niveaux de concentrations à mesurer (mM), la méthode a été adaptée pour bien déterminer le point de fin de dosage.

III.1.6. Dosage des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) sont des espèces à durée de vie très courte ($\approx 10^{-9}$ sec) et sont donc instables en solution. La méthode de quantification utilisée est basée sur une méthode de détection indirecte par piégeage des radicaux hydroxyles avec un substrat ajouté initialement en excès dans le milieu réactionnel : le diméthylsulfoxyde (DMSO). Comme indiqué dans la littérature [54], le DMSO possède d'importants avantages en tant que molécule cible pour la détection des radicaux hydroxyles générés avec les procédés d'oxydation avancée notamment : (i) le DMSO est très soluble dans l'eau et peut être ajouté en excès pour piéger les radicaux hydroxyles générés ; (ii) le DMSO ne complexe pas les ions fer et n'influe donc pas la détection des OH^\bullet générés lors le procédé électro-Fenton ; (iii) le DMSO est non toxique à des concentrations relativement élevées et (iv) le DMSO est très réactif avec les radicaux hydroxyles ($k = 5 \sim 10 \times 10^9 \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$). La réaction entre le DMSO et les OH^\bullet conduit initialement à l'acide méthanesulfonique ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$ ou MSA) et les radicaux méthyles (CH_3^\bullet) selon la réaction suivante [54], [183] :



Cependant, des études récentes ont montrés que le MSA n'est qu'un simple produit intermédiaire qui réagit également avec les radicaux hydroxyles conduisant rapidement ($k = 6.2 \sim 12 \times 10^9 \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$) en présence d'oxygène à la formation méthanesulfonate (MS^- , $\text{pka}_{\text{MSH/MS}^-} = -1.2$) selon la réaction suivante [51], [183], [184] :



Le méthanesulfonate est considéré comme un composé stable car il réagit très lentement avec les $\cdot\text{OH}$ ($k = 0.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) en comparaison avec l'excès du DMSO. À pH 3, l'acide méthane sulfonique (pKa de -1,2) est sous sa base conjuguée (MS^-) qui sera ensuite quantifiée par chromatographie ionique. Une courbe de calibration de méthanesulfonate de sodium (de 0.1 à 2.5 mM) est donc préparée et injectée pour cet objectif (Figure 49).

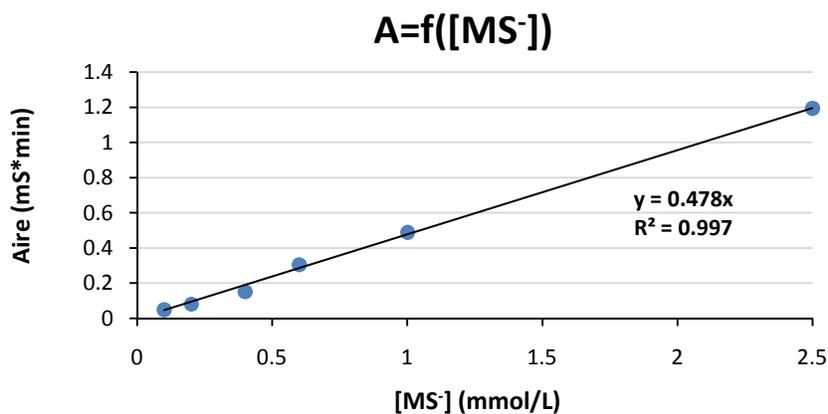


Figure 49. Courbe de calibration du méthanesulfonate (MS^-) par la chromatographie ionique pour le dosage des OH^\cdot par procédé électro-Fenton

Partie III.2

Réacteurs électrochimiques utilisés pour le procédé électro-Fenton

Dans notre étude, le traitement électrochimique de bisphénol A et des alkylphénols par le procédé électro-Fenton repose sur l'utilisation d'électrolyseurs à cathode volumique (ou tridimensionnelle) constitués d'un lit fixe de matériaux en grains. Les deux réacteurs initialement utilisés sont des réacteurs développés il ya plus de 20 ans par EDF (PRIAM ou Procédé de Récupération Industriel Adapté aux Métaux) pour la récupération de métaux en faibles concentrations dans des effluents en galvanoplastie (bains de rinçage par exemple). Ce sont des réacteurs à écoulement piston (au niveau de la cathode) constitués d'une cuve ouverte munie d'une pompe à circulation. Le réacteur à l'échelle laboratoire (PEEL) est utilisé pour effectuer les études de faisabilité et celui à l'échelle semi-pilote (GEEP) pour étudier les perspectives de développement à plus grande échelle avec des volumes d'effluents à traiter importants. Dans cette partie nous allons donc présenter en détail les composants de ces deux systèmes ainsi que leurs modes de fonctionnement. Nous allons également décrire la préparation des cathodes volumiques pour le matériau envisagé et la mise en service du pilote.

III.2.1. Les cathodes volumiques

La cathode dans le procédé électro-Fenton est le siège de la production de H_2O_2 par réduction de l' O_2 dissous et de la régénération de Fe^{2+} par réduction de Fe^{3+} qui conduit *in Fine* au radical anion OH^\bullet . Il est intéressant de pouvoir disposer d'une surface spécifique importante, d'occuper un volume le plus faible possible, de conduire à un transfert de matière importante et d'induire une perte de charge minimum. Le choix des cathodes volumiques à lit fixe constituées de grains répond à ces objectifs puisqu'elles reposent sur les avantages suivants :

- L'augmentation considérable de la surface de contact solide-liquide en conservant toutefois un encombrement restreint [185] ;
- la nature poreuse de l'électrode qui permet la circulation de la solution à traiter à travers le lit de matériau comparé aux électrodes planes et qui procure une convection locale au niveau des grains ;
- la minimisation de la perte de charge lors de la circulation de la solution à travers les électrodes (une perte de charge relativement faible) ;
- la surface spécifique importante de la cathode par rapport à l'anode ce qui revient pour des composés produits à la cathode et oxydables à l'anode, à un bilan de production positif (cas de H_2O_2 lors de l'application du procédé électro-Fenton) ;
- et la possibilité de travailler en cellule monocompartimentée qui facilite la conception du réacteur, son dimensionnement et qui limite la résistance apportée par le séparateur et donc la tension de l'électrolyse.

Toutes ces raisons rendent les cathodes volumiques à lit fixe en grains un choix idéal pour la facilité du dimensionnement de l'échelle laboratoire à des échelles de pilotes industriels. Toutefois, la difficulté d'obtention d'une électrode volumique équipotentielle a été déjà prouvée dans la littérature [186]. Ce phénomène de distribution non uniforme du potentiel à travers le lit d'un matériau reste l'inconvénient majeur des électrodes volumiques.

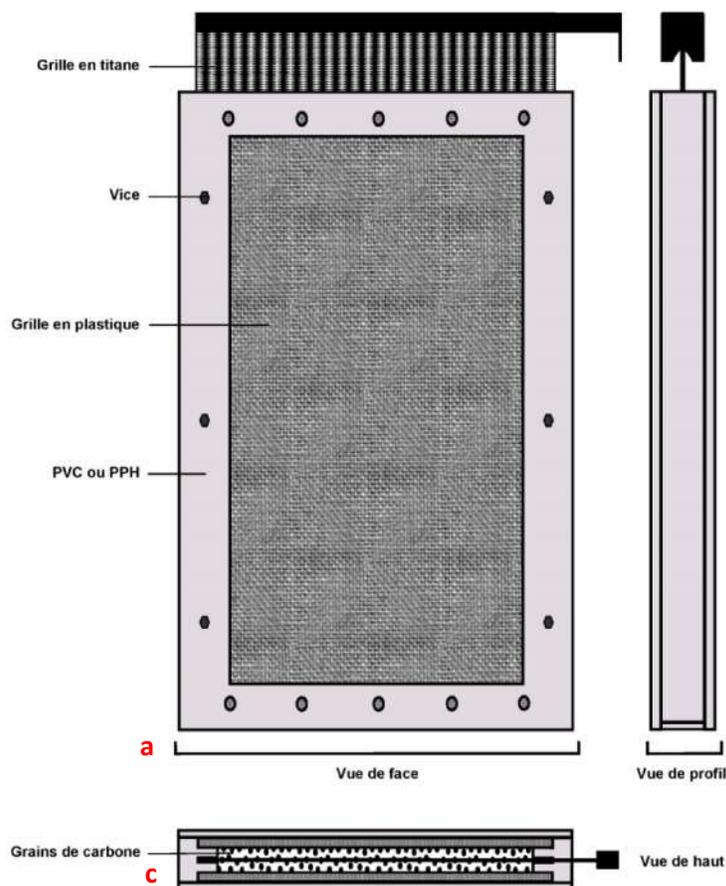


Figure 50. Représentation schématique de la cathode volumique utilisée dans les deux électrolyseurs à l'échelle laboratoire et semi-pilote

Les cathodes volumiques utilisées se composent d'un support (cassette) démontable en PVC (petit électrolyseur) ou en PPH (grand électrolyseur), de deux assemblages géotextile/grillage en PVC (grille en plastique), d'un métal déployé (grille en titane) comme collecteur de courant, de grains de carbone et de deux couvercles qui assurent la fermeture de la cassette (Figure 50). Les grains de carbone possèdent un diamètre moyen qui varie entre 3 à 4 mm et constituent un lit de 145 à 155 grammes de carbone dans le réacteur PEEL et de 600 à 700 grammes de grains de carbone (680 en moyenne par cassette) dans le réacteur GEEP. La grille en titane activé au centre du lit sert à collecter le courant et à assurer le contact électrique avec les grains. Les dimensions des cassettes utilisées dans les réacteurs d'électro-Fenton à l'échelle laboratoire et semi-pilote sont représentées dans le Tableau 23.

Réacteur d'électro-Fenton	Dimensions de la cathode volumique		
	a	b	c
PEEL	8 cm	13 cm	2.8 ± 0.2 cm
GEEP	15 cm	25 cm	2.8 ± 0.2 cm

Tableau 23. Dimensions de la cassette volumique utilisée comme cathode dans les 2 réacteurs d'électro-Fenton

Deux matériaux de carbone en grains ont été testés dans cette étude : le carbone graphite et le carbone vitreux (Tableau 24). Le choix de ces derniers repose essentiellement sur le prix relativement faible du carbone comme matériaux d'électrodes et qui peut à la limite être remplacé par du carbone concassé. Le chargement de l'électrode volumique avec les grains de carbone se fait pour la plus grande part à plat en versant la plus grande partie des granules dans le support à travers les mailles du déployé métallique de façon à obtenir une distribution uniforme de part et d'autre de la grille. La masse de grains de carbone nécessaire au chargement d'une cathode varie entre 145 à 155 g pour le petit électrolyseur et entre 600 et 700 g (680 en moyenne par cassette) pour l'électrolyseur à l'échelle semi-pilote. Une fois chargées, les cathodes sont mises en place dans l'électrolyseur en s'assurant que celles-ci reposent bien au fond de la cuve afin de favoriser le passage de la solution à travers la cathode volumique. Le contact électrique des cassettes s'effectue avec une connexion haute latérale (barre en cuivre) à l'aide d'un boulon.

Température maximale supportée	1000°C
Densité	1.54 g/cm ³
Porosité	0 %
Coefficient de perméabilité	10-11 cm ² /s
Dureté Vickers	340 HV
Résistance à la flexion	210 MPa
Module de Young	35 GPa
Résistance à la compression	580 MPa
Résistance électrique spécifique à 30°C	50 Ω.µm
Conductivité thermique à 30°C	4.6 W/Km
Coefficient linéaire de dilatation médian (20-200°C)	3.5 × 10 ⁻⁶ 1/K

Tableau 24. Les propriétés physico-chimiques des grains de carbone vitreux utilisés comme matériau cathodique dans le procédé électro-Fenton

III.2.2. Réacteur à l'échelle laboratoire

L'électrolyse à l'échelle laboratoire a été réalisée avec un réacteur électrochimique ouvert à lit fixe à écoulement piston (PEEL) possédant une capacité volumique totale de 1.5 L (circuit de circulation compris) et une dimension géométrique rectangulaire de : 14 cm de longueur, 12 cm de largeur et 17 cm de hauteur (voir annexe pour détails de dimensions : Figure 98). Cet électrolyseur à compartiment unique en PCV translucide est constitué de deux anodes sous forme de grille métallique au milieu desquelles se situe une cathode volumique (tridimensionnelle) sous forme d'une cassette. Les électrodes sont montées en série par rapport au sens de circulation de la solution à traiter en continu (traitement en batch). La distance séparant l'anode de la cathode volumique correspond à 2 cm de chaque côté (Figure 51). L'anode est une électrode composite en titane ruthénié (DSA ou Dimensionally Stable Anode). Elle est connectée électriquement par une connexion haute latérale. La cathode est constituée d'un empilement de grains de carbone contenus dans un support (cassette) en PVC (Figure 50).

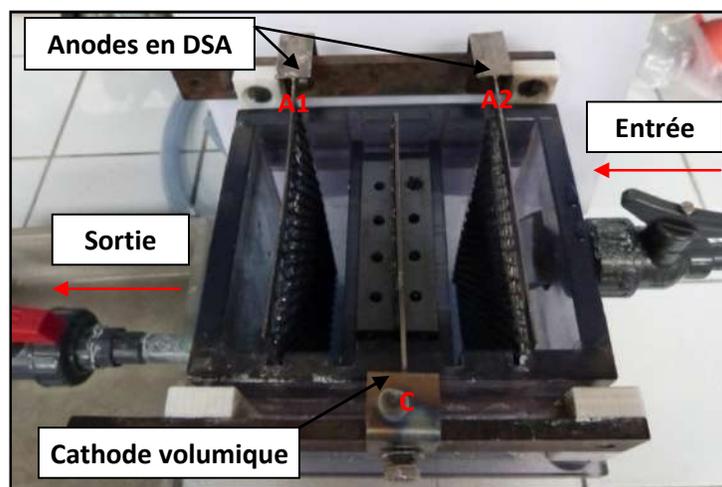


Figure 51. Photographie du réacteur PEEL utilisé dans l'application du procédé électro-Fenton

Un redresseur de courant permet d'alimenter l'électrolyseur avec un courant continu. Une pompe centrifuge permet la circulation de la solution avec un débit qui peut aller jusqu'à 10 L/min. Une pompe à air avec un diffuseur d'air sont utilisés pour saturer la solution à traiter en oxygène en assurant un débit constant de bullage d'air au niveau des différents

compartiments du réacteur. Un débitmètre a été ajouté au niveau du circuit de circulation de la solution pour contrôler lors le débit du traitement. Plusieurs vannes de contrôle ont été insérées afin de régler le débit de la solution. Le montage expérimental de l'électrolyseur à l'échelle laboratoire est schématisé dans la Figure 52.

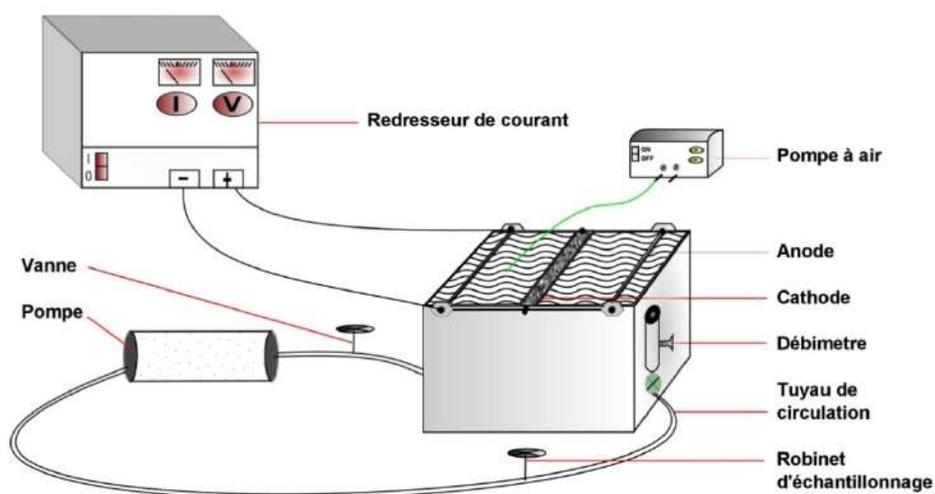


Figure 52. Schéma représentative du montage expérimental mis en jeu pour l'application du procédé Electro-Fenton à l'échelle laboratoire

III.2.3. Réacteur à l'échelle semi-pilote

Le système d'électrolyse utilisé à l'échelle semi-pilote (GEEP) correspond à un réacteur multi-électrodes à compartiment unique, constitué d'une cuve ouverte en polypropylène dans laquelle se trouvent 6 anodes en alternance avec 5 cathodes volumiques ou tridimensionnelles (Figure 53). Cet électrolyseur repose sur le même principe de fonctionnement que le petit électrolyseur (PEEL) c.à.d. un réacteur électrochimique avec une cathode à lit fixe à écoulement piston mais à une grande échelle. Dans ce réacteur, le traitement se fait en batch avec une capacité volumique du réacteur de 15 L c.à.d. dix fois la capacité volumique du petit électrolyseur. Il possède une forme géométrique rectangulaire de : 41.5 cm de longueur, 19 cm de largeur et 32.1 cm de hauteur. Les anodes et les cathodes sont montées géométriquement en série par rapport au flux de solution et électriquement en parallèle (Figure 54). La distance séparant l'anode de la

cathode est de 3.12 cm. Les mêmes matériaux d'électrodes utilisées avec le petit électrolyseur ont été employés avec ce pilote mais à dimension plus grande assurant ainsi une surface géométrique de passage de la solution plus importante ($\times 2.5$ par rapport au petit électrolyseur). Les anodes sont donc des électrodes composites (DSA) en titane ruthénié avec une connexion haute latérale. Les cathodes sont constituées d'un empilement de grains de carbone contenus dans des cassettes en PPH (Figure 50). Le nombre des électrodes (anodes ou cathodes) ainsi que la distance les séparant peuvent être modifiées avec ce pilote ce qui permet de travailler avec d'autres configurations. De même, il est possible d'utiliser les électrodes en mode monopolaire ou bipolaire. Un redresseur de courant permet d'alimenter ce pilote avec un courant continu a été mis en service et peut délivrer une intensité maximale de 75 A et une tension maximale de 20 V. Ce redresseur est raccordé à la cuve d'électrolyse avec des câbles de raccordement spécifique (TITANEX 11) d'une section correspondante à 25 mm^2 (5.64 mm de diamètre), qui permet d'éviter simultanément les pertes de tension et l'échauffement dû à la résistance du câble.

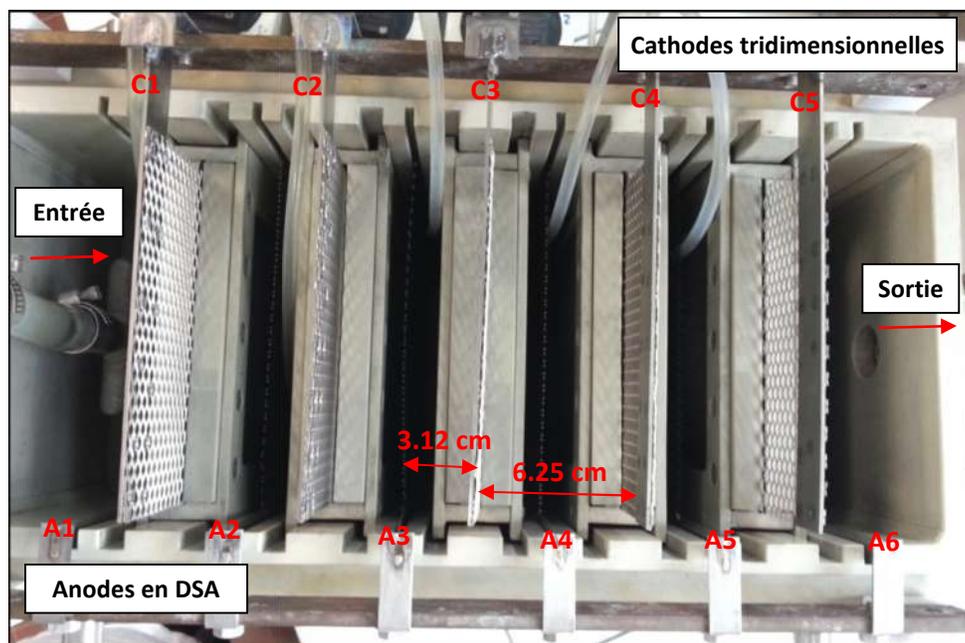


Figure 53. Photographies du système électro-Fenton utilisé à l'échelle semi-pilote

Une pompe centrifuge (SIEBEC M 20) à accouplement magnétique a été utilisée avec ce pilote pour assurer la circulation de la solution à traiter avec un débit pouvant atteindre jusqu'à 2800 L/h avec un moteur électrique de 0.09 kW de puissance (Classe B, 220/380 V TRI ou 220 V MONO – 50 Hz). Le corps de la pompe étant en polypropylène, une turbine fermée, guidée par un axe céramique facilitant le remontage, lui assure un excellent rendement, de même qu'un fonctionnement particulièrement silencieux. Un débitmètre avec une vanne de réglage permet de mesurer le débit de circulation et ainsi le contrôler. La pompe est donc raccordée au bac à épurer puis au débitmètre de l'électrolyseur. L'effluent provenant du bac est aspiré par la pompe et passe ensuite par le débitmètre (à flotteur, Georg Fisher type 315 PP) avant de pénétrer de nouveau dans l'électrolyseur. La solution passe donc à travers les différentes électrodes pour effectuer à nouveau le circuit de circulation. Plusieurs vannes sont mises le long du circuit ainsi qu'un robinet d'échantillonnage. La pompe n'étant pas auto-amorçante, il est donc nécessaire de la placer en dessous du niveau de l'électrolyseur.

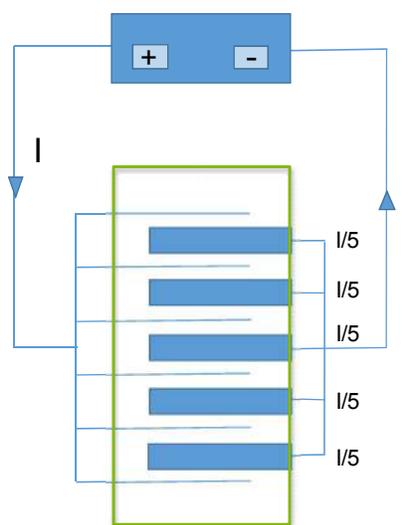


Figure 54. Distribution du courant électrique sur les cassettes volumiques dans le système électro-Fenton à l'échelle semi-pilote

La solution à traiter est saturée en oxygène par bullage d'air à l'aide de 3 pompes à air qui délivre chacune un débit qui correspond à 300 L/h d'air. Cinq diffuseurs d'air, dont 4 sont à membranes (macrobulles) et un est en céramique (microbulles), sont branchés directement aux pompes à air et utilisés avec cet électrolyseur pour assurer la distribution

d'air dans tous les compartiments du réacteur. Chaque diffuseur d'air est installé avant chaque cathode au bas du réacteur assurant un flux vertical d'air de bas en haut dans le volume de solution en avant de chaque cathode (Figure 55). Un capot de protection en PVC translucide est utilisé pour couvrir l'électrolyseur et éviter toutes projections possibles de la solution et tout risque de contact du manipulateur avec le système en alimentation électrique (intensité 15-40 A pour 5-10 V). Le montage a été équipé d'un tableau de contrôle électrique pour assurer la sécurité du système et fixé sur un chariot pour pouvoir le transporter sur site si besoin (voir annexe : Figures 99 et 100).

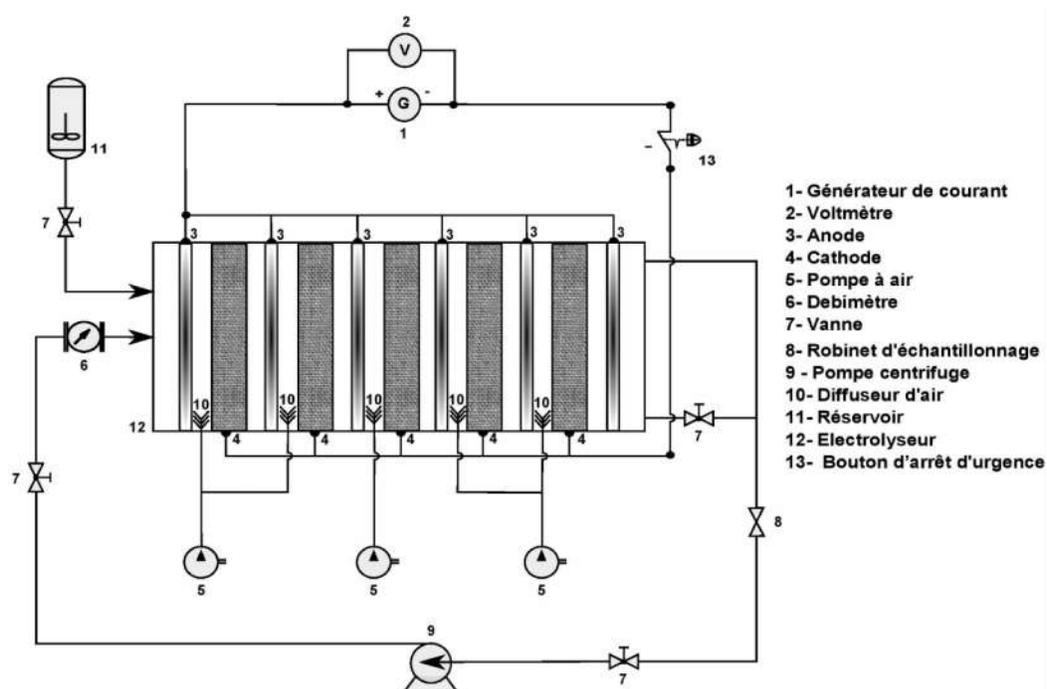


Figure 55. Montage expérimental du procédé électro-Fenton réalisé à l'échelle semi-pilote (vue du réacteur électrochimique de haut)

III.2.4. Mise en route de l'électrolyse

Une fois la (ou les) cathode(s) remplie(s) avec les grains de carbone mise(s) en place dans l'électrolyseur, le procédé de traitement est prêt à être utilisé. L'effluent à traiter est introduit dans la cuve de façon que son niveau dans la cuve ne dépasse surtout pas la partie supérieure de la cathode afin de favoriser le passage de la solution à travers la cathode volumique. Les pompes à air sont mises en route et laissées pendant quelques minutes pour saturer la solution en oxygène avant de débiter l'électrolyse.

Partie III.3

Traitement par électro-Fenton du Bisphénol A avec le réacteur à l'échelle laboratoire

À l'échelle laboratoire, nous avons expérimenté avec le procédé électro-Fenton à cathode volumique deux matériaux cathodiques différents : le carbone graphite et le carbone vitreux. Dans un premier temps, nous avons utilisé le carbone graphite comme matériau cathodique. Une série d'expériences a été réalisée pour tester le fonctionnement de l'électrolyseur avec ce matériau. Dans un deuxième temps, le carbone graphite a été remplacé par le carbone vitreux tout en conservant le même matériau anodique (DSA). Une comparaison a été menée entre le fonctionnement du procédé avec les deux matériaux cathodiques. Le carbone vitreux a été employé pour la suite de cette étude et une optimisation des conditions opératoires a été effectuée avec ce matériau en étudiant l'effet de l'intensité imposée, l'effet de la concentration initiale du polluant, l'effet de la concentration du catalyseur,.... La production des radicaux hydroxyles avec ce système a été mise en évidence. De même, l'amélioration de la biodégradabilité de bisphénol A et sa minéralisation ont été étudiées. Ensuite, le procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux a été appliqué dans les conditions optimales dans le traitement d'un alkylphénol type le 4-éthylphénol.

III.3.1. Effet de l'intensité du courant imposée sur le fonctionnement du PEEL

L'électrolyseur à cathode volumique était initialement constitué d'une cathode avec un lit fixe de grains de graphite. Comme le carbone vitreux est réputé conduire à des vitesses de transfert de charges plus rapides que le graphite, nous avons décidé de tester ce matériau et l'utiliser comme cathode. Nous avons donc réussi à trouver un fournisseur de grains de carbone vitreux (HTW, SIGRADUR-K) et nous les avons substitués aux grains de graphite contenu dans la cassette. La forme et la taille étant légèrement différente (Figure 56). Nous avons déterminé les intensités de courant optimales pour la réaction de Fenton pour les 2 matériaux d'électrodes dans les conditions généralement admises comme optimales pour les autres paramètres ($[\text{Fe}^{2+}] = 0.5 \text{ mM}$ et $\text{pH} = 2.9$) et au débit proche du maximum pour l'électrolyseur PEEL.

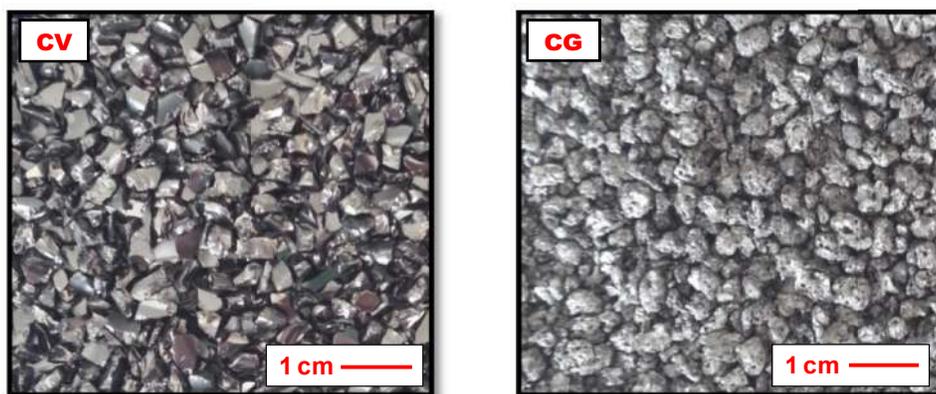
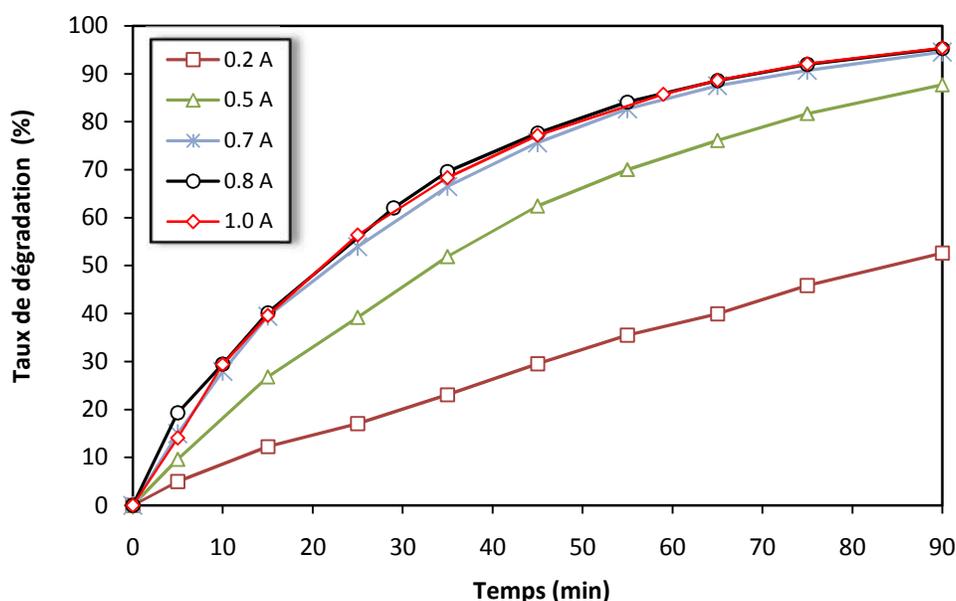


Figure 56. Photographies des grains de carbone graphite (CG) et vitreux (CV)

III.3.1.1. Avec une cathode volumique en carbone graphite

Dans un premier temps, l'effet de l'intensité du courant imposée sur la cinétique de dégradation lors de l'application du procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone graphite a été étudié. Pour cela, des solutions synthétiques de bisphénol A à 150 mg/L ont été préparées et ajusté à $\text{pH} 2.9 \pm 0.1$. Nous avons choisis de travailler avec des solutions concentrées afin de faciliter le suivi de la dégradation de BPA et de pouvoir détecter les sous-produits de dégradation (métabolites). Plusieurs intensités ont été

appliquées durant 90 minutes de traitement et un suivi par HPLC de la concentration de BPA en fonction du temps a été effectué. La Figure 57 représente l'évolution de la dégradation de BPA au cours du temps pour des intensités variant de 0.2 à 1.0 A. À 0.2 A, le taux de dégradation finale du BPA est faible, de l'ordre de 52.6 % après 90 minutes. Ce taux augmente avec l'augmentation de l'intensité imposée à 87.7 % pour 0.5 A et à 94.8 % pour 0.8 A accompagnée d'une cinétique de dégradation plus rapide tout au long du traitement. L'augmentation du taux de dégradation avec l'intensité du courant peut être expliquée par l'augmentation de la production de H_2O_2 et du taux de régénération du Fe^{3+} en Fe^{2+} ce qui provoque une production plus importante des radicaux hydroxyles et par conséquent, une augmentation dans l'efficacité du traitement [187]. Au-delà de cette intensité, aucune amélioration de l'efficacité de dégradation n'a été observée indiquant que le courant limite de réduction de O_2 est situé au voisinage de 0.8 A. Ainsi, une intensité optimale a été fixée à 0.8 A pour le procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone graphite.

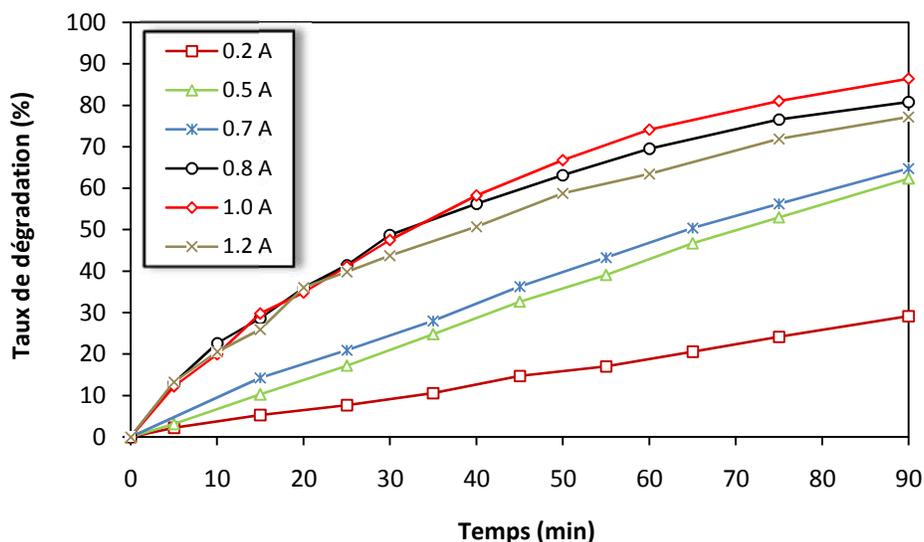


Conditions expérimentales : $[BPA]= 150 \text{ mg/L}$, $[FeSO_4]= 0.5 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]=0.05 \text{ M}$, $pH = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

Figure 57. Effet de l'intensité du courant imposé sur la dégradation du bisphénol A par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone graphite à l'échelle laboratoire

III.3.1.2. Avec une cathode volumique en carbone vitreux

L'effet de l'intensité du courant imposée sur la cinétique de dégradation avec le procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux a été également étudié. Plusieurs intensités ont été appliquées durant 90 minutes du traitement en suivant l'évolution de la concentration de BPA en fonction du temps (Figure 58). L'exploitation des courbes obtenues, montre une augmentation de l'efficacité de dégradation de BPA avec l'augmentation de l'intensité imposée jusqu'à 0.8 A. Ceci est traduit par l'élévation du taux de dégradation et par une cinétique plus rapide. Ce résultat est confirmé également par les valeurs obtenues des constantes de vitesse apparentes K_{app} (Tableau 29). Cependant, une diminution de l'efficacité du traitement a été observée pour une intensité supérieure à 1.0 A. Ce phénomène a déjà été reporté dans la littérature et attribué au dépassement du courant limite de diffusion favorisant la réaction de réduction de l' O_2 en H_2O (mécanisme à $4e^-$) qui entre en compétition avec la réaction de formation de H_2O_2 (mécanisme à $2e^-$). Ceci provoque une diminution du taux de dégradation du BPA [63], d'où une intensité optimale qui a également été fixée à 0.8 A pour le procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux.

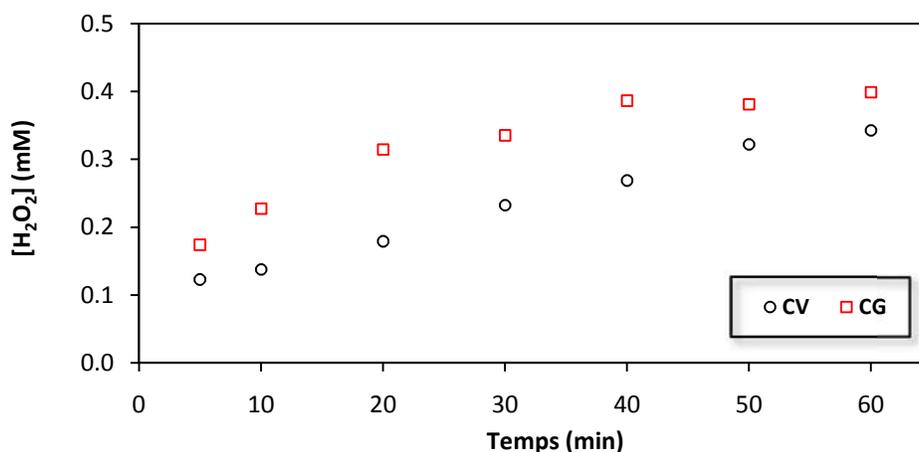


Conditions expérimentales : $[BPA] = 150 \text{ mg/L}$, $[FeSO_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ M}$, $pH = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

Figure 58. Effet de l'intensité du courant imposé sur la dégradation du bisphénol A par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle laboratoire

III.3.1.3. Comparaison du fonctionnement du réacteur PEEL avec les deux matériaux cathodiques

Le choix du matériau cathodique est l'un des facteurs expérimentaux le plus important dans le procédé électro-Fenton. Pour cela, la comparaison de l'efficacité des différents matériaux a été effectuée par recours à la production du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) électrogénéré. Durant 60 minutes, un courant caractéristique d'intensité 0.8 A a été appliqué. L'évolution de la concentration de H_2O_2 formé avec le carbone graphite et le carbone vitreux, chacun séparément, a été suivi au cours de temps. Le dosage a été effectué immédiatement après échantillonnage à partir d'une solution électrolytique à pH = 2.9 ne contenant pas ni les polluants organiques, ni le sel de fer ($FeSO_4$) pour éviter la réaction entre H_2O_2 avec le Fe^{2+} et la formation des $\cdot OH$. L'observation des courbes obtenues montre que la concentration de H_2O_2 formé est plus élevée dans le cas d'une cathode avec des grains en carbone graphite qu'une cathode en carbone vitreux (Figure 59). Dans ces conditions, le carbone graphite paraît donc plus efficace que le carbone vitreux. Ce phénomène peut être attribué à la nature poreuse du carbone graphite augmentant ainsi la surface spécifique de la cathode contrairement au carbone vitreux ayant une surface lisse, non poreuse. Par ailleurs, la porosité des grains de carbone graphite a été déterminée au laboratoire avec la méthode BET à 26%. Le rendement en courant électrique a été calculé et correspondant ainsi à moins de 10 % pour les deux matériaux cathodiques. Cependant, le rendement est plus élevé dans le cas d'une cathode avec un lit fixe de grains de carbone graphite. Cette observation indique qu'une partie de H_2O_2 générée à la cathode est ré-oxydée à l'anode. D'où, un rendement faradique très faible détecté dans les deux cas. En fin du compte, malgré une meilleure efficacité du carbone graphite par rapport au carbone vitreux, ce dernier a été choisi comme matériau cathodique pour la suite de notre étude car il ne conduit pas à l'adsorption du BPA contrairement au carbone graphite.



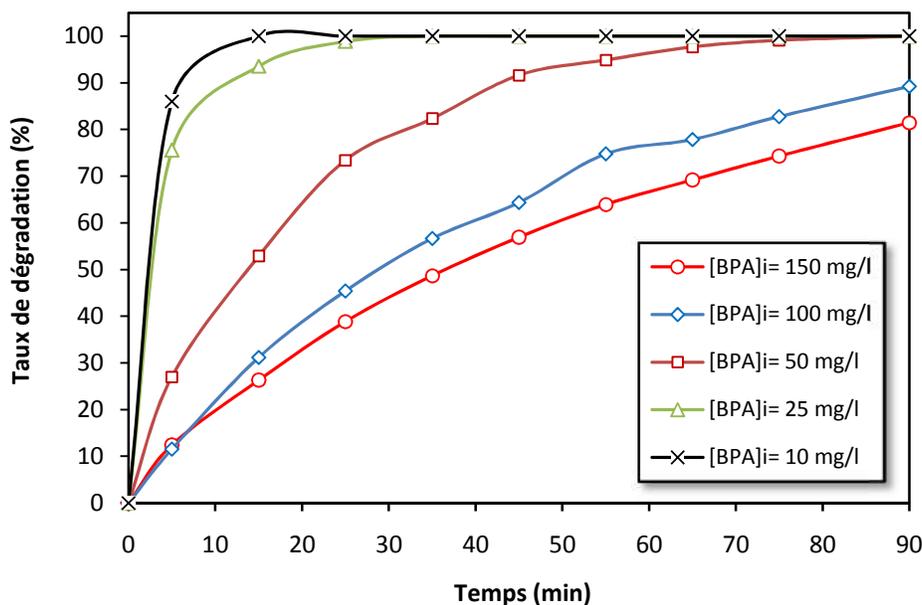
Conditions expérimentales : $i = 0.8$ A, $[Na_2SO_4] = 0.05$ M, $pH = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

Figure 59. Mise en évidence de la production de H₂O₂ par procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire avec deux matériaux cathodiques le carbone graphite (CG) et le carbone vitreux (CV)

III.3.2. Effet de la concentration initiale de BPA sur la cinétique de dégradation

L'effet de la concentration initiale de BPA sur la cinétique de dégradation a été également étudié. Pour cela, plusieurs solutions de BPA ont été préparées pour des concentrations variées de 10 mg/L à 150 mg/L. La Figure 60 représente l'évolution de la dégradation de BPA au cours du temps pour les différentes concentrations initiales. Le suivi de la dégradation de BPA a été effectué par HPLC (Figure 63). L'observation des courbes obtenues montre que la variation du taux de dégradation de BPA suit une croissance exponentielle au cours du temps. De plus, il a été remarqué que l'efficacité de dégradation est inversement proportionnelle à la concentration initiale. Lorsque la concentration initiale augmente de 10 mg/L à 150 mg/L, le taux de dégradation de BPA diminue de 100 à 20.7 % après 15 minutes du traitement. L'augmentation de la concentration initiale s'accompagne d'une diminution de la constante cinétique apparente de BPA (Tableau 29). Cette diminution peut être due à la consommation compétitive des radicaux hydroxyles par les intermédiaires générés en présence d'une concentration initiale élevée de BPA [187]. Par contre, la quantité de matière transformée de BPA est proportionnelle à la concentration initiale. Lorsque la concentration initiale augmente de 10 mg/L à 150 mg/L, la quantité de BPA dégradée augmente de 10 à 31.1 mg de BPA

après 15 minutes du traitement. Ceci confirme l'hypothèse supposée précédemment reliant la diminution de l'efficacité du traitement et la constante cinétique apparente avec la formation des sous produits de dégradation compétiteurs des radicaux hydroxyles.



Conditions expérimentales : $i = 0.8 \text{ A}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

Figure 60. Effet de la concentration initiale de bisphénol A sur la cinétique de dégradation par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle laboratoire

La dégradation initiale de bisphénol A via les OH^\bullet peut être représentée selon la réaction suivante :



Les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) sont des espèces très réactives, à durée de vie très courte de l'ordre de quelques nanosecondes et qui ne s'accumulent pas dans le milieu réactionnel [67]. Ils sont produits et détruits au même rythme qui indique que la concentration de ces radicaux suit un régime quasi-stationnaire [63]. La réaction de dégradation de BPA par les radicaux hydroxyles peut être donc assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre. La variation du taux de dégradation de BPA peut être exprimée comme suit :

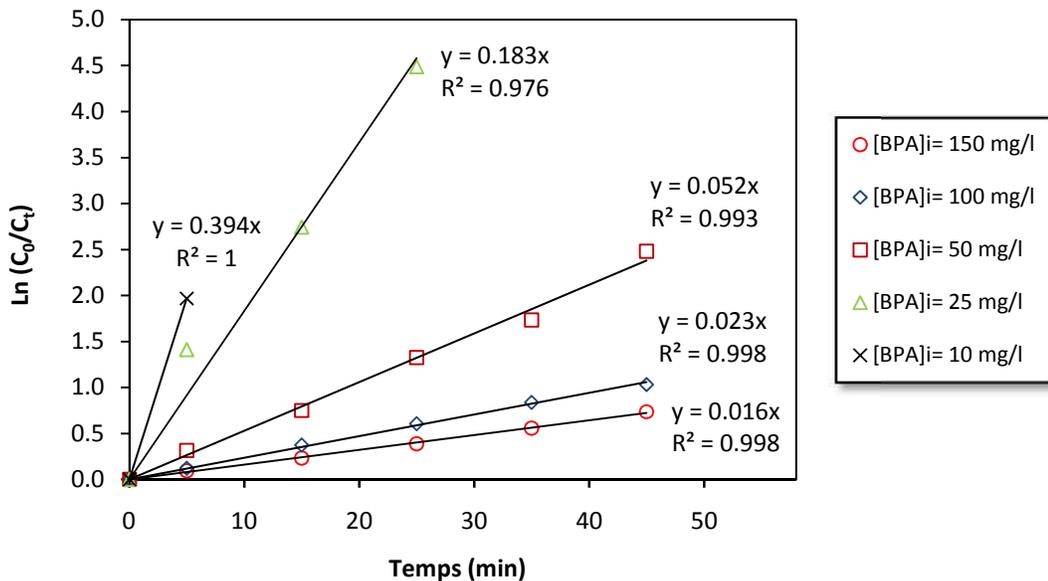
$$V = -\frac{d[\text{BPA}]}{dt} = K_{(\text{BPA})} [\text{OH}^*] [\text{BPA}] = K_{\text{app}} [\text{BPA}] \text{ avec } K_{\text{app}} = K_{(\text{BPA})} [\text{OH}^*]$$

K_{app} : constante cinétique apparente et $K_{(\text{BPA})}$: constante cinétique absolue de BPA

L'intégration de la formule précédente en fonction du temps donne :

$$\frac{\text{Ln} [\text{BPA}]_0}{\text{Ln} [\text{BPA}]_t} = K_{\text{app}} \times t$$

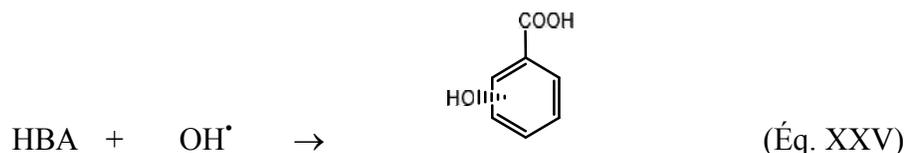
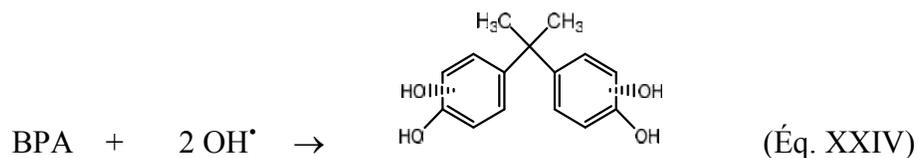
Le tracé de la courbe $\text{Ln} ([\text{BPA}]_0 / [\text{BPA}]_t) = f(t)$ permet de déterminer les valeurs des constantes cinétiques apparentes de la réaction d'oxydation de BPA par les radicaux hydroxyles à partir de la pente des droites correspondantes. Les valeurs de ces constantes ont été déterminées au début du traitement où le BPA est le produit majoritaire dans la solution. L'obtention des droites linéaires permet de confirmer que la cinétique est bien de pseudo-premier ordre (Figure 61). Les constantes cinétiques apparentes obtenues pour les différentes concentrations sont représentées dans l'annexe de ce chapitre (Tableau 29).



Conditions expérimentales : $i = 0.8 \text{ A}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

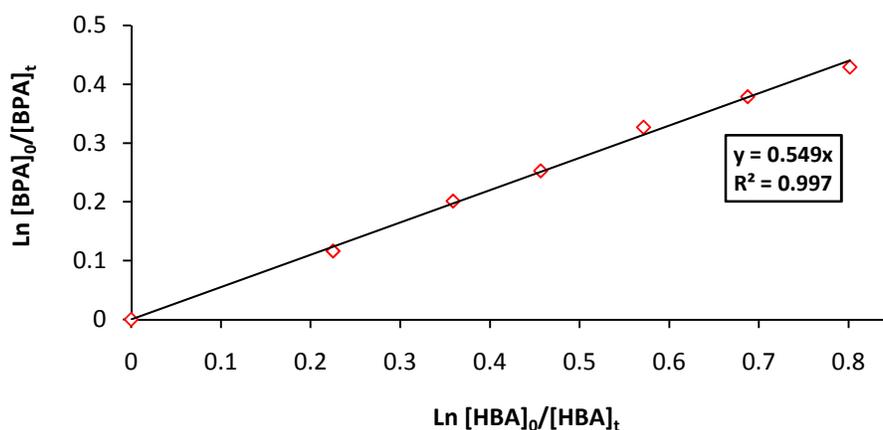
Figure 61. Analyse cinétique de la réaction d'oxydation de BPA par les radicaux hydroxyles pour les différentes concentrations initiales – $\text{Ln} (C_0/C_t) = f(t)$

De plus, la constante cinétique absolue de la réaction de BPA avec les radicaux hydroxyles a été déterminée par la méthode de cinétique compétitive. Pour cela, une solution de BPA a été préparée en présence d'une concentration équimolaire (0.65 mM) d'acide benzoïque (HBA), dont la constante cinétique absolue avec les radicaux hydroxyles est déjà connue, $K_{(HBA)} = 4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [63]. Le procédé électro-Fenton dans les conditions optimales a ensuite été appliquée à cette solution. L'évolution des concentrations du BPA et du HBA a été suivie au cours du temps. On suppose que les radicaux hydroxyles ne réagissent qu'avec le BPA et le HBA. Cette hypothèse est d'autant plus vraie que la cinétique est mesurée pour le début du traitement. Le tracé de la courbe $\text{Ln} ([\text{BPA}]_0 / [\text{BPA}]_t) = f(\text{Ln} ([\text{HBA}]_0 / [\text{HBA}]_t))$ donne une droite linéaire avec un bon coefficient de corrélation (Figure 62). La pente de cette droite est égale à 0.55 et représente le rapport ($K_{(BPA)}/K_{(HBA)}$) ce qui permet de déduire la valeur expérimentale de la constante cinétique absolue de BPA avec les radicaux hydroxyles : $K_{(BPA)} = 2.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur se situe dans les ordres de grandeur des constantes cinétiques obtenues pour les réactions entre les composés aromatiques et les radicaux hydroxyles [47], [160], [188]. Elle est d'environ la moitié de la valeur du HBA ce qui peut être cohérent puisque la molécule de BPA possède 2 cycles benzéniques et que la réactivité des OH^\bullet doit sûrement se faire préférentiellement au niveau de ces cycles benzéniques au début de l'électrolyse selon les équations suivantes :



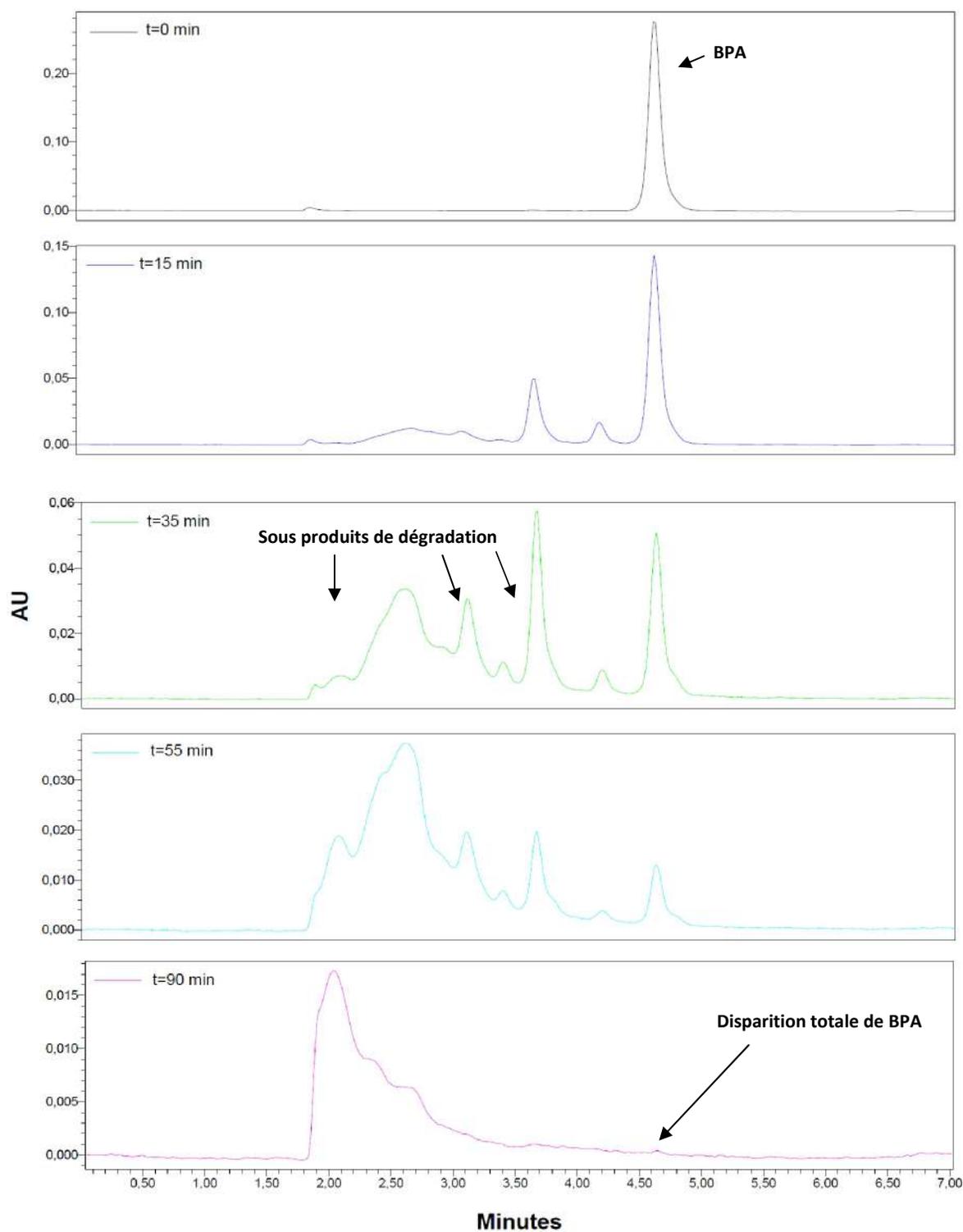
On peut observer effectivement sur les chromatogrammes de la Figure 63 après 15 minutes du traitement par le procédé électro-Fenton l'apparition de sous produits de dégradation pour des temps de rétention plus faibles (3.6 et 4.3 minutes) qui

correspondent à des composés plus polaires que le BPA ce qui tend à confirmer cette dégradation initiale par hydroxylation sur le cycle benzénique comme réactivité principale. La concentration du composé du $t_R = 3.6$ minutes augmente parallèlement à la diminution de la concentration de BPA pour finir par décroître (exemple à 55 minutes de réaction) et disparaître, les radicaux hydroxyles réagissant avec ces sous-produits quand la concentration de BPA devient faible. A bout de 75 minutes, ces composés hydroxylés résultant de la dégradation de BPA semblent avoir disparus et ont sûrement subis des attaques supplémentaires par HO^\bullet qui ont pu conduire à l'ouverture des cycles benzéniques.



Conditions expérimentales : $i = 0.8$ A, $[BPA] = [HBA] = 0.65$ mM, $[FeSO_4] = 0.5$ mM, $[Na_2SO_4] = 0.05$ M, $pH = 2.9 \pm 0.1$
Débit = 6 L/min, Temps = 30 min

Figure 62. Détermination de la constante cinétique absolue de la réaction entre le BPA et les radicaux hydroxyles par la méthode de la cinétique compétitive avec le procédé électro-Fenton

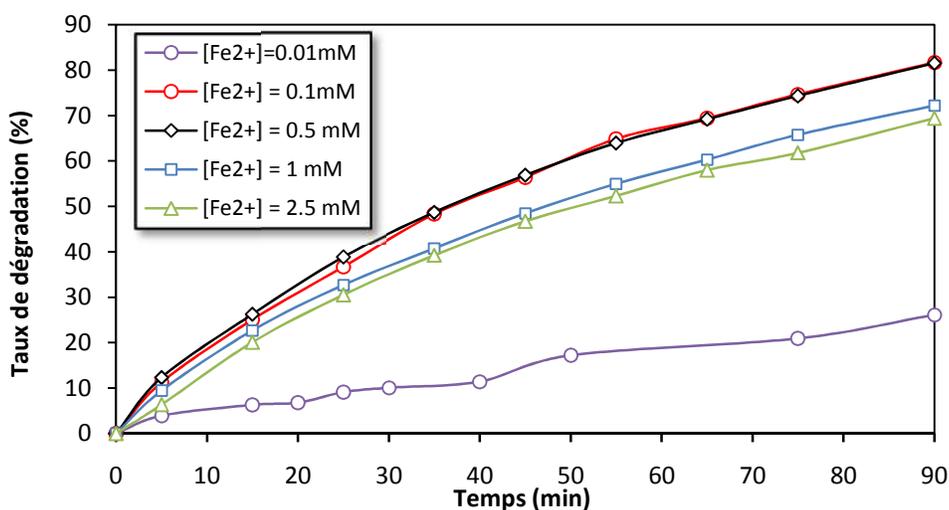


Conditions expérimentales : $i = 0.8$ A, $[BPA] = 50$ mg/L, $[FeSO_4] = 0.5$ mM, $[Na_2SO_4] = 0.05$ M, $pH = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

Figure 63. Suivi par HPLC de la dégradation de BPA au cours du traitement par procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire

III.3.3. Effet de la concentration du Fe^{2+}

Par ailleurs, l'effet de la concentration du Fe^{2+} ajoutée initialement en quantité catalytique sur le taux de dégradation de bisphénol A a été étudié. Pour cela, plusieurs expériences ont été menées pour des concentrations variant de 0,01 mM à 2,5 mM en Fe^{2+} . La Figure 64 regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour les différentes concentrations de Fe^{2+} lors de l'application du procédé électro-Fenton pour une concentration initiale en BPA de 150 mg/L et une intensité de 0.8 A.



Conditions expérimentales : $i = 0.8 \text{ A}$, $[\text{BPA}] = 150 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

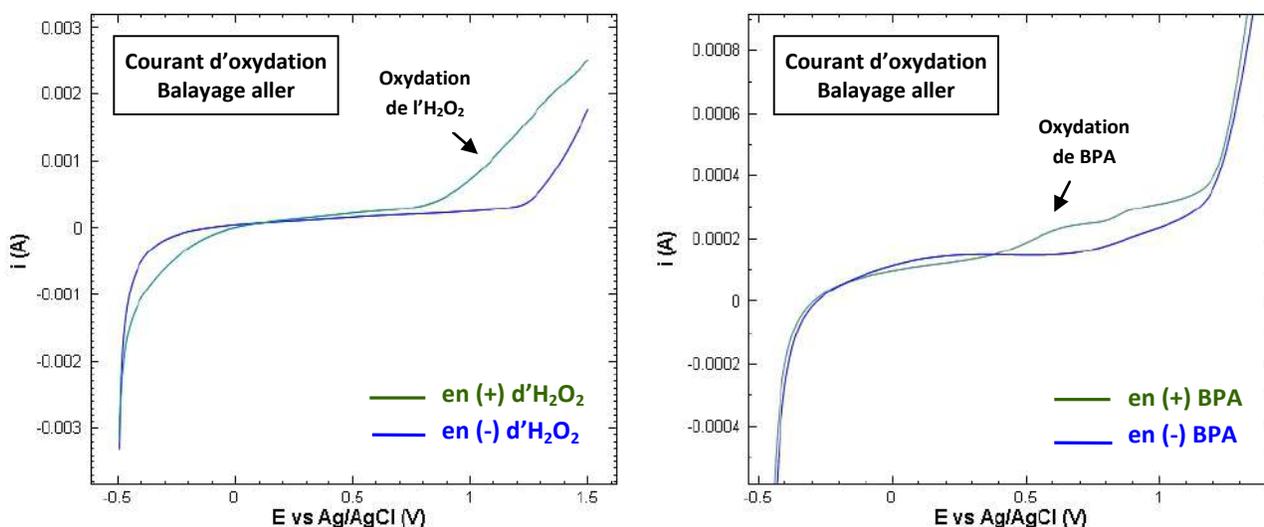
Figure 64. Effet de la concentration du Fer (II) sur la cinétique de dégradation de bisphénol A par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle laboratoire

Les courbes obtenues montrent que l'efficacité de dégradation de BPA dépend fortement de la concentration initiale du Fe^{2+} . Pour une faible concentration en Fe^{2+} (0,01 mM), le taux de dégradation de BPA est très faible. Ce taux de dégradation augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale du Fe^{2+} jusqu'à une concentration de 0,5 mM. Au-delà de cette concentration, le taux de dégradation de BPA diminue progressivement. L'inhibition de la dégradation de BPA en présence d'une concentration élevée du catalyseur peut être expliquée par l'augmentation de la vitesse des réactions parasites qui consomment les radicaux hydroxyles d'une part et qui inhibent la

réaction de Fenton par consommation de ces réactifs d'autre part [187]. Des résultats similaires ont été déjà signalés dans la littérature [67], [189].

III.3.4. Effet des réactions anodiques lors de l'électrolyse

Les réactions cathodiques ont été abordées avec le procédé électro-Fenton. Pourtant, les réactions d'oxydations anodiques ne doivent pas être négligées et ne sont pas dans tous des cas neutres dans le procédé électro-Fenton notamment dans une cellule électrochimique monocompartimentée. Pour mieux comprendre cet aspect, une électrode plane de petite surface du matériau anodique (titane ruthénié) a été fabriquée et utilisée dans une cellule électrochimique classique à 3 électrodes. Des mesures en voltampérométrie cyclique ont été ensuite effectuées (Figure 65).

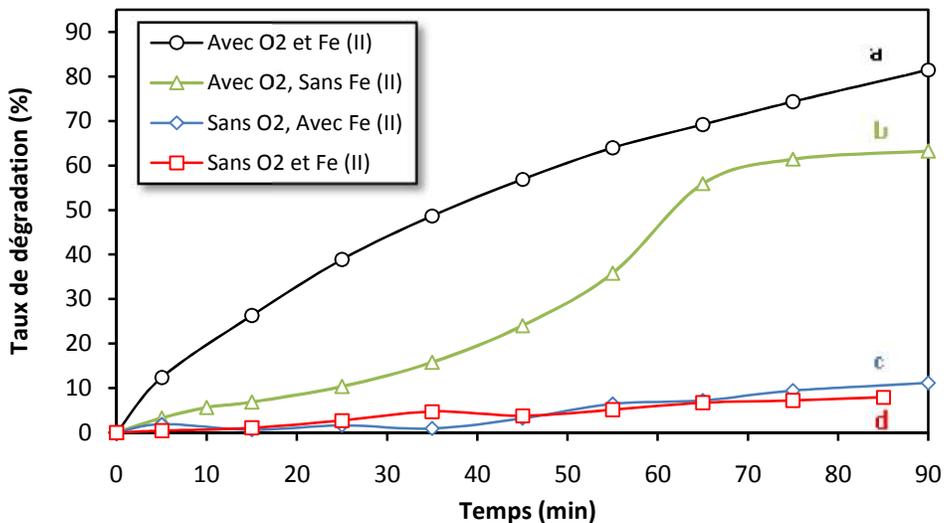


Conditions expérimentales : $[Na_2SO_4]=0.05 M$, $pH = 2.9 \pm 0.1$, $u = 0.05 V/s$, $Air_{(WE)} = 9 mm^2$, CE : Pt et RE : Ag/AgCl

Figure 65. Allures voltampérométriques d'oxydation en présence et en absence de H_2O_2 et de BPA sur une électrode de travail en titane ruthénié

En absence de H_2O_2 et de BPA en solution, rien n'est observé sur la voltampérogramme à part l'oxydation de l'eau vers 1.3 V / Ag/AgCl. En présence de H_2O_2 , on peut observer un courant à partir de 0.7 V ce qui indique que H_2O_2 est oxydable sur l'électrode DSA. Ceci confirme que dans notre cellule monocompartimentée, une partie de H_2O_2 formé à la cathode pourra donc être oxydé à l'anode. L'ajout de BPA conduit à l'obtention de 2 vagues entre 0.5 V et 0.8 V indiquant que le BPA est électroactif sur le titane ruthénié.

De même pour le bisphénol A, une partie de sa dégradation pourrait donc être liée à l'oxydation anodique lors du traitement. En conséquence, des expériences ont été réalisées avec l'électrolyseur à l'échelle laboratoire pour quantifier le pourcentage de BPA dégradé par oxydation anodique. Pour cela, plusieurs solutions de BPA ont été préparées avec ou sans Fe^{2+} et des manipulations ont été effectuées en présence ou en l'absence de l' O_2 dissous (Figure 66). Ainsi, l'absence de l' O_2 a été maintenue en effectuant un bullage d'azote en solution tout au long de l'électrolyse tandis que la présence de l' O_2 a été maintenue par barbotage d'air. La dégradation de BPA est quasiment nulle les 20 premières minutes en absence de l'oxygène avec et sans Fe^{2+} et n'atteint pas 10% même au bout de 90 minutes de traitement (courbe c et d). En présence uniquement de l' O_2 , c'est-à-dire dans les conditions de formation de H_2O_2 (courbe b), on peut observer une faible dégradation de BPA au cours des premières 30 minutes (< 10%) pour ensuite augmenter jusqu'à atteindre un palier vers 60% au bout de 60 minutes. Cette augmentation peut être attribuée à la formation de H_2O_2 qui est un oxydant fort et peut réagir avec le BPA en solution [47].



Conditions expérimentales : $i = 0.8 \text{ A}$, $[\text{BPA}] = 150 \text{ mg/L}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

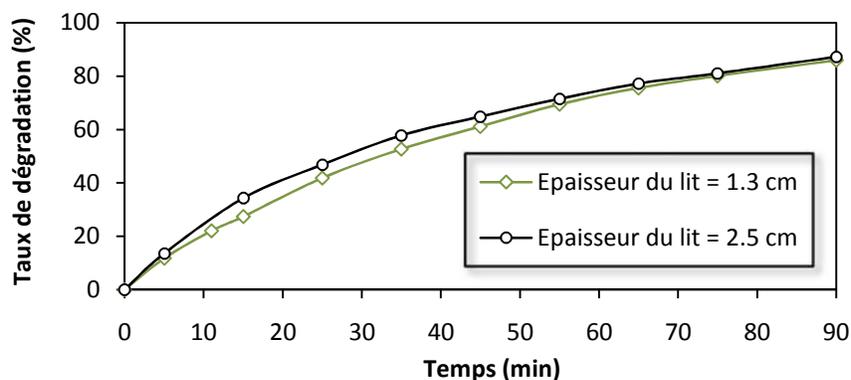
Figure 66. Évolution du taux de dégradation du BPA par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle laboratoire en présence et/ou en absence de O_2 et du $\text{Fe}(\text{II})$

Par ailleurs, des expériences d'électrolyse en absence d'oxygène ont été effectuées pour des concentrations plus faibles en BPA montrant un taux de dégradation par oxydation à

l'anode proportionnel à la concentration initiale de BPA mais restant toujours faible. Ainsi, nous pouvons conclure que le réacteur monocompartimenté utilisé ne conduit pas à une dégradation notable du BPA par oxydation anodique et que les taux de dégradation est lié essentiellement au procédé électro-Fenton.

III.3.5. Effet de l'épaisseur du lit de carbone sur l'efficacité du traitement

De nombreux auteurs se sont intéressés aux électrodes volumiques et leurs applications notamment dans la récupération des métaux en solution [185], [186]. Pourtant, l'épaisseur de l'électrode volumique et le problème de son fonctionnement global a souvent été mis en question. Dans ce contexte, une cathode volumique moins épaisse avec un rapport de matière à peu près égale à $\frac{1}{2}$ a été préparée et utilisée ultérieurement dans une expérience du traitement de BPA. Cette expérience est comparée avec celle effectuée dans des conditions similaires en utilisant une cathode dont l'épaisseur de lit est plus grande (cathode classique).



Conditions expérimentales : $i = 0.8$ A, $[BPA] = 150$ mg/L, $[FeSO_4] = 0.5$ mM, $[Na_2SO_4] = 0.05$ M, $pH = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

Figure 67. Effet de l'épaisseur du lit de grains de la cathode volumique sur le taux de dégradation de BPA

La Figure 67 montre l'évolution de la dégradation de BPA au cours de temps dans les deux cas. L'analyse des courbes obtenues montre respectivement un taux de dégradation de 27 % et 34 % après 15 minutes et de 86 % et 85 % à la fin du traitement. Ces variations entre les expériences sont considérées comme négligeables notamment pour la fin du traitement. Ceci indique qu'une même efficacité du traitement peut être obtenue

avec une électrode constituée d'un lit de graphite moins épais. Ces résultats indiquent que tout le lit de grains n'est pas concerné par l'électrolyse mais une partie de la matrice est seulement concernée. Il semblerait donc à la vue de ces résultats que la surface exposée au flux joue un rôle plus important que l'épaisseur du lit de grains dans l'efficacité de dégradation de BPA. Pour un futur électrolyseur, il serait préférable d'avoir des électrodes volumiques moins épaisses ce qui revient à une quantité de matériaux nécessaire pour remplir une cassette plus faible et un coût de construction d'un procédé plus économique.

III.3.6. Mise en évidence de la production des radicaux hydroxyles

Comme il n'est pas possible d'effectuer la mesure directe des radicaux hydroxyles (temps de vie trop faible), la mise en évidence de leur production avec le procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle laboratoire a été effectuée par piégeage de ces radicaux avec un substrat ajouté initialement en excès dans le milieu réactionnel, le diméthylsulfoxyde (DMSO), à la concentration de 0.1 M (§ III.1.6). Le produit de la réaction du DMSO avec $\cdot\text{OH}$, le méthanesulfonate (MS^-), est ensuite suivi par la chromatographie ionique [51]. Ce dernier, permet d'estimer la concentration de $\cdot\text{OH}$ produit en solution grâce à une courbe de calibration de MS^- , préalablement établie (Figure 49). Ce composé étant disponible commercialement. Les chromatogrammes obtenus lors du suivi au cours du temps de l'électrolyse à 0.8 A pendant une heure sont présentés sur la Figure 68. On peut voir sur les chromatogrammes l'apparition d'un pic à environ 4.5 minutes correspondant à la production de MS^- dans le milieu. Le pic large centré vers 8.5 minutes correspond aux ions sulfates présents comme électrolyte dans le milieu. Il a d'ailleurs été nécessaire de réduire leur concentration dans la solution pour éviter que ce pic soit trop large et recouvre le pic de MS^- . Cette concentration plus faible (1 mM) a entraîné l'augmentation du potentiel d'électrolyse mais celle-ci a pu se dérouler correctement. En supposant que la formation d'une mole de MS^- est produite à partir de deux moles de $\cdot\text{OH}$, la variation de la concentration de $\cdot\text{OH}$ produit peut être présenté en fonction du temps (Figure 69). Ainsi nous observons que la concentration de OH^\cdot augmente d'une manière linéaire au cours de temps ($[\text{OH}^\cdot] = 0.036 t + 0.243$; $r^2 = 0.998$

avec C en mM et t en mn). Ceci indique la production continue de radicaux hydroxyles dans le milieu. Cependant, il a été difficile d'avoir un suivi de la production de $\cdot\text{OH}$ au cours des 10 premières minutes car nous sommes en dessous des limites de détection de MS^- par chromatographie ionique. Tenant compte du volume de la solution traitée, la vitesse moyenne de la production des radicaux hydroxyles est de $0.055 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour l'étude cinétique (paragraphe III.3.2), l'hypothèse d'une concentration constante de $\cdot\text{OH}$ est donc confirmée avec ce taux de production constant.

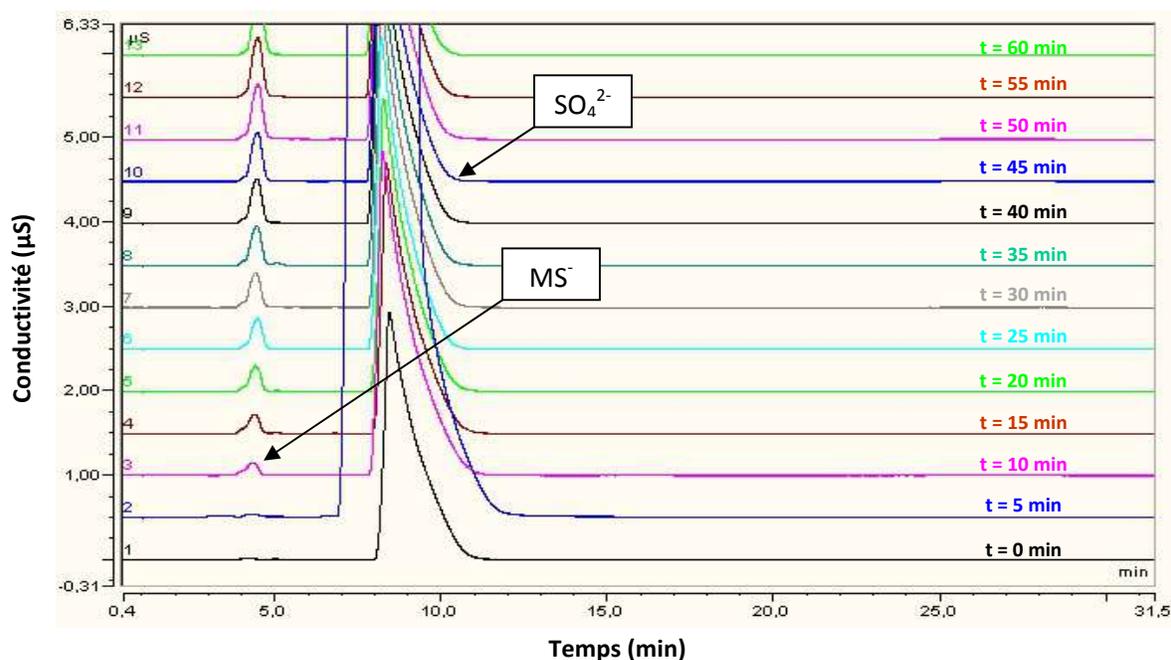
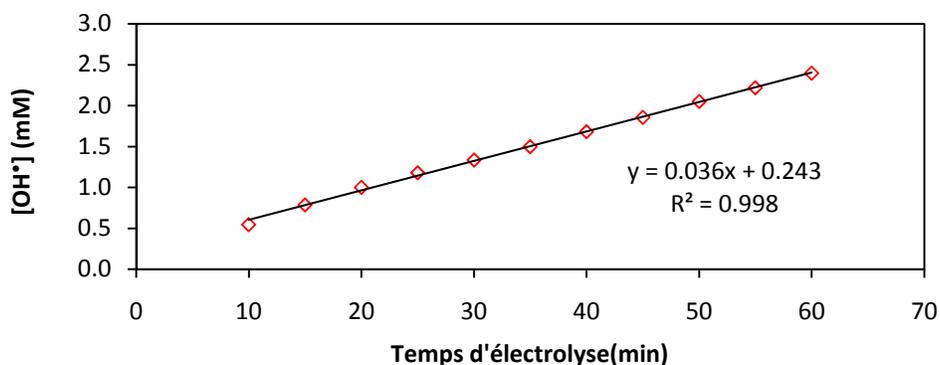


Figure 68. Évolution des chromatogrammes ioniques au cours du temps lors du suivi de la production des $\cdot\text{OH}$ par le procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire

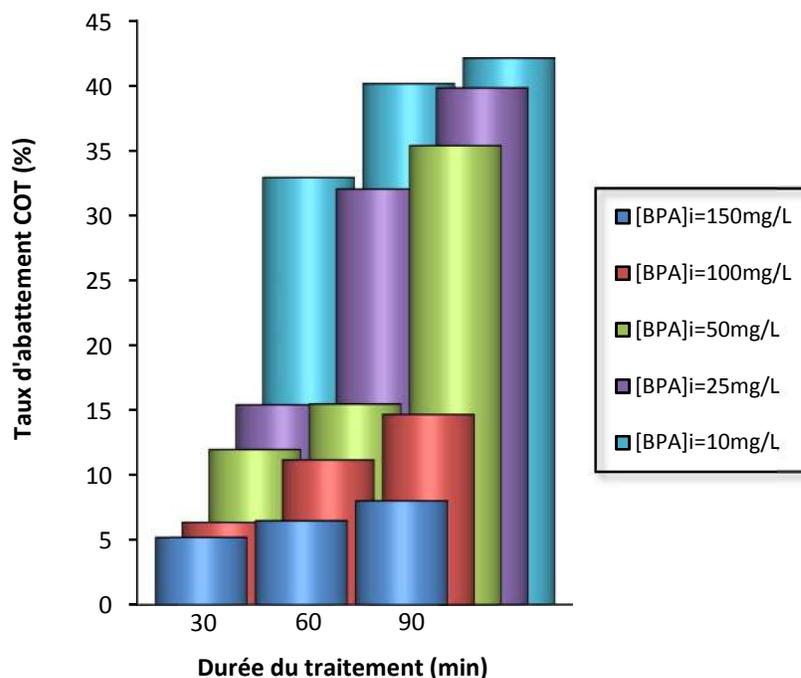


Conditions expérimentales : $i = 0.8 \text{ A}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = $6 \text{ L}/\text{min}$

Figure 69. Mise en évidence de la production des $\cdot\text{OH}$ par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle laboratoire

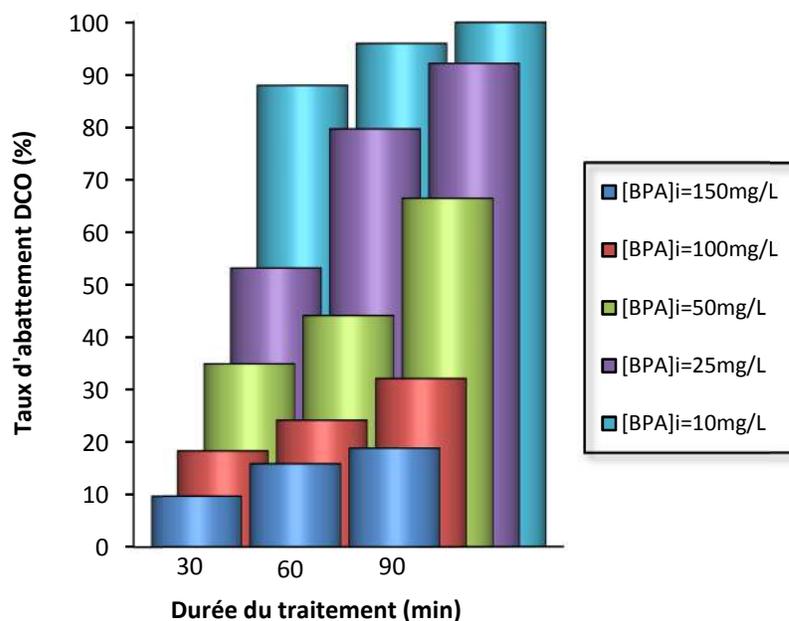
III.3.7. Étude de la minéralisation de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire

Dans les conditions optimales du procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire (6 L/min, 0.8 A, 0.5 mM Fe²⁺), la minéralisation lors du traitement a été étudiée en fonction de la concentration initiale de BPA. Deux paramètres expérimentaux ont été principalement suivis au cours du temps : le carbone organique total (COT) et la demande chimique en oxygène (DCO). Les Figures 70 et 71 représentent respectivement l'évolution du taux d'abattement du COT et de la DCO après 30, 60 et 90 minutes de traitement pour des concentrations initiales variant de 10 mg/L à 150 mg/L en BPA. L'observation des histogrammes obtenus montre une augmentation du taux d'abattement du COT et de la DCO lorsque la concentration initiale de BPA diminue. Après 30 minutes d'électrolyse, les taux d'abattement étaient respectivement de 5 à 33 % pour le COT et de 10 à 88 % pour la DCO quand on passe de 150 mg/L à 10 mg/L. Au bout de 90 minutes d'électrolyse, ces taux d'abattement du COT et de la DCO n'atteignent que 8 et 19 % respectivement à 150 mg/L alors qu'ils sont de 42 et 100 % à 10 mg/L en BPA. Toutefois, l'exploitation des données obtenues en fonction de la minéralisation COT (mgC/L) montre que la quantité du carbone organique minéralisée au cours de l'électrolyse augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de BPA. Une diminution de la concentration initiale de BPA entraîne une diminution de la minéralisation. Pourtant, une augmentation significative des taux de minéralisation COT et DCO est observée au début du traitement. Ceci peut être attribué à la minéralisation des composées aromatiques facilement oxydables par les radicaux hydroxyles au début du traitement au contraire des composées aliphatiques qui seront produits après l'ouverture du cycle aromatique possédant une bonne résistance vis-à-vis de ces derniers et qui sont donc plus difficilement oxydables [190], [191].



Conditions expérimentales : $i = 0.8 \text{ A}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

Figure 70. Taux d'abattement du COT après 30, 60 et 90 minutes du traitement par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle laboratoire pour différente concentration initiale de BPA

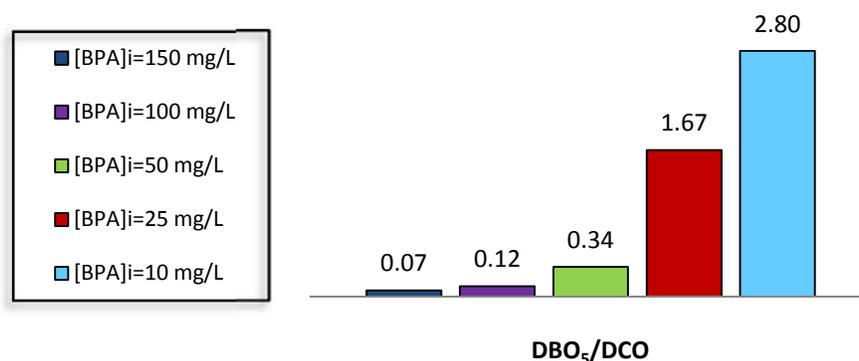


Conditions expérimentales : $i = 0.8 \text{ A}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

Figure 71. Taux d'abattement de la DCO après 30, 60 et 90 minutes du traitement par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle laboratoire pour différente concentration initiale de BPA

III.3.8. Amélioration de la biodégradabilité de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire

Afin de suivre la biodégradabilité de l'effluent contaminé par le BPA après traitement par le procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire, des mesures de la demande biochimique en oxygène (DBO) ont été effectuées sur la solution de récupération à 90 minutes. Ces mesures ont été réalisées au bout de 5 jours pour obtenir la DBO₅. Des boues activées ont été récupérées auprès d'une station d'épuration sur Rennes et utilisées comme source de microorganismes pour ces expériences. Le rapport DBO₅/DCO est un indicateur de la biodégradabilité d'une solution. Il doit être supérieur à 0.4 pour considérer que la solution est facilement biodégradable [187]. Ainsi l'évolution du rapport DBO₅/DCO après traitement dans les conditions optimales est présentée pour différente concentration initiale de BPA (Figure 72). Sachant que les solutions initiales ne sont pas biodégradables quelque soit leur concentration, les résultats obtenus montrent qu'après 90 minutes seules les solutions dont les concentrations initiales sont inférieures à 50 mg/L sont jugées biodégradables. On constate en effet que pour une concentration initiale en BPA de 10 et 25 mg/L, ce dernier a été dégradé à 100% en moins de 30 minutes (Figure 60) et que les radicaux hydroxyles ont pu agir avec les produits de dégradation pour les rendre au final biodégradables (formation d'acide organiques). Il est possible d'ailleurs que leurs formations apparaissent pour des temps nettement inférieurs à 90 minutes.



Conditions expérimentales : $i = 0.8$ A, $[FeSO_4] = 0.5$ mM, $[Na_2SO_4] = 0.05$ M, $pH = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

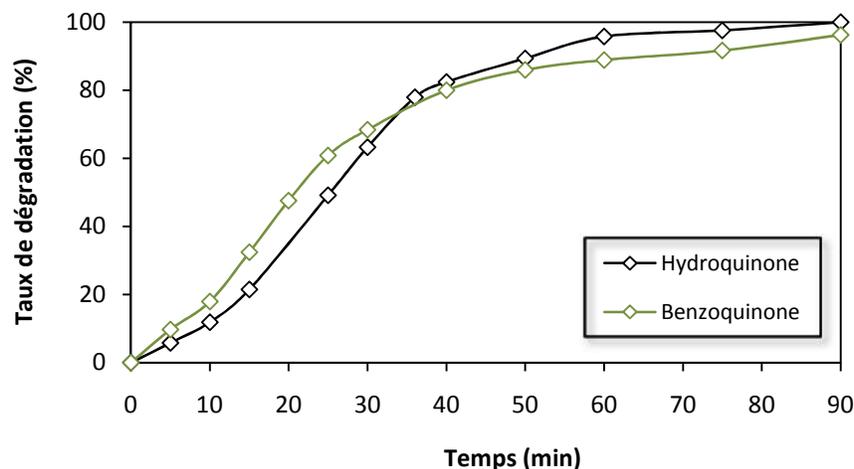
Figure 72. Variation du rapport DBO₅/DCO en fonction de la concentration initiale du polluant (BPA) après 90 minutes du traitement par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle laboratoire

Pour 50 mg/L, malgré le fait que la dégradation totale de BPA sont atteinte à 90 minutes de traitement, la solution n'est pas biodégradable même si sa biodégradabilité a été améliorée. Ceci est du au fait que les sous produits issus initialement de la dégradation de BPA par le procédé électro-Fenton ne sont pas eux même biodégradables et qu'il est nécessaire de poursuivre également leur dégradation par électro-Fenton.

III.3.9. Traitement de la Benzoquinone et de l'Hydroquinone par procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire

L'hydroquinone (4-HQ) et la benzoquinone (4-BQ) peuvent faire partie de sous-produits de dégradation générés lors du traitement de BPA par procédé électro-Fenton [157]. Pour mieux comprendre le mécanisme de la dégradation du bisphénol A par ce procédé qui sera traité en détail par ailleurs dans la partie suivante de ce chapitre (III.4.5) deux essais d'électrolyses par procédé électro-Fenton ont été effectués séparément sur des solutions contaminées par l'hydroquinone et la benzoquinone à 50 mg/L. L'évolution de la dégradation du 4-HQ et du 4-BQ au cours du temps est représentée sur la Figure 73. Les concentrations du 4-HQ et du 4-BQ qui ont permis de calculer ce taux de dégradation ont été déterminé par chromatographie HPLC/DAD après étalonnage. Dans les deux cas, 90 minutes de traitement permettent d'atteindre un taux de dégradation de l'ordre de 100%. En effectuant une étude cinétique sur les 30 premières minutes de traitement, on observe des variations linéaires de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps qui indique une réaction avec $\cdot\text{OH}$ de pseudo-premier ordre correspondant en premier lieu à l'hydroxylation des composés 4-HQ et 4-BQ en position ortho. Les constantes cinétiques apparentes ainsi déterminées à température ambiante sont respectivement de 0.032 min^{-1} et de 0.034 min^{-1} pour le 4-HQ et le 4-BQ. Elles sont donc sensiblement les mêmes. Comparées à celle du BPA pour environ la même concentration molaire (équivalente à 100 mg/L) c'est-à-dire 0.0235 min^{-1} , il apparaît que les sous produits de dégradation comme le 4-HQ et le 4-BQ réagissent plus rapidement avec les radicaux hydroxyles que le BPA. Ceci peut être lié à la structure chimique de ces composés formés d'un seul cycle benzénique et donc plus facilement oxydables par les radicaux hydroxyles pour conduire ainsi à l'ouverture du cycle et une transformation plus rapide de ces derniers en des petits acides organiques

aliphatiques. Par ailleurs, des taux de minéralisation (COT) relativement plus élevés ont été enregistrés lors du traitement de ces composés par le procédé électro-Fenton.



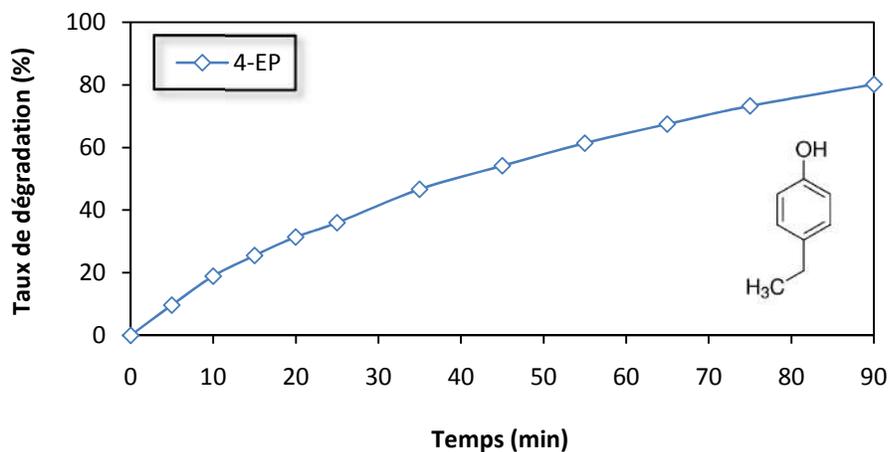
Conditions expérimentales : $i = 0.8$ A, $[4\text{-HQ}] = [4\text{-BQ}] = 50$ mg/L, $[\text{FeSO}_4] = 0.5$ mM, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05$ M
 $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

Figure 73. Efficacité de la dégradation du 4-Benzoquinone et du 4-Hydroquinone par le procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire

III.3.10. Traitement du 4-éthylphénol par procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire

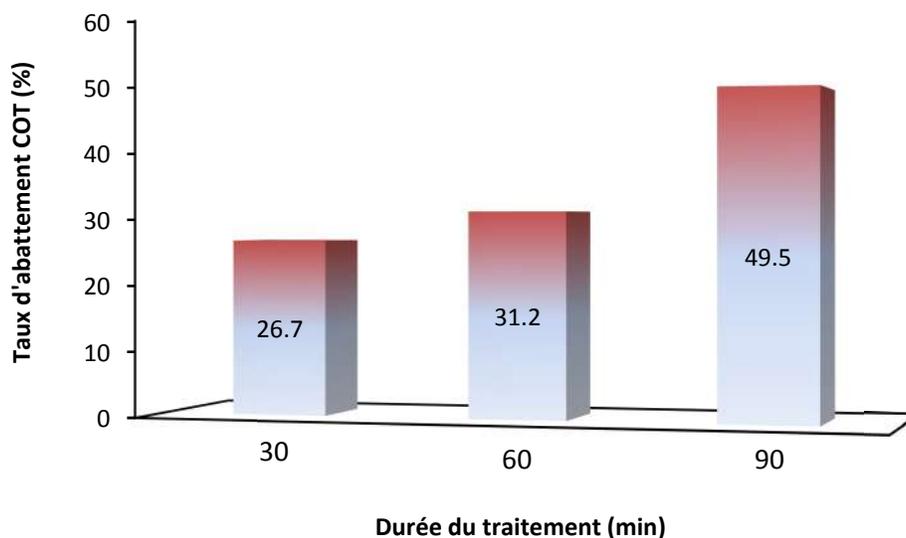
Le traitement des alkylphénols par le procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire a aussi été examiné en se référant à un alkylphénols type : le 4-éthylphénol (4-EP). Ce dernier a été choisi pour sa solubilité élevée contrairement aux autres alkylphénols faiblement solubles dans un milieu aqueux (4-NP, 4-OP,...). La Figure 74 représente l'évolution de la dégradation du 4-éthylphénol au cours du temps par le procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire dans les conditions optimales. La courbe obtenue, montre que la variation du taux de dégradation du 4-EP, suit également une croissance de type exponentielle au cours du temps. Le calcul de la constante cinétique apparente donne $K_{\text{app}} = 0.017 \text{ min}^{-1}$ pour les premières 25 minutes. Par contre, la comparaison entre l'efficacité de dégradation de BPA et celle du 4-EP par le procédé électro-Fenton montre que ce dernier possède une cinétique de dégradation deux fois plus rapide (vu que la concentration molaire de ce dernier est 2 fois plus grande que la concentration d'une solution de 150 mg/L en BPA). Ceci peut être lié au mécanisme d'oxydation des

alkylphénols plus facilement oxydables par les $\cdot\text{OH}$ par rapport au BPA constitué structuralement par deux cycles benzéniques.



Conditions expérimentales : $i = 0.8 \text{ A}$, $[4\text{-EP}] = 150 \text{ mg/L}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

Figure 74. Efficacité de la dégradation du 4-éthylphénol par le procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire



Conditions expérimentales : $i = 0.8 \text{ A}$, $[4\text{-EP}] = 150 \text{ mg/L}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

Figure 75. Taux d'abattement du COT lors du traitement du 4-éthylphénol par le procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire

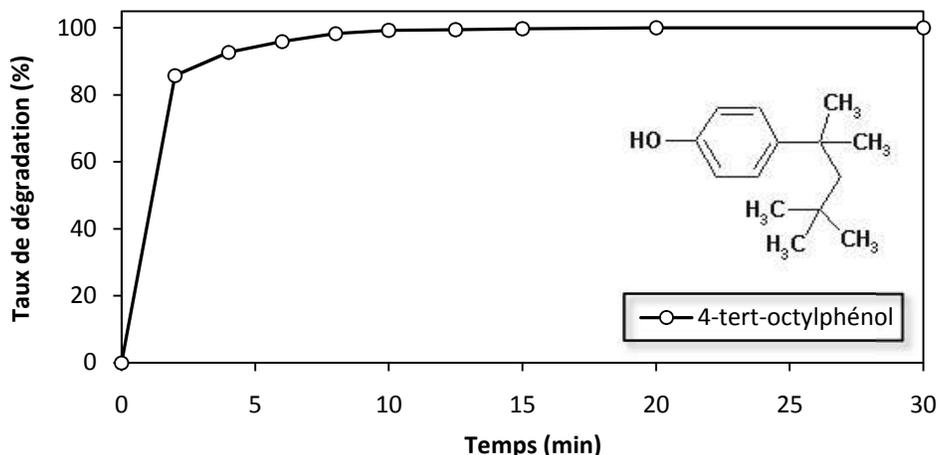
De plus, la minéralisation lors du traitement du 4-éthylphénol par le procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire a également été suivie. La Figure 75 représente l'efficacité de l'abattement du COT au cours du temps après 30, 60 et 90 minutes de traitement. Un

taux d'abattement du COT de 26.7 % est enregistré après 30 minutes de traitement. Ce taux augmente à 31.2 % et 49.5 % respectivement après 60 et 90 minutes de traitement. Entre autre, la comparaison entre l'efficacité de la minéralisation (COT) de BPA et celle du 4-EP montre que ce dernier présente une efficacité de minéralisation relativement élevée. Ce résultat indique que le 4-EP est plus facilement minéralisé que le BPA puisqu'il est formé d'un seul cycle phénolique et donc plus facilement oxydable par les OH[•] que le BPA. Une ouverture du cycle est donc engendrée plus rapidement entraînant un taux de minéralisation plus élevé.

III.3.11. Traitement du 4-*tert*-octylphénol par procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire

Contrairement au 4-éthylphénol, le 4-*tert*-octylphénol est beaucoup moins soluble (12.6 ± 0.5 mg/L à 20.5 °C). Pour cela, une solution à 10 mg/L a été préparée et traitée dans les conditions optimales par le procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire (à 0.8 A, 6 L/min et $Fe^{2+} = 0,5M$). L'évolution de la dégradation du 4-*tert*-octylphénol au cours du temps a été suivie par HPLC/DAD après étalonnage (Figure 76). La courbe obtenue montre une dégradation supérieure à 85% après deux minutes de fonctionnement. En outre, une efficacité de dégradation quasi-totale est atteinte au bout de 10 minutes (> 99%). En effectuant une étude cinétique, on observe une variation linéaire de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps avec une constante cinétique apparente ainsi déterminée de 0.368 min^{-1} . Par contre, la comparaison entre l'efficacité de dégradation de BPA et celle du 4-*tert*-OP par procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire montre que ces composés possèdent une cinétique de dégradation voisine avec des valeurs de constante cinétique apparente très proches, respectivement de 0.394 min^{-1} et 0.368 min^{-1} . Pour une concentration initiale de 10 mg/L en BPA, une efficacité de dégradation quasi-totale a été également observée après quelques minutes du traitement (10 minutes). Cependant au bout de 90 minutes de traitement, la réduction du COT pour la solution du 4-*tert*-OP n'est que de 13 % alors qu'elle est de 42 % pour le BPA à la même concentration. Ce plus faible rendement de minéralisation pour le 4-*tert*-OP est lié à la difficulté de minéraliser la chaîne aliphatique à 8 carbones qui pèse dans la valeur du COT alors que la totalité des

carbones de BPA sont des carbone des cycles aromatiques plus facilement dégradables [47], [160], [188].



Conditions expérimentales : $i = 0.8$ A, $[4\text{-tert-OP}] = 10$ mg/L, $[\text{FeSO}_4] = 0.5$ mM, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05$ M
 $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 6 L/min

Figure 76. Efficacité de la dégradation du 4-tert-octylphénol par le procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire

III.3.12. Conclusion

Cette partie a fait l'objet d'une étude de fonctionnement du procédé électro-Fenton dans un réacteur monocompartimenté à cathode volumique à l'échelle laboratoire (1.5 L). Plusieurs paramètres ont été étudiés et optimisés en utilisant des solutions synthétiques de bisphénol A et en suivant la dégradation de ce dernier au cours de temps. L'efficacité de ce système dans les conditions optimales a été examinée. La production du peroxyde d'hydrogène et des radicaux hydroxyles a été également mise en évidence. L'étude de la minéralisation de bisphénol A par procédé électro-Fenton a été de même abordée. Finalement, ce dernier a été appliqué dans le traitement des alkylphénols type, le 4-éthylphénol et 4-tert-octylphénol. Les résultats obtenus montrent une efficacité de traitement élevée avec des taux de minéralisation acceptables notamment pour les solutions faiblement chargées en polluant, ce qui permet d'envisager l'utilisation de ce type de réacteur à l'échelle semi-pilote pour le traitement par procédé électro-Fenton des polluants organiques récalcitrants.

Partie III.4

Traitement du Bisphénol A à l'échelle semi-pilote

Dans la dernière partie du chapitre 3, nous avons expérimenté le procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle semi-pilote. Dans un premier temps, les conditions opératoires du procédé ont été optimisées. Nous avons donc étudié l'effet de l'intensité imposée, l'influence de la concentration initiale de BPA, l'effet du débit, l'effet de la concentration de l'électrolyte, l'effet du nombre d'électrodes, l'effet du type de barbotage et l'influence de la nature de l'eau utilisée lors du traitement. Dans un second temps, nous avons mis en évidence la production de H_2O_2 et des OH^\bullet avec ce réacteur. De même, l'amélioration de la biodégradabilité de bisphénol A et sa minéralisation ont été étudiées. Nous avons par la suite pu identifier les métabolites de dégradation de BPA en solution et un mécanisme de dégradation par le procédé électro-Fenton a été proposé. Le procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux a été appliqué également dans les conditions optimales au traitement d'effluents contaminés par le 4-tert-octylphénol. Sur la base des résultats obtenus, le dimensionnement du procédé a été étudié avec une évaluation des coûts de traitement.

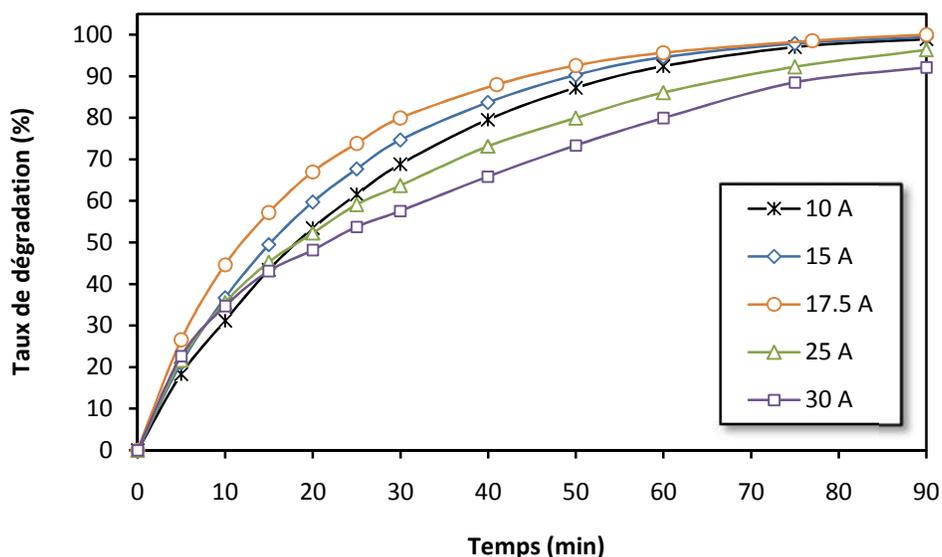
III.4.1. Étude du fonctionnement du GEEP à cathode volumique en carbone vitreux

Le passage d'une échelle à l'autre (scale-up) lors de l'étude d'un procédé de traitement reste l'étape la plus importante du fait qu'elle reflète la faisabilité du procédé à l'échelle pilote industriel. Nous avons utilisé le réacteur semi-pilote (PRIAM) développé à l'origine par EDF pour la récupération des métaux en utilisant toutefois un autre matériau pour les cathodes volumiques. Le scale-up nécessite d'effectuer des expériences avec cet électrolyseur à l'échelle semi-pilote pour définir les paramètres essentiels par comparaison avec les expériences avec le réacteur à l'échelle laboratoire pour le dimensionnement à plus grande échelle. L'optimisation s'est faite sur le réacteur muni de 5 cathodes successives dans le réacteur (montage en série avec un écoulement piston). Du fait du branchement électrique en parallèle pour les cathodes volumiques, les courants imposés pour chaque cathode, que l'on considère comme équivalent, correspondent au 1/5^{ème} du courant imposé.

III.4.1.1. Effet de l'intensité du courant imposé

Tout d'abord dans les conditions classiques de l'utilisation de cet électrolyseur (débit = 600 L/min), l'intensité du courant imposée avec le procédé électro-Fenton à cette échelle semi-pilote a été optimisée. Pour cela, des solutions synthétiques de bisphénol A ont été préparées à une concentration de 150 mg/L et ajusté à pH 2.9 ± 0.1 . Le sel de Fe^{2+} et l'électrolyte support (Na_2SO_4) ont été ensuite ajoutés et dissous dans la solution. Plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier l'intensité du courant imposée de 10 A à 30 A. L'évolution de l'efficacité de dégradation de BPA au cours de temps avec ce réacteur par le procédé électro-Fenton est représentée sur la Figure 77. Le suivi de la concentration de BPA est obtenu par analyse HPLC-DAD à 278 nm pour des prélèvements effectués au cours du temps. L'exploitation des courbes obtenues montrent une amélioration du taux de dégradation de BPA avec l'augmentation du courant imposé jusqu'à 17.5 A pour ensuite constaté une diminution de cette efficacité. C'est un phénomène déjà observé avec le réacteur à l'échelle laboratoire et il peut s'expliquer par le fait qu'au delà de 17.5 A (soit 3.5 A par cassette), le courant imposé est supérieur au courant limite de diffusion aux électrodes impliquant une plus faible production de H_2O_2

(la réduction de O_2 pouvant alors aller jusqu'à la réduction en H_2O). Cette intensité optimale de 17.5 A permet d'atteindre pour une forte concentration initiale en BPA (150 mg/L) une efficacité de dégradation de 100 % en un peu moins de 90 minutes.

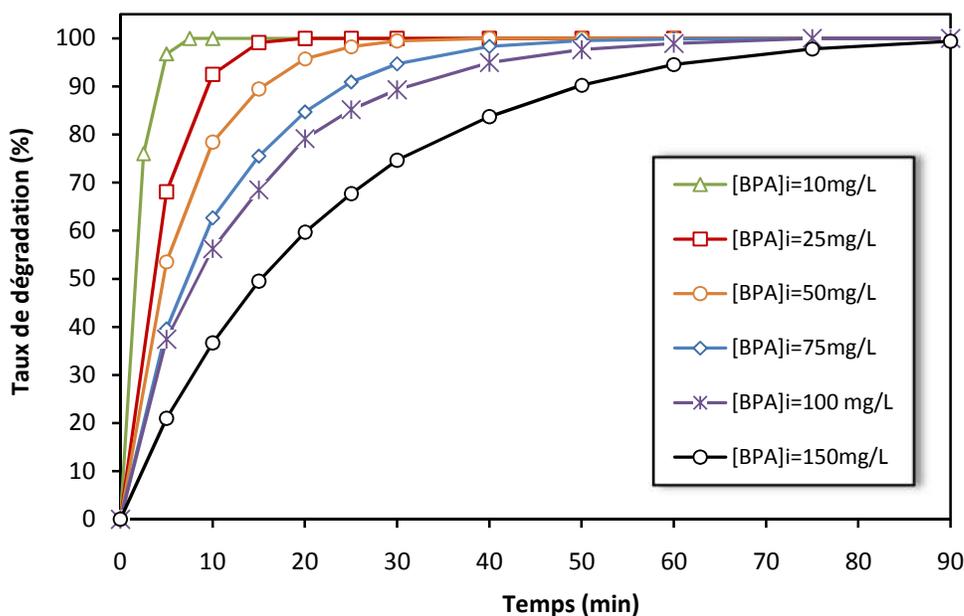


Conditions expérimentales : [BPA]= 150 mg/L, $[FeSO_4]= 0.5$ mM, $[Na_2SO_4]=0.05$ M, $pH = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 600 L/h

Figure 77. Effet de l'intensité du courant imposé sur la dégradation de bisphénol A par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle semi-pilote

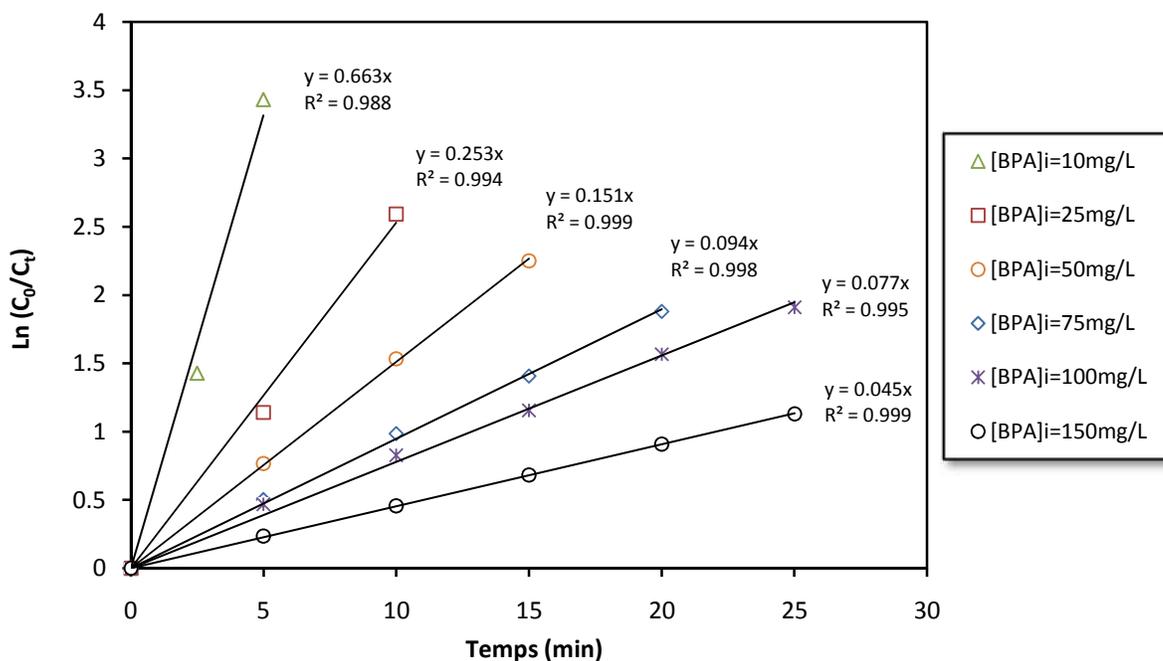
III.4.1.2. Effet de la concentration initiale de BPA

Comme pour le pilote à l'échelle laboratoire, l'effet de la concentration initiale de bisphénol A sur la cinétique de dégradation a été également étudiée à cette échelle semi-pilote. Plusieurs essais de traitement par électro-Fenton ont été entrepris dans les mêmes conditions en faisant varier la concentration initiale de BPA de 10 mg/L à 150 mg/L. La Figure 78 montre les résultats de la variation de l'efficacité de dégradation au cours de temps selon la concentration initiale de BPA. Nous observons le même type de résultats qu'avec l'électrolyseur à l'échelle laboratoire avec l'obtention de taux de dégradation atteignant 100% d'autant que la concentration en BPA est faible. Ainsi pour 10 mg/L, nous observons une efficacité importante où quelques minutes de traitement ont été suffisantes pour dégrader 100% le BPA. Afin d'accéder à la cinétique de la réaction, nous avons tracé $\ln ([BPA]_0 / [BPA]_t)$ en fonction du temps (Figure 79).



Conditions expérimentales : $i = 15 \text{ A}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 600 L/h

Figure 78. Effet de la concentration initiale de bisphénol A sur la cinétique de dégradation par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle semi-pilote



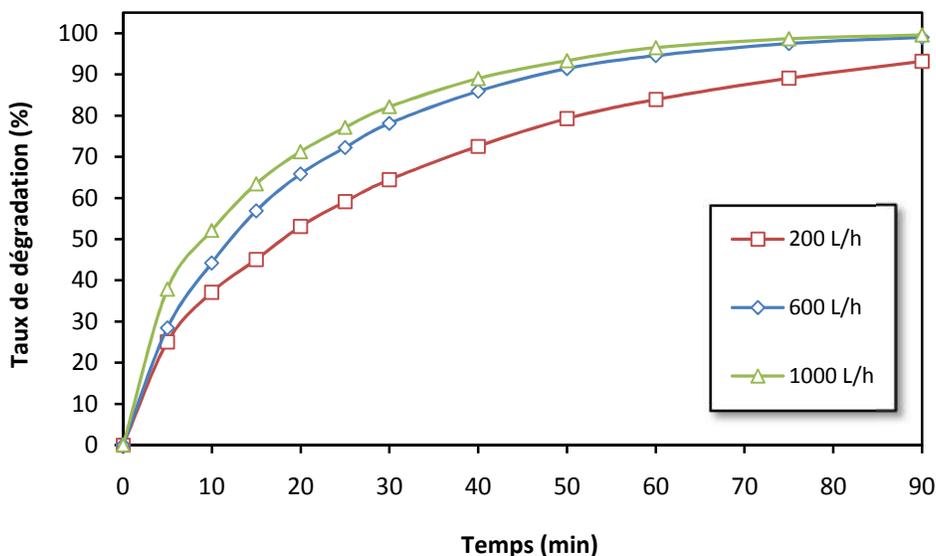
Conditions expérimentales : $i = 15 \text{ A}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 600 L/h

Figure 79. Variation de la constante cinétique apparente en fonction de la concentration initiale de BPA traité par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle semi-pilote

L'obtention des droites au début du processus de dégradation permet de conclure que la cinétique est bien de pseudo-premier ordre. Les constantes cinétiques apparentes obtenues pour les différentes concentrations sont rassemblées dans le Tableau 30.

III.4.1.3. Effet du débit de la circulation

Dans un réacteur à écoulement piston, les fluides se déplacent à la même vitesse uniforme à l'intérieur du réacteur et dans notre cas à travers le lit de grains de carbone de façon perpendiculaire [76], [192]. La vitesse de circulation de la solution à travers le lit de grains est liée au débit celui-ci influencer le courant limite de diffusion obtenu pour une concentration d'O₂ dissous donnée (cette concentration est considérée comme constante grâce à l'introduction d'un système de bullage). Dans ce contexte, l'effet du débit imposé sur l'efficacité de dégradation de BPA a été examiné. La Figure 80 montre la variation de l'efficacité du traitement au cours du temps pour des débits variant de 200 L/h, 600 L/h et 1000 L/h (le maximum atteignable avec notre réacteur).



Conditions expérimentales : $i = 15$ A, $[BPA] = 150$ mg/L, $[FeSO_4] = 0.5$ mM, $[Na_2SO_4] = 0.05$ M, $pH = 2.9 \pm 0.1$

Figure 80. Effet du débit de circulation sur la dégradation de bisphénol A par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle semi-pilote

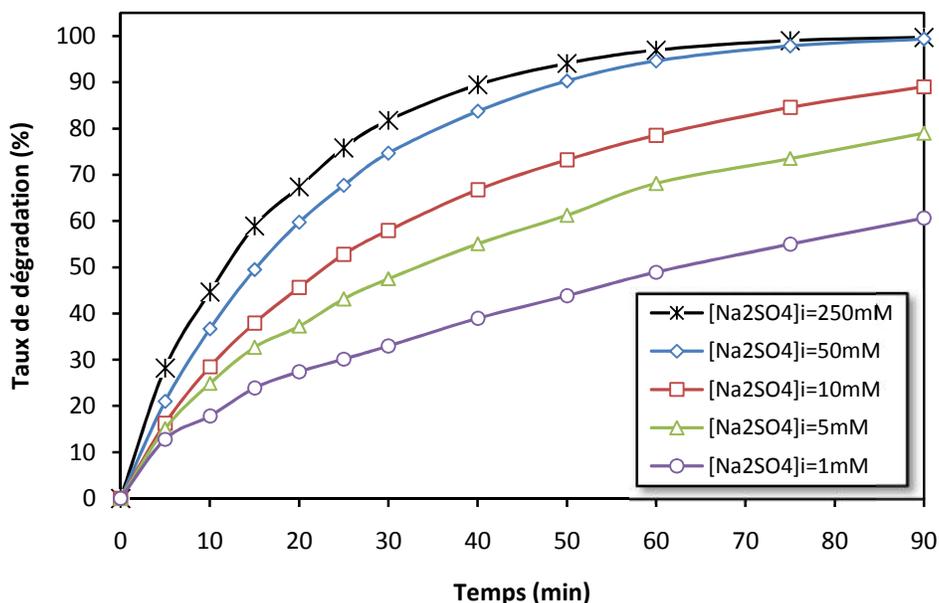
Il apparaît que l'efficacité du traitement augmente avec l'augmentation du débit de la circulation. Ainsi, lorsque le débit augmente de 200 L/h à 600 L/h, le taux de dégradation

de BPA augmente de 45 % à 56.9 %, après 15 minutes du traitement. De même, une efficacité de dégradation de 63.5 % est détectée avec un débit de 1000 L/h. Cette amélioration de l'efficacité avec l'augmentation du débit est probablement liée à une augmentation de la vitesse d'écoulement du liquide au niveau de la cathode. Ceci contribue à avoir des conditions hydrodynamiques plus favorables (augmentation du nombre de Reynolds proportionnel à la vitesse du fluide). Ainsi le transfert de matière se trouve améliorés conduisant à une meilleure efficacité de dégradation [170].

III.4.1.4. Influence de la concentration de l'électrolyte support

Dans le cas du traitement d'effluent par le procédé électro-Fenton, il peut être nécessaire d'ajouter un électrolyte support à la solution afin d'assurer une conductivité suffisante pour effectuer l'électrolyse notamment à l'échelle semi-pilote pour laquelle des courants importants peuvent être utilisées. Nous espérons ainsi avoir des données pour déterminer les conditions optimales de concentration d'électrolyte support car l'ajout de sel en solution à traiter a un coût. Pour cela, plusieurs solutions de BPA ont été préparées avec des concentrations de Na_2SO_4 variant de 1 mM à 250 mM. Cette étude en fonction de la concentration en électrolyte support est effectuée en assurant le suivi du taux de dégradation et la tension aux bornes de l'électrolyseur pour une intensité de 15 A en utilisant 5 cathodes volumiques. L'observation des courbes obtenues montre que l'efficacité de traitement augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'électrolyte support (Figure 81). Lorsque la concentration initiale de Na_2SO_4 augmente de 1 à 10 mM, le taux de dégradation de BPA augmente de 32.9 % à 57.9 % respectivement, après 30 minutes du traitement. De même, une augmentation de l'efficacité du traitement est enregistrée pour les solutions le plus concentrées en électrolyte support. Lorsque la $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_i$ atteint à 250 mM, l'efficacité de dégradation augmente à 81.8 %. Ces résultats sont liés à l'augmentation de la conductivité de la solution en présence d'une concentration élevée en électrolyte support. La Figure 82 montre la relation entre la conductivité de la solution mesurée et la concentration initiale de Na_2SO_4 . Une relation linéaire avec un bon coefficient de corrélation est obtenue. Ainsi, l'augmentation de la conductivité de la solution diminue la résistivité et améliore

ainsi le mécanisme du transfert d'électron bénéficiant ainsi à la réaction de Fenton [66], [70].



Conditions expérimentales : $i = 15 \text{ A}$, $[\text{BPA}] = 150 \text{ mg/L}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 600 L/h

Figure 81. Effet de la concentration de l'électrolyte support sur la dégradation de BPA par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle semi-pilote

Le tracé de la différence de potentiel (E) en fonction de la concentration initiale de Na_2SO_4 , montre une diminution importante de E avec l'augmentation de la $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_i$ pour atteindre un palier à partir d'une concentration en électrolyte support de 50 mM (Figure 82) au delà de laquelle la cinétique de dégradation de BPA n'est que faiblement améliorée. Une concentration optimale de 50 mM de Na_2SO_4 sera donc appliquée pour la suite de l'étude.

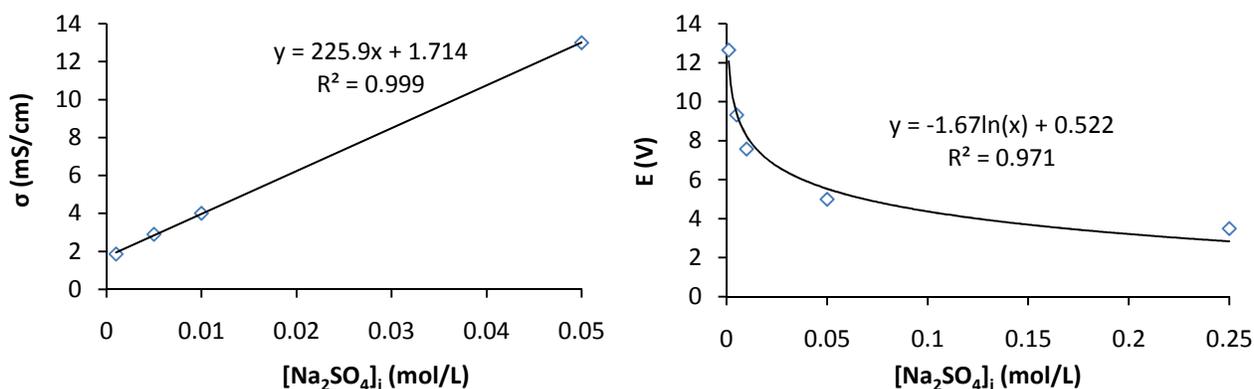
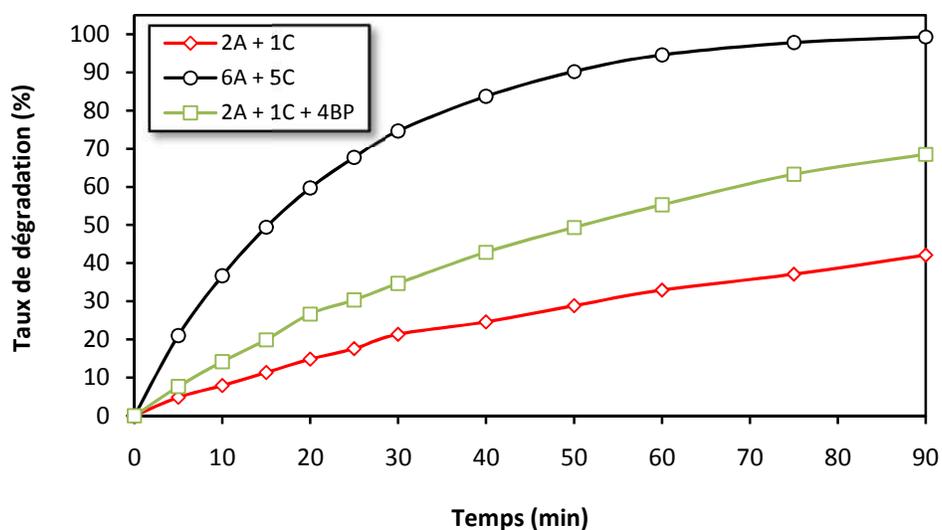


Figure 82. Variation de la conductivité de la solution et la différence de potentiel mesuré lors du traitement de BPA en fonction de la concentration initiale de l'électrolyte support avec l'électrolyseur GEEP

III.4.1.5. Étude en fonction du nombre d'électrodes dans le réacteur

L'un des avantages qui caractérise le réacteur électrochimique utilisé à l'échelle semi-pilote est sa configuration composée de plusieurs cathodes volumiques en série et dont le nombre est contrôlable (Figure 53). Cette configuration permet d'adapter le nombre des cathodes et/ou leurs positionnements selon la nécessité de 1 à 5 cathodes volumiques. Au-delà de l'impact du nombre de cassette sur la dégradation de BPA, cette étude devrait permettre de pouvoir par la suite apporter les informations et les données nécessaires au dimensionnement d'un futur électrolyseur. Le courant appliqué par cassette cathodique est de 3A. Ainsi, nous avons comparé le comportement avec une seule cellule électrochimique constituée d'une paire d'électrodes au centre desquelles on a une cathode volumique et avec 5 cellules électrochimiques en série (configuration maximale de l'électrolyseur utilisé). Par ailleurs, nous avons testé une configuration utilisant l'ensemble des 5 cellules électrochimiques mais en faisant en sorte de n'avoir que 2 anodes (à chaque extrémité) et une cathode avec les 4 autres électrodes volumiques non connectées, dans le champ électrique et pouvant fonctionner en électrodes bipolaires. L'effet du nombre d'électrodes sur la cinétique de dégradation de BPA par procédé électro-Fenton a ainsi été étudié. La Figure 83 représente la variation de l'efficacité du traitement au cours du temps en fonction du nombre d'électrodes utilisées. En présence de deux anodes encadrant une cathode volumique (2A + 1C, Figure 84 A), l'efficacité de dégradation de BPA n'est que d'environ 40 % au bout de 90 minutes alors que la

configuration classique formée par 6 anodes et 5 cathodes volumiques en alternance (6A + 5C) permet d'atteindre 100 %. Ceci est normal puisqu'il aura une production de $\cdot\text{OH}$ plus faible étant donnée que l'intensité globale pour la configuration 6A + 5C est 5 fois plus élevée que pour la configuration à une cathode volumique. En reportant le Ln ($[\text{BPA}]_0 / [\text{BPA}]_t$) en fonction du temps, les constantes cinétiques peuvent être déduites (Tableau 30). Nous pouvons constater que la constante cinétique apparente pour le système à 5 cathodes et 15 A imposé est 5 fois plus élevée (0.045 min^{-1}) que lorsqu'il n'y a qu'une seule cathode et 3 A imposé (0.008 min^{-1}). L'observation des résultats montre que le courant est distribué équitablement au niveau de différentes cathodes. Il est ainsi possible d'utiliser ces résultats pour dimensionner un électrolyseur de notre échelle semi-pilote vers une échelle pilote industriel.



Conditions expérimentales : $i = 3 \text{ A/cassette cathodique}$, $[\text{BPA}] = 150 \text{ mg/L}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$
 $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 600 L/h

Figure 83. Effet du nombre d'électrodes sur la dégradation de bisphénol A avec le procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle semi-pilote

Par ailleurs, le fonctionnement du procédé électro-Fenton en mode bipolaire a également été envisagé. Pour cela, la configuration formée par 2A + 1C a été utilisée en ajoutant deux cassettes volumiques à lit fixe de carbone vitreux d'un côté et d'autre de la cathode sans les connectées électriquement (Figure 84, B). Les cassettes placées au milieu d'un champ

électrique défini entre deux électrodes unipolaires se polarisent et fonctionnent en mode bipolaire [192]. Le principe de l'électrode bipolaire est intéressant du fait que l'électrode aura une double polarité et fonctionnera donc comme anode d'un côté et comme cathode de l'autre [121]. Le suivi de la dégradation de BPA au cours de temps en mode bipolaire est également représenté sur la Figure 83 ($2A + 1C + 4BP$). Tout en appliquant la même intensité de 3A, le taux de dégradation de BPA est environ 2 fois plus important que dans le cas d'un système monopolaire à une cathode volumique ($2A + 1C$). Les constantes cinétiques apparentes sont également dans les mêmes rapports, les valeurs pour la configuration bipolaire étant le double de celles pour la configuration monopolaire (Tableau 30). Ceci met en évidence l'intérêt des électrodes bipolaire dans la construction d'un procédé, tout en accentuant le gain au niveau du coût d'électrode et le gain au niveau du coût de fonctionnement du procédé (intensité imposée plus faible pour une efficacité plus importante).

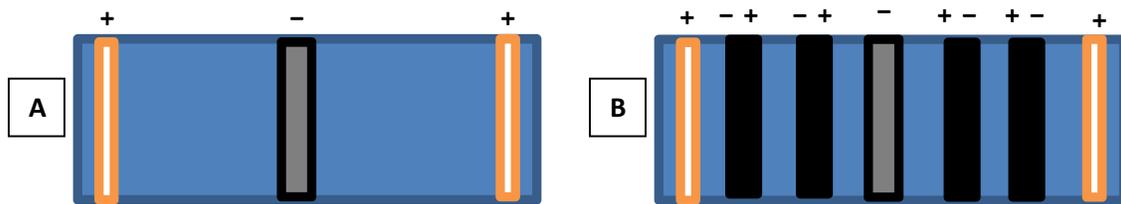
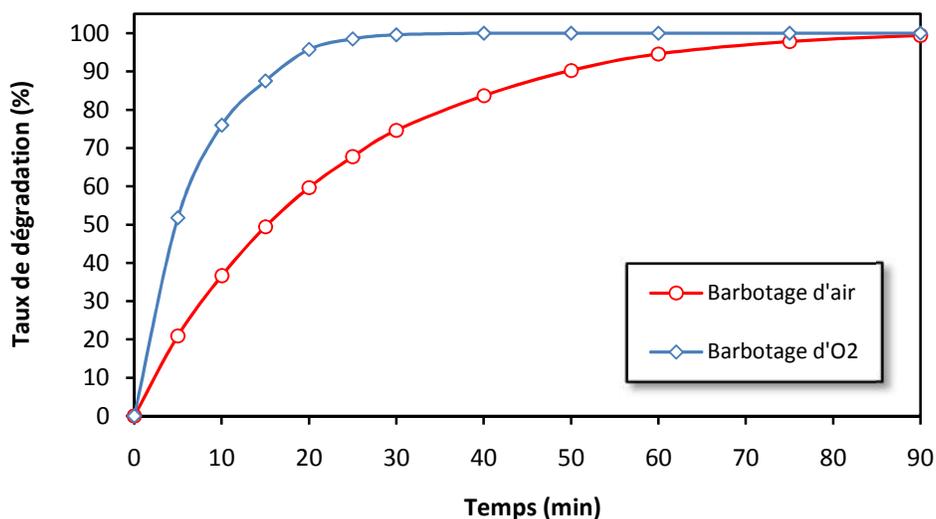


Figure 84. Configuration de la cellule électrochimique d'électro-Fenton en mode polaire (A) et bipolaire (B)

III.4.1.6. Effet du type de barbotage

Nous avons voulu entreprendre des expériences en effectuant directement un bullage d'oxygène ce qui conduit à augmenter la concentration de l' O_2 dissous. De cette façon, nous espérons pouvoir augmenter la production de H_2O_2 précurseur de la réaction d'électro-Fenton. Ainsi la Figure 85 compare, dans les mêmes conditions, le taux de dégradation de BPA au cours du temps en utilisant deux types de flux de barbotage de gaz : l'air et l'oxygène pur. L'observation des courbes obtenues pour 15 A imposé montre une meilleure efficacité de dégradation dans le cas d'un barbotage d'oxygène. Lorsque l' O_2 pur est utilisé, une dégradation totale de BPA est atteinte au bout de 30 minutes. Cette efficacité est atteinte au bout de 75 minutes en utilisant un flux d'air comme source de barbotage. Une cinétique plus rapide est donc observée dans le cas d'un

barbotage d'oxygène pur. Du fait que l'intensité imposée est la même et que le courant imposé est proche du courant limite de diffusion pour l'essai effectué avec le bullage d'air, l'augmentation de l'efficacité avec le bullage d'oxygène ne peut pas être uniquement expliqué par la concentration plus importante de O₂ [63]. En effet, le débit d'O₂ dans cette expérience était beaucoup plus important que dans le cas de l'air. Il est probable que l'amélioration de la cinétique de dégradation soit due à une agitation beaucoup plus importante entre les différentes électrodes ce qui induit un transfert de masse plus important à la surface de la cathode mais aussi de l'anode. La constante cinétique apparente obtenue à partir Ln ([BPA]₀/ [BPA]_t) en fonction du temps est 2 fois plus élevée dans le cas du bullage d'oxygène par rapport au bullage d'air (Tableau 30).



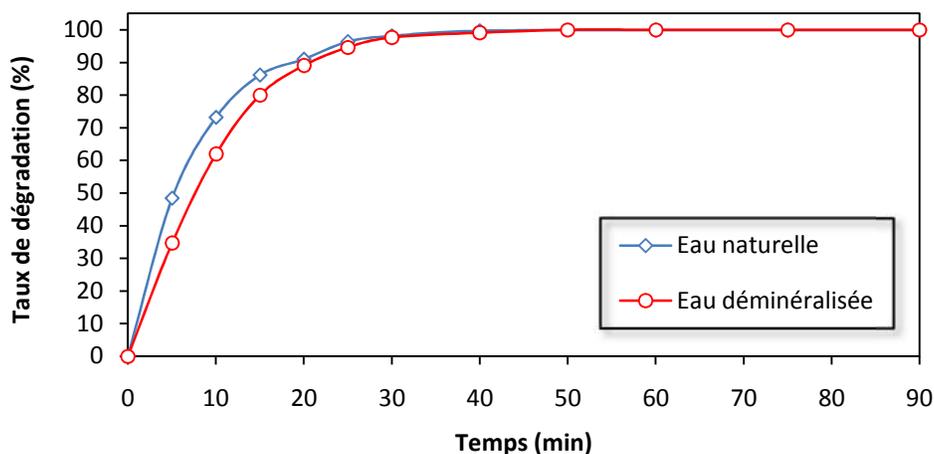
Conditions expérimentales : $i = 15 \text{ A}$, $[\text{BPA}] = 150 \text{ mg/L}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 600 L/h

Figure 85. Effet du type de barbotage utilisé sur la dégradation de bisphénol A avec le procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle semi-pilote

III.4.1.7. Influence de la nature de l'eau

Dans le but d'anticiper la possibilité d'adapter le procédé développé à des eaux réelles, nous avons utilisé une eau naturelle pour la préparation des solutions à électrolyser. Cette eau provenant du puit de l'ENSCR, elle a été dopée à 50 mg/L avec de BPA. Un sel de fond a été également ajouté pour augmenter la conductivité de l'eau initialement faible ($\sigma = 0.17 \text{ mS/cm}$). Ensuite, le pH de la solution est fixé à 2.9 et une quantité catalytique de

Fer est ajoutée (0.05 M). La Figure 86 représente l'évolution de la dégradation de BPA au cours de temps dans le cas d'un échantillon d'eau naturelle et d'une eau déminéralisée. L'analyse des courbes obtenues montre un taux de dégradation légèrement supérieure dans le cas d'une eau naturelle au début du traitement. Une dégradation totale de BPA est observée au bout de 30 minutes pour les deux natures d'eau. Cette observation peut être liée à l'absence des polluants organiques compétiteurs des radicaux hydroxyles dans l'eau naturelle, d'où une efficacité de dégradation très voisine qui est observée. De même, une efficacité de minéralisation (COT et DCO) très voisine a été mesurée dans les deux cas mettant en évidence la répétabilité des résultats obtenus indépendamment de la nature d'eau en absence d'autres polluants organiques en solution.



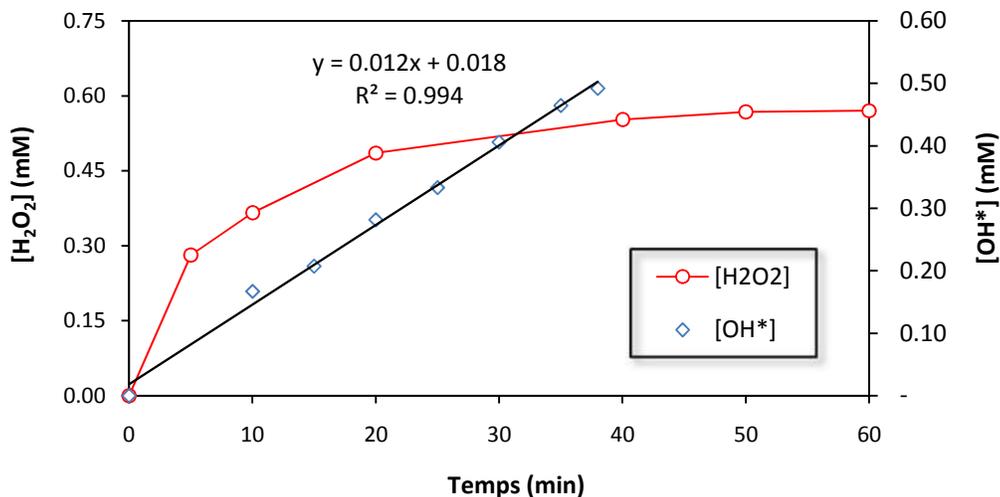
Conditions expérimentales : $i = 15 \text{ A}$, $[\text{BPA}] = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 600 L/h

Figure 86. Effet de la nature d'eau utilisée sur la dégradation de bisphénol A avec le procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle semi-pilote

III.4.2. Mise en évidence de la production de H_2O_2 et des OH^\bullet

La performance du système électro-Fenton à l'échelle semi-pilote a été déterminée en mettant en évidence la production de H_2O_2 et des radicaux hydroxyles. Pour cela une électrolyse en absence de fer a été menée pour pouvoir suivre la concentration de H_2O_2 produit. Pour la mise en évidence de la production de OH^\bullet , nous avons procédé comme pour l'électrolyseur à l'échelle laboratoire c'est-à-dire une électrolyse en présence de DMSO en excès. Le H_2O_2 a été mesuré par dosage iodométrique en retour et le MS^- par

chromatographie ionique. La Figure 87 représente l'évolution de la production de H_2O_2 et des OH^\bullet au cours du temps en appliquant une intensité caractéristique de 15 A avec l'électrolyseur à 5 cathodes volumiques. L'observation des courbes obtenues montre que la variation de la concentration de H_2O_2 , suit une croissance logarithmique au cours du temps. Ce phénomène peut être attribué à l'instabilité de H_2O_2 dans le milieu réactionnel et à l'oxydation sur l'anode d'une partie de H_2O_2 déjà généré à la cathode. En supposant que la formation d'une mole de MS^- est produite à partir de deux moles de $^\bullet OH$, la variation de la concentration de $^\bullet OH$ produit peut être présenté en fonction du temps. Ainsi nous observons que la concentration de OH^\bullet augmente d'une manière linéaire au cours de temps ($[OH^\bullet] = 0.012 t + 0.018$; $r^2 = 0.994$ avec C en mM et t en min). Ceci peut être dû à l'accumulation des radicaux hydroxyles dans le milieu sous forme de MS^- . Ceci est dû à la production continue de radicaux hydroxyles dans le milieu. Tenant compte du volume de la solution traitée, la vitesse moyenne de la production des radicaux hydroxyles est de $0.178 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$.

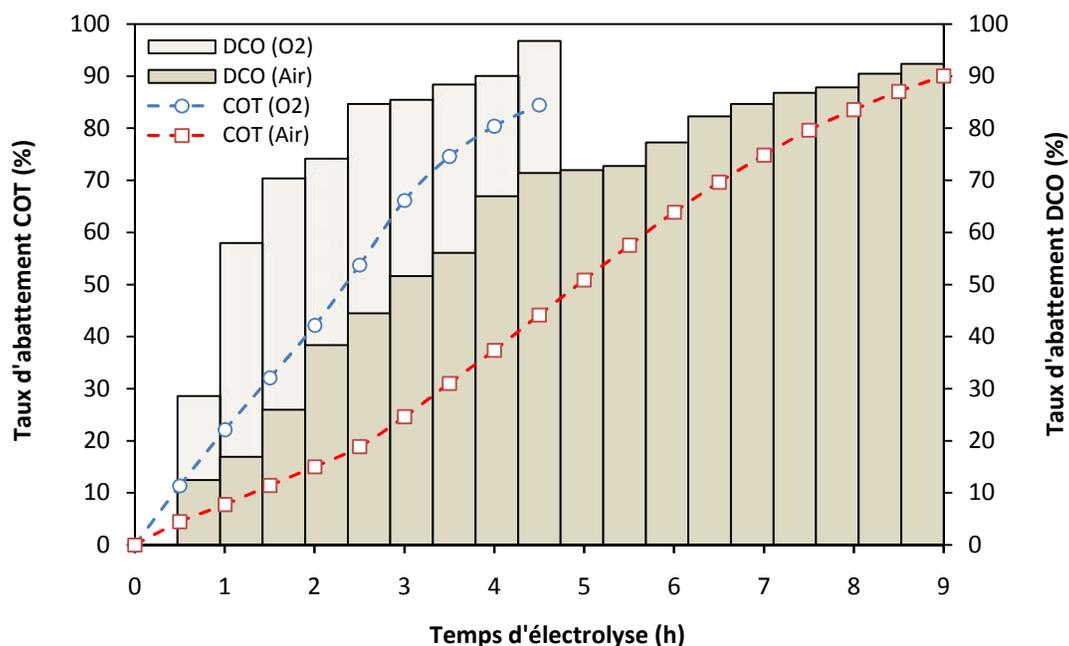


Conditions expérimentales (Dosage H_2O_2): $i = 15 \text{ A}$, $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ M}$, $pH = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 600 L/h
Conditions expérimentales (Dosage OH^\bullet): $i = 15 \text{ A}$, $[FeSO_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4] = 1 \text{ mM}$, $pH = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 600 L/h

Figure 87. Mise en évidence de la production de H_2O_2 et des OH^\bullet par le procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle semi-pilote

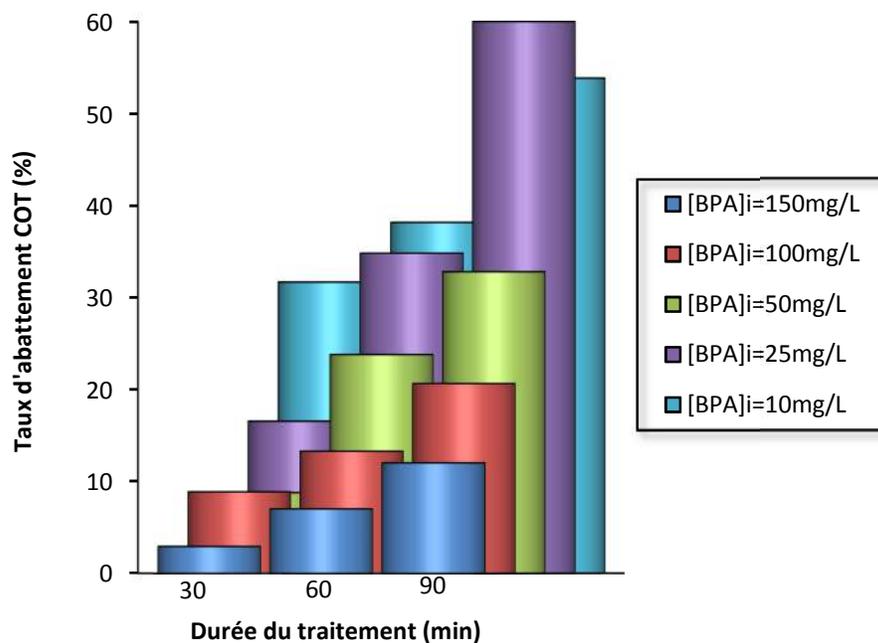
III.4.3. Étude de la minéralisation de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote

La minéralisation totale de BPA a été examinée sous barbotage d'air et d'oxygène. Le carbone organique total (COT) et la demande chimique en oxygène (DCO) sont les paramètres suivis lors de la minéralisation. Les expériences ont été effectuées avec le réacteur à 5 cathodes volumiques et une intensité de 15 A (3 A / cassette). La Figure 88 représente l'évolution du taux d'abattement du COT et de la DCO au cours du temps pour une solution contaminée en BPA à 150 mg/L. L'observation des courbes obtenues lors du traitement par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote, montre un taux d'abattement du COT > 90 % après 9 h en utilisant un flux d'air comme source de barbotage. Ce taux d'abattement est atteint après 4 h et demie en utilisant un flux d'oxygène comme source de barbotage. De même, l'observation des histogrammes obtenus montre un taux d'abattement de la DCO > 90 % au bout de 9 h et 4 h et demi, respectivement, avec un flux d'air et d'oxygène. Ainsi, un meilleur rendement est observé avec un flux d'oxygène, accompagné d'une vitesse de minéralisation 2 fois plus élevée. Ces résultats sont cohérents avec le résultat de la dégradation de BPA dont une cinétique plus rapide a été observée avec l'utilisation de l'oxygène pur, comme décrit précédemment (paragraphe III.4.1.6). Pourtant, une minéralisation totale d'un effluent par ce procédé électro-Fenton est consommatrice de temps et très coûteuse. Par conséquent, l'intérêt du développement du procédé électro-Fenton se situe dans son utilisation comme un pré-traitement en amont du traitement biologique. L'efficacité de minéralisation a également été étudiée au cours du temps en fonction de la concentration initiale de BPA. La Figure 89 représente l'évolution du taux d'abattement COT après 30, 60 et 90 minutes du traitement par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote pour des concentrations initiales variées de 10 mg/L à 150 mg/L de BPA. L'observation des histogrammes obtenus montre une augmentation du taux d'abattement COT avec la diminution de la concentration initiale de BPA. Pour une concentration initiale de 150 mg/L, le taux d'abattement COT était de 2.9 % après 30 minutes du traitement. Ces taux augmentent respectivement à 31.6 % avec la diminution de la concentration initiale de BPA à 10 mg/L. De même, les taux d'abattement COT étaient de 12.1 % après 90 minutes du traitement. Ces taux augmentent respectivement à 53.9 % avec la diminution de la concentration initiale de BPA à 10 mg/L.



Conditions expérimentales : $i = 15 \text{ A}$, $[\text{BPA}] = 150 \text{ mg/L}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 600 L/h

Figure 88. Suivi des paramètres totaux lors de la minéralisation de bisphénol A par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote avec deux types de barbotage : d'air et d'oxygène pur

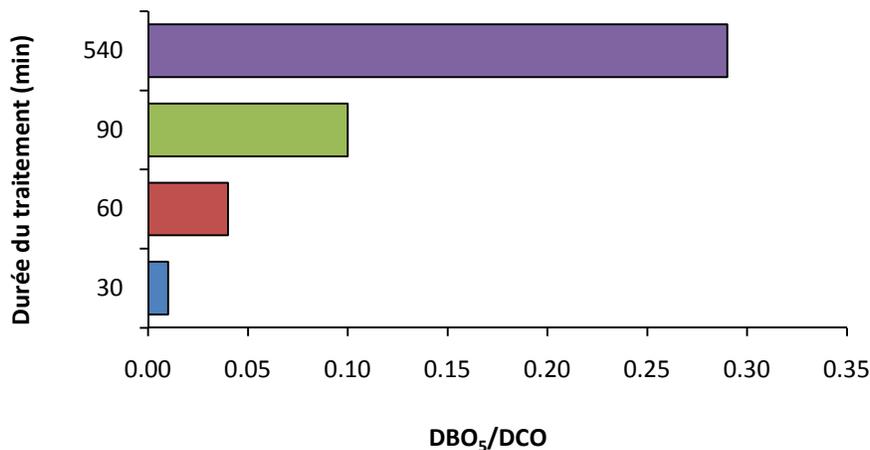


Conditions expérimentales : $i = 15 \text{ A}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 600 L/h

Figure 89. Taux d'abattement COT après 30, 60 et 90 minutes du traitement par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote pour différente concentration initiale de BPA

III.4.4. Amélioration de la biodégradabilité de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote

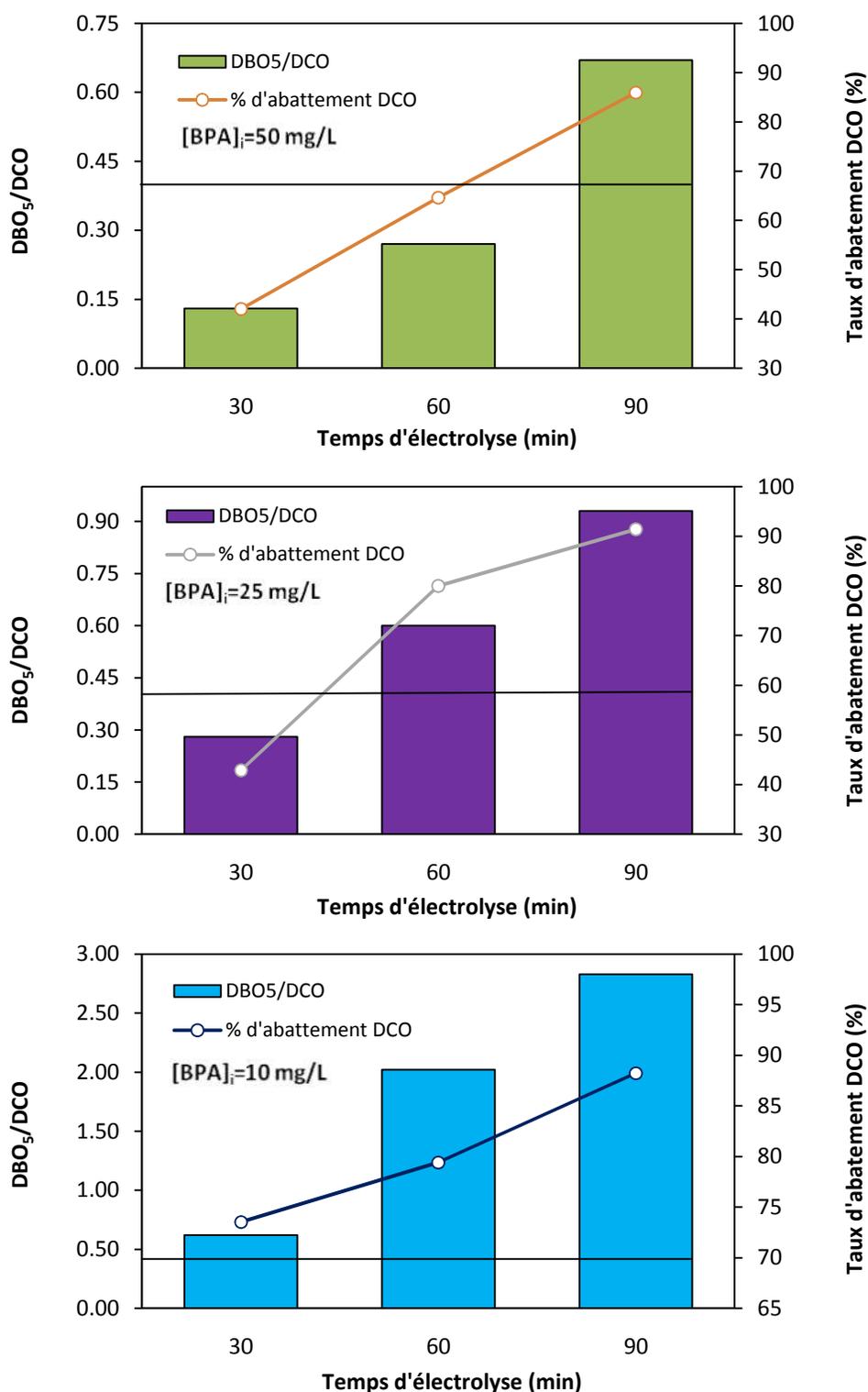
La biodégradabilité de l'effluent contaminé par le BPA a été également suivie lors du traitement par le procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote. Des mesures de la demande biochimique en oxygène ont été effectuées au bout de 5 jours, soit le DBO_5 , selon le protocole expérimental mis en annexe de ce chapitre (Annexe 6). Le rapport DBO_5/DCO étant un indicateur de la biodégradabilité d'une solution, il doit être supérieur à 0.4 pour considérer que la solution est facilement biodégradable [187]. La Figure 90 représente la variation du rapport DBO_5/DCO au cours de temps pour une solution initialement contaminée par le BPA à 150 mg/L. Après 90 minutes du traitement, une amélioration faible de la biodégradabilité de la solution est observée. Pour un temps du traitement plus long (9 h), une amélioration moyenne de la biodégradabilité est détectée. Toutefois, la solution reste difficilement biodégradable malgré la dégradation du BPA apportée avec le traitement par procédé électro-Fenton. Ce phénomène peut être lié à la formation des sous-produits phénoliques de dégradation en grande concentration inhibant ainsi la croissance des microorganismes dans le milieu.



Conditions expérimentales : $i = 15$ A, $[BPA] = 150$ mg/L, $[FeSO_4] = 0.5$ mM, $[Na_2SO_4] = 0.05$ M, $pH = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 600 L/h

Figure 90. Variation du rapport DBO_5/DCO en fonction du temps du traitement du bisphénol A par procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux à l'échelle semi-pilote

Pour les solutions initialement contaminées par de plus faibles concentrations en BPA, des améliorations plus remarquables au niveau de la biodégradabilité sont observées (Figure 91). Lorsque la solution est contaminée par une concentration initiale de 50 mg/L en BPA, le rapport DBO_5/DCO augmente à 0.67 après 90 minutes du traitement. La solution est donc considérée comme facilement biodégradable. Par contre, lorsque la solution est contaminée par une concentration initiale de 25 mg/L en BPA, ce rapport augmente à 0.60 après 60 minutes du traitement seulement. De même, une durée du traitement plus faible (30 minutes) est nécessaire pour une solution initialement contaminée par 10 mg/L de BPA pour améliorer sa biodégradabilité ($DBO_5/DCO = 0.62$). L'observation des histogrammes obtenus montre une augmentation du rapport DBO_5/DCO avec la diminution de la concentration initiale du polluant. Ceci est attribué à la dégradation de sous produits phénoliques et la formation des acides organiques aliphatique facilement biodégradables et ce, d'autant plus rapidement que la concentration initiale du polluant est faible.



Conditions expérimentales : $i = 15 \text{ A}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, $\text{Débit} = 600 \text{ L/h}$

Figure 91. Variation du rapport DBO₅/DCO et du taux d'abattement DCO (%) au cours du traitement de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote pour différente concentration initiale de BPA (50 mg/L, 25 mg/L et 10 mg/L)

III.4.5. Identification de sous produits de dégradation lors du traitement de BPA par procédé électro-Fenton

La dégradation des composés aromatiques par les procédés d'oxydation avancée, en général, et par procédé électro-Fenton, en particulier, peut engendrer des intermédiaires réactionnels pouvant être plus toxiques que la molécule mère [193], [194]. Ces métabolites peuvent à leur tour contribuer à la pollution des eaux et poser des problèmes environnementaux s'ils ne sont pas minéralisés ou biodégradables. Par conséquent, il s'avère nécessaire de les identifier ce qui permettra de mieux comprendre les voies de dégradation de la molécule mère et ainsi de pouvoir proposer un mécanisme réactionnel de minéralisation par les radicaux hydroxyles [46]. L'identification de sous produits de dégradation générés lors du traitement de bisphénol A par procédé électro-Fenton a conduit à la détection de deux types de produits intermédiaires : de sous produits de dégradation solubles (en solution), et de sous produit de dégradation insoluble (sous forme de particules). Dans le premier cas, l'identification de ces composés a été effectuée par recours aux techniques chromatographiques suivantes : LC-MS/MS, HPLC-DAD et la chromatographie ionique. Pour le sous-produit de dégradation insoluble, ceux-ci sont principalement observés pour les plus fortes concentrations en BPA et lors de l'utilisation de l'oxygène pur comme source de barbotage. Dans ce cas, il y avait formation d'une mousse contenant des particules solides qui flottent sur la surface de l'effluent traité. Les photographies prises lors de l'expérience présentant ce phénomène sont mises dans l'annexe de ce chapitre (Figure 101). Ces particules ont été ensuite récupérées dans le but de les identifier. Leurs caractérisations aient l'objet de l'étude détaillée au chapitre 4. Dans cette partie, nous allons nous intéresser donc seulement aux composées générées en solution sous forme soluble. Des méthodes chromatographiques avec des détecteurs spécifiques vont permettre de faire ces identifications (LC-MS/MS, HPLC-DAD,...). Dans un premier temps avec la technique LC-MS/MS, l'analyse des échantillons en mode "full scan" ont été enregistrées à différents temps de dégradation. Les chromatogrammes obtenus montrent la présence de plusieurs produits de dégradation. Les spectres de masse ont été ensuite extraits pour chaque pic chromatographique et ont permis de mettre en évidence la présence de sous-produits dont le rapport m/z est reporté dans le Tableau 25.

Chapitre III : Traitement de bisphénol A et des alkylphénols par procédé électro-Fenton en réacteur à cathode volumique

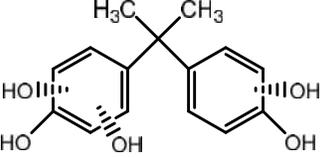
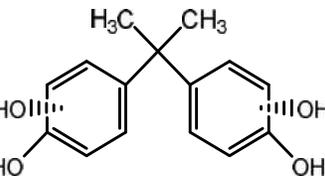
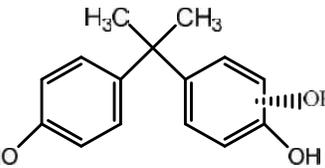
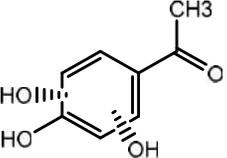
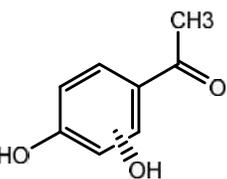
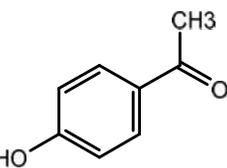
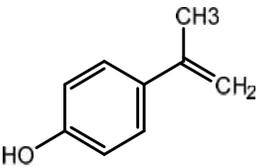
Composé	Structure chimique	m/z	t _R (min)
BPA-trihydroxylé		276	3.1
BPA-dihydroxylé		260	3.8
BPA-monohydroxylé		244	4.2
Tri-hydroxyacétophénone		168	2.2
Di-hydroxyacétophénone		152	2.3
4-Hydroxyacétophénone		136	2.8
4-(propèn-2-yl)phénol		134	2.8

Tableau 25. Les sous-produits de dégradation de BPA détectés par LC-MS/MS lors du traitement par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote

L'évolution des aires de pic caractéristiques de chaque composé identifié par LC-MS/MS a également été suivie au cours de temps (Figure 92).

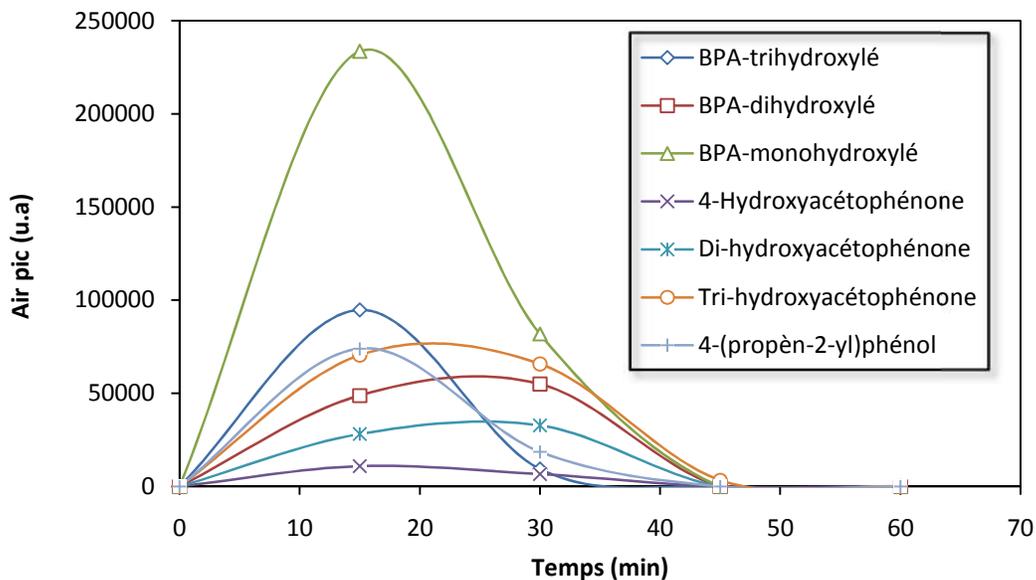


Figure 92. Évolution des aires de pic caractéristique des composés détectés par LC-MS/MS formés lors du traitement de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote

Dans un deuxième temps, les échantillons analysés par HPLC-DAD ont été comparés à des injections des composés standards injectés dans la même condition de la phase mobile dans le but d'identifier les pics inconnus du chromatogramme. L'identification de ces pics par HPLC-DAD a reposé principalement sur deux critères: le temps de rétention du pic sur le chromatogramme (t_R) et le spectre UV extrait pour chaque composé séparément (comparaison du λ_{max}). Les composés identifiés avec ces techniques sont reportés dans le Tableau 26. Les acides organiques non aromatiques générés lors du traitement ont été identifiés par la chromatographie ionique en comparant le temps de rétention relative aux pics observés sur le chromatogramme des échantillons avec celle des standards (acide formique, acide acétique, acide oxalique, acide succinique,...). Les acides organiques identifiés sont reportés avec leurs structures chimiques et quelques caractéristiques physico-chimiques dans le Tableau 27. L'acide acétique, l'acide formique, l'acide malique, l'acide succinique et l'acide oxalique constituent les principaux acides organiques détectés par la chromatographie ionique. Les concentrations

des acides organiques identifiés ont été déterminées grâce aux courbes d'étalonnage préparées à partir des produits standards. La Figure 93 représente l'évolution de la concentration des acides organiques générés lors du traitement de BPA (à 150 mg/L) par procédé électro-Fenton avec l'électrolyseur à l'échelle semi-pilote pour une intensité de 15 A et un débit de 600 L/h.

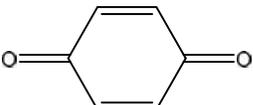
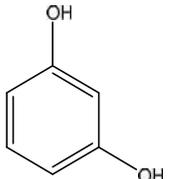
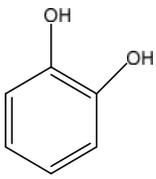
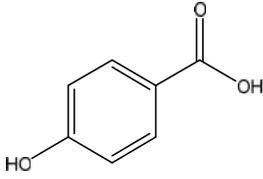
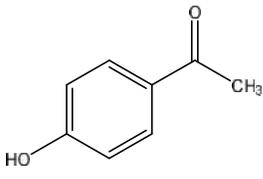
Composé	Structure chimique	λ (nm)	t_R (min)
Hydroquinone		220	3.1
Benzoquinone		243	4.6
Résorcinol		210	3.5
Catéchol		210	4.0
Acide 4-hydroxybenzoïque		250	2.8
4-Hydroxyacétophénone		278	4.4

Tableau 26. Les sous produits de dégradation de BPA détectés par HPLC-DAD lors du traitement par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote

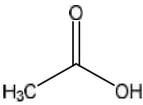
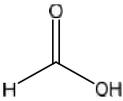
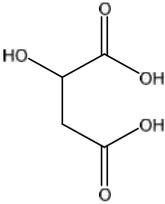
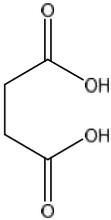
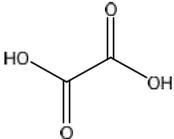
Acide organique	Structure chimique	pKa	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	t _R (min)
Acide acétique		4.75	60	5.1
Acide formique		3.75	46	5.8
Acide malique		3.46 5.10	134	19.9
Acide succinique		4.21 5.64	118	21.3
Acide oxalique		1.25 4.27	90	21.8

Tableau 27. Les acides organiques détectés par la chromatographie ionique lors du traitement de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote

L'exploitation des courbes obtenues montre que les acides organiques se forment relativement tôt lors du traitement. Une décroissance de leurs concentrations est observée au cours du temps avec la disparition totale de l'acide acétique, l'acide formique et l'acide succinique au bout de 240 minutes. L'acide oxalique étant déjà en état de traces et sa disparition est atteinte au bout de 100 minutes. Au contraire, l'acide malique est l'acide organique le plus concentré lors de la quantification. Un maximum d'accumulation de ce dernier est observé au bout de 150 minutes. Au-delà, sa concentration commence à diminuer progressivement, mais sans atteindre sa minéralisation totale au bout de 270 minutes. Ce phénomène peut être attribué à la formation de complexes de Fer stable avec l'acide malique générés en grande quantité en solution et à la faible réactivité des

radicaux hydroxyles vis-à-vis les composés aliphatiques contrairement aux composés aromatiques [46], [187].

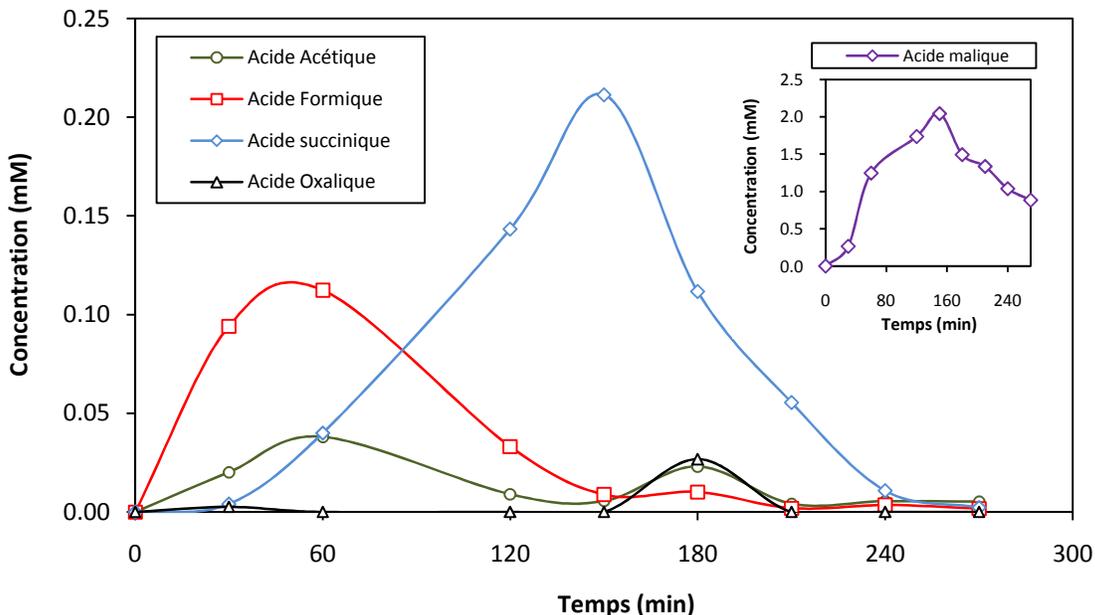


Figure 93. Évolution de la concentration des acides organiques formés lors du traitement de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote

III.4.6. Mécanisme réactionnel de dégradation et de minéralisation de BPA par procédé électro-Fenton

Le mécanisme réactionnel de dégradation et de minéralisation de BPA par procédé électro-Fenton a été suggéré à partir des produits intermédiaires identifiés précédemment au cours du temps lors de l'électrolyse. Plusieurs voies réactionnelles possibles peuvent être mises en évidence en présence des radicaux hydroxyles (Figure 94). Le premier chemin consiste en l'hydroxylation successive de BPA par addition électrophile des radicaux hydroxyles sur le noyau aromatique donnant lieu à la formation de BPA-monohydroxylé, BPA-dihydroxylé et BPA-trihydroxylé. Ces composés intermédiaires sont en accord avec plusieurs études menées sur la dégradation du BPA par d'autres procédés d'oxydation avancées [59], [193]. Le deuxième voie consiste à la formation du 4-hydroxyacétophénone et du 4-(propèn-2-yl)phénol par l'attaque des OH^\bullet sur le carbone central du pont méthyle de BPA. Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces non

sélectives, le 4-hydroxyacétophénone peut être hydroxylé à son tour conduisant ainsi à la formation de polyhydroxyacétophénone (dihydroxyacétophénone et trihydroxyacétophénone). L'hydroquinone est formée, en l'occurrence, par addition électrophile des radicaux hydroxyles sur le noyau de BPA. Ce composé est faiblement accumulé dans le milieu et peut se transformer, en partie, en benzoquinone par oxydation à l'anode [46]. De même, l'hydroquinone peut être engendrée à partir du 4-hydroxyacétophénone.

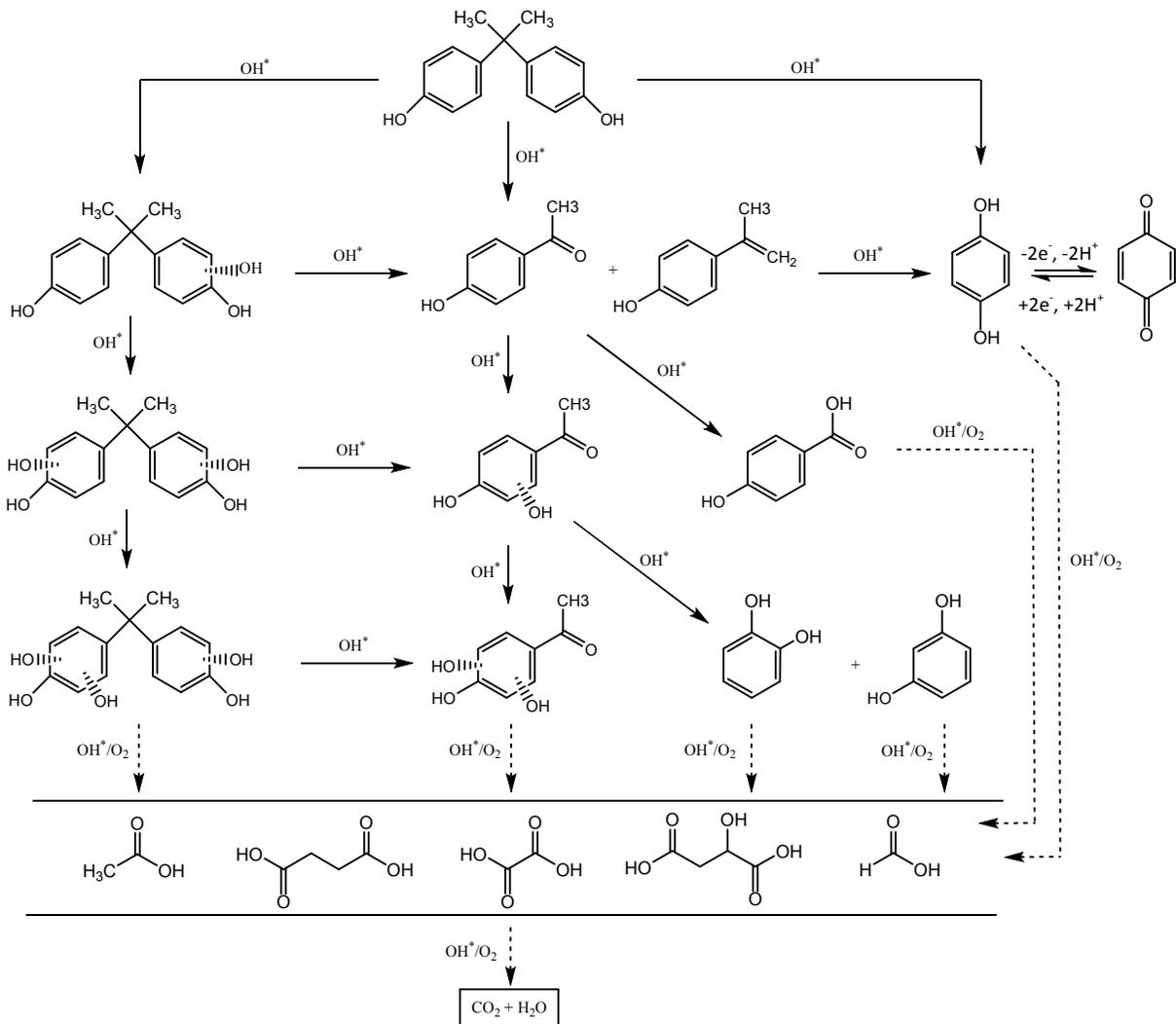


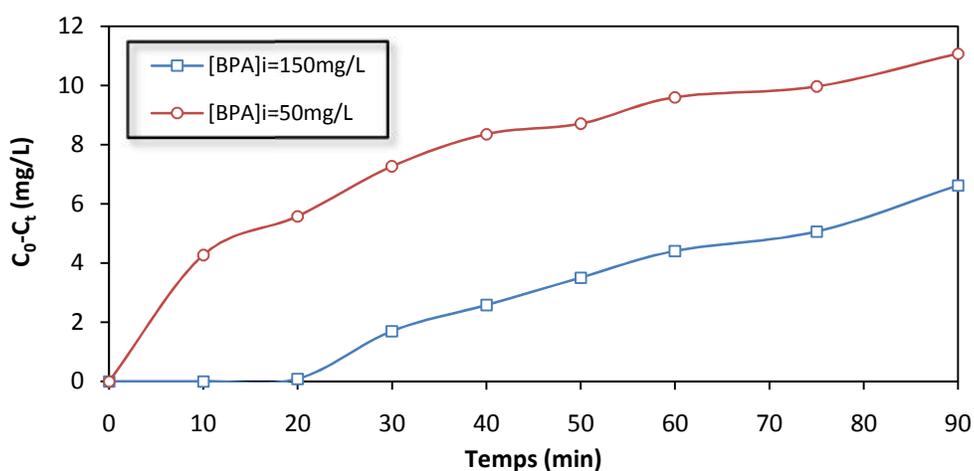
Figure 94. Mécanisme réactionnel proposé pour la dégradation et la minéralisation de BPA par procédé électro-Fenton

L'acide 4-hydroxybenzoïque peut être formé à partir du 4-hydroxyacétophénone également. L'oxydation successive du 4-hydroxyacétophénone donne lieu au catéchol et

au résorcinol. La présence de ces derniers sous-produits a également été prouvée par des études antérieures [157], [195]. Par la suite, l'oxydation par les radicaux hydroxyles des composés aromatiques intermédiaires, déjà citées, conduit à l'ouverture du cycle donnant, ainsi, lieu à des acides organiques à 4 et 2 carbones, respectivement les acides malique et succinique et les acides acétiques et oxalique. Ils seront ensuite minéralisés sous l'action oxydante des $\text{OH}^\bullet/\text{O}_2$ en H_2O et CO_2 [187].

III.4.7. Suivi de la concentration du Fer lors du traitement de BPA par procédé électro-Fenton

L'apparition d'un sous-produit de dégradation sous forme solide contenant du fer (voir chapitre IV) nous a amené à suivre la concentration du fer en solution pour suspecter la possibilité de la formation d'un complexe. Pour cela, des échantillons ont été prélevés lors du traitement de BPA et analysés par spectroscopie d'absorption atomique. Une diminution de la concentration initiale du fer (28 mg/L) a été observée au cours du temps. La Figure 95 représente la variation de $(C_0 - C_t)$ du fer en fonction de la concentration initiale de BPA au cours du temps. Une disparition plus élevée a été observé avec une concentration initiale de BPA plus faible. Lorsque la concentration initiale de BPA diminue de 150 à 50 mg/L, la concentration du fer en solution diminue de 6.6 mg/L et 11 mg/L respectivement au bout 90 minutes de traitement.



Conditions expérimentales : $i = 15 \text{ A}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 600 L/h

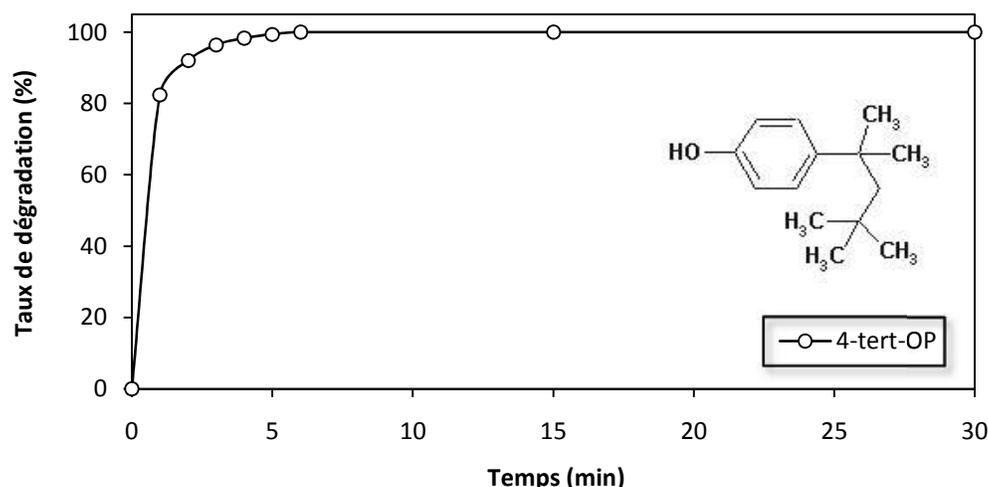
Figure 95. Variation de la concentration du Fer en solution lors du traitement de BPA par le procédé électro-Fenton

Entre autres, pour une même concentration initiale de BPA de 150 mg/L (résultats non représentés), la diminution de la concentration du fer de 0.5 mM à 0.1 mM n'entraîne pas un changement significatif de la concentration du fer en solution entre les deux cas. Ceci indique que la disparition du fer en solution est dépendante des sous produits de dégradation de BPA formés au cours du temps mais aussi de la quantité du fer en solution. Pour mieux comprendre ce phénomène, consulter le chapitre 4 qui caractérise le sous-produit de dégradation formé lors du traitement de BPA par procédé électro-Fenton.

III.4.8. Application du procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote dans le traitement du 4-*tert*-octylphénol

Nous avons utilisé le bisphénol A comme modèle pour étudier le procédé électro-Fenton avec le réacteur à cathode volumique car les alkylphénols sont très peu solubles comparés au BPA. Ainsi après le traitement de BPA par ce procédé à l'échelle semi-pilote, ce dernier a été appliqué au traitement du 4-*tert*-octylphénol. Une solution synthétique à 10 mg/L de 4-*tert*-OP a été donc préparée et une expérience d'électrolyse a été ensuite menée dans les conditions optimales définies précédemment (15 A, 600L/min et $Fe^{2+} = 0,5M$). La Figure 96 représente l'évolution de la dégradation du 4-*tert*-OP au cours du temps lors du traitement. La courbe obtenue montre une dégradation supérieure à 80% après une minute de fonctionnement. En outre, une efficacité de dégradation quasi-totale est atteinte au bout de 5 minutes (> 99%). Ce résultat met en évidence l'efficacité du procédé envisagé dans le traitement de la micropollution avec la perspective d'effectuer le traitement en un seul passage sans avoir nécessité à recirculer la solution contaminée plusieurs fois dans l'électrolyseur. Le calcul de la constante cinétique apparente du 4-*tert*-OP donne : $K_{app} = 0.838 \text{ min}^{-1}$. Par contre, la comparaison entre l'efficacité de dégradation de BPA et celle du 4-*tert*-OP par procédé électro-Fenton montre que ces composés possèdent une cinétique de dégradation voisine. Pour une concentration initiale de 10 mg/L en BPA, une efficacité de dégradation supérieure à 96 % a été observée après 5 minutes du traitement. Cependant au bout de 90 minutes de traitement, la réduction du COT pour la solution du 4-*tert*-OP n'est que de 16 % alors qu'elle est de 54 % pour le BPA à la même concentration. Ce plus faible rendement de minéralisation pour le 4-*tert*-

OP est lié à la difficulté de minéraliser la chaîne aliphatique à 8 carbones qui pèse dans la valeur du COT alors que la totalité des carbones de BPA sont des carbone des cycles aromatiques plus facilement dégradables [47], [160], [188].



Conditions expérimentales : $i = 15$ A, $[4\text{-tert-OP}] = 10\text{mg/L}$, $[\text{FeSO}_4] = 0.5$ mM, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05$ M, $\text{pH} = 2.9 \pm 0.1$, Débit = 600 L/h

Figure 96. Efficacité de la dégradation du 4-tert-OP par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote

III.4.9. Scale-up du procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux

Depuis quelques années, le procédé électro-Fenton est étudié dans les laboratoires pour traiter des polluants chimiques persistants [63], [67], [71], [196–198]. L'intérêt de ce procédé et ses potentialités ont été donc largement démontrés, mais avec des cellules (volumes inférieurs ou de l'ordre du litre) et des électrodes (platine, feutre de carbone, BDD,...) difficilement transposables au niveau pilote industriel. Par conséquent, l'étude du dimensionnement de ce procédé n'a jamais été vraiment examinée dans la littérature. Nous nous sommes intéressés dans cette partie au scale-up du procédé électro-Fenton à cathode volumique à lit fixe de carbone vitreux. Dans ce contexte, le fonctionnement du procédé électro-Fenton avec nos réacteurs à l'échelle laboratoire et à l'échelle semi-pilote a été comparé. Dans les deux cas, l'épaisseur du lit de grains est la même, seule la surface du lit exposée au flux de solution est différente et de ce fait la masse de grains de carbone contenu dans la cassette et composant le lit fixe de la cathode volumique. À l'échelle

laboratoire, le courant optimal imposé lors du traitement de BPA était de 0.8 A. Le rapport de ce courant sur la masse du matériau cathodique utilisée correspond à 0.51 A / 100 g de carbone vitreux. À l'échelle semi-pilote, le courant optimal imposé était de 17.5 A. Ce courant est distribué en parallèle entre 5 cassettes volumiques en carbone vitreux ce qui correspond alors à 3.5 A / cassette. Ainsi le courant imposé rapporté à la masse de grains de carbone vitreux par cassette correspond également à 0.51 A / 100 g de carbone vitreux. La comparaison de ces résultats montre que le courant appliqué est proportionnel à la masse du matériau cathodique utilisée. Pourtant, le calcul de la surface externe de la cathode en face du flux de circulation du fluide à l'échelle laboratoire et à l'échelle semi-pilote correspond respectivement à 66 cm² et 288 cm². Le rapport de ces surfaces (288 cm²/ 66 cm²) correspond à une valeur de 4.36. De même, le calcul du rapport courant optimal imposé à l'échelle laboratoire et à l'échelle semi-pilote (3.5 A/ 0.8A) donne une valeur de 4.37. Ce dernier est égal à la valeur du rapport des surfaces calculé précédemment. Une densité de courant de 0.012 A/cm² est donc trouvée dans les deux cas. Ceci permet de conclure que le courant optimal à appliquer est proportionnel à la surface de la cathode. À cet égard, le dimensionnement du procédé électro-Fenton à cathode volumique à lit fixe de carbone vitreux peut être déduit. Un calcul de l'intensité du courant à imposer peut être déterminé en fonction de la surface cathodique utilisé sur le pilote envisagé. Ce dernier peut être donc projeté à des échelles pilotes industrielles sans nécessité à des recours vers des optimisations supplémentaires au niveau du courant à appliquer. On peut donc prévoir un réacteur industriel du procédé électro-Fenton formé par n cassettes qui fonctionne avec une intensité imposé de (n × I) puisque nous avons démontré que le courant est distribué équitablement au niveau de différentes cathodes volumiques (paragraphe III.4.1.5). On pourrait également prévoir une autre configuration en augmentant la taille de la cassette donc de la surface traversée par le flux de solution. Le problème de cette solution réside dans le risque d'avoir une tension d'électrolyse plus importante en raison d'un courant plus important circulant entre les électrodes contrairement à la configuration avec les cathodes en série pour une quantité équivalente de grains (Figure 54). Cette étude met donc en évidence la particularité du

réacteur électrochimique utilisé dont la configuration de ses électrodes est facilement transposable au niveau industriel.

III.4.10. Analyse des coûts du traitement par procédé électro-Fenton

L'analyse des coûts de traitement par un procédé envisagé est une étape essentielle pour les comparer avec ce qui est proposé dans la littérature. En outre, l'ensemble des coûts totaux (CT) relatifs au traitement par un procédé donné se partage entre [121] : les coûts de production du procédé qui sont des coûts fixes (CP), les coûts de fonctionnement du procédé qui sont des coûts variables (CF) et les coûts de maintenance qui sont des coûts fixes également (CM), selon la relation suivante : $CT = CP + CF + CM$.

Dans ce paragraphe, on va s'intéresser seulement aux coûts de fonctionnement du procédé électro-Fenton. Ces derniers regroupent l'ensemble des coûts énergétiques nécessaires au fonctionnement des composants électriques du procédé (redresseur du courant, pompe de circulation, pompes à air...) et celui des réactifs chimiques utilisés ($FeSO_4$, Na_2SO_4 , H_2SO_4 ...). La quantité d'énergie consommée, exprimée en kWh, est déterminée à partir des relations suivantes [46] :

$$\text{Énergie électrique (J)} = U \times I \times \Delta t$$

où U : représente la tension entre les deux électrodes (V) ;

I : l'intensité du courant (A) ;

Δt : la durée du traitement (s).

Or, la puissance électrique, est, par définition : $P (W) = U \times I$

L'énergie électrique consommée en kWh est donnée alors par la relation :

$$W (\text{kWh}) = [(P \times \Delta t) \times 10^{-3}] / 3600$$

Le Tableau 28 regroupe l'ensemble des coûts des réactifs chimiques estimé en €/m³ (non incluant les frais de transport) ainsi que le coût de la consommation énergétique total (€)

pour différent temps de traitement par procédé électro-Fenton exprimé selon la nécessité de traitement en fonction de la concentration des polluants soit 1 h, 10 h et 24 h. Une estimation des coûts totaux de fonctionnement du procédé a été également calculée. L'exploitation des coûts de fonctionnement calculés montre que ces derniers sont principalement dus aux coûts des réactifs chimiques utilisés pour ajuster le pH et augmenter la conductivité de l'eau. Les coûts des réactifs chimiques ont été estimés à titre indicatif pour des quantités industrielles achetées en tonne de produits. Les coûts énergétiques totaux sont relativement faibles et dépendent fortement du prix d'électricité qui est estimé dans cette étude à 0.11 €/kWh (prix unitaire de l'électricité pour usage industriel en France). La comparaison de ces résultats avec la littérature montre que le procédé électro-Fenton se situe dans l'ordre de grandeurs des coûts de fonctionnement acceptables. Silva et ses *coll.* ont reporté récemment dans leur étude que les coûts d'une heure de pré-traitement par procédé photo-Fenton coûtent environ 0,021 €/m³ [199]. Ce dernier peut augmenter car il dépend aussi de la législation de la station d'épuration et l'exigence du pays concerné. Cependant, le couplage entre le procédé photo-Fenton et le traitement biologique conduit à un coût de traitement de 7 €/m³ [200]. En outre, Trabelsi et ses *coll.* ont reporté que le traitement électrochimique par oxydation anodique sur une électrode de BDD conduit à un coût de fonctionnement de l'ordre de 0,706 €/m³ [46]. En conclusion, des coûts de fonctionnement du procédé électro-Fenton à cathode volumique en carbone vitreux sont raisonnables par comparaison avec les coûts de fonctionnement des procédés d'oxydation avancées trouvées dans la littérature ce qui permet d'envisager l'utilisation de ce procédé comme un pré-traitement avant un traitement biologique.

Consommables chimiques			
Réactifs ajoutés	FeSO ₄	Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
Quantité ajoutée (Kg/m ³)	0.03	7.10	0.20
Coût (€/m ³)	0.002	0.65	0.03
Coût total des réactifs ajoutés	0.68 (€/m³)		

Consommations énergétiques			
Durée du traitement (h)	1	10	24
Puissance (pompe de circulation)	0.09 kW		
Consommation énergétique (kWh)	0.09	0.90	2.16
Coût énergétique (€)	0.01	0.10	0.24
Puissance (pompe à air)	0.065 kW		
Consommation énergétique (kWh)	0.19	1.95	4.68
Coût énergétique (€)	0.02	0.21	0.52
$I_{\text{imposée}}$	17.5 A		
$U_{\text{mesuré}}$	5.47 V		
Consommation énergétique (kWh)	0.10	0.96	2.31
Coût énergétique (€)	0.01	0.11	0.25
Coût énergétique total (€)	0.04	0.42	1.01
Coût de fonctionnement (€/m³)	0.72	1.09	1.68

Tableau 28. Estimation des coûts de fonctionnement du procédé électro-Fenton

III.4.11. Conclusion

Dans cette étude, le fonctionnement du procédé électro-Fenton dans un réacteur à cathode volumique en carbone vitreux a été étudié à une échelle semi-pilote (15 L) avec un réacteur électrochimique pouvant présenter jusqu'à 5 cathodes volumiques en série. Plusieurs paramètres ont été étudiés et optimisés en utilisant des solutions synthétiques de bisphénol A. L'efficacité de ce système a été examinée en suivant la concentration du polluant au cours du temps. La production du peroxyde d'hydrogène et des radicaux hydroxyles a été également mise en évidence ce qui permet de montrer que cet électrolyseur est adapté au procédé électro-Fenton. L'étude de minéralisation de

bisphénol A par procédé électro-Fenton a été, de même, étudiée à cette échelle. Les sous-produits métabolites issus de la dégradation de bisphénol A par procédé électro-Fenton ont été identifiés et suivis au cours du temps. Un mécanisme réactionnel de dégradation est proposé. Par la suite le procédé électro-Fenton a été appliqué dans le traitement d'un alkylphénol type, le 4-*tert*-octylphénol. Les résultats obtenus montrent que le procédé électro-Fenton appliqué dans le réacteur envisagé possède la capacité à traiter le bisphénol A et/ou les alkylphénols, et les transformer en des substances moins toxiques voir biodégradables ce qui permet d'envisager l'utilisation de ce type de réacteur à l'échelle pilote industrielle en le couplant avec un traitement biologique. Finalement, l'étude du dimensionnement du réacteur a été abordée avec une estimation des coûts de fonctionnement du procédé électro-Fenton.

Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons fait l'étude du traitement d'un perturbateur endocrinien phénolique, le bisphénol A, par un procédé électrochimique d'électro-Fenton. Cette étude repose sur l'utilisation d'un réacteur électrochimique ouvert monocompartimenté à cathode volumique à lit fixe à écoulement piston. Une cathode volumique à lit fixe de grains de carbone graphite ou vitreux a été utilisée dans ce procédé. Dans un premier temps, l'application du procédé électro-Fenton a été réalisée en batch dans un réacteur électrochimique à l'échelle laboratoire de 1.5 L de capacité volumique avec un débit de plusieurs litres par minutes. Les résultats obtenus à cette échelle ont montré la capacité du procédé électro-Fenton à traiter le bisphénol A et le transformer en des substances moins toxiques voir plus biodégradables. De même, les résultats observés lors de l'application du procédé envisagé dans le traitement d'un alkylphénol type, le 4-éthylphénol, ont permis de mettre en évidence l'efficacité du traitement dans un réacteur électrochimique à cathode volumique à lit fixe à écoulement piston. Dans un deuxième temps, le procédé électro-Fenton a été appliqué en batch à l'échelle semi-pilote en utilisant un réacteur électrochimique de 15 L de capacité volumique avec des débits pouvant atteindre le m³/heure. Ce dernier repose sur le même principe de fonctionnement du petit électrolyseur c.-à-d. un réacteur électrochimique à cathode volumique à lit fixe, mais à une échelle plus grande possédant, ainsi, 5 cathodes volumiques en alternance avec 6 anodes en DSA. Après l'optimisation du système à cette échelle, le fonctionnement du procédé électro-Fenton dans un réacteur à cathode volumique a été examiné par comparaison entre le fonctionnement des deux réacteurs. Une étude du dimensionnement du réacteur a été abordée avec une estimation des coûts de fonctionnement du procédé. Les sous produits de dégradation de bisphénol A ont été suivis en mettant en œuvre des techniques de chromatographie liquide (LC-MS/MS, HPLC-DAD, chromatographie ionique) et un mécanisme de dégradation par le procédé électro-Fenton a été suggéré. Pour conclure, les résultats obtenus avec la configuration du réacteur étudié permettent d'envisager l'utilisation de ce type de réacteur à l'échelle pilote industriel pour le traitement par ce procédé électro-Fenton des polluants organiques récalcitrants en amont

du traitement biologique. Bien que l'étude d'optimisation ait été réalisée avec des concentrations en BPA élevées (ordre de 150 mg/L), les expériences réalisées pour de plus faibles concentrations de BPA et 4-*tert*-OP ont montré que quelques minutes suffisaient pour dégrader ces composés récalcitrants. Dans le cas de solutions qui seraient moins concentrées, on peut envisager qu'un seul passage à travers le réacteur ou des réacteurs en cascade peut être suffisant pour un traitement efficace conduisant à la biodégradabilité des polluants. La Figure 97 représente un schéma de la stratégie d'un pré-traitement par procédé électro-Fenton à l'échelle industrielle.

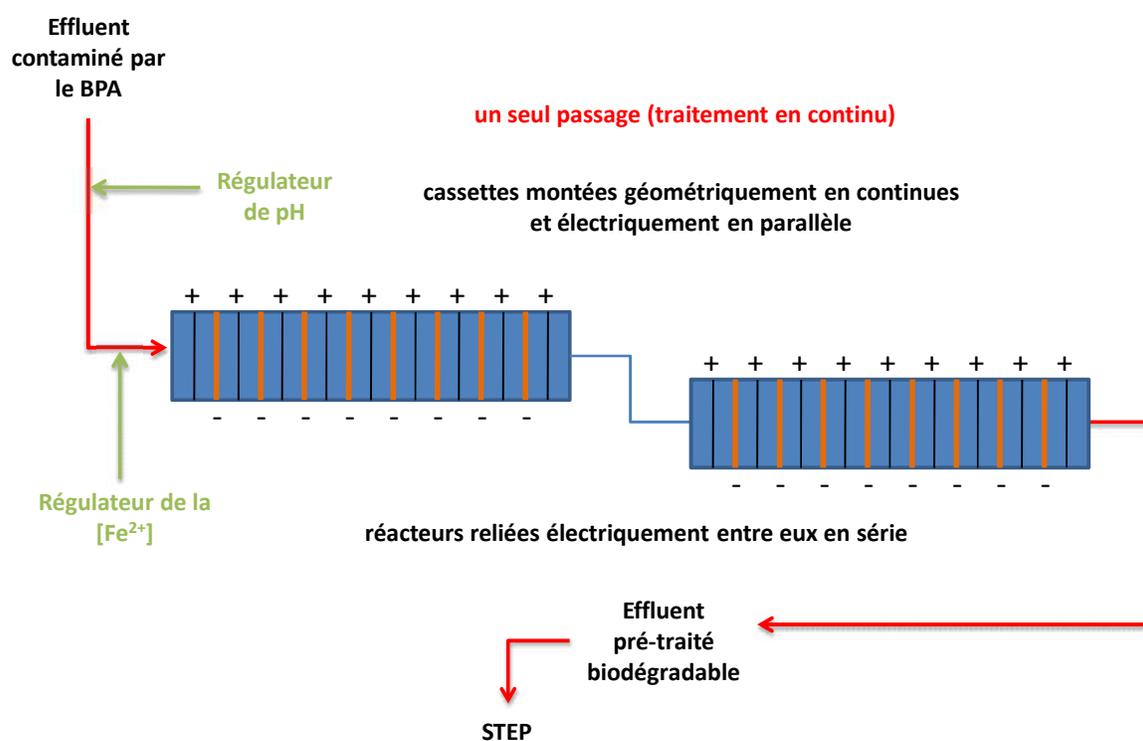


Figure 97. Schéma du scale-up du procédé électro-Fenton à l'échelle industrielle

Annexes

Annexe 1 : Constantes cinétiques apparentes de la dégradation de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire

Annexe 2 : Constantes cinétiques apparentes de la dégradation de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote

Annexe 3 : Dimensions du réacteur électrochimique utilisé dans l'application du procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire

Annexe 4 : Photographie du système électro-Fenton utilisé à l'échelle semi-pilote

Annexe 5 : Photographies du système de contrôle électrique et de sécurité intégré avec le pilote d'électro-Fenton à l'échelle semi-pilote

Annexe 6 : Protocole expérimental détaillé de la détermination de la DBO₅

Annexe 7 : Photographies de la mousse formée lors du traitement de BPA par le procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote avec l'utilisation de l'oxygène comme source de barbotage

Annexe 1

<i>Electrolyseur d'Électro-Fenton à l'échelle laboratoire</i>				
<i>Cathode volumique en carbone graphite</i>	<i>Paramètres fixés</i>	<i>Paramètres testés</i>		<i>K_{app} (min⁻¹)</i>
		[BPA] _i = 150 mg/L [Fe ²⁺] = 0.5 mM [Na ₂ SO ₄] = 50 mM Débit = 6 L/min	I _{imposé} =	0.2 A 0.5 A 0.7 A 0.8 A 1.0 A
<i>Cathode volumique en carbone vitreux</i>	[BPA] _i = 150 mg/L [Fe ²⁺] = 0.5 mM [Na ₂ SO ₄] = 50 mM Débit = 6 L/min	I _{imposé} =	0.2 A	0.003
			0.5 A	0.008
			0.7 A	0.009
			0.8 A	0.021
			1.0 A	0.021
			1.2 A	0.019
	I _{imposé} = 0.8 A [Fe ²⁺] = 0.5 mM [Na ₂ SO ₄] = 50 mM Débit = 6 L/min	[BPA] _i =	1 mg/L	1.677
			10 mg/L	0.394
			25 mg/L	0.183
			50 mg/L	0.052
			100 mg/L	0.023
			150 mg/L	0.016
I _{imposé} = 0.8 A [BPA] _i = 150 mg/L [Na ₂ SO ₄] = 50 mM Débit = 6 L/min	[Fe ²⁺] =	0.01 mM	0.007	
		0.1 mM	0.018	
		0.5 mM	0.016	
		1.0 mM	0.015	
		2.5 mM	0.014	

Tableau 29. Variation de la constante cinétique apparente de la dégradation de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire

Annexe 2

<i>Electrolyseur d'Électro-Fenton à l'échelle semi-pilote</i>				
<i>Cathode volumique en carbone vitreux</i>	<i>Paramètres fixés</i>	<i>Paramètres testés</i>	<i>K_{app} (min⁻¹)</i>	
	[BPA] _i = 150 mg/L [Fe ²⁺] = 0.5 mM [Na ₂ SO ₄] = 50 mM Débit = 600 L/h	I _{imposé} =	10 A	0.038
			15 A	0.045
			17.5 A	0.055
			25 A	0.037
			30 A	0.033
	I _{imposé} = 15 A [Fe ²⁺] = 0.5 mM [Na ₂ SO ₄] = 50 mM Débit = 600 L/h	[BPA] _i =	10 mg/L	0.663
			25 mg/L	0.253
			50 mg/L	0.151
			75 mg/L	0.094
100 mg/L			0.077	
I _{imposé} = 15 A [BPA] _i = 150 mg/L [Fe ²⁺] = 0.5 mM Débit = 600 L/min	[Na ₂ SO ₄] =	1 mM	0.016	
		5 mM	0.024	
		10 mM	0.030	
		50 mM	0.045	
		250 mM	0.057	
I _{imposé} = 15 A [BPA] _i = 150 mg/L [Fe ²⁺] = 0.5 mM [Na ₂ SO ₄] = 50 mM	Débit =	200 L/h	0.038	
		600 L/h	0.045	
		1000 L/h	0.066	
I _{imposé} = 15 A [BPA] _i = 150 mg/L [Fe ²⁺] = 0.5 mM [Na ₂ SO ₄] = 50 mM Débit = 600 L/h	Nombres d'électrodes	2A + 1C	0.0080	
		2A + 1C + 4BP	0.015	
		6A + 5C	0.045	
I _{imposé} = 15 A [BPA] _i = 150 mg/L [Fe ²⁺] = 0.5 mM [Na ₂ SO ₄] = 50 mM Débit = 600 L/h	Type de barbotage	Air	0.045	
		Oxygène	0.140	

Tableau 30. Variation de la constante cinétique apparente de la dégradation de BPA par procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote

Annexe 3

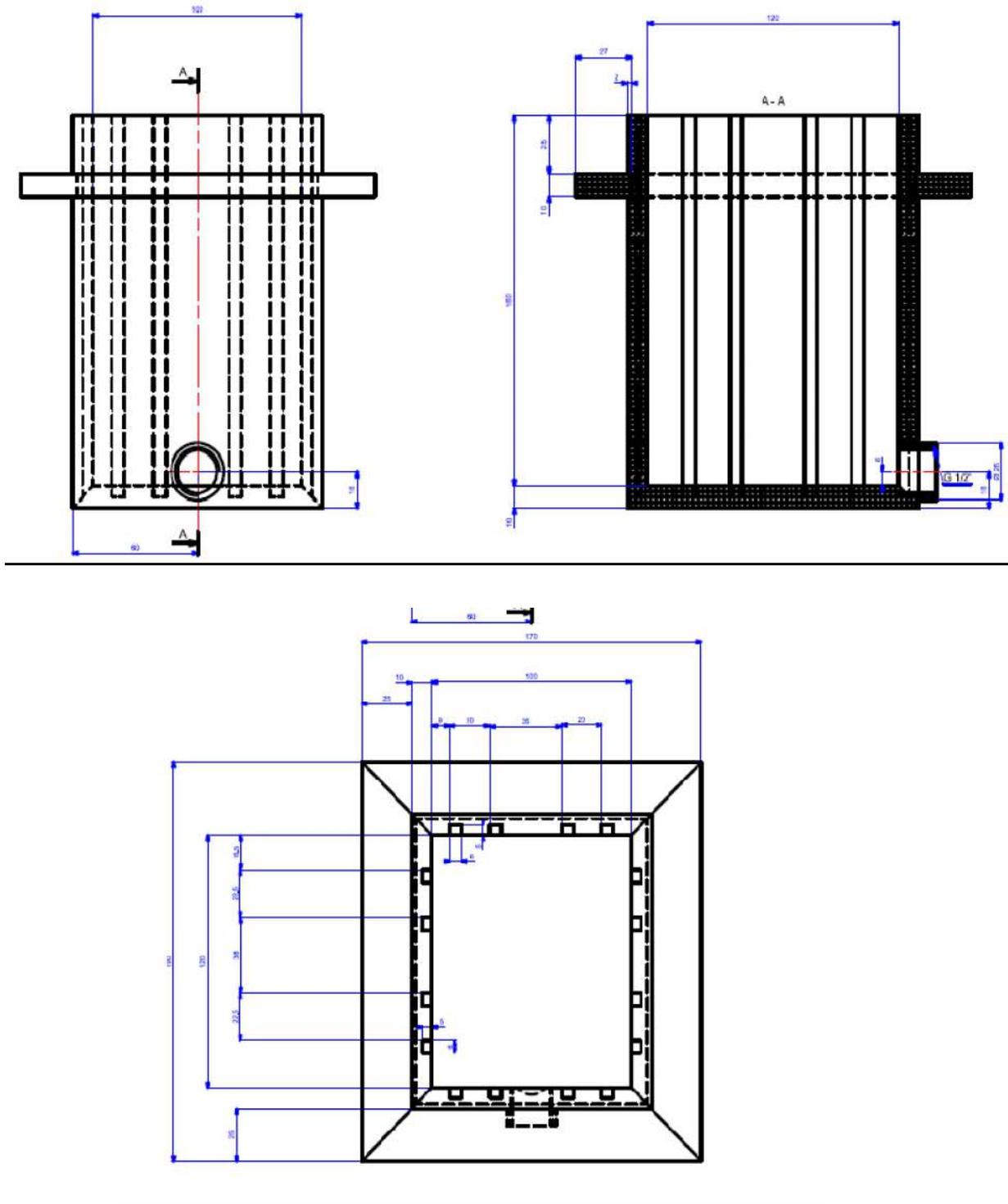


Figure 98. Dimensions du réacteur électrochimique utilisé dans l'application du procédé électro-Fenton à l'échelle laboratoire

Annexe 4

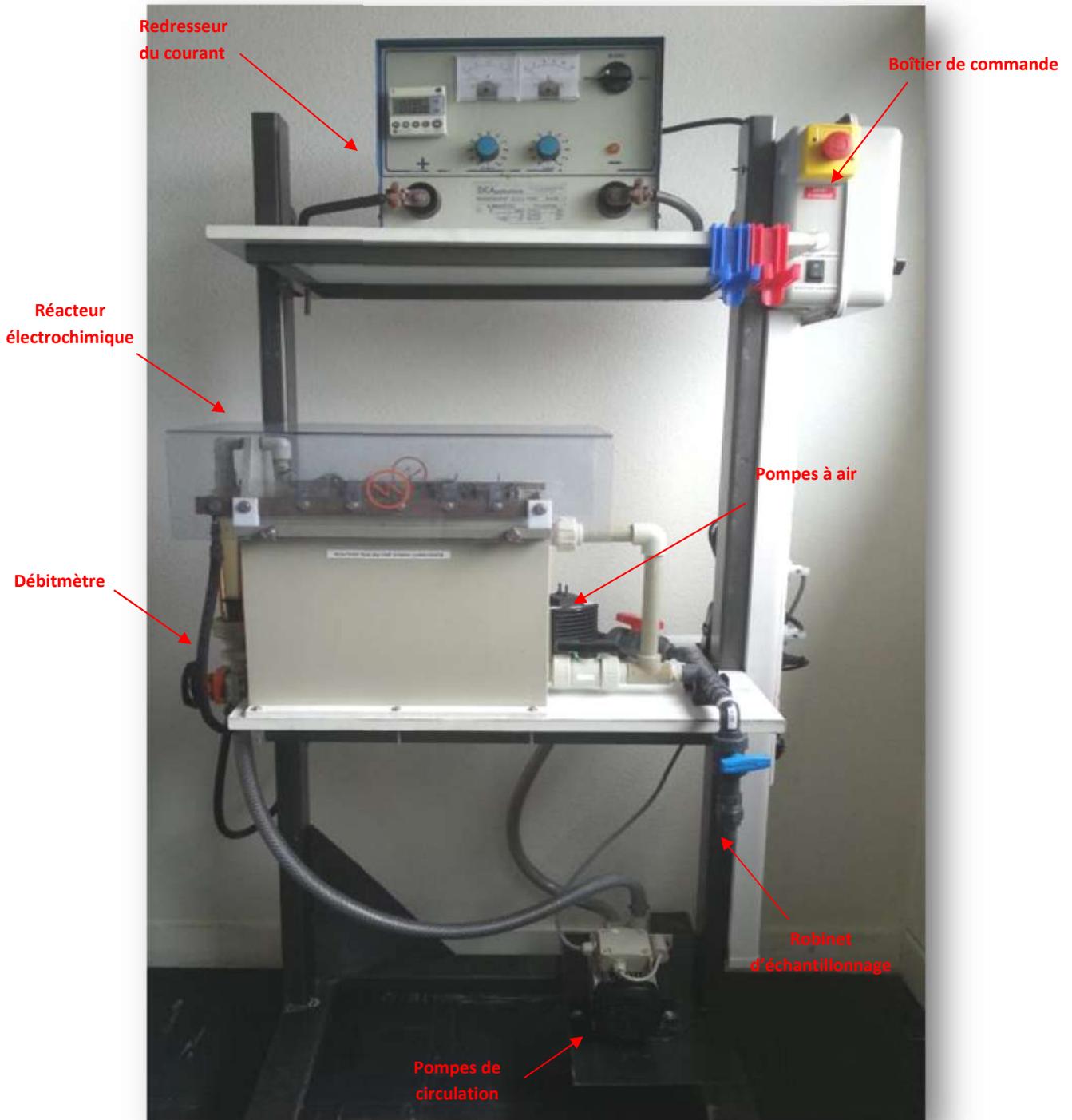


Figure 99. Photographie du système électro-Fenton développé dans le laboratoire à l'échelle semi-pilote

Annexe 5

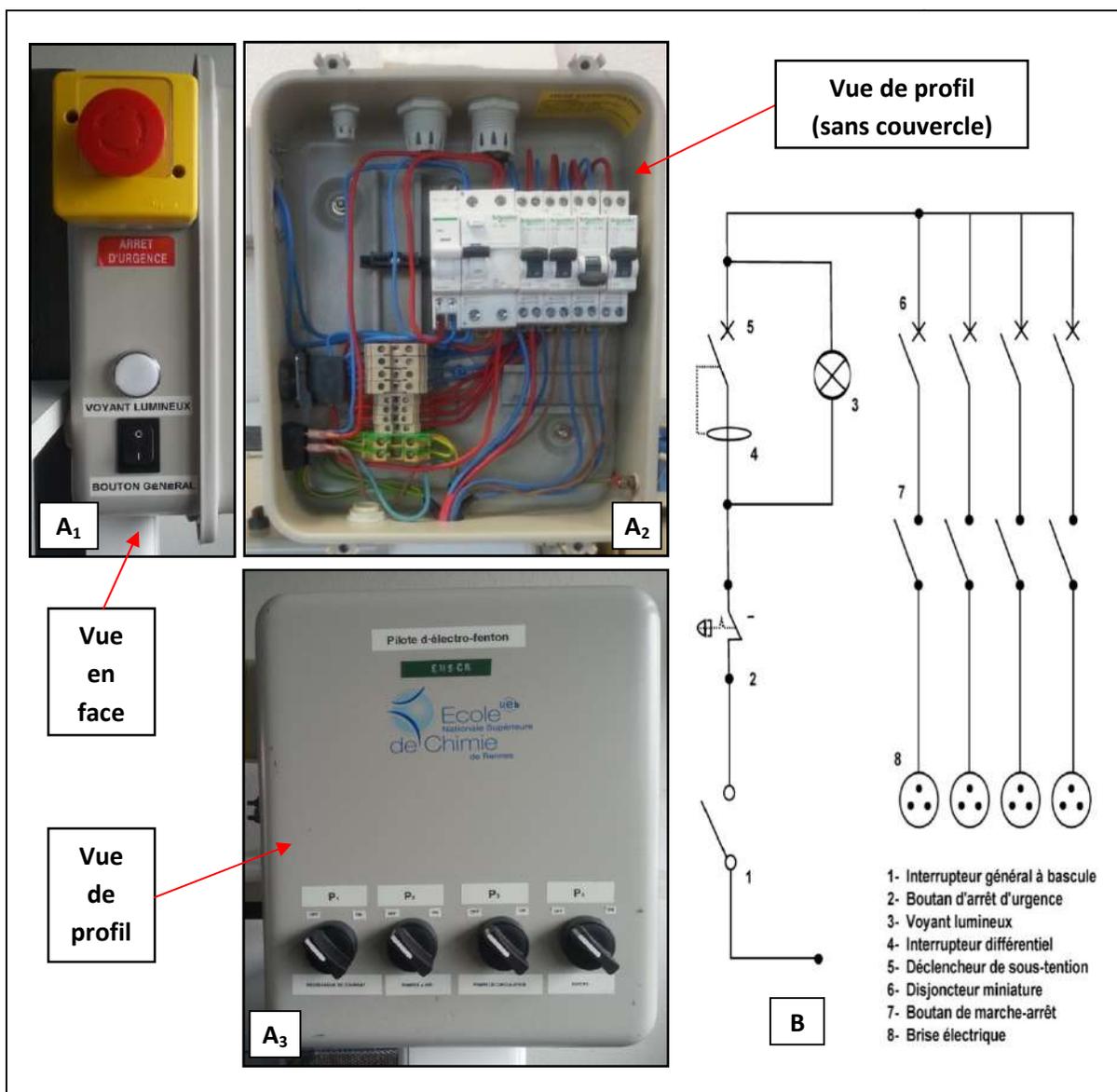


Figure 100. (A) Photographies du système de contrôle électrique et de sécurité intégré avec le pilote d'électro-fenton (B) Circuit électrique de différents composants électriques intégrés avec le système d'électro-Fenton

Un tableau de contrôle électrique avec un système de protection individuel ont été intégrés avec l'électrolyseur (GEEP) assurant la sécurité du système et le pilotage électrique de fonctionnement du procédé. Ce système est contenu dans un coffret électrique et piloter par l'extérieur grâce à un interrupteur général (à bascule) avec 4 boutons marche-arrêt (Réf. : Schneider Electric ZB5AD2 et ZB5AZ101) et un bouton

d'arrêt d'urgence. À l'intérieur, un interrupteur différentiel (Réf.: Schneider Electric A9R11240, 2P 40A 30mA type AC), un déclencheur de sous-tension (Réf. : Schneider Electric A9A26969, iMNx 220-240V type AC), un disjoncteur miniature (Réf. : Schneider Electric A9N21025, DT40 1P+N 16A COURBE C) et 3 autres disjoncteurs miniatures (Réf. : Schneider Electric A9N21024, DT40 1P+N 10A COURBE C) ont été câblées entre eux avec les composants extérieurs du coffret pour alimenter une série de prises électriques en courant alternatif en toute sécurité. Un voyant lumineux (Réf. : Schneider Electric ZB5AVM1 et ZB5AV013) a été ajouté comme témoin sur le coffret. Le redresseur de courant, la pompe centrifuge ainsi que les pompes à air sont ainsi connectés via la série de prises électriques et alimentés avec le courant électrique de ce système. Le câblage des composants électriques a été fait selon la norme française d'installation électrique (NF C 15-100). La norme relative à la couleur des fils électriques a été bien respectée dans ce système. Les fils électriques de phase (L) sont en rouge (ou en marron) tandis que les fils de neutre (N) sont en bleu. Les fils de terre (T) sont en jaune et vert. Le section minimal des fils électriques utilisés pour le câblage est de 1.5 mm² et peut aller jusqu'à 2.5 mm² selon la nécessité. Concernant la position du branchement des fils électriques sur les prises : la phase étant à droite, le neutre étant à gauche et la terre étant au milieu (Figure 100). Tous les composants de ce procédé ont été mis sur un chariot, composé de 3 étagères, et équipé par des roulettes facilitant son déplacement en cas de transport possible sur le terrain et même dans le laboratoire.

Annexe 6

Protocole de la détermination de la DBO₅

La DBO₅ est déterminée selon le protocole expérimental suivant [187] :

- Lavage des boues :
 - Prendre un volume de boue et le centrifuger, enlever le surnageant;
 - Rajouter un volume d'eau du robinet et centrifuger, enlever le surnageant;
 - Recommencer cette étape quatre fois;
 - Remettre en suspension les boues sous agitation.

- Détermination de la concentration des boues :
 - Peser une coupelle en aluminium vide;
 - Prendre 5 ml de la solution de boue remise en suspension;
 - Placer ces 5 ml dans la coupelle en aluminium que l'on place sous une lampe pour faire sécher (ou dans un étuve à 100°C pendant 2h);
 - Peser cette coupelle pour connaître la masse de matière sèche présente.

Pour la DBO₅, on utilise des boues activées à la concentration de 0.05 g/L.

- Composition des solutions nutritives :

↳ Préparer séparément les solutions nutritives suivantes :

- MgSO₄.7H₂O à une concentration de 22.5 g/L
- CaCl₂ à une concentration de 27.5 g/L
- FeCl₃ à une concentration de 0.15 g/L
- NH₄Cl à une concentration de 2.0 g/L

↳ Préparer aussi les solutions tampon suivantes :

- Na₂HPO₄ à une concentration de 6.8 g/L
- KH₂PO₄ à une concentration de 2.8 g/L

- Préparation de l'échantillon témoin :

Pour le contrôle de la DBO_5 , préparer une solution de 1500 mg/L d'acide glutamique et 1500 mg/L de glucose. La neutraliser avec du KOH de façon à avoir un de $pH = 7.0 \pm 0.2$

- Peser séparément : 1.5 g de glucose et 1.5 g d'acide glutamique
- Mettre le tout dans fiole jaugée de 100 ml.
- Compléter à l'eau distillée (le pH doit être $7,0 \pm 0.2$)

On obtient une concentration de 1500 mg/L. Dans le protocole, la solution témoin à DBO est d'environ 200 ppm → On se place donc dans la gamme 0-400 ppm.

- Préparation de l'échantillon (gamme 0-400 ppm) :

Dans cette gamme, la composition du milieu est la suivante :

- 250 μ L de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (22.5 g/L)
- 250 μ L de $CaCl_2$ (27.5 g/L)
- 250 μ L de $FeCl_3$ (0.15 g/L)
- 250 μ L de NH_4Cl (2.0 g/L)
- 142 ml d'échantillon (dans le cas du témoin : 14.2 ml d'acide glutamique et de glucose puis compléter avec de l'eau jusqu'à 142 ml)
- 1.25 ml de solution tampon (St) : (Na_2HPO_4 6.8 g/L; KH_2PO_4 2.8 g/L)
- 20 ml de solution de boues activées à 0.05 g/L

Soit un volume total de 164 ml. Le facteur de dilution est de 10.

- Préparation de l'échantillon blanc :

Pour le blanc, la composition du milieu est la suivante :

- 800 μ L de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (22.5 g/L)
- 800 μ L de $CaCl_2$ (27.5 g/L)
- 800 μ L de $FeCl_3$ (0.15 g/L)
- 800 μ L de NH_4Cl (2.0 g/L)
- 425 ml de solution de boues activées à 0.05 g/L

On ajuste le pH de ce mélange comportant les bactéries plus la solution nutritive. On ajoute ensuite 4 ml de solution tampon sans oublier l'agitateur. Soit un volume total de 432 ml. Le facteur de dilution est de 1.

- Démarrage de la mesure :

- Mettre le barreau magnétique dans le flacon à DBO
 - Insérer le capuchon en caoutchouc sur le flacon à DBO
 - Mettre deux cristaux de NaOH dans le capuchon en caoutchouc (le NaOH ne devrait en aucun cas toucher la solution)
 - Visser les systèmes OxiTop sur les flacons à DBO
 - Appuyer simultanément sur Set M du système de mesure pendant deux secondes : le chiffre zéro doit s'afficher
 - Placer le système d'agitation dans l'étuve réglée à 20°C
 - Placer les flacons sur le système d'agitation
- Lecture de la valeur DBO₅ :
 - Appuyer sur le bouton M à droite du système : la valeur de la DBO s'affichera directement.
 - Ne pas oublier de multiplier par le facteur de dilution.

Annexe 7



Figure 101. Photographies de la mousse formée lors du traitement de BPA par le procédé électro-Fenton à l'échelle semi-pilote avec l'utilisation de l'oxygène comme source de barbotage

Chapitre IV

*Étude et caractérisation de sous produit de
dégradation insoluble issu du traitement prolongé
de bisphénol A par procédé électro-Fenton*

Introduction

Lors des expériences effectuées avec l'électrolyseur à l'échelle semi-pilote avec bullage d'oxygène pendant le traitement de solutions concentrées en bisphénol A, nous avons constaté au bout d'une heure l'apparition d'une poudre noirâtre en quantité assez importante dont la flottation était favorisée par la formation de mousses en abondance. Après avoir supposé que cette poudre pourrait provenir du matériau de la cathode, il s'est avéré que ce composé pulvérulent résultait du processus de dégradation par le procédé électro-Fenton de bisphénol A. Nous avons donc décidé de récupérer et caractériser ce solide qui se présente sous forme de particules. Cette caractérisation a été effectuée avec les différentes techniques du laboratoire (MEB, TGA, IR, EA, XRF, AAS, UV-VIS, MEC, MS, ICP-OES, RMN, RPE et SQUID) afin d'essayer de valoriser ces particules comme nouveau matériau et aboutir au développement d'un procédé de traitement électrochimique qui entre totalement dans le cadre de la conception d'un développement durable. Dans un premier temps, les particules que l'on va nommer polymère (polyBPA-Fe) étant très faiblement solubles dans les solvants organiques (acétone, éthanol, toluène, DMF, DMSO, hexane, cyclohexane, dichlorométhane, chloroforme), ni même dans le milieu aqueux, nous avons eu recours à des techniques de caractérisation de matériaux solides. Par la suite, nous avons pu finalement dissoudre le composé en milieu aqueux mais à pH basique ≥ 12 , ce qui a permis d'utiliser d'autres techniques de caractérisation et d'aller plus loin dans cette étude. La totalité des analyses est résumée par la Figure 102.

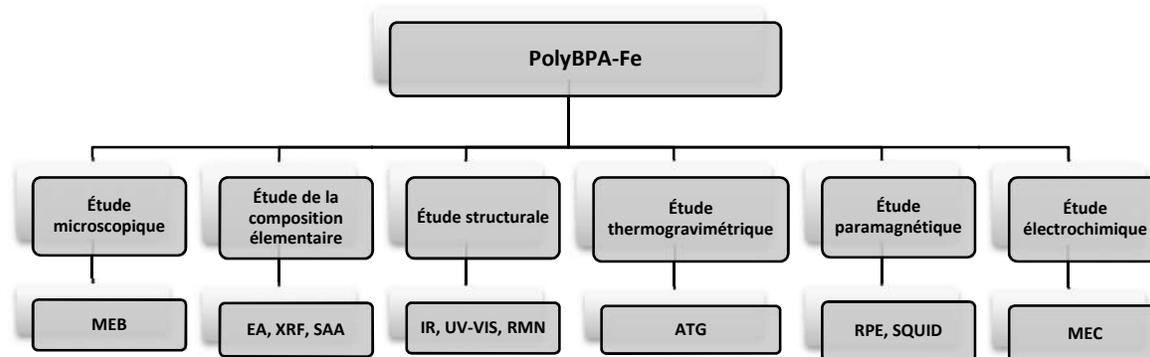


Figure 102. Liste des études effectuées sur le matériau/polymère (polyBPA-Fe) issu du traitement de BPA par le procédé électro-Fenton

Partie VI.1

Conditions expérimentales

Dans la première partie du chapitre 4, nous présentons toutes les techniques et appareillages utilisés dans l'identification et la caractérisation de sous produits de dégradation solide issus lors du traitement de bisphénol A par le procédé électro-Fenton. Ainsi, nous décrirons les conditions expérimentales appliquées à l'échantillon lors des analyses (matériau solide, en solution, pH, concentration,...) et préciserons le laboratoire avec lequel nous avons effectué l'analyse des échantillons (ENSCR, CRMPO, CMEBA,...).

IV.1.1. Matériau issu de la dégradation de bisphénol A par procédé électro-Fenton

Le composé résultait du processus de dégradation de bisphénol A par le procédé électro-Fenton sous forme de particules solides (polyBPA-Fe) a été récupéré et lavé tout d'abord avec l'éthanol et ensuite avec de l'eau ultra-pure. Après séchage, ce composé est utilisé dans l'étude d'identification et de caractérisation effectuées dans ce chapitre.

IV.1.2. Techniques et appareillages utilisés

- Microscopie à balayage électronique (MEB)

Les analyses par microscopie à balayage électronique (MEB) ont été faites au centre de microscopie électronique à balayage et microanalyse (C.M.E.B.A) à l'université de Rennes 1. Un MEB à effet de champ JSM 6301F destiné à l'observation d'échantillons secs, conducteurs ou faiblement isolants, avec une excellente résolution, en particulier à basse tension de marque JEOL a été utilisé.

- Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée avec un appareil TA SDT Q600. Une masse initiale exacte (à 0.01 mg près) d'environ 12 mg d'échantillon a été mesurée pour chaque analyse. Les mesures ont été effectuées sous deux atmosphères : sous atmosphère oxydant (en présence d'O₂) et sous atmosphère inerte (en présence d'azote).

- Spectrométrie infra-rouge (IR)

Le spectre infrarouge a été enregistré sur un spectromètre à transformée de Fourier Thermo Nicolet de modèle Avatar 320 (Équipe COS, ENSCR). L'échantillon en poudre (1 mg) est mélangé avec 130 mg de KBr anhydre en utilisant un mortier. Le mélange est comprimé jusqu'à la formation d'une pastille. La pastille est scannée 32 fois entre 500 et 4000 cm⁻¹. Les valeurs des bandes d'absorption sont exprimées en cm⁻¹.

- **Analyse élémentaire (EA)**

La composition élémentaire (C, H, N et S) a été déterminée au centre régional de mesures physiques de l'Ouest (CRMPO) à l'Université de Rennes 1. Un microanalyseur Flash EA1112 (Thermo Electron) permettant l'analyse centésimale des 4 éléments : carbone, hydrogène, azote et soufre sur des quantités inférieures au milligramme, a été utilisé.

- **Fluorescence des rayons X (XRF)**

L'analyse par Fluorescence des rayons X (XRF) a été effectuée avec un spectrophotomètre X-RAY PAN Analytical Mini Pal 2. Une énergie de bombardement de 20 keV a été appliquée pour caractériser la présence du Fer dans l'échantillon (ENSCR).

- **Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)**

La quantification du pourcentage massique en Fer dans l'échantillon en solution a été déterminée par spectroscopie d'adsorption atomique (SAA). Une gamme d'étalonnage du Fer (II) a été préparée dans un milieu acide (pH 2.5). Un spectromètre d'absorption atomique (AGILENT AA 140) équipé d'une lampe multiéléments (INTERCHIM AA-13) a été utilisé (ENSCR).

- **Voltampérométrie avec la microélectrode à cavité (MEC)**

La microélectrode à cavité (MEC) a été employée pour caractériser électrochimiquement nos particules insolubles. La microcavité possédant un diamètre de 50 μm et une profondeur de 17 μm a été remplie avec la poudre. Les mesures ont été effectuées dans un milieu acide (H_2SO_4 1M) en utilisant une cellule électrochimique classique avec une électrode de référence en Ag/AgCl.

- **Spectroscopie UV-VIS**

Le spectre UV-Vis de l'échantillon en solution a été enregistré sur un spectrophotomètre UV-1605 SHI MQDZU. Un logiciel UV-PROBE a été utilisé pour traiter les données (TP B, ENSCR).

- ***Spectroscopie de masse (SM)***

Les spectres de masse ont été enregistrés en utilisant un système LCMS-2020 Prominence UFLC de marque Shimadzu équipé d'un détecteur UV et un spectre de masse simple quadripôle à ultra haute vitesse. Le mode d'ionisation est l'électrospray positif et négatif (Équipe COS, ENSCR). L'échantillon est préalablement dissous dans l'eau à pH basique à 20 mg/L et filtré à 0.2 μm avant l'injection. Une phase mobile constituée de 100% (V/v) méthanol a été utilisé lors de l'analyse.

- ***Résonance paramagnétique électronique (RPE)***

Le spectre de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) a été enregistré à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR, Université de Rennes 1) par un Spectromètre RPE Bruker ESP-300 à basse température, équipé par un cryostat travaillant sous azote liquide ($T = 70 \text{ K}$).

- ***Résonance magnétique nucléaire (RMN)***

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C de notre produit solide ont été enregistrés au centre régional de mesures physiques de l'Ouest (CRMPO) à l'Université de Rennes 1. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C de notre produit en solution (D_2O , pH 12) ont été enregistrés respectivement à 400.13 MHz sur spectromètre Bruker ARX 400 par impulsion et transformée de Fourier dans des tubes de 5 mm de diamètre (ENSCR). Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm). Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz) (s : singulet; d : doublet; t : triplet ; dd : doublet de doublet; dt : doublet de triplet; m : multiplet ou massif non analysable...).

Partie VI.2

Identification des particules

Dans cette partie, nous nous intéressons à la caractérisation de sous produits de dégradation solides sous forme de particules issu lors du traitement du bisphénol A par procédé électro-Fenton. L'objectif de cette étude a été d'identifier ces particules et, notamment, déterminer la composition élémentaire, la masse molaire, la formule brute ainsi que la structure chimique de ces composés, mais, aussi d'essayer de comprendre le mécanisme d'obtention de ces particules par procédé électro-Fenton. Dans un premier temps, ces particules non solubles dans les solvants organiques ni dans l'eau ont été caractérisées par des techniques de caractérisation des matériaux solides (MEB, analyse thermique, infra-rouge, analyse élémentaire, caractérisation par MEC, XRF, RMN solide). Nous avons finalement réussi à dissoudre ces particules dans un milieu aqueux basique ce qui a permis l'utilisation d'autres techniques d'analyse et nous avons, donc, corréler les résultats déjà obtenus avec ceux qui sont obtenus avec d'autres techniques d'analyse (SAA, SM, UV-Vis, RMN liquide...). Ceci a permis de confirmer certains résultats et a contribué à l'avancement de l'identification de ces particules. Le rendement de la réaction de polymérisation lors du traitement de bisphénol A a été également estimé.

IV.2.1. Étude microscopique

Les particules formées lors du traitement de bisphénol A par procédé électro-Fenton ont été observées avec un microscope à balayage électronique (MEB). Les Figure 103 A et B présentent les images obtenues pour ce composé à deux grossissements différents : 1000 et 5000. Cette observation montre un aspect complexe formé par une morphologie fibrillaire révélant ainsi l'état d'un polymère. Les résultats de la microanalyse (EDS) effectués également avec le MEB seront traités dans le paragraphe IV.2.2.

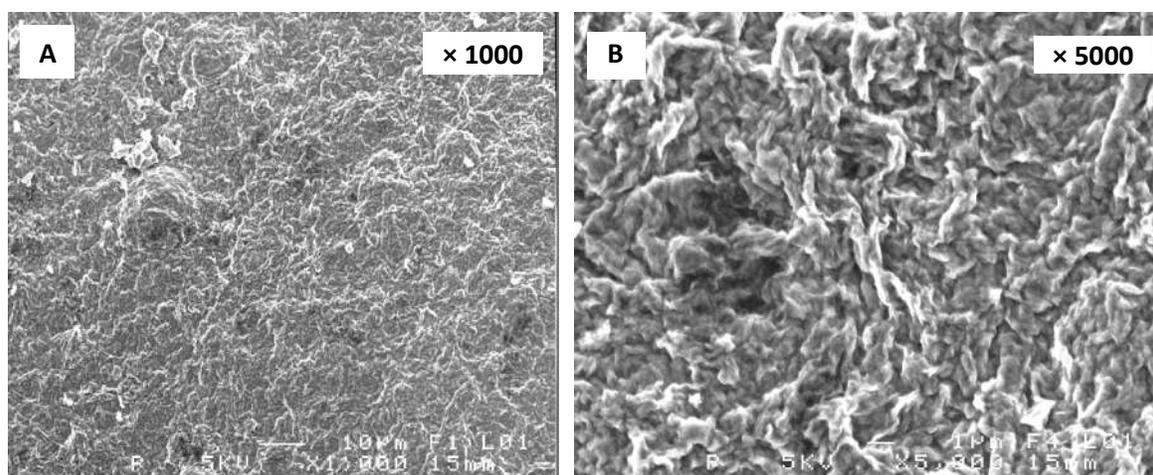


Figure 103. Images obtenues par MEB pour les particules (polymère) formées lors du traitement du bisphénol A par procédé électro-Fenton (A) et (B)

IV.2.2. Étude de la composition élémentaire

L'analyse de la composition élémentaire des particules a été effectuée au centre régional de mesures physiques de l'Ouest (CRMPO) à l'université de Rennes 1. Les résultats obtenus en pourcentage massique (C, H et S) sont respectivement : 57.22 %, 3.94 % et 0.16 % (Tableau 31). La présence du soufre dans l'analyse est probablement liée à l'impureté de l'échantillon qui peut contenir des traces de sel du fond (Na_2SO_4), initialement ajouté dans le milieu d'électrolyse comme électrolyte support. L'absence de l'azote dans la composition élémentaire était attendue à cause de l'absence d'azote introduit dans le milieu réactionnel. Cette composition élémentaire a été confirmée en analysant plusieurs échantillons issus de différentes manipulations. Les particules ont été

caractérisées en XRF dans le but de suspecter la présence du Fer dans l'échantillon. L'échantillon a été bombardé avec des rayons X d'énergie de 20 keV et un spectre XRF a été enregistré (Figure 104). Deux pics très intenses entre 5.8 et 7.6 keV ont été observés sur le spectre XRF. Ces derniers correspondent respectivement à l'émission de photons K_{α} et K_{β} du Fer. Ce résultat permet de conclure la présence du Fer en quantité non négligeables parmi les composants élémentaires du polymère. On peut supposer que dans le matériau polymère qui contient du fer, le fer est complexé ou fixé sur ce matériau. Nous avons émis l'hypothèse d'une complexation et désigné ce composé par polyBPA-Fe.

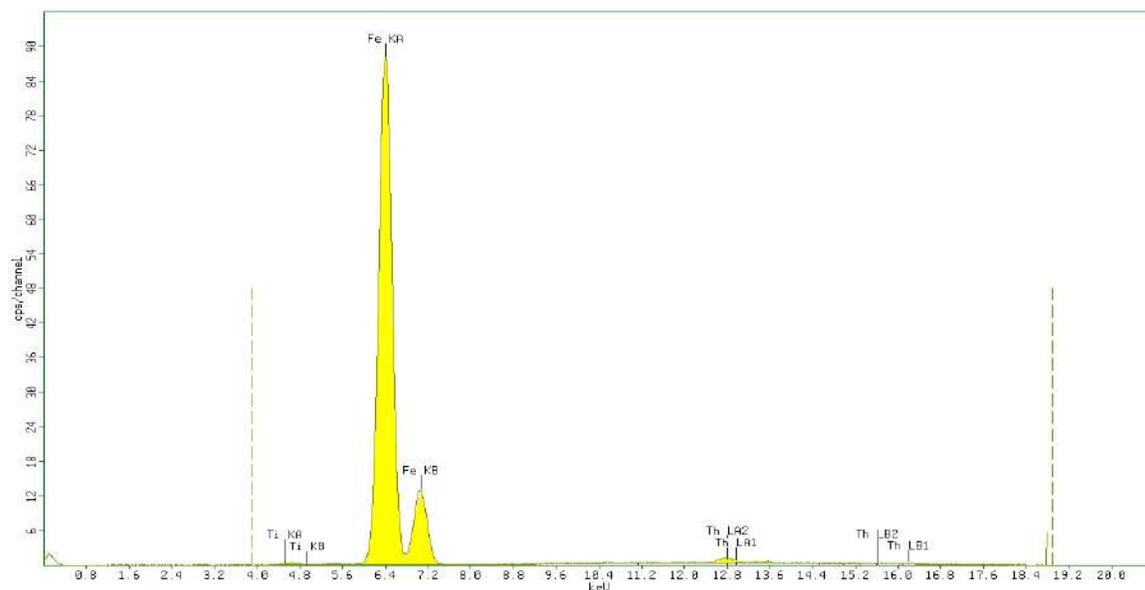


Figure 104. Spectre XRF caractéristique du polymère polyBPA-Fe

Par ailleurs, la dissolution de ces particules a été effectuée avec réussite en milieu aqueux en modifiant le pH de la solution ($\text{pH} \geq 12$). Donc, la technique de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) a été utilisée dans le but de quantifier le pourcentage massique du composant ferrique dans l'échantillon. Le résultat de la caractérisation du Fer dans l'échantillon est représenté dans le Tableau 31. Elle correspond à 6.96 % en Fer de la composition élémentaire (% massique). Donc, le pourcentage restant correspond forcément à la présence de l'oxygène dans l'échantillon qui représente 31.72 % (% massique $\text{O}_2 = 100 \% - \Sigma$ autres composants).

C	H	N	S	Fe*	O**
57.22 %	3.94 %	0 %	0.16 %	6.96 %	31.72 %

* Déterminé par SAA

** Déterminé par calcul de différence

Tableau 31. Composition élémentaire en % massique du polymère polyBPA-Fe

En outre, la composition élémentaire du polymère a été également confirmée par microanalyse EDS au centre de microscopie électronique à balayage (C.M.E.B.A) à l'université de Rennes 1. Sur le spectre EDS, le carbone, l'oxygène et le fer paraissent être les éléments majeurs composant le polymère (Figure 105).

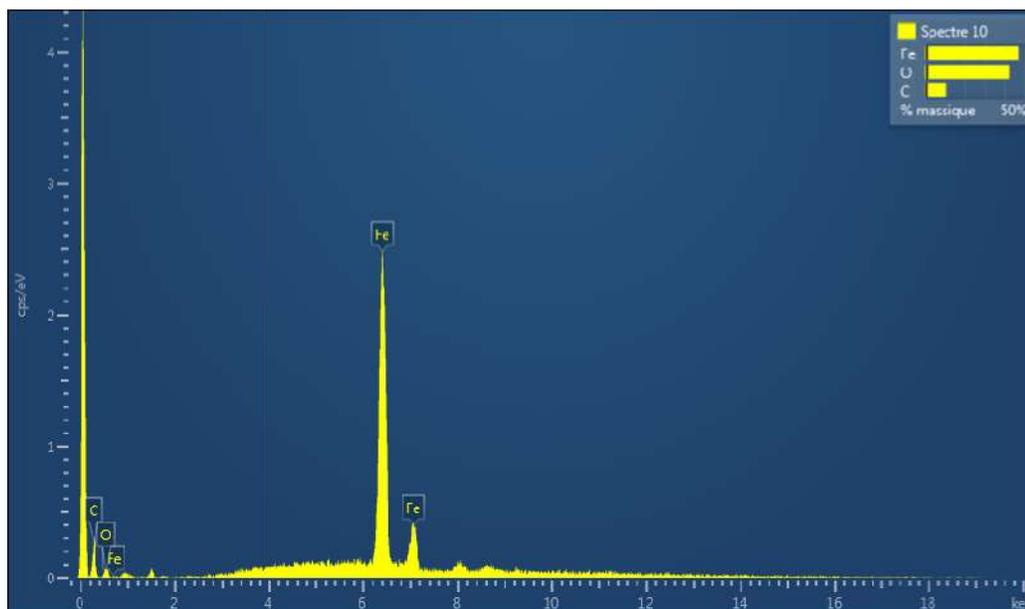


Figure 105. Spectre EDS du polymère polyBPA-Fe

Puisque la quantification dépend fortement du point d'analyse sélectionné lors du balayage et de l'homogénéité de l'échantillon analysé, cette technique qualitative est plutôt qualitative et éventuellement semi-quantitative [201], [202]. Pour cela, les résultats de la quantification par EDS n'ont pas été pris en considération. Par ailleurs, le rendement de la réaction de polymérisation a été estimé à partir de la quantité de Fer disparue dans la solution traitée au cours du procédé électro-Fenton (déjà quantifiée dans le paragraphe III.4.7. par spectroscopie d'absorption atomique). Pour une concentration

initiale de BPA de 150 mg/L, la quantité de Fer disparue de la solution après 90 minutes de traitement correspond à 7.99 mg. Cette masse est considérée comme étant totalement consommée par le polymère (polyBPA-Fe) dont le Fer constitue 6.96 % de sa composition élémentaire. Tenant compte de cette quantité et de cette composition, une masse caractéristique de 114.8 mg de polymère formée après 90 minutes du traitement dans un volume de 15 L peut être estimée (2.25 g de BPA introduit initialement). Un rendement de 5.1 % peut donc être déduit pour la réaction qui au cours du procédé électro-Fenton conduit à la formation de particules polymériques.

IV.2.3. Étude structurale

Les particules (polyBPA-Fe) ont été également caractérisées par spectrométrie infra-rouge. Cette technique est essentiellement employée dans l'identification de composés et/ou la détermination de la composition d'un échantillon notamment les groupements fonctionnels [203]. Pour cela, quelques milligrammes du polymère ont été mélangés avec du KBr anhydre et comprimés dans une pastille. Le spectre IR enregistré pour ces particules est représenté sur la Figure 106 (spectre violet). De même, le spectre IR caractéristique de la molécule mère traitée, le bisphénol A, a été enregistré et superposé dans le but de les comparer (spectre rouge). Sur le tracé rouge, une bande large vers $3350 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation des O-H (fonction hydroxyle en position para dans les deux cycles aromatiques). Entre 3090 et 2965 cm^{-1} , les bandes correspondent probablement à la vibration d'élongation des C-H aromatiques. Entre 2965 et 2873 cm^{-1} , les bandes correspondent à la vibration d'élongation symétrique et antisymétrique des C-H de la fonction méthyle. Vers 1611 et 1509 cm^{-1} , les bandes correspondent à la vibration d'élongation des cycles aromatiques (carbone sp^2). Vers 1446 et 1383 cm^{-1} , les bandes correspondent respectivement à la vibration de déformation antisymétrique et symétrique des C-H de la fonction méthyle. Vers 1369 cm^{-1} , la bande correspond à la vibration de déformation des CH_3 du $\text{C}-(\text{CH}_3)_2$. Vers 1435 cm^{-1} , la bande correspond à la vibration de déformation des O-H. Entre $1177 - 1025 \text{ cm}^{-1}$, les bandes correspondent probablement à la vibration d'élongation antisymétrique C-O couplé à la vibration d'élongation C-C du cycle aromatique. Vers 800 cm^{-1} , une bande intense qui

correspond au balancement des H sur le cycle benzénique. Finalement vers 655 cm^{-1} , la bande correspond à la vibration d'agitation des O-H [204], [205]. La comparaison entre les deux spectres IR, permet de détecter la présence d'un pic intense supplémentaire sur le spectre IR du polymère vers 1767 cm^{-1} probablement lié à la vibration d'élongation d'une fonction cétonique (C=O).

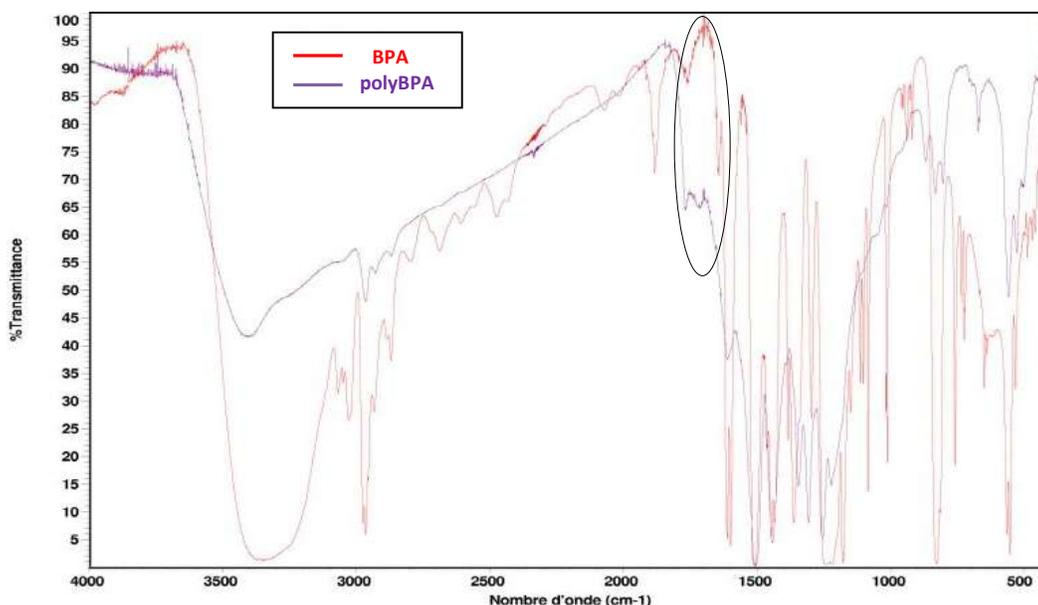


Figure 106. Spectres infra-rouge de bisphénol A (spectre rouge) et du polymère polyBPA-Fe (spectre violet)

Des résultats similaires ont été déjà observés dans la littérature lors de la caractérisation d'un film de polymère due à l'oxydation du BPA sur la surface d'une électrode de carbone [60], [152]. Pourtant, les deux spectres IR présentent une compatibilité supérieure à 90%. Cette compatibilité indique que la structure chimique du polymère, partage avec sa molécule mère plusieurs fonctions en commun. Ainsi, une hypothèse peut être déduite concernant la structure du polymère probablement composé de plusieurs monomères de bisphenol A modifié, avec une fonction cétonique sur le cycle benzénique qui peut être impliquée dans une liaison avec le Fe^{II} . Un deuxième spectre IR a été également enregistré pour ces particules sans KBr directement avec la poudre avec un spectromètre à transformée de Fourier Thermo Scientific (Nicolet iS5) pour confirmer nos résultats et nous l'avons mis dans l'annexe de ce chapitre (Figure 120).

Le polymère dissous en milieu basique a été caractérisé par spectroscopie UV-Visible. La solution est de coloration verte foncée contrairement au bisphénol A dont la solution caractéristique est incolore. Le tracé du spectre UV-Visible du polymère est représenté sur le Figure 107 (spectre a). De même, le bisphénol A a été dissous dans l'eau et analysé par spectroscopie UV-Visible (spectre b). Deux bandes dans le domaine de l'ultra-violet ont été observées sur le spectre caractéristique de bisphénol A avec des maximums à 225 nm et 276 nm. Ces bandes ont été également observées sur le spectre caractéristique du polymère avec des maximums à 231 nm et 280 nm. Ces dernières correspondent respectivement aux bandes primaire et secondaire de la transition électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$ des carbone aromatique sp^2 d'un cycle benzénique [60].

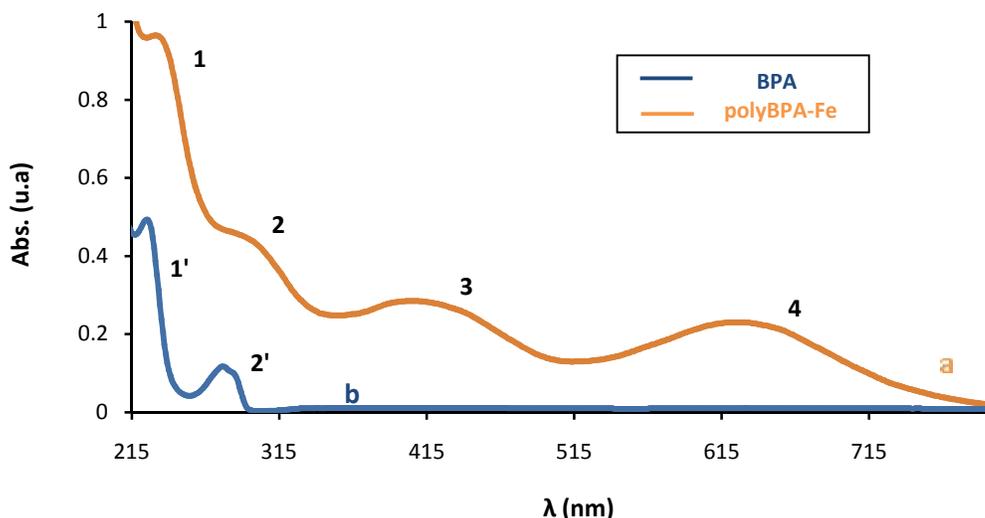


Figure 107. Spectres UV-Visible caractéristiques du polymère polyBPA-Fe (spectre a) et de bisphénol A (spectre b)

Deux bandes supplémentaires dans le domaine du visible avec des maximums à 405 nm et 625 nm ont été également observées sur le spectre caractéristique du polymère. La comparaison entre les spectres enregistrés précédemment montre que le polymère partage avec le bisphénol A les mêmes bandes absorbant dans le domaine de l'ultra-violet et présente deux bandes supplémentaires qui absorbent dans le domaine du visible non présent initialement sur le spectre de BPA. Ces bandes supplémentaires sont probablement liées à la présence du composant ferrique parmi les composants

élémentaires du polymère (polyBPA-Fe) induisant ainsi l'apparition des bandes absorbant dans le domaine du visible.

Pour aller plus loin dans la caractérisation structurale, nous avons procédé tout d'abord à l'analyse par RMN du solide. Un spectre RMN ^1H a été enregistré pour les particules solides au service commun de RMN de l'UMR 6226 à l'université de Rennes 1 (Figure 119). Sur ce spectre, trois pics très larges caractérisés par des maximums vers $\delta = 0$ ppm, 1 ppm et 6 ppm ont été observés. Ces pics correspondent respectivement aux déplacements chimiques des protons d'un CH_3 et d'un CH aromatique. Sur le spectre RMN solide ^{13}C direct (Figure 118), un pic très fin a été observé vers $\delta = 0.8$ ppm correspondant au carbone d'une fonction alkyle (CH_2 ou CH_3). Vers 40 ppm, un autre pic plus large a été observé et correspond probablement au carbone d'une fonction C- CH_3 . Vers 140 ppm, un pic correspondant au déplacement chimique d'un carbone aromatique a été également observé. Toutefois, les spectres RMN du solide obtenus avec les particules polymère (Figures 117, 118 et 119) sont fortement bruités et présentent des pics larges, ce qui ne permet pas d'exploiter ces spectres au delà. Il est fortement probable que ceci soit lié au paramagnétisme du fer dans l'échantillon perturbant ainsi les spectres enregistrés.

Ensuite, quelques milligrammes du polymère (polyBPA-Fe) ont été dissous dans $\text{D}_2\text{O} + \text{NaOH}$ et analysés par RMN liquide. Le spectre RMN ^1H caractéristique du polymère est représenté sur la Figure 108 B. Ce dernier a été comparé avec le spectre RMN ^1H caractéristique de BPA (Figure 108 A). Sur le spectre du BPA, 3 pics principaux ont été observés et caractérisés par $\delta_1 = 1.62$ ppm, $\delta_2 = 6.82$ ppm et $\delta_3 = 7.21$ ppm. Le premier pic correspond aux protons du groupement $-\text{CH}_3$. Le 2^{ème} et le 3^{ème} pic correspondent respectivement aux protons de la fonction $-\text{CH}-$ du cycle aromatique le plus proche à la fonction hydroxyle et le plus loin. Le pic à 4.79 ppm étant le pic relatif au solvant D_2O . Sur le spectre RMN ^1H du polymère (Figure 108 A), un élargissement des pics a été observé et probablement lié à la présence du Fe paramagnétique dans l'échantillon. Les pics vus précédemment sur le spectre RMN ^1H de BPA ont été également observés sur le spectre du polymère avec un décalage vers des valeurs un peu plus faible probablement

dû à l'effet du pH basique du solvant. Ces pics ont été observés vers des déplacements chimiques $\delta_1 = 1.40$ ppm, $\delta_2 = 6.45$ ppm et $\delta_3 = 7.16$ ppm. Pourtant, l'intégration des pics montre un rapport caractéristique de 6.0 / 1.91 / 1.64. Ceci indique la présence de 6 H qui correspondent aux protons des groupements $-\text{CH}_3$ et 4 H qui correspondent aux protons de la fonction $-\text{CH}-$ des cycles aromatiques. En conséquence, les carbones aromatiques seront donc occupés avec d'autres liaisons probablement des fonctions hydroxyles $-\text{OH}$ résultant des réactions avec OH^\bullet au cours du procédé électro-Fenton. Par ailleurs, les spectres RMN 2D COSY montrent un couplage entre les protons aromatiques voisins du cycle indiquant ainsi que l'hydroxylation est faite sur la même coté du cycle benzénique en position ortho et méta (Figure 109). De même, le spectre RMN HSQC du polymère (Figure 115 B) montre les mêmes couplages proton – carbone observés sur le spectre RMN HSQC de bisphénol A (Figure 115 A). Ces résultats montrent que le BPA a conservé la forme initiale de son squelette et a subi plusieurs hydroxylations lors du procédé électro-Fenton.

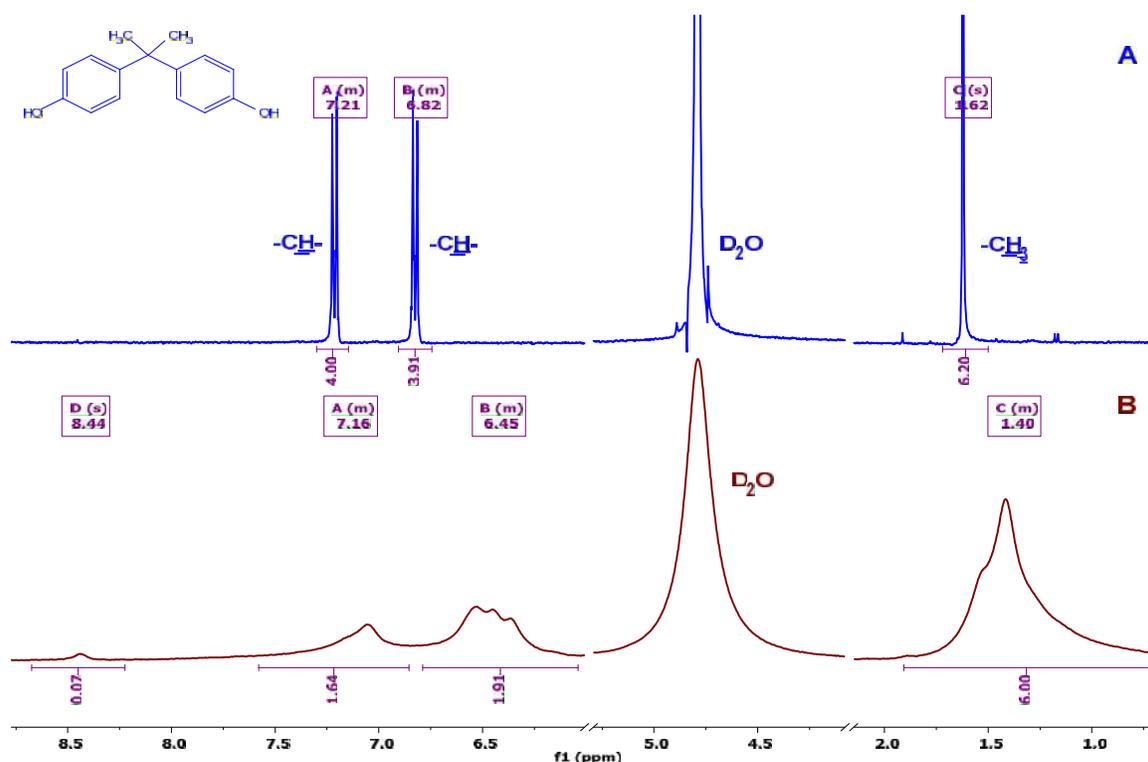


Figure 108. Spectres RMN ^1H caractéristiques de bisphénol A (A) et du polymère polyBPA-Fe (B)

Par ailleurs, la stabilité du polymère (polyBPA-Fe) en milieu basique a été suspectée en se référant aux spectres RMN liquide 2D DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy). Ceci met en évidence le déplacement chimique des molécules en fonction de la valeur de leurs coefficients de diffusion apparents (m^2/s). Ce dernier étant dépendant de la taille et/ou de la masse molaire des molécules d'autant plus faible que la taille ou la masse molaire est grande. Pour cela, deux spectres DOSY ont été enregistrés pour le bisphénol A et le polymère dans $D_2O + NaOH$ (Figure 116 A et B).

Sur le spectre DOSY de BPA, trois taches alignées ont été observés avec un coefficient de diffusion de $4.0 \times 10^{-10} m^2/s$. Ces taches ont été également observées sur le spectre DOSY du polymère avec une valeur de coefficients de diffusion voisine ($4.7 \times 10^{-10} m^2/s$). Ceci indique que la taille et/ou la masse molaire des molécules observées en RMN liquide dans les deux cas est proche. Dans ces conditions, une hypothèse qui met en œuvre la stabilité du polymère en milieu basique peut être déduite : le polymère (polyBPA-Fe) est instable en solution à pH basique et l'entité observée par RMN liquide correspond probablement à une fraction monomérique du polymère.

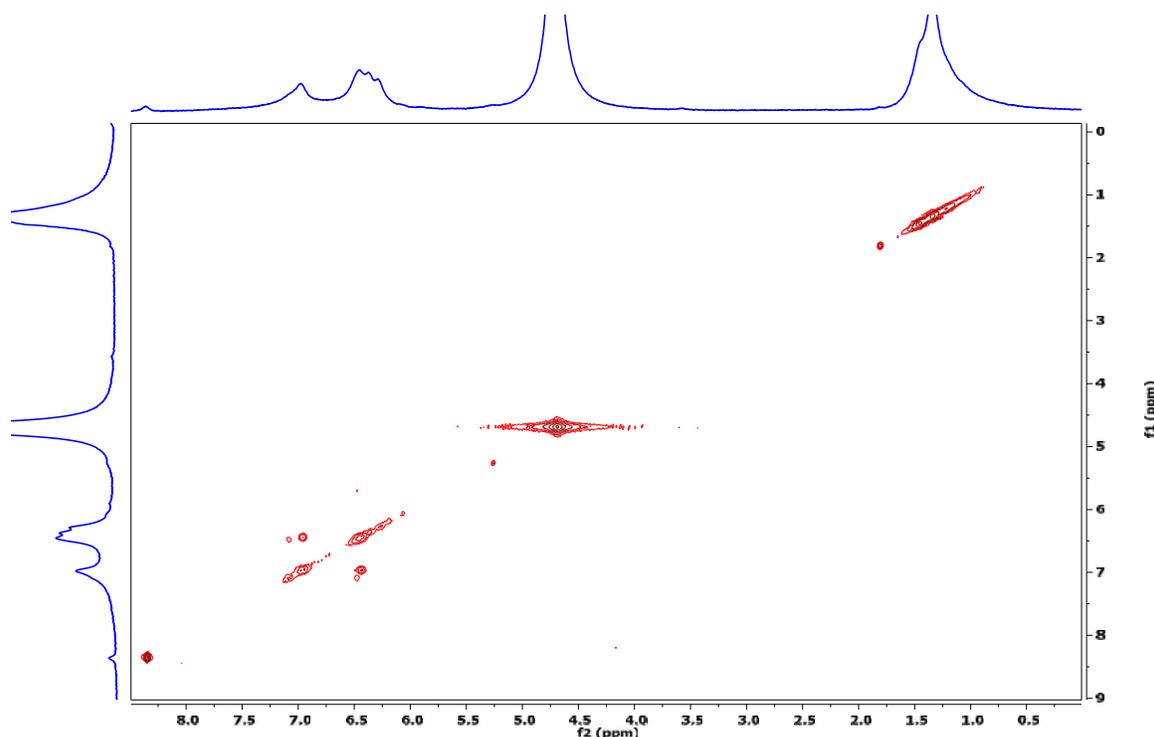


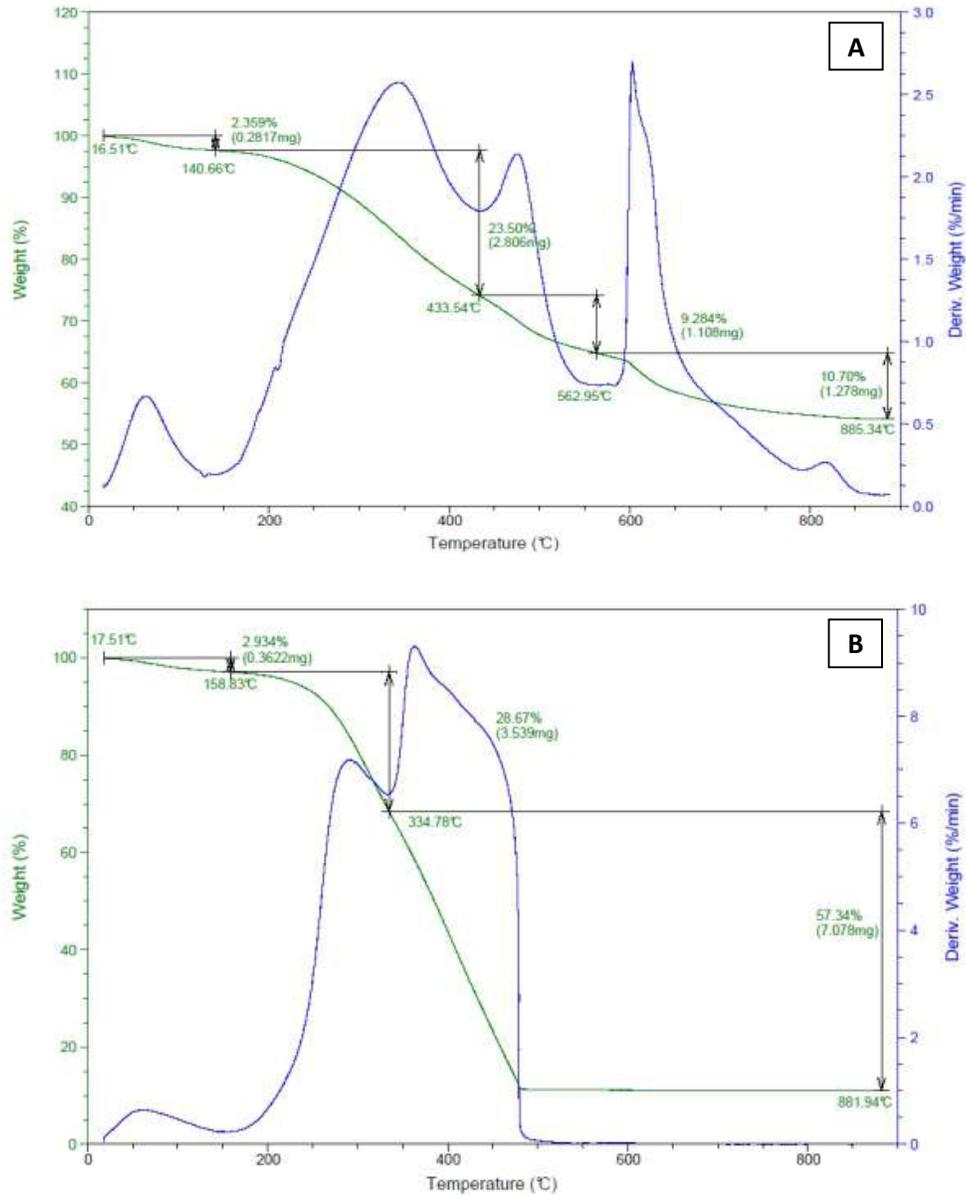
Figure 109. Spectre RMN 2D COSY caractéristique du polymère polyBPA-Fe

IV.2.4. Étude thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée sur les particules solides sous deux atmosphères : sous air (en présence d'O₂ : atmosphère oxydante) et sous azote (en absence d'O₂ : atmosphère inerte) à 20°C/min. Le principe de mesure en ATG consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température dans une atmosphère contrôlée (Figure 110) [206]. L'intégration de la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps est représentée dans la Figure 110 (courbes bleues). La Figure 110 A, représente le comportement thermogravimétrique en atmosphère inerte (sous azote) des particules (polymère). Ainsi, la variation de la masse de ces particules peut être divisée en 2 étapes principales : la première étape correspond à une variation de 2.36 % de la masse initiale entre la température ambiante et 140°C, liée à la perte de l'eau de surface (eau adsorbé ou humidité). La deuxième étape correspond à la décomposition thermique de ces particules qui se fait en plusieurs sous étapes avec plusieurs points d'inflexion (liée à la déhydroxylation, décarboxylation,...) contenant : une variation de 23.5 % de la masse initiale entre 140°C et 434°C (1.6 % par min), une variation de 9.28 % de la masse initiale entre 434°C et 563°C (1.4 % par min) et une variation de 10.7 % de la masse initiale entre 563°C et 885°C (0.67 % par min).

Également en atmosphère oxydante (Figure 110 B), la variation de la masse de ces particules peut être divisée en 2 étapes principales : la première étape correspond à une variation de 2.93 % de la masse initiale entre la température ambiante et 159°C, liée à la perte de l'eau de surface (eau adsorbé ou humidité). La deuxième étape consiste à la combustion de ces particules en présence d'oxygène qui se fait en 2 sous étapes contenant : une variation de 28.7 % de la masse initiale entre 159°C et 335°C (3.3 % par min) et une deuxième variation très rapide de 57.3 % de la masse initiale entre 335°C et 500°C (7 % par min). Au delà de 500°C, la masse du composé reste stable jusqu'à 900°C. Le pourcentage massique restant équivalent à 1.35 mg correspond à la masse de l'oxyde de Fer probablement formé lors de la combustion. L'analyse thermogravimétrique de ces particules en deux atmosphères oxydante et inerte mets en œuvre un comportement lié à un matériau organique qui se décompose cinétiquement en plusieurs étapes [206], [207].

Ces résultats mets en évidence la stabilité thermique des particules envers l'augmentation de la température jusqu'à une hauteur de 160°C en atmosphère oxydante.



Conditions expérimentales : (A) $m_i = 11.96$ mg, flux d'azote = 50 mL/min et (B) $m_i = 12.33$ mg, flux d'air = 50 mL/min

Figure 110. Analyse thermogravimétrique (ATG) des particules (polyBPA-Fe) récupérés lors du traitement de bisphénol A par procédé électro-Fenton (A) sous azote et (B) en atmosphère oxydante sous air

IV.2.5. Étude paramagnétique

Pour mieux comprendre la présence du Fer parmi les composants élémentaire du polymère (polyBPA-Fer), des caractérisations supplémentaires se sont imposées. Dans cet objectif, le polymère dissout en solution a été analysé avec la technique de la Résonance Paramagnétique Électronique (RPE). Cette analyse permet de déterminer les espèces paramagnétiques et leurs états d'oxydation dans l'échantillon [208]. Le spectre RPE enregistré à basse température (70 K) est représenté sur la Figure 111.

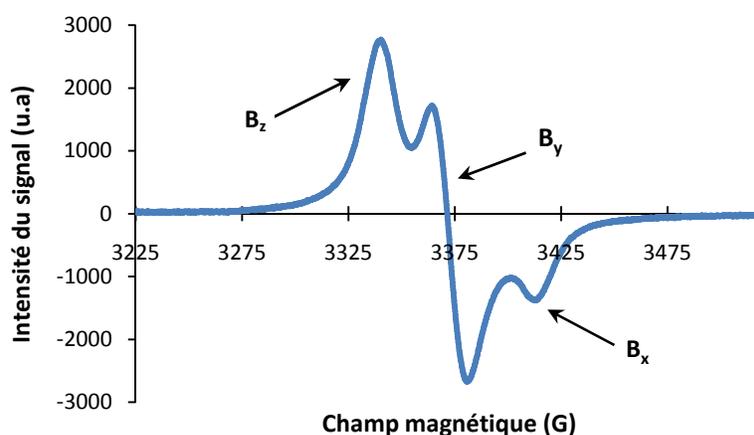


Figure 111. Spectre RPE caractéristique du polymère récupéré lors du traitement du bisphénol A par procédé électro-fenton. Conditions d'analyse : Milieu basique, $T = 70$ K, $\nu = 9.46$ GHz.

Trois signaux principaux sont clairement observés sur le spectre RPE. Ces signaux correspondent respectivement aux trois composantes intégrés du tenseur \underline{g} : $g_x = 1.98$, $g_y = 2.00$ et $g_z = 2.02$ donc $g_x \neq g_y \neq g_z$ et $g_{moyen} = 2,0$. Cependant, le spectre RPE observé peut être attribué à la réponse classique de l'ion Fer (III) haut spin possédant un spin demi-entier ($S=5/2$). L'ion fer (II) possédant un spin entier ($S=2$) étant difficilement observable par RPE [209]. Ceci indique que le Fer en solution est à l'état d'oxydation III. Ces études sont corroborées par des mesures d'aimantation en fonction de la température sur un échantillon solide. Les mesures SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) ont été réalisées à l'Université de Rennes 1. L'appareillage utilisé est un magnétomètre Quantum Design MPMSXL opérant de 2 à 300 K dans un champ magnétique variant de 0 à 5 Tesla. A température ambiante (300 K), $\chi_M T$ (χ_M la

susceptibilité magnétique molaire calculée par nombre de mole de Fer et T la température en Kelvin) est égal à $0.26 \text{ cm}^3 \text{ K.mol}^{-1}$ (Figure 112). En considérant une réponse magnétique exclusivement due à des ions Fe (III) haut spin, on peut en déduire que l'échantillon contient 6% de Fer massique. Ce résultat est cohérent avec ceux trouvés précédemment lors de l'étude de la composition élémentaire du polymère (paragraphe IV.2.2). La décroissance du produit $\chi_M T$ (Figure 112) en baissant la température ne peut s'expliquer que par la présence d'une anisotropie magnétique importante (ZFS : Zero-Field Splitting) qui affecte uniquement les espèces contenant plus de un électron célibataire [210].

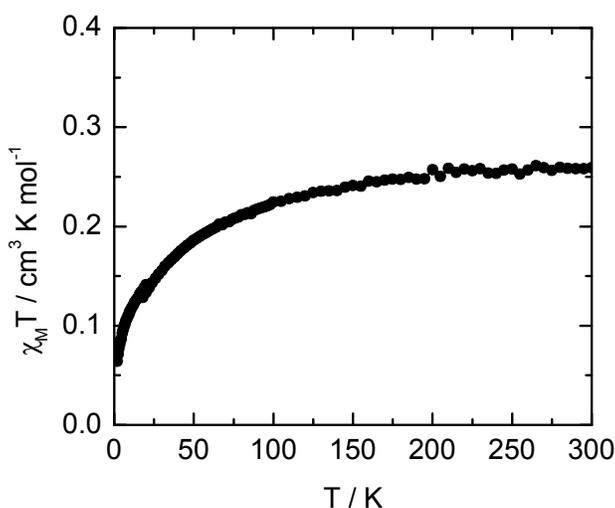


Figure 112. Variation thermique de $\chi_M T$ du polymère polyBPA-Fe

IV.2.6. Étude électrochimique

Le comportement électrochimique des particules (polyBPA-Fe) a été étudié avec la microélectrode à cavité (MEC). En voltammétrie cyclique, le composé sous forme solide introduit préalablement dans la cavité de la microélectrode a été caractérisé dans une cellule électrochimique classique à 3 électrodes dans milieu acide (H_2SO_4 , 1 M). Le choix de l'acide sulfurique est lié au fait que les ions sulfates ne sont pas complexant du Fe^{II} et du Fe^{III} . Le voltampérogramme cyclique obtenu après plusieurs cycles avec une vitesse de balayage de 0.1 V/s est représenté sur la Figure 113. Nous pouvons observer

sur le voltampérogramme un système réversible avec un pic anodique à 0.45 V / Ag/AgCl et un pic cathodique à 0.35 V. Ce système réversible peut être attribué à l'oxydation et la réduction du fer dans le polymère polyBPA-Fe selon les réactions électrochimiques suivantes :

- $\text{polyBPA-Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{polyBPA-Fe}^{\text{III}} + 1\text{e}^- \dots\dots\dots$ (oxydation) (Éq. XXVI)
- $\text{polyBPA-Fe}^{\text{III}} - 1\text{e}^- \rightarrow \text{polyBPA-Fe}^{\text{II}} \dots\dots\dots$ (réduction) (Éq. XXVII)

Il semblait que le fer reste complexé au polymère dans ses 2 états (Fe^{II} et Fe^{III}) et que les constantes de complexation respectives sont proches puisqu'il n'y a pas de réel déplacement du potentiel de demi-vague par rapport au potentiel standard du système $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/(\text{Ag}/\text{AgCl})} = 0.55 \text{ V}$). La forme du voltampérogramme suggère un comportement de couche mince, tel que l'on obtient classiquement avec la MEC laissant supposer que l'ensemble du fer dans le matériau de la cavité est concerné par le transfert d'électrons. Si le premier balayage de potentiel s'effectue à partir du potentiel à courant nul, le fer présent dans le matériau est tout d'abord oxydable ce qui laisserait supposer qu'il est présent dans le matériau au degré d'oxydation II.

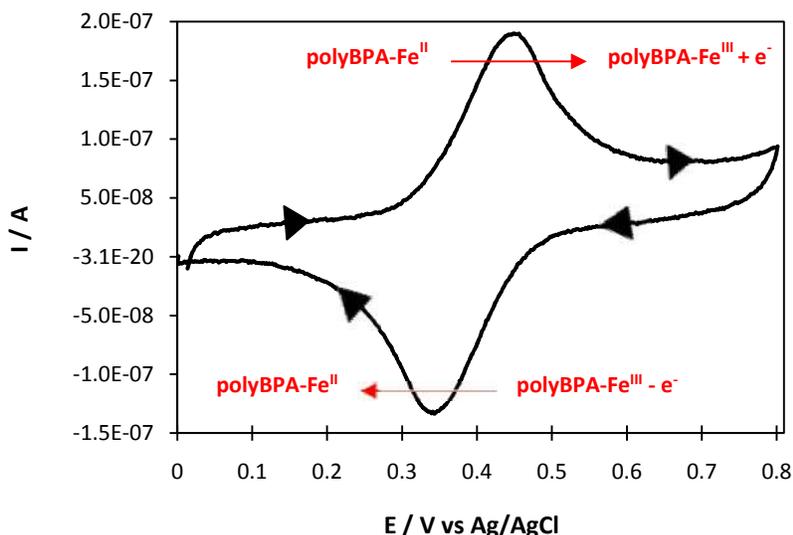


Figure 113. Voltampérogramme cyclique obtenu avec la microélectrode à cavité (MEC) pour le polymère polyBPA-Fe. Milieu H_2SO_4 1 M, $\nu=0.1 \text{ V/s}$, CE: Pt et RE: Ag/AgCl.

Vers les potentiels le plus élevé, un système irréversible qui s'oxydait vers un potentiel de 1.0 V a été également observé. Aucun pic de réduction n'a été observé pour ce système lors du balayage inverse. Ce système irréversible peut être attribué à l'oxydation de fonction phénolique du polymère, possédant la même caractéristique d'irréversibilité de sa molécule mère (monomère), le bisphénol A. Ces résultats indiquent que le polymère récupéré lors du traitement du bisphénol A par procédé électro-Fenton est électrochimiquement actif avec un système réversible immobilisé, ce qui rend ce polymère un matériau intéressant de point de vue électrochimique pour des futures applications.

IV.2.7. Détermination de la formule brute et de la masse molaire du polymère

La détermination de la formule brute et de la masse molaire du polymère (polyBPA-Fe) est une étape essentielle pour la suite de cette étude. Cette détermination s'est achevée en se basant sur la détermination de la composition élémentaire effectuée précédemment. Selon la composition élémentaire du polymère, la formule brute peut être écrite comme : $C_xH_yO_zFe_t$, où : x, y, z et t représentent respectivement le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et du Fer dans une mole. La masse molaire du polymère étant inconnu et peut-être désigné par MM avec $MM (g.mol^{-1}) = (12 \times x) + (1 \times y) + (16 \times z) + (55.8 \times t)$. En supposant que % C est le pourcentage massique du carbone, % H est le pourcentage massique de l'hydrogène, % O est le pourcentage massique de l'oxygène et % Fe est le pourcentage massique du Fer, le pourcentage pour chaque élément est donnée par une équation similaire à celle par exemple donnée pour le pourcentage de carbone :

$$\% C = \frac{12 x}{MM}$$

La relation suivante peut être établie comme suit :

$$\frac{MM}{100} = \frac{12 x}{\%C} = \frac{1 y}{\%H} = \frac{16 z}{\%O} = \frac{55.8 t}{\%Fe}$$

Les pourcentages massiques de chaque composant élémentaire ont été déjà déterminés dans le paragraphe précédent. L'exploitation de x, y et z en fonction de t peuvent être

donc évalué à partir de la formule ci-dessus. Ceci conduit à : $x = 38.23$ t, $y = 31.58$ t et $z = 15.89$ t. Par conséquent, la formule brute peut être déduite en fonction de t comme : $C_{38t}H_{32t}O_{16t}Fe_t$. La masse molaire de ce dernier peut être également établie en fonction de t selon la formule suivante : $MM = 800.38$ t. Cette formule est valable si et seulement si le polymère est considéré comme homogène et répétitif. Alors :

- Si $t = 1$, la formule brute s'écrit : $C_{38}H_{32}O_{16}Fe$. La masse molaire suggérée sera de $MM = 800.38$ g.mol⁻¹;
- Si $t = 2$, la formule brute s'écrit : $C_{75}H_{64}O_{32}Fe_2$. La masse molaire suggérée sera de $MM = 1600.76$ g.mol⁻¹.

Le spectre de masse caractéristique du monomère en solution basique est montré sur la Figure 114. En mode d'ionisation positive, aucun pic n'a été détecté sur le chromatogramme. En mode d'ionisation négative, deux pics intenses ont été principalement observés sur le chromatogramme dont le plus intense est de $m/z = 254,9$ et le moins intense est de $m/z = 255,9$. Par ailleurs, l'observation de deux pics sur le spectre de masse est probablement liée à l'abondance des isotopes de fer dont le ⁵⁴Fe et ⁵⁶Fe représentent les isotopes le plus abondant et font également partie des isotopes le plus stable [211]. Pourtant, la différence observée entre les valeurs expérimentales de m/z étant de 1 indiquant ainsi que le composé a été ionisé avec une charge $|z = 2|$, ce qui permet de conclure que la masse molaire de l'entité monomérique du polymère est de 511.8 g.mol⁻¹ toute en considérant que ce dernier est homogène ce qui n'est pas probablement le cas.

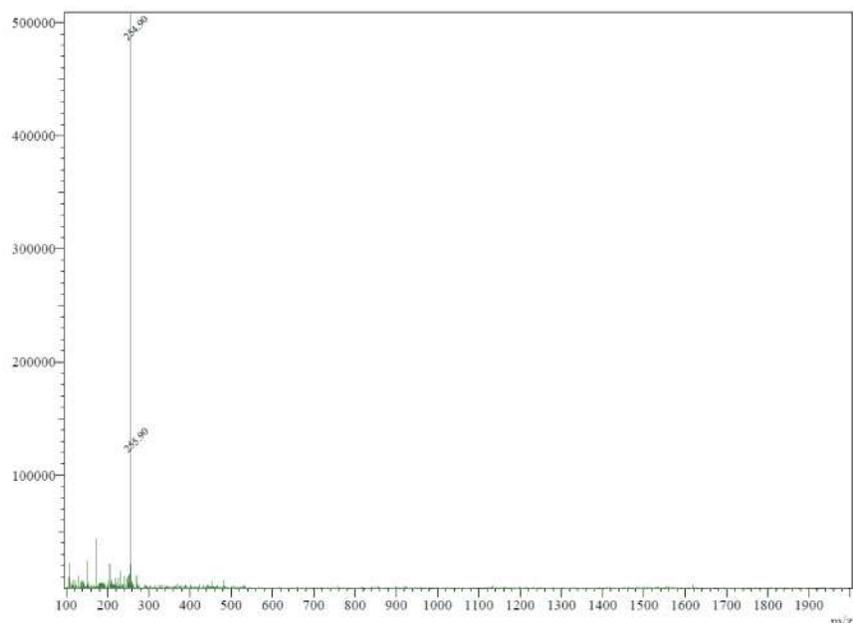


Figure 114. Spectre de masse obtenu en mode d'ionisation négative caractéristique du polymère (polyBPA-Fe) en solution basique

Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, un nouveau matériau polymère qui apparait comme contenant du fer a été identifié et caractérisé au laboratoire. Ce polymère (polyBPA-Fe), issu du traitement de bisphénol A par procédé électro-Fenton, a été, essentiellement, caractérisé par des techniques d'analyse de matériaux solides et en solution. Une approche structurale a été menée en utilisant plusieurs techniques sans avoir déterminé exactement la structure chimique à cause de la complexité de la structure d'un polymère. La formule brute du polymère a été suggérée en fonction du nombre d'atomes du Fer dans une mole comme suit : $C_{38t}H_{32t}O_{16t}Fe_t$, ainsi que la masse molaire $MM = 800.38 \times t$ ($g \cdot mol^{-1}$). Une stabilité thermique de ce matériau a été observée jusqu'à une température de $160^\circ C$. De même, ce dernier a prouvé sa capacité d'être électrochimique actif en se référant à l'analyse effectuée avec une microélectrode à cavité. Pour conclure, tous ces caractéristiques rendent ce polymère un matériau très intéressant ce qui permet d'envisager son utilisation dans différents domaines pour de futures applications comme adsorbant, colorant, matériau d'électrode, matériau de modification,...

Annexes

Annexe 1 : Spectres RMN liquide 2D HSQC caractéristiques de bisphénol A et du polymère (polyBPA-Fe) dans D₂O

Annexe 2 : Spectres RMN liquide DOSY caractéristiques de bisphénol A et du polymère (polyBPA-Fe) dans D₂O

Annexe 3 : Spectre RMN solide ¹³C caractéristique du polymère (polyBPA-Fe)

Annexe 4 : Spectres RMN solide ¹³C direct et couplé ¹H caractéristique du polymère (polyBPA-Fe)

Annexe 5 : Spectre RMN solide ¹H caractéristique du polymère (polyBPA-Fe)

Annexe 6 : Spectre IR sans KBr caractéristique du polymère (polyBPA-Fe)

Annexe 1

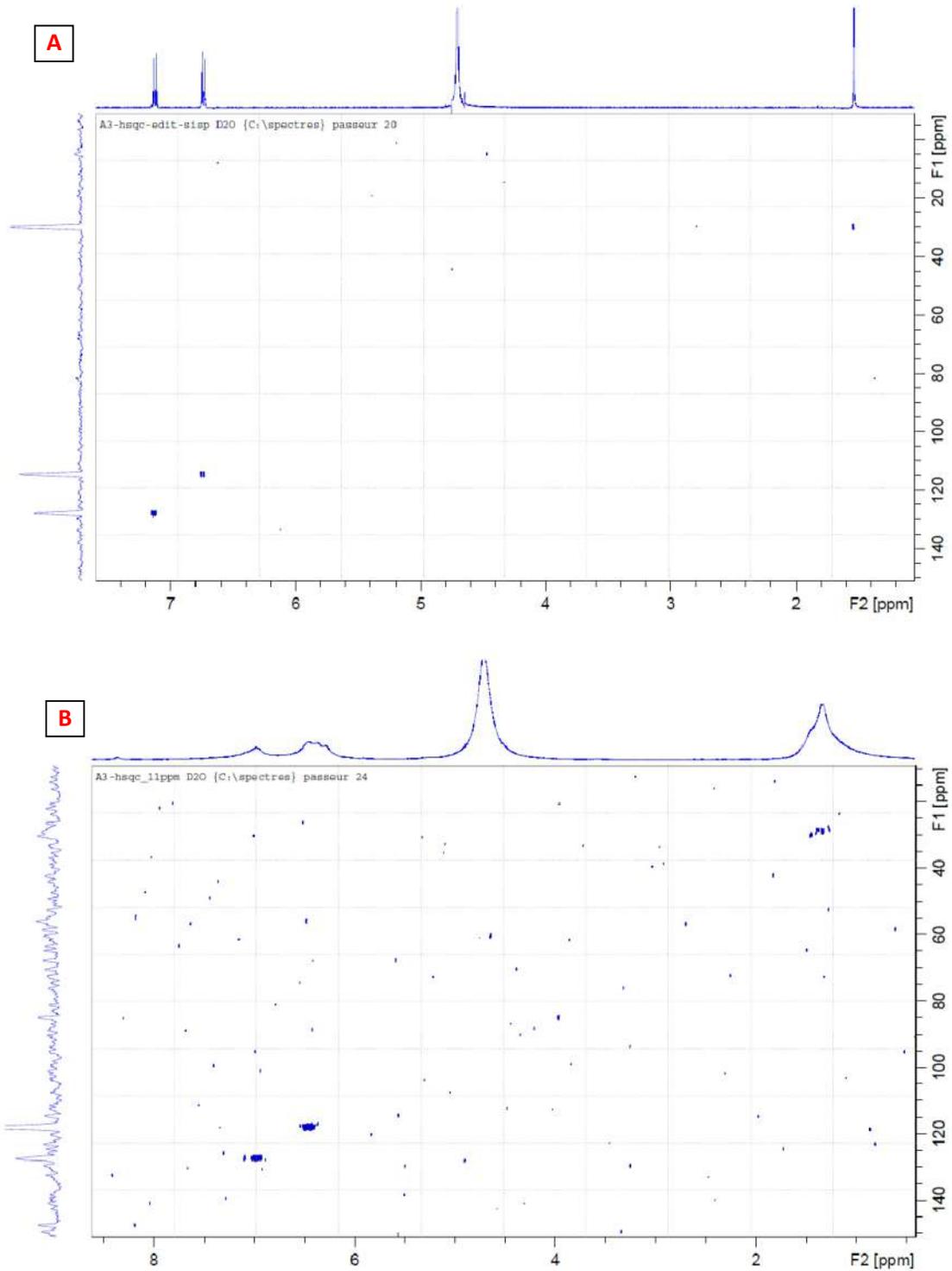


Figure 115. Spectres RMN liquide 2D HSQC caractéristiques de bisphénol A (A) et du polymère (polyBPA-Fe) (B) dans D₂O

Annexe 2

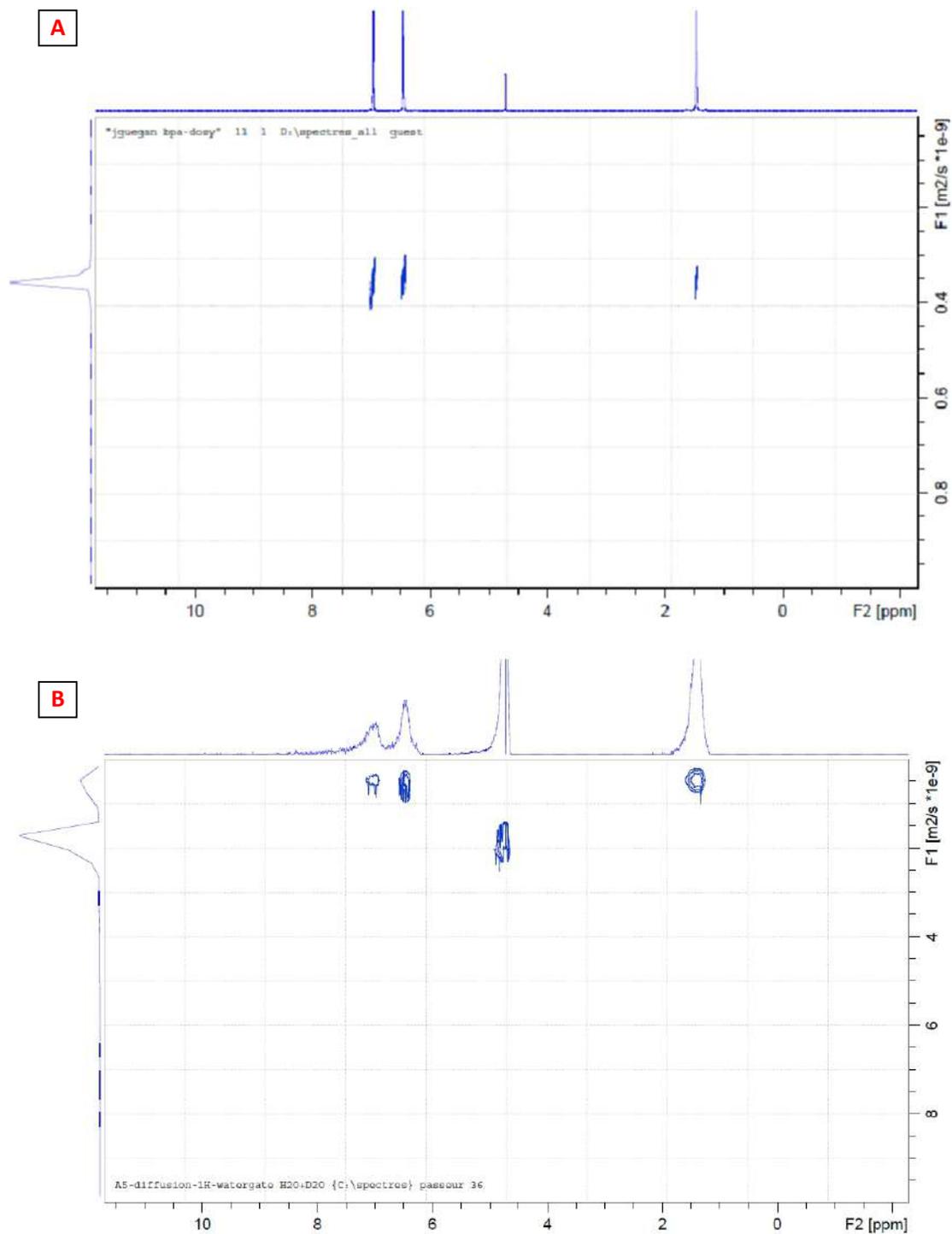


Figure 116. Spectres RMN liquide DOSY caractéristiques de bisphénol A (A) et du polymère (polyBPA-Fe) (B) dans D₂O

Annexe 3

^{13}C solid-state NMR
Direct acquisition : 2us @150W – recycle delay =10s
MAS : Vr=20kHz

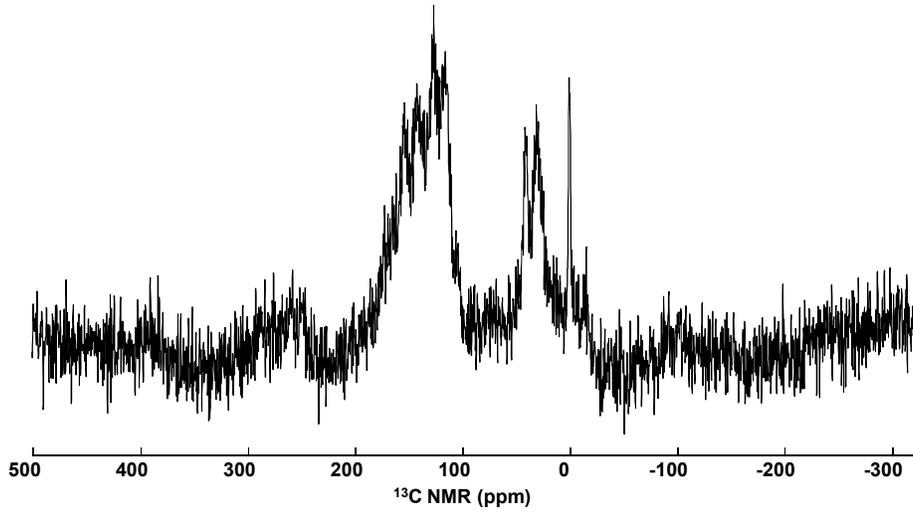


Figure 117. Spectre RMN solide ^{13}C caractéristique du polymère (polyBPA-Fe)

Annexe 4

^{13}C solid-state NMR
Direct acquisition : 2us @150W – recycle delay =10s
 ^1H decoupled : cw @ 20W
MAS : Vr=20kHz

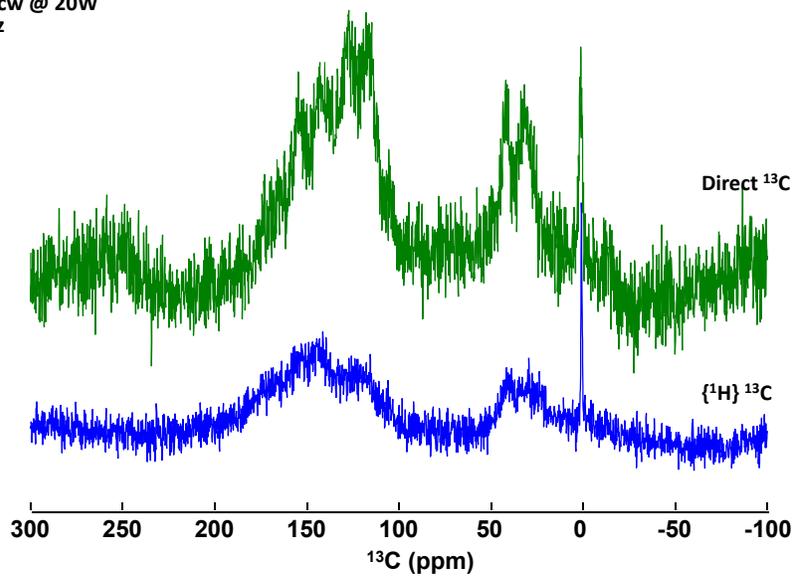


Figure 118. Spectres RMN solide ^{13}C direct et couplé ^1H caractéristique du polymère (polyBPA-Fe)

Annexe 5

^1H solid-state NMR
Direct acquisition : 0.5us @150W – recycle delay =3s
MAS : Vr=23.5kHz

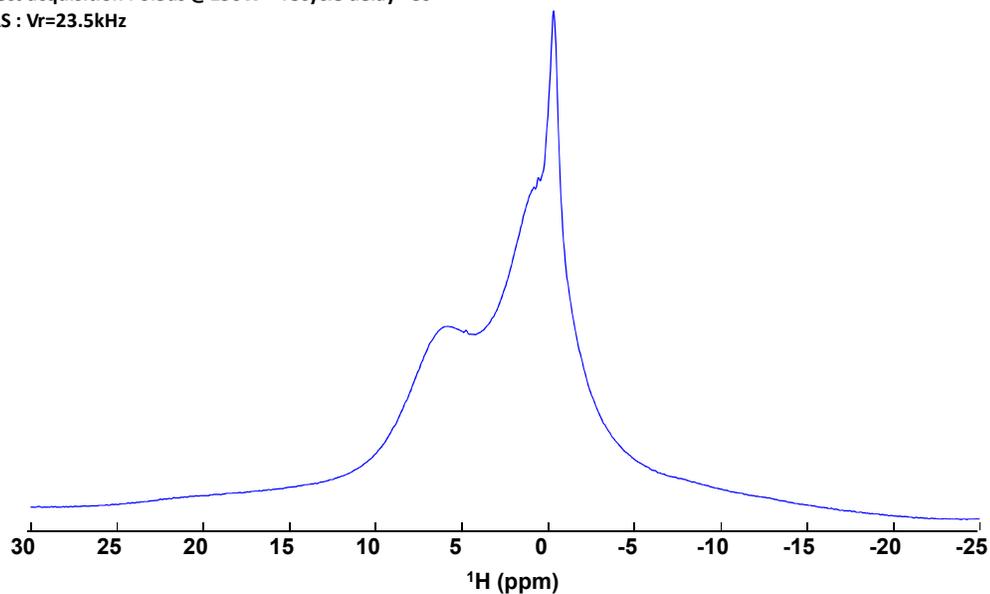


Figure 119. Spectre RMN solide ^1H caractéristique du polymère (polyBPA-Fe)

Annexe 6

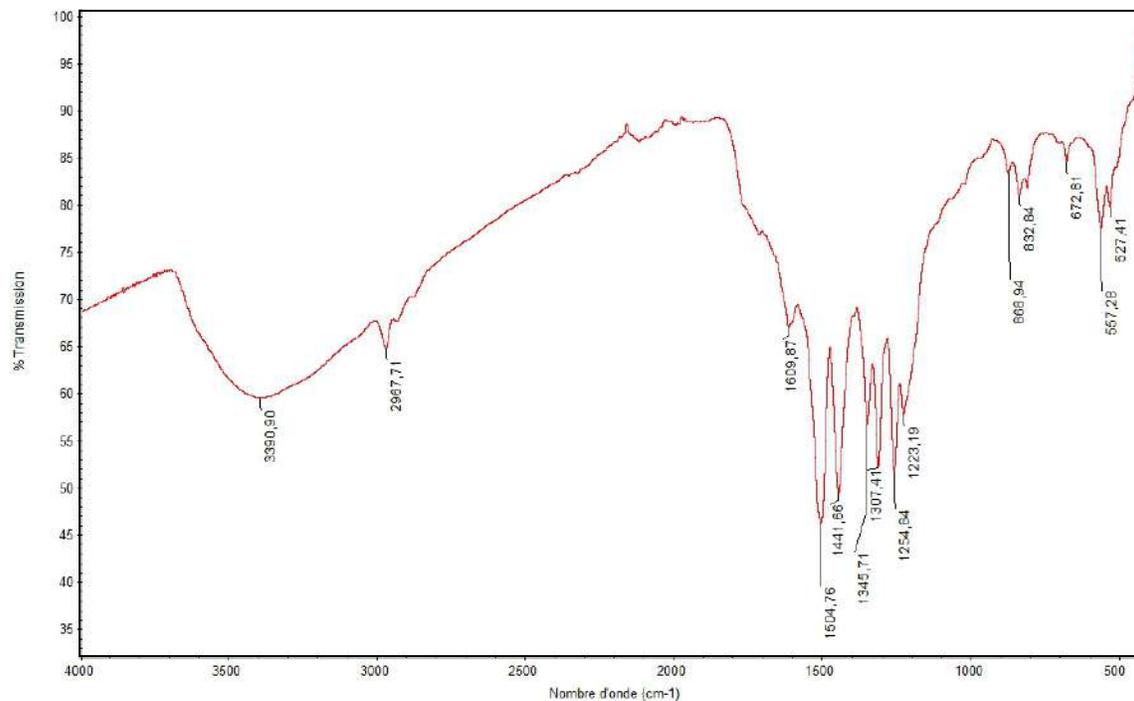


Figure 120. Spectre IR sans KBr caractéristique du polymère (polyBPA-Fe)

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a consisté à développer un procédé électrochimique et des capteurs associés pour le traitement et le suivi de perturbateurs endocriniens phénoliques dans les eaux. Le procédé de traitement est basé essentiellement sur l'application du procédé électro-Fenton avec un réacteur électrochimique monocompartimenté à écoulement piston sur cathode volumique à lit fixe de grains dans le cas du traitement de bisphénol A et des alkylphénols (4-*tert*-octylphénol, 4-éthylphénol,...).

Le développement de capteurs repose essentiellement sur l'utilisation en voltampérométrie de deux types d'électrodes :

- la microélectrode à cavité (MEC) à pâte de carbone
- une électrode commerciale sérigraphiée (SPE), modifiée par une couche de graphène et intégrée sur un support contenant le système à trois électrodes.

Le bisphénol A, le 4-nonylphénol, le 4-octylphénol et le 4-*tert*-octylphénol ont été les principaux perturbateurs endocriniens phénoliques étudiés et détectés avec ces électrodes. Dans un premier temps, nous avons testé l'électrode classique à pâte de carbone (EPC) déjà reportée dans la littérature. Après la vérification de la capacité de cette électrode à détecter les alkylphénols en milieu tampon phosphate, nous avons utilisé la microélectrode à cavité à pâte de carbone et nous l'avons appliquée dans la détection électrochimique des alkylphénols. Les faibles dimensions de la MEC (microcavité cylindrique $\phi= 50\mu\text{m}$ et $h=17\mu\text{m}$) et la surface spécifique importante de la pâte de carbone par rapport à une électrode classique ont permis d'obtenir un meilleur rapport courant faradique / courant capacitif et des mesures directement dans l'eau sans ajout d'électrolyte support. Une méthode a ainsi été développée en voltampérométrie avec ce capteur dans une cellule électrochimique classique à 3 électrodes et validée en étudiant la limite de détection, la répétabilité, le domaine de linéarité et la justesse. Dans le but de réaliser des mesures en continu, nous avons intégré ce capteur ainsi réalisé dans une cellule spécifique à circulation et effectué des essais de faisabilité. Les faibles limites de détection (de 20 à 35 nM) ainsi que les résultats prometteurs de la validation de la

méthode (précision inférieure à 6%) permettront d'envisager l'utilisation de ce capteur pour la détection quantitative quasiment en continu des alkylphénols dans l'eau.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la détection électrochimique de bisphénol A et des alkylphénols (APs) avec les électrodes SPE intégrant sur le même support la cellule électrochimique intégrée formée par l'électrode de travail, la contre électrode et l'électrode de référence. Cette détection a été réalisée en flux continu dans une cellule spécifique à circulation. Une méthode de détection avec les SPE a été mise au point et également validée dans ces conditions. Les limites de détection avec ce système sont un peu plus importantes qu'avec la microélectrode à cavité à pâte de carbone (de l'ordre de 100 nM) avec toutefois une bonne précision (inférieure à 5%).

La détection en voltampérométrie de ces polluants phénoliques (BPA et APs) avec les deux capteurs développés ont montré un mécanisme d'oxydation qui présente une étape d'adsorption de ces molécules permettant d'atteindre des limites de détection intéressantes. Par conséquent il est nécessaire d'avoir une réactivation de la surface de l'électrode indicatrice avant une nouvelle mesure. Un certain temps d'agitation a donc été nécessaire et optimisé pour obtenir une réponse répétable avec chacun des capteurs. De même, la détection de concentrations décroissantes de bisphénol A et des alkylphénols a nécessité un temps de désorption assez long qui limite leur utilisation et ne permet pas de les utiliser comme prévu pour le suivi en continu du traitement de la micropollution dans l'eau par procédé électro-Fenton (temps courts de traitement). Malgré ces résultats, les méthodes développées ont présentées des capacités analytiques intéressantes avec des faibles limites de détection, des réponses justes et répétibles et des domaines de linéarité assez larges qui permettront d'envisager l'utilisation de ces capteurs dans la quantification de BPA et des APs.

Dans un troisième temps, nous avons appliqué le procédé électro-Fenton en réacteur monocompartimenté avec un réacteur à l'échelle laboratoire pour le traitement de bisphénol A qui a été choisi comme composé modèle. Les cathodes, sièges de la réaction électro-Fenton, sont des cathodes volumiques constituées d'un lit fixe de matériau en grains. Deux matériaux de cathodes ont été testés : des grains de carbone graphite et de carbone vitreux. Les paramètres opératoires ont ainsi été optimisés avec ce réacteur. Nous

avons notamment étudié l'effet de l'intensité imposée, l'effet de la concentration de Fe^{2+} , l'effet des réactions anodiques, l'effet de l'épaisseur du lit de grains et nous avons mis en évidence la production de H_2O_2 et des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) lors de l'électrolyse. Une étude de la minéralisation de BPA a été également effectuée en suivant le COT, la DCO et le DBO_5 au cours du traitement. Le procédé a été ensuite appliqué dans le traitement du 4-éthylphénol, un alkylphénol type. Les résultats encourageants obtenus avec le réacteur à l'échelle laboratoire nous ont incités à poursuivre cette étude et de passer à l'étude du fonctionnement de ce procédé à l'échelle semi-pilote avec ce type d'électrolyseur. Un réacteur de plus grande capacité (15 L, débit de $1\text{m}^3\cdot\text{L}^{-1}$) contenant 5 cathodes volumiques en série et constituées d'un lit fixe de grains de carbone a donc été utilisé et optimisé pour le traitement par le procédé électro-Fenton. De la même façon, la production de H_2O_2 et des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) a été mise en évidence avec ce réacteur. L'amélioration de la biodégradabilité de BPA a été également étudiée. Les produits de dégradation ont été suivis et un mécanisme de dégradation a été proposé. L'étude de dimensionnement du réacteur (scale-up) a été finalement réalisée en comparant le fonctionnement des deux réacteurs à l'échelle laboratoire et semi-pilote. Une estimation des coûts de traitement par le procédé envisagé a été également réalisée. Les résultats observés lors de l'application du procédé électro-Fenton dans le traitement de ce type de polluants permettent d'envisager l'utilisation de ce procédé en réacteur à écoulement piston à cathodes volumiques comme pré-traitement en amont d'un traitement biologique pour les composés récalcitrants. Sur la base de ces travaux, un nouvel électrolyseur à l'échelle pilote intégrant des électrodes volumiques à lit fixe de grains de carbone peut être envisagé. Il pourrait être intéressant également de tester dans cette configuration d'autres matériaux d'anodes (PbO_2 par exemple) pour essayer d'améliorer encore plus les performances du procédé.

Finalement, nous avons réalisé une étude spécifique sur un produit de dégradation solide issu du traitement de BPA par le procédé électro-Fenton avec notre réacteur. Ce produit de dégradation pulvérulent est apparu lors de traitements prolongés pour de fortes concentrations en bisphénol A. Il a été récupéré et a fait l'objet d'une étude de caractérisation poussée par la mise en œuvre de techniques d'analyse de matériaux solides et en solution (FT-IR, UV-visible, RMN ^1H et ^{13}C , XRD, MEB, fluorescence X,

RPE, ATG, analyse élémentaire, voltampérométrie avec MEC) dans le but d'une éventuelle valorisation comme nouveau matériau. Les résultats obtenus ont montré l'identification d'un nouveau matériau de type polymérique, insoluble sauf en milieu basique, dans lequel il y a du fer complexé qui présente un système redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ réversible. Dans sa constitution on retrouve les caractéristiques d'un bisphénol A préalablement hydroxylé qui pourrait être la base de ce matériau macromoléculaire. Ce dernier a prouvé certaines capacités intéressantes (thermique, électrochimique,...) qui permettent d'entrevoir son utilisation dans divers domaines (matériaux d'électrodes, agent de modification, catalyseur...). Cependant, des travaux supplémentaires seront nécessaires pour compléter ce travail comme par exemple l'étude de la conductivité du matériau, l'étude de sa stabilité, une étude structurale plus approfondie avec des techniques qui ne nous étaient pas encore disponibles et une étude réelle visant des applications de ce matériau.

Références bibliographiques

Références

- [1] A. David, H. Fenet, and E. Gomez, "Alkylphenols in marine environments: distribution monitoring strategies and detection considerations.," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 58, no. 7, pp. 953–60, Jul. 2009.
- [2] E. Lundanes, T. Greibrokk, and A. M. Kvistad, "Determination of Alkylphenols in Water Samples by Solid-Phase Extraction on to Poly (styrene-divinylbenzene) and Quantification by Liquid Chromatography with UV-Detection," *Chromatographia*, vol. 48, no. 9/10, pp. 707–713, 1998.
- [3] M. Petrovic, a Diaz, F. Ventura, and D. Barceló, "Simultaneous determination of halogenated derivatives of alkylphenol ethoxylates and their metabolites in sludges, river sediments, and surface, drinking, and wastewaters by liquid chromatography-mass spectrometry.," *Anal. Chem.*, vol. 73, no. 24, pp. 5886–95, Dec. 2001.
- [4] M. Cladière, C. Bonhomme, L. Vilmin, J. Gasperi, N. Flipo, and B. Tassin, "Modelling the fate of nonylphenolic compounds in the Seine River - part 1: Determination of in-situ attenuation rate constants.," *Sci. Total Environ.*, vol. 468–469C, no. 2014, pp. 1050–1058, Oct. 2013.
- [5] G. Ying, B. Williams, and R. Kookana, "Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - A review," *Environ. Int.*, vol. 28, pp. 215–226, 2002.
- [6] M. Cladière, C. Bonhomme, L. Vilmin, J. Gasperi, N. Flipo, F. Habets, and B. Tassin, "Modelling the fate of nonylphenolic compounds in the Seine River - part 2: Assessing the impact of global change on daily concentrations.," *Sci. Total Environ.*, vol. 468–469C, no. 2014, pp. 1059–1068, Oct. 2013.
- [7] I. Arslan-Alaton and T. Olmez-Hanci, *Green Technologies for Wastewater*. SpringerBriefs in Molecular Science, 2012.
- [8] A. A. Boyd-Boland and J. B. Pawliszyn, "Solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the determination of alkylphenol ethoxylate surfactants in water," *Anal. Chem.*, vol. 68, no. 9, pp. 1521–1529, May 1996.
- [9] I. Jiménez-Díaz, O. Ballesteros, A. Zafra-Gómez, G. Crovetto, J. L. Vílchez, A. Navalón, C. Verge, and J. A. de Ferrer, "New sample treatment for the determination of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates in agricultural soils.," *Chemosphere*, vol. 80, no. 3, pp. 248–55, Jun. 2010.
- [10] F. Gabriel and H.-P. Kohler, "Nonylphénols: bio-dégradation et effet œstrogénique," *Eawag News*, vol. 66, no. F, pp. 28–30, 2009.
- [11] S. Club, "Fiche d'information sur les perturbateurs endocriniens: les alkylphénols, Source: www.sabotage-hormonal.org," 2011.
- [12] INRS, "Fiche toxicologique: Nonylphénol et 4-nonylphénol ramifié, ISBN 2-7389-1423-3," 2006.
- [13] A. Careghini, A. F. Mastorgio, S. Saponaro, and E. Sezenna, "Bisphenol A, nonylphenols,

benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, pp. 5711–5741, 2014.

- [14] A. Priac, N. Morin-crini, C. Druart, S. Gavoille, G. Torri, P. Winterton, and C. Bradu, "Alkylphenol and alkylphenol polyethoxylates in water and wastewater : A review of options for their elimination," *Arab. J. Chem.*, 2014.
- [15] M. Ahle and W. Giger, "Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates," *Chemosphere*, vol. 26, no. 8, pp. 1461–1470, 1993.
- [16] R. Vazquez-Duhalt, F. Marquez-Rocha, E. Ponce, A. F. Licea, and M. T. Viana, "Nonylphenol, An integrated vision of a pollutant," *Appl. Ecol. Environ. Res.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–25, 2005.
- [17] A. Soares, B. Guieysse, B. Jefferson, E. Cartmell, and J. N. Lester, "Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters.," *Environ. Int.*, vol. 34, no. 7, pp. 1033–49, Oct. 2008.
- [18] C. J. Kirk, L. Bottomley, N. Minican, H. Carpenter, S. Shaw, N. Kohli, M. Winter, E. W. Taylor, R. H. Waring, F. Michelangeli, and R. M. Harris, "Environmental endocrine disrupters dysregulate estrogen metabolism and Ca²⁺ homeostasis in fish and mammals via receptor-independent mechanisms," *Comp. Biochem. Physiol. Part A Mol. Integr. Physiol.*, vol. 135, no. 1, pp. 1–8, May 2003.
- [19] C. Kudo, K. Wada, T. Masuda, T. Yonemura, A. Shibuya, Y. Fujimoto, A. Nakajima, H. Niwa, and Y. Kamisaki, "Nonylphenol induces the death of neural stem cells due to activation of the caspase cascade and regulation of the cell cycle," *J. Neurochem.*, vol. 88, no. 6, pp. 1416–1423, Jan. 2004.
- [20] INERIS, "Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: Octylphénols," 2006.
- [21] M. Neamțu, D.-M. Popa, and F. H. Frimmel, "Simulated solar UV-irradiation of endocrine disrupting chemical octylphenol," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 1561–7, May 2009.
- [22] OSPAR Commision, "Background document on octylphenol, hazardous substances series," 2006.
- [23] K. a Langdon, M. S. J. Warne, R. J. Smernik, a Shareef, and R. S. Kookana, "Degradation of 4-nonylphenol, 4-t-octylphenol, bisphenol A and triclosan following biosolids addition to soil under laboratory conditions.," *Chemosphere*, vol. 84, no. 11, pp. 1556–62, Sep. 2011.
- [24] M. Kotula-Balak, E. Pohec, A. Hejmej, M. Duda, and B. Bilinska, "Octylphenol affects morphology and steroidogenesis in mouse tumor Leydig cells.," *Toxicol. In Vitro*, vol. 25, no. 5, pp. 1018–26, Aug. 2011.
- [25] M. D. Jürgens, A. C. Johnson, T. G. Pottinger, and J. P. Sumpter, "Do suspended sediments modulate the effects of octylphenol on rainbow trout ?," *Water Res.*, vol. 43, no. 5, pp. 1381–91, Mar. 2009.
- [26] K. V Ragavan, N. K. Rastogi, and M. S. Thakur, "Sensors and biosensors for analysis of bisphenol-A," *Trends Anal. Chem.*, vol. 52, pp. 248–260, 2013.

- [27] I. Rykowska and W. Wasiak, "Properties, threats, and methods of analysis of Bisphenol A and its derivatives," *Acta Chromatogr.*, vol. 16, pp. 1–21, 2006.
- [28] Y. Q. Huang, C. K. C. Wong, J. S. Zheng, H. Bouwman, R. Barra, B. Wahlström, L. Neretin, and M. H. Wong, "Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts," *Environ. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 91–99, 2012.
- [29] J. R. Rochester, "Bisphenol A and human health: A review of the literature," *Reprod. Toxicol.*, vol. 42, pp. 132–155, 2013.
- [30] C. Biodiversit, "Perturbateurs endocriniens & biodiversité La diversité biologique face au risque chimique : nécessité d'un changement de paradigme," 2011.
- [31] MEDDTL, "Les perturbateurs endocriniens: quels risques ?," *Rapport*. Paris, 2003.
- [32] R. Colin, "Les perturbateurs endocriniens dans l'eau: Un jeu environnemental et sanitaire," *L'eau, L'industrie, Les Nuisances*, vol. 319, pp. 63–67, 2009.
- [33] W. H. Ding and S. H. Tzing, "Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography-ion trap (tandem) mass spectrometry with electron impact and chemical ionization.," *J. Chromatogr. A*, vol. 824, no. 1, pp. 79–90, Oct. 1998.
- [34] P. L. Ferguson, C. R. Iden, and B. J. Brownawell, "Analysis of alkylphenol ethoxylate metabolites in the aquatic environment using liquid chromatography-electrospray mass spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 18, pp. 4322–30, Sep. 2000.
- [35] INERIS, "Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Nonylphénols, DRC-11-118962-11079A, 74 p.," 2011.
- [36] INERIS, "Rapport scientifique INERIS 2013-2014," *Rapport*. 2014.
- [37] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, "Détermination des alkylphénols dans les eaux usées: extraction liquide-solide, dérivation et dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, MA. 404 – Alkylphénols 1.0, Ministère du développement durable, de l'environnement," pp. 1–14, 2012.
- [38] INERIS, "Etude de l'analyse des Alkylphénols," *Rapport*. 2005.
- [39] Parlement européen et Conseil de l'Union Européenne, "Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013," *Journal officiel des Communautés européennes du 24.8.2013 (JO L 226/1)*, no. 2, p. 17 p., 2013.
- [40] INERIS, "Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Nonylphénols, DRC-11-118962-11079A, (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>)," 2012.
- [41] INERIS, "Rapport annuel 2014," *Rapport*. 2014.
- [42] S. Baig and P. Mouchet, "Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau," *Tech. l'Ingénieur*, vol. W 2702, pp. 1–30, 2010.
- [43] F. Zaviska, "Traitement de micropolluants organiques réfractaires des eaux usées résiduelles par voie d'oxydation électrochimique et modélisation du processus électrolytique par la méthodologie de plan de surface de réponse," *Thèse*. 2011.

- [44] Y. Wang, J. Yu, D. Zhang, and M. Yang, "Addition of hydrogen peroxide for the simultaneous control of bromate and odor during advanced drinking water treatment using ozone," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 26, no. 3, pp. 550–554, 2014.
- [45] J. P. Duguet, E. Brodard, B. Dussert, and J. Mallevalle, "Improvement in the effectiveness of ozonation of drinking-water through the use of hydrogen-peroxide," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 7, no. 3, pp. 241–258, 1985.
- [46] S. Trabelsi, "Dépollution des effluents industriels tunisiens chargés en polluants organiques persistants par les procédés d'oxydation avancée," *Thèse de doctorat*. 2012.
- [47] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, and J.-F. Blais, "Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires," *Rev. des Sci. l'eau*, vol. 22, no. 4, pp. 535–564, 2009.
- [48] F. Zaviska, P. Drogui, J.-F. Blais, and G. Mercier, "Electrochemical treatment of bisphenol-A using response surface methodology," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 42, no. 2, pp. 95–109, Jan. 2012.
- [49] S. Hammami, "Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée: Application à la dépollution des rejets industriels," *Thèse*. 2008.
- [50] C. F. Babbs and D. W. Griffin, "Scatchard analysis of methane sulfinic and acid production from dimethyl sulfoxide: A method to quantify hydroxyl radical formation in physiologic systems," *Free Radic. Biol. Medicine*, vol. 6, pp. 493–503, 1989.
- [51] H. Bardouki, M. Barcellos, N. Mihalopoulos, W. Palm, and C. Zetzsch, "Kinetics and mechanism of the oxidation of dimethylsulfoxide (DMSO) and methanesulfinic acid (MSI-) by OH radicals in aqueous medium," *Atmos. Environ.*, vol. 36, pp. 4627–4634, 2002.
- [52] R. C. Scaduto, "Oxidation of DMSO and methanesulfinic acid by the hydroxyl radical," *Free Radic. Biol. Medicine*, vol. 18, no. 2, pp. 271–277, 1995.
- [53] M. G. Steiner and C. F. Babbs, "Quantitation of the hydroxyl radical by reaction with dimethyl sulfoxide," *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 278, no. 2, pp. 478–481, 1990.
- [54] C. Tai, J. Peng, J. Liu, G. Jiang, and H. Zou, "Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography," *Anal. Chim. Acta*, vol. 527, pp. 73–80, 2004.
- [55] V. SCHALLER, "Oxidation électrochimique du phénol sur des électrodes du type métal support/dépôt conducteur," *Thèse de doctorat*. 1996.
- [56] S. C. Bouafia and R. Alloune, "Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications," *Rev. des Energies Renouvelables*, vol. 07, pp. 163–170, 2007.
- [57] S. Bouafia, "Dégradation of textile dyes by advanced oxidation processes based on Fenton reaction: Application to the depollution of industrial effluents," *Thèse*. 2010.
- [58] M. F. Brugnera, K. Rajeshwar, J. C. Cardoso, and M. V. B. Zanoni, "Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes," *Chemosphere*, vol. 78, no. 5, pp. 569–575, Jan. 2010.
- [59] Y. Cui, X. Li, and G. Chen, "Electrochemical degradation of bisphenol A on different

- anodes," *Water Res.*, vol. 43, no. 7, pp. 1968–1976, Apr. 2009.
- [60] H. Kuramitz, M. Matsushita, and S. Tanaka, "Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode," *Water Res.*, vol. 38, no. 9, pp. 2330–2337, May 2004.
- [61] G. F. Pereira, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, and S. R. Biaggio, "Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode," *Chem. Eng. J.*, vol. 198–199, pp. 282–288, Aug. 2012.
- [62] M. Panizza and G. Cerisola, "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 12, pp. 6541–69, Dec. 2009.
- [63] E. Brillas, I. Sirés, and M. a Oturan, "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 12, pp. 6570–6631, Dec. 2009.
- [64] M. A. Oturan, N. Oturan, and C. Lahitte, "Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent Application to the mineralization of an organic micropollutant , pentachlorophenol," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 507, pp. 96–102, 2001.
- [65] M. Azri and D. Zerouali, "Traitement d'effluents pétrochimiques par procédés Electro-Fenton: Etude électrochimique sur la réaction de réduction d'oxygène pour la génération du peroxyde d'hydrogène," *Rev. des Energies Renouvelables*, vol. 16, no. 1, pp. 11–22, 2013.
- [66] C. Jiang and J. Zhang, "Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment," *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, vol. 8, no. 7, pp. 1118–1125, Jun. 2007.
- [67] P. V. Nidheesh and R. Gandhimathi, "Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview," *Desalination*, vol. 299, pp. 1–15, Aug. 2012.
- [68] F. Sopaj, N. Oturan, F. I. Podvorica, and M. A. Oturan, "The influence of anode material on electro-Fenton process efficiency," pp. 1–2.
- [69] Vanina Flotron, "La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : Application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles," *Thèse de doctorat*. 2004.
- [70] K. V. Plakas, A. J. Karabelas, S. D. Sklari, and V. T. Zaspalis, "Toward the Development of a Novel Electro-Fenton System for Eliminating Toxic Organic Substances from Water. Part 1. In Situ Generation of Hydrogen Peroxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 39, pp. 13948–13956, Oct. 2013.
- [71] S. D. Sklari, K. V. Plakas, P. N. Petsi, V. T. Zaspalis, and A. J. Karabelas, "Toward the Development of a Novel Electro-Fenton System for Eliminating Toxic Organic Substances from Water. Part 2. Preparation, Characterization, and Evaluation of Iron-Impregnated Carbon Felts as Cathodic Electrodes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 7, pp. 2059–2073, 2015.
- [72] U. Kurt, O. Apaydin, and M. T. Gonullu, "Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process," *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 33–40, 2007.

- [73] A. F. Martins, M. L. Wilde, T. G. Vasconcelos, and D. M. Henriques, "Nonylphenol polyethoxylate degradation by means of electrocoagulation and electrochemical Fenton," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 50, no. 2, pp. 249–255, Jun. 2006.
- [74] A. René, C. Cugnet, D. Hauchard, and L. Authier, "Elaboration of screen-printed microelectrodes working as generator/collector and their use in a flow cell system," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 174, pp. 225–230, Nov. 2012.
- [75] D. Mansour, F. Fourcade, S. Huguet, I. Soutrel, N. Bellakhal, M. Dachraoui, D. Hauchard, and A. Amrane, "Improvement of the activated sludge treatment by its combination with electro Fenton for the mineralization of sulfamethazine," *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 88, no. 2014, pp. 29–36, Mar. 2014.
- [76] E. Rosales, M. Pazos, M. a. Longo, and M. a. Sanromán, "Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: A promising technology in colored wastewater treatment," *Chem. Eng. J.*, vol. 155, no. 1–2, pp. 62–67, 2009.
- [77] M. Á. Fernández de Dios, O. Iglesias, M. Pazos, and M. Á. Sanromán, "Application of electro-Fenton technology to remediation of polluted effluents by self-sustaining process.," *ScientificWorldJournal.*, vol. 2014, p. 801870, 2014.
- [78] S. Yuan, Y. Fan, Y. Zhang, M. Tong, and P. Liao, "Pd-catalytic in situ generation of H₂O₂ from H₂ and O₂ produced by water electrolysis for the efficient electro-fenton degradation of rhodamine B.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 19, pp. 8514–20, 2011.
- [79] X. Ding, Z. Ai, and L. Zhang, "A dual-cell wastewater treatment system with combining anodic visible light driven photoelectro-catalytic oxidation and cathodic electro-Fenton oxidation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 125, no. 2014, pp. 103–110, Apr. 2014.
- [80] D. Prabhakaran, T. Kannadasan, and C. A. Basha, "Treatability of resin effluents by electrochemical oxidation using batch recirculation reactor," *Int. J. Environ. Sci. Tech*, vol. 6, no. 3, pp. 491–498, 2009.
- [81] Y. Lei, H. Liu, Z. Shen, and W. Wang, "Development of a trickle bed reactor of electro-Fenton process for wastewater treatment.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 261C, pp. 570–576, Aug. 2013.
- [82] Réseau UMEC, *Microélectrode à cavité : Principe, développement et applications pour l'étude de la réactivité de matériaux insolubles*. PU Saint-Etienne. 2009.
- [83] C. Cachet-Vivier, V. Vivier, C. S. Cha, J.-Y. Nedelec, and L. T. Yu, "Electrochemistry of powder material studied by means of the cavity microelectrode (CME)," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 1–2, pp. 181–189, Sep. 2001.
- [84] C. Cachet-Vivier, M. Keddou, V. Vivier, and L. T. Yu, "Development of cavity microelectrode devices and their uses in various research fields," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 688, no. 2013, pp. 12–19, Jan. 2013.
- [85] V. Vivier, C. Cachet-Vivier, C. S. Cha, J.-Y. Nedelec, and L. T. Yu, "Cavity microelectrode for studying battery materials : application to polyaniline powder," *Electrochem. Commun.* 2, vol. 2481, pp. 180–185, 2000.
- [86] J. Come, P.-L. Taberna, S. Hamelet, C. Masquelier, and P. Simon, "Electrochemical Kinetic Study of LiFePO₄ Using Cavity Microelectrode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 10, pp.

A1090–A1093, 2011.

- [87] C. Portet, J. Chmiola, Y. Gogotsi, S. Park, and K. Lian, "Electrochemical characterizations of carbon nanomaterials by the cavity microelectrode technique," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 2008, pp. 7675–7680, 2008.
- [88] C. Cachet-Vivier, B. Tribollet, and V. Vivier, "Cavity microelectrode for studying manganese dioxide powder as pH sensor," *Talanta*, vol. 82, no. 2, pp. 555–559, 2010.
- [89] S. Morandi and A. Minguzzi, "The Cavity-Microelectrode as a Tip for Scanning Electrochemical Microscopy," *Electrochem. commun.*, vol. 59, pp. 100–103, 2015.
- [90] G. Baaken, M. Sondermann, C. Schlemmer, J. Ruhe, and J. C. Behrends, "Planar microelectrode-cavity array for high-resolution and parallel electrical recording of membrane ionic currents," *Lab Chip*, vol. 8, no. 6, p. 938, 2008.
- [91] Y. Qiao, Y. J. Qiao, L. Zou, C. X. Ma, and J. H. Liu, "Real-time monitoring of phenazines excretion in *Pseudomonas aeruginosa* microbial fuel cell anode using cavity microelectrodes," *Bioresour. Technol.*, vol. 198, pp. 1–6, 2015.
- [92] a. Terbouche, C. Ait-Ramdane-Terbouche, S. Djebbar, O. Benali-Baitich, and D. Hauchard, "Effectiveness study of sensor based on modified cavity microelectrode by Algerian humic acid–polyaniline composites using square wave voltammetry," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 169, no. 2012, pp. 297–304, Jul. 2012.
- [93] F. F. Hudari, L. C. de Almeida, B. F. da Silva, and M. V. B. Zanoni, "Voltammetric sensor for simultaneous determination of p-phenylenediamine and resorcinol in permanent hair dyeing and tap water by composite carbon nanotubes/chitosan modified electrode," *Microchem. J.*, vol. 116, pp. 261–268, 2014.
- [94] A. Bobrowski, A. Krolicka, M. Maczuga, and J. Zarębski, "A novel screen-printed electrode modified with lead film for adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 191, no. 2014, pp. 291–297, 2014.
- [95] S. Viswanathan, C. Rani, and C. Delerue-Matos, "Ultrasensitive detection of ovarian cancer marker using immunoliposomes and gold nanoelectrodes," *Anal. Chim. Acta*, vol. 726, no. 2012, pp. 79–84, 2012.
- [96] S. L. R. Gomes-Filho, A. C. M. S. Dias, M. M. S. Silva, B. V. M. Silva, and R. F. Dutra, "A carbon nanotube-based electrochemical immunosensor for cardiac troponin T," *Microchem. J.*, vol. 109, no. 2013, pp. 10–15, 2013.
- [97] U. Eletxigerra, J. Martinez-Perdiguero, S. Merino, R. Villalonga, J. M. Pingarron, and S. Campuzano, "Amperometric magnetoimmunoassay for the direct detection of tumor necrosis factor alpha biomarker in human serum," *Anal. Chim. Acta*, vol. 838, pp. 37–44, 2014.
- [98] S. G. Meirinho, L. G. Dias, A. M. Peres, and L. R. Rodrigues, "Development of an electrochemical RNA-aptasensor to detect human osteopontin," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 71, pp. 332–341, 2015.
- [99] M. B. Gholivand and N. Karimian, "Fabrication of a highly selective and sensitive voltammetric ganciclovir sensor based on electropolymerized molecularly imprinted polymer and gold nanoparticles on multiwall carbon nanotubes/glassy carbon

- electrode," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 215, no. 2015, pp. 471–479, 2015.
- [100] B. Dogan-Topal, B. Bozal-Palabiyik, B. Uslu, and S. A. Ozkan, "Multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode as a voltammetric nanosensor for the sensitive determination of anti-viral drug valganciclovir in pharmaceuticals," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 177, no. 2013, pp. 841–847, 2013.
- [101] G. Paimard, M. B. Gholivand, M. Shamsipur, K. Gholivand, L. Mohammadi-Behzad, A. Gholami, and A. Barati, "Fabrication of a highly sensitive amperometric sensor using 1,4-phenylene-N,N'-bis(O,O-diphenylphoramidate)/CdS quantum dots/multi-walled carbon nanotubes for nanomolar detection of captopril," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 738, no. 2015, pp. 176–183, 2015.
- [102] M. Di Fusco, C. Tortolini, D. Deriu, and F. Mazzei, "Laccase-based biosensor for the determination of polyphenol index in wine," *Talanta*, vol. 81, no. 1–2, pp. 235–240, 2010.
- [103] J. G. Pacheco, M. Castro, S. Machado, M. F. Barroso, H. P. A. Nouws, and C. Delerue-Matos, "Molecularly imprinted electrochemical sensor for ochratoxin A detection in food samples," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 215, no. 2015, pp. 107–112, 2015.
- [104] M. Cortina-Puig, X. Munoz-Berbel, R. Rouillon, C. Calas-Blanchard, and J. L. Marty, "Development of a cytochrome c-based screen-printed biosensor for the determination of the antioxidant capacity of orange juices," *Bioelectrochemistry*, vol. 76, no. 1–2, pp. 76–80, 2009.
- [105] DropSens, "Innovative technology for miniaturised electrochemistry," www.dropsens.com, *DropSens catalog*. 2013.
- [106] PalmSens, "www.palmsens.com," *PalmSens catalog*.
- [107] N. F. Atta, A. Galal, and E. H. El-Ads, "Graphene - A Platform for Sensor and Biosensor Applications," in *Biosensors - Micro and Nanoscale Applications*, 2015, pp. 37–84.
- [108] M. Debliquy, "Capteurs chimiques," *Tech. l'ingénieur*, vol. 2, no. R 420, pp. 1–22, 2013.
- [109] X. Liu, H. Feng, X. Liu, and D. K. Y. Wong, "Electrocatalytic detection of phenolic estrogenic compounds at NiTPPS/carbon nanotube composite electrodes," *Anal. Chim. Acta*, vol. 689, no. 2, pp. 212–8, Mar. 2011.
- [110] N. Serpone, S. Horikoshi, and A. V. Emeline, "Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 11, no. 2–3, pp. 114–131, Sep. 2010.
- [111] L. de la Fuente, T. Acosta, P. Babay, G. Curutchet, R. Candal, and M. I. Litter, "Degradation of Nonylphenol Ethoxylate-9 (NPE-9) by Photochemical Advanced Oxidation Technologies," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 15, pp. 6909–6915, Aug. 2010.
- [112] J. Rima and K. Assaker, "Remediation of 4-nonylphenol in aqueous solution by using free radicals generated by the oxidative reactions," *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 19, no. 6, pp. 2038–43, Jul. 2012.
- [113] J. Kim, G. V. Korshin, and A. B. Velichenko, "Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol," *Water Res.*, vol. 39, no. 12, pp. 2527–34, Jul. 2005.

- [114] INERIS, "Ministère de l'Écologie et du Développement Durable Direction de l'Eau: Etude de l'analyse des Alkylphénols, INERIS DRC-04-59501-CHEN-RNg-05.0113," 2005.
- [115] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, "Détermination des surfactants de type nonylphénol polyéthoxylé et de leurs produits de dégradation: dosage par chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse en tandem, MA. 400 – NPEO 1.0, Rév. 2, Ministère du développement durable," 2012.
- [116] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, "Méthode d'analyse Détermination des composés phénoliques: dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec l'anhydride acétique. MA. 400 – Phé 1.0, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement," vol. 12, no. 2, pp. 1–20.
- [117] S. Rodriguez-Mozaz, M. J. López De Alda, and D. Barceló, "Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1045, no. 1–2, pp. 85–92, 2004.
- [118] S. N. Pedersen and C. Lindholm, "Quantification of the xenoestrogens 4-*tert*-octylphenol and bisphenol A in water and in fish tissue based on microwave assisted extraction, solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 864, no. 1, pp. 17–24, 1999.
- [119] B. Shao, H. Han, D. Li, Y. Ma, X. Tu, and Y. Wu, "Analysis of alkylphenol and bisphenol A in meat by accelerated solvent extraction and liquid chromatography with tandem mass spectrometry," *Food Chem.*, vol. 105, no. 3, pp. 1236–1241, 2007.
- [120] M. Van Velzen, M. Van Velzen, B. Van Der Horst, B. Van Der Horst, D. Vethaak, and D. Vethaak, "Occurrence of bisphenol A in surface water and uptake in sh: evaluation of eld measurements," *Management*, vol. 49, pp. 97–103, 2002.
- [121] H. Wendt, *Electrochemical Engineering*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1999.
- [122] J. Huang, X. Zhang, S. Liu, Q. Lin, X. He, X. Xing, W. Lian, and D. Tang, "Development of molecularly imprinted electrochemical sensor with titanium oxide and gold nanomaterials enhanced technique for determination of 4-nonylphenol," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 152, no. 2, pp. 292–298, Mar. 2011.
- [123] K. Daoudi, "Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie sol-gel," *Thèse de doctorat*. 2003.
- [124] Q. Li, H. Li, G. F. Du, and Z. H. Xu, "Electrochemical detection of bisphenol A mediated by [Ru(bpy)₃]²⁺ on an ITO electrode," *J. Hazard. Mater.*, vol. 180, no. 1–3, pp. 703–709, 2010.
- [125] Q. Lu, W. Zhang, Z. Wang, G. Yu, Y. Yuan, and Y. Zhou, "A facile electrochemical sensor for nonylphenol determination based on the enhancement effect of cetyltrimethylammonium bromide," *Sensors (Basel)*, vol. 13, no. 1, pp. 758–768, Jan. 2013.
- [126] H. Beitollahi and S. Tajik, "Construction of a nanostructure-based electrochemical sensor for voltammetric determination of bisphenol A," *Environ Monit Assess*, 2015.

- [127] H.-B. Noh, K.-S. Lee, B. S. Lim, S.-J. Kim, and Y.-B. Shim, "Total analysis of endocrine disruptors in a microchip with gold nanoparticles," *Electrophoresis*, vol. 31, no. 18, pp. 3053–3060, 2010.
- [128] M. Coulon, C. Reynvaan, and J. Maire, "Le carbone en électrotechnique," *Tech. l'ingénieur*, vol. D, no. 2, p. 660, 1994.
- [129] H.-J. Chen, Z.-H. Zhang, R. Cai, X. Chen, Y.-N. Liu, W. Rao, and S.-Z. Yao, "Molecularly imprinted electrochemical sensor based on amine group modified graphene covalently linked electrode for 4-nonylphenol detection.," *Talanta*, vol. 115, pp. 222–227, Oct. 2013.
- [130] F. Long, Z. Zhang, J. Wang, L. Yan, and B. Zhou, "Cobalt-nickel bimetallic nanoparticles decorated graphene sensitized imprinted electrochemical sensor for determination of octylphenol," *Electrochim. Acta*, vol. 168, no. 2015, pp. 337–345, 2015.
- [131] MERSEN FRANCE GENNEVILLIER SAS, "Carbone vitreux pour l'industrie et le laboratoire," www.mersen.com, 2015. .
- [132] X. Xin, S. Sun, H. Li, M. Wang, and R. Jia, "Electrochemical bisphenol A sensor based on core – shell multiwalled carbon nanotubes / graphene oxide nanoribbons," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 209, no. 2015, pp. 275–280, 2015.
- [133] D. Pan, Y. Gu, H. Lan, Y. Sun, and H. Gao, "Functional graphene-gold nano-composite fabricated electrochemical biosensor for direct and rapid detection of bisphenol A," *Anal. Chim. Acta*, vol. 853, no. 2015, pp. 297–302, 2015.
- [134] W.-S. Zhou, B. Zhao, X.-H. Huang, and X.-D. Yang, "Electrochemical Determination of 4-Nonylphenol on Graphene-Chitosan Modified Glassy Carbon Electrode," *Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 41, no. 5, pp. 675–680, May 2013.
- [135] L. Zeng, A. Zhang, X. Zhu, C. Zhang, Y. Liang, and J. Nan, "Electrochemical determination of nonylphenol using differential pulse voltammetry based on a graphene–DNA-modified glassy carbon electrode," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 703, no. 2013, pp. 153–157, Aug. 2013.
- [136] X. Zhang, L. Wu, J. Zhou, X. Zhang, and J. Chen, "A new ratiometric electrochemical sensor for sensitive detection of bisphenol A based on poly-b-cyclodextrin/electroreduced graphene modified glassy carbon electrode," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 742, pp. 97–103, 2015.
- [137] E. Liu and X. Zhang, "Electrochemical sensor for endocrine disruptor bisphenol A based on a glassy carbon electrode modified with silica and nanocomposite prepared from reduced graphene oxide and gold nanoparticles," *Anal. Methods*, vol. 6, no. 21, pp. 8604–8612, 2014.
- [138] N. Huang, M. Liu, H. Li, Y. Zhang, and S. Yao, "Synergetic signal amplification based on electrochemical reduced graphene oxide-ferrocene derivative hybrid and gold nanoparticles as an ultra-sensitive detection platform for bisphenol A," *Anal. Chim. Acta*, vol. 853, no. 2015, pp. 249–257, 2015.
- [139] X. Wang, X. Lu, L. Wu, and J. Chen, "3D metal-organic framework as highly efficient biosensing platform for ultrasensitive and rapid detection of bisphenol A," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 65, no. 2015, pp. 295–301, 2015.

- [140] Q. Zheng, P. Yang, H. Xu, J. Liu, and L. Jin, "A simple and sensitive method for the determination of 4-n-octylphenol based on multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode," *J. Environ. Sci.*, vol. 24, no. 9, pp. 1717–1722, Sep. 2012.
- [141] W. Zhou, C. Sun, Y. Zhou, X. Yang, and W. Yang, "A facial electrochemical approach to determinate bisphenol A based on graphene-hypercrosslinked resin MN202 composite," *FOOD Chem.*, vol. 158, pp. 81–87, 2011.
- [142] K. Hou, L. Huang, Y. Qi, C. Huang, H. Pan, and M. Du, "A bisphenol A sensor based on novel self-assembly of zinc phthalocyanine tetrasulfonic acid-functionalized graphene nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 49, pp. 640–647, 2015.
- [143] P. Jing, X. Zhang, Z. Wu, L. Bao, Y. Xu, C. Liang, and W. Cao, "Electrochemical sensing of bisphenol A by graphene-1butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate modified electrode," *Talanta*, vol. 141, pp. 41–46, 2015.
- [144] Y. Pan, L. Shang, F. Zhao, and B. Zeng, "A novel electrochemical 4-nonyl-phenol sensor based on molecularly imprinted poly (o-phenylenediamine-co-o-toluidine)-nitrogen-doped graphene nanoribbons-ionic liquid composite film," *Electrochim. Acta*, vol. 151, no. 2015, pp. 423–428, 2015.
- [145] Y. Gao, Y. Cao, D. Yang, X. Luo, Y. Tang, and H. Li, "Sensitivity and selectivity determination of bisphenol A using SWCNT-CD conjugate modified glassy carbon electrode," *J. Hazard. Mater.*, vol. 199–200, no. 2012, pp. 111–8, Jan. 2012.
- [146] H. Fan, Y. Li, D. Wu, H. Ma, K. Mao, D. Fan, B. Du, H. Li, and Q. Wei, "Electrochemical bisphenol A sensor based on N-doped graphene sheets.," *Anal. Chim. Acta*, vol. 711, no. 2012, pp. 24–8, Jan. 2012.
- [147] T. Yang, H. Chen, R. Yang, Y. Jiang, W. Li, and K. Jiao, "A glassy carbon electrode modified with a nanocomposite consisting of molybdenum disulfide intercalated into self-doped polyaniline for the detection of bisphenol A," *Microchim. Acta*, pp. 2–7, 2015.
- [148] Y. Pan, F. Zhao, and B. Zeng, "Electrochemical sensors of octylphenol based on molecularly imprinted poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene-gold nanoparticles)," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 71, pp. 57671–57677, 2015.
- [149] D. Vega, L. Agüí, A. González-Cortés, P. Yáñez-Sedeño, and J. M. Pingarrón, "Electrochemical detection of phenolic estrogenic compounds at carbon nanotube-modified electrodes," *Talanta*, vol. 71, no. 3, pp. 1031–1038, Feb. 2007.
- [150] V. Montiel, V. García-garcía, and J. González-garcía, "Étude de viabilité d'un traitement des eaux résiduaires industrielles par voie électrochimique: Un exemple réel," *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 3, pp. 269–274, 2000.
- [151] H. Kuramitz, J. Saitoh, T. Hattori, and S. Tanaka, "Electrochemical removal of p-nonylphenol from dilute solutions using a carbon fiber anode," *Water Res.*, vol. 36, no. 13, pp. 3323–3329, Jul. 2002.
- [152] H. Kuramitz, Y. Nakata, M. Kawasaki, and S. Tanaka, "Electrochemical oxidation of bisphenol A. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode," *Chemosphere*, vol. 45, pp. 37–43, 2001.

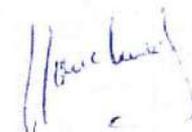
- [153] C. Hou, S.-C. Huang, P.-H. Chou, and W. Den, "Removal of bisphenol A from aqueous solutions by electrochemical polymerization on a carbon aerogel electrode," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 51, pp. 103–108, Feb. 2015.
- [154] J. Zhao, C. Zhu, J. Lu, C. Hu, S. Peng, and T. Chen, "Electro-catalytic degradation of bisphenol A with modified Co₃O₄/β-PbO₂/Ti electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 118, no. 2014, pp. 169–175, Feb. 2014.
- [155] M. Murugananthan, S. Yoshihara, T. Rakuma, and T. Shirakashi, "Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode," *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1–3, pp. 213–20, Jun. 2008.
- [156] M. J. Rivero, E. Alonso, S. Dominguez, P. Ribao, R. Ibañez, I. Ortiz, and A. Irabien, "Kinetic analysis and biodegradability of the Fenton mineralization of bisphenol A," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 89, no. 8, pp. 1228–1234, 2014.
- [157] B. Gözmen, M. a. Oturan, N. Oturan, and O. Erbatur, "Indirect Electrochemical Treatment of Bisphenol A in Water via Electrochemically Generated Fenton's Reagent," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 16, pp. 3716–3723, Aug. 2003.
- [158] M. Neamțu and F. H. Frimmel, "Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation," *Sci. Total Environ.*, vol. 369, no. 1–3, pp. 295–306, Oct. 2006.
- [159] P.-J. Chen, E. J. Rosenfeldt, S. W. Kullman, D. E. Hinton, and K. G. Linden, "Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H₂O₂ oxidation," *Sci. Total Environ.*, vol. 376, no. 1–3, pp. 18–26, Apr. 2007.
- [160] P. Mazellier and J. Leverd, "Transformation of 4-tert-octylphenol by UV irradiation and by an H₂O₂/UV process in aqueous solution," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 2, no. 9, pp. 946–953, 2003.
- [161] M. R. Rojas, F. Pe, D. Whitley, R. G. Arnold, and A. E. Sa, "Modeling of Advanced Oxidation of Trace Organic Contaminants by Hydrogen Peroxide Photolysis and Fenton's Reaction," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, pp. 11331–11343, 2010.
- [162] Y. Kalmykova, N. Moona, A.-M. Strömvall, and K. Björklund, "Sorption and degradation of petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachate using sand, activated carbon and peat filters," *Water Res.*, vol. 56, no. 0, pp. 246–257, 2014.
- [163] H. Lin, J. Wu, and H. Zhang, "Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe³⁺/peroxydisulfate process," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 117, no. 2013, pp. 18–23, Sep. 2013.
- [164] G. A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, and S. Masu, "Removal of nonylphenol ethoxylates by electrochemically-generated coagulants," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, pp. 561–567, 2002.
- [165] A. Karci, I. Arslan-Alaton, M. Bekbolet, G. Ozhan, and B. Alpertunga, "H₂O₂/UV-C and Photo-Fenton treatment of a nonylphenol polyethoxylate in synthetic freshwater: Follow-up of degradation products, acute toxicity and genotoxicity," *Chem. Eng. J.*, vol. 241, no. 2014, pp. 43–51, Apr. 2014.

- [166] T. Olmez-Hanci, I. Arslan-Alaton, and B. Genc, "Degradation of the nonionic surfactant Triton™ X-45 with HO and – Based advanced oxidation processes," *Chem. Eng. J.*, vol. 239, no. 2014, pp. 332–340, Mar. 2014.
- [167] J. Sajiki and J. Yonekubo, "Inhibition of seawater on bisphenol A (BPA) degradation by Fenton reagents," *Environ. Int.*, vol. 30, no. 2, pp. 145–150, 2004.
- [168] T. Olmez-Hanci, D. Dursun, E. Aydin, I. Arslan-Alaton, B. Girit, L. Mita, N. Diano, D. G. Mita, and M. Guida, "S2O8²⁻/UV-C and H2O2/UV-C treatment of Bisphenol A: Assessment of toxicity, estrogenic activity, degradation products and results in real water," *Chemosphere*, vol. 119, no. 2015, pp. S115–S123, 2015.
- [169] Q. Lu, C. Hu, R. Cui, and S. Hu, "Direct electron transfer of hemoglobin founded on electron tunneling of CTAB monolayer," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 33, pp. 9808–9813, Aug. 2007.
- [170] F. Bedioui, "Voltampérométrie: Théorie et mise en œuvre expérimentale," *Tech. l'Ingénieur*, vol. P2 126, pp. 1–21, 1999.
- [171] F. Bedioui, "Voltampérométrie: Perfectionnement des techniques," *Tech. l'Ingénieur*, vol. P 2 128, pp. 1–27, 1999.
- [172] F. Wang, J. Fei, and S. Hu, "The influence of cetyltrimethyl ammonium bromide on electrochemical properties of thyroxine reduction at carbon nanotubes modified electrode," *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, vol. 39, no. 1–2, pp. 95–101, Dec. 2004.
- [173] Metrohm Autolab B.V., "Nova 1.10 : User Manual." pp. 1–55, 2013.
- [174] F. Bedioui, "Voltampérométrie: Phénomènes couplés au transfert électronique," *Tech. l'Ingénieur*, vol. P 2 127, pp. 1–20, 1999.
- [175] F. Bedioui and S. Griveau, "Voltampérométrie sur électrode solide - Diverses géométries d'électrode," *Tech. l'Ingénieur*, vol. P2 129, pp. 1–25, 2009.
- [176] "Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques," 2015.
- [177] DropSens, "Graphene modified Screen-Printed Electrodes (Ref. 110GPH)," www.dropsens.com, 2016.
- [178] C. Gabrielli, "Méthodes électrochimiques - Mesures d'impédances," *Tech. l'ingénieur*, vol. PE 2, no. 210, pp. 1–25, 1994.
- [179] A. Chmayssem and D. Hauchard, "New Detection Method for Alkylphenol Traces in Water Based on an Integrated Electrochemical Cell Sensor," *Rev. des Sci. l'eau*, vol. 28, no. 1, p. 35, 2015.
- [180] Analytikjena, "Notions fondamentales : Instrumentation et techniques d'analyse des paramètres totaux," *Rapport d'instructions*. 2007.
- [181] HACH®, "Demande chimique en oxygène : Protocole DR/2500 (Méthode 8000)."
- [182] J. RODIER, B. LEGUBE, N. MERLET, and R. Brunet, *L'analyse de l'eau*. Dunod. 2011.

- [183] Y. Lee, C. Lee, and J. Yoon, "Kinetics and mechanisms of DMSO (dimethylsulfoxide) degradation by UV / H₂O₂ process," *Water Res.*, vol. 38, pp. 2579–2588, 2004.
- [184] Y. Zuo, "Light-induced formation of hydroxyl radicals in fog waters determined by an authentic fog constituent, hydroxymethanesulfonate," *Chemosphere*, vol. 51, no. 3, pp. 175–179, 2003.
- [185] A. Ratel, R. Routie, and G. Lacoste, "Étude du transfert de matière dans un réacteur à électrode volumique : Évolution du terme réactionnel," *Chem. Eng. J.*, vol. 23, pp. 45–52, 1982.
- [186] C. Vallieres, "Electrodes volumiques multisectionnées : Conception, étude et développement appliqués à l'électrosynthèse du D-arabinose," 1997.
- [187] Dorsaf Mansour, "Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné: Électro-Fenton – Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels," 2015.
- [188] S. Trabelsi, N. Oturan, N. Bellakhal, and M. A. Oturan, "Electrochemical Oxidation of Phthalic Anhydride in Aqueous Medium by Electro-Fenton Process," *J. Environ. Eng. Manag.*, vol. 19, no. 5, pp. 291–297, 2009.
- [189] D. Mansour, F. Fourcade, N. Bellakhal, M. Dachraoui, D. Hauchard, and A. Amrane, "Biodegradability Improvement of Sulfamethazine Solutions by Means of an electro-Fenton Process," *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 223, no. 5, pp. 2023–2034, Nov. 2011.
- [190] S. Hammami, N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui, and 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, no. 1, pp. 75–84, 2007.
- [191] M. Haidar, A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, and M. A. Oturan, "Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode," *Chemosphere*, vol. 91, no. 9, pp. 1304–1309, 2013.
- [192] F. Coeuret, *Ingénierie des procédés électrochimiques. Ellipses*. 2003.
- [193] K. S. Tay, N. A. Rahman, M. Radzi, and B. Abas, "Degradation of bisphenol A by ozonation : rate constants, influence of inorganic anions, and by-products," *J. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 01, pp. 77–94, 2012.
- [194] R. a Torres, C. Pétrier, E. Combet, M. Carrier, and C. Pulgarin, "Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, no. 4, pp. 605–611, Apr. 2008.
- [195] H. Katsumata, S. Kawabe, S. Kaneco, T. Suzuki, and K. Ohta, "Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 297–305, Mar. 2004.
- [196] O. Scialdone, A. Galia, and S. Sabatino, "Electro-generation of H₂O₂ and abatement of organic pollutant in water by an electro-Fenton process in a microfluidic reactor," *Electrochem. commun.*, vol. 26, pp. 45–47, Jan. 2013.
- [197] D. Mansour, F. Fourcade, I. Soutrel, D. Hauchard, N. Bellakhal, and A. Amrane,

- “Mineralization of synthetic and industrial pharmaceutical effluent containing trimethoprim by combining electro-Fenton and activated sludge treatment,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 53, pp. 58–67, 2015.
- [198] K. Ayoub, S. Nélieu, E. D. Van Hullebusch, J. Labanowski, I. Schmitz-Afonso, A. Bermond, and M. Cassir, “Electro-Fenton removal of TNT: Evidences of the electro-chemical reduction contribution,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 104, no. 1–2, pp. 169–176, 2011.
- [199] T. F. C. V. Silva, A. Fonseca, I. Saraiva, R. a. R. Boaventura, and V. J. P. Vilar, “Scale-up and cost analysis of a photo-Fenton system for sanitary landfill leachate treatment,” *Chem. Eng. J.*, vol. 283, no. 2016, pp. 76–88, 2016.
- [200] X. . W. Zhao L.; Liu, D., “Effect of several factors on peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 82, no. May, pp. 1115–1121, 2007.
- [201] J. Ruste, “Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement,” *Tech. l’ingénieur*, vol. P865, pp. 1–25, 2013.
- [202] J. Ruste, “Microscopie électronique à balayage - Images, applications et développements,” *Tech. l’ingénieur*, vol. P866, pp. 1–28, 2013.
- [203] M. Dalibart and L. Servant, “Spectroscopie dans l’infrarouge,” *Tech. l’ingénieur*, vol. P, no. 2845, pp. 1–30, 2000.
- [204] S. Ma, X. Liu, Y. Jiang, Z. Tang, C. Zhang, and J. Zhu, “Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 1, pp. 245–254, 2013.
- [205] D. Rosu, F. Mustata, N. Tudorachi, V. E. Musteata, L. Rosu, and C. D. Varganici, “Novel bio-based flexible epoxy resin from diglycidyl ether of bisphenol A cured with castor oil maleate,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 57, pp. 45679–45687, 2015.
- [206] F. Sablier, C. Mathonat, M. Sablier, and E. Wirth, “Thermogravimétrie,” *Tech. l’ingénieur*, vol. 3, no. P1260, pp. 1–24, 2014.
- [207] K. Hemvichian, A. Laobuthee, S. Chirachanchai, and H. Ishida, “Thermal decomposition processes in polybenzoxazine model dimers investigated by TGA – FTIR and GC – MS,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 76, pp. 1–15, 2002.
- [208] J.-M. Dance, M. Devalette, C. Mazeau, and P. Hagenmuller, “Etude par RPE du Fer trivalent et du cobalt trivalent dans des phase de structure sillenite,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 17, no. 4, pp. 473–479, 1982.
- [209] P. Bertrants, *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique: Fondements. EDP Sciences.* 2010.
- [210] O. Kahn, *Molecular Magnetism, VCH, New York. Wiley-VCH.* 1993.
- [211] N. Dauphas and O. Rouxel, “Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes,” *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 25, no. 4, pp. 515–520, 2006.

Vu par le(s) Directeur(s) de thèse


D HAUCHARD

Vu par le Responsable de l'Ecole Doctorale Sciences de la Matière


Directeur Ecole Doctorale SDLM

Vu pour autorisation par le Directeur de l'ENSCR


Pierre LE CLOIREC
Directeur de l'ENSCR



Vu après soutenance pour autorisation de publication


P. M. ROBERT, Président du jury

Résumé

Depuis quelques années, des perturbateurs endocriniens phénoliques sont détectés à la sortie des stations d'épurations. Ce phénomène est lié à la résistance de ces composés aux traitements biologiques ce qui engendre leur introduction et leur accumulation dans l'environnement. Le bisphénol A et les alkylphénols (4-NP, 4-OP et 4-*tert*-OP) font partie de la liste de ces substances récalcitrantes. Par conséquent, un procédé de traitement associé à des capteurs s'avère nécessaire. La première partie de la thèse s'inscrit dans le cadre du développement des capteurs électrochimiques de bisphénol A et les alkylphénols pour la détection en continu de ces polluants à l'état de traces. Deux types de capteurs électrochimiques ont été développés et intégrés dans des cellules à circulation : la microélectrode à cavité à pâte de carbone et des électrodes sérigraphiées et modifiées avec une couche de graphène. Les résultats sont probants en termes de limites de détection (10-100 nM) pour les 2 capteurs et de possibilité de mesure directement dans l'eau pour la microélectrode à cavité. La seconde partie repose sur le développement d'un procédé électrochimique d'électro-Fenton destiné au traitement de ces polluants dans les eaux avec des réacteurs électrochimiques ouvert, à cathode volumique à écoulement piston. Le fonctionnement du réacteur a été étudié à deux échelles (laboratoire et semi-pilote) ce qui a permis de déterminer les conditions optimales d'un traitement d'effluents afin d'atteindre leur biodégradabilité. Les sous-produits de dégradation ont été également suivis et caractérisés permettant de proposer un mécanisme réactionnel de dégradation du bisphénol A. L'étude de dimensionnement du réacteur a été effectuée permettant d'envisager un traitement efficace pour les faibles concentrations avec une estimation des coûts de fonctionnement du procédé. La troisième partie de la thèse porte sur l'identification et la caractérisation d'un nouveau matériau polymère contenant du fer complexé, coproduit solide obtenu lors du traitement par procédé électro-Fenton de fortes concentrations de bisphénol A.

Mots-clés

Bisphénol A et Alkylphénols
Capteurs électrochimiques
Électrode à pâte de carbone
Microélectrode à cavité
Électrode sérigraphiée
Traitement des eaux
Procédé électro-Fenton
Cathode volumique à lit fixe

Abstract

In the recent years, phenolic endocrine disruptors are found in the outflow of wastewater treatment plants. This problem is related to the resistance of these compounds towards biological treatment which causes their input and accumulation in the environment. Bisphenol A and alkylphenols (4-NP, 4-OP and 4-*tert*-OP) are part of the recalcitrant substances list. Therefore, a new treatment process associated to sensors is really needed. The first part of the thesis is corresponding to the development of new electrochemical sensors of bisphenol A and alkylphenols for continuous detection of these pollutants in trace levels. Two types of electrochemical sensors have been developed and implanted in flow cells: the cavity-carbon paste-microelectrode and a screen printed electrode modified by a graphene layer. The results are conclusive regarding the detection limits (10-100 nM) pour the both sensors and concerning the possibility of measurements directly in water for the cavity microelectrode. The second part is concerned to the development of an electro-Fenton process dedicated to treat these pollutants in water with plug-flow electrochemical reactors with fixed bed three-dimensional cathode. The operating of the reactors was investigated at two scales (laboratory and semi-pilot scale) in order to determine the optimal conditions of effluents treatment by enhancing their biodegradability level. The metabolites by-products of degradation were also monitored and characterized allowing the proposition of a degradation mechanism of bisphenol A. The scale-up of the reactor was studied and an efficiently treatment for low concentrations considered with an estimation of treatment costs. The third part of the thesis concerns the identification and the characterization of a new polymer material containing iron, solid by-product issued from the treatment by the electro-Fenton process of high concentration of bisphenol A.

Keywords

Bisphenol A and alkylphenols
Electrochemical sensors
Carbon paste electrode
Cavity microelectrode
Screen-printed electrode
Water treatment
Electro-Fenton process
Fixed bed packed cathode