



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEEN**

# THÈSE

En Cotutelle internationale avec l'**Université Toulouse 3 Paul Sabatier, France**

Présentée à la :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité: Chimie

Par :

**Mr AIMER Yassine**

Sur le thème

---

## **Traitement par Oxydation Electrochimique des Rejets Agricoles Chargés en Pesticides**

---

Soutenue publiquement le 02/10/2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

MOKHTARI Malika	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
BENALI Omar	Professeur	Univ. Saida	Directeur de thèse
SERRANO GROENEN Karine	Professeur	Univ. Toulouse	Co-directrice de thèse
AMRANE Abdeltif	Professeur	Univ. Rennes	Examineur
MEROUANI Djilali Redha	Professeur	Univ. Mostaganem	Examineur
BENGUELLA Belkacem	Professeur	Univ. Tlemcen	Examineur
BELARBI Lahcen	Professeur	Centre Univ. Ain Témouchent	Membre Invité

*Année Universitaire 2018-2019*



*Je dédie cette thèse,*

*A mes chers parents, à ma mère qui a consacré toute sa vie pour nous et à la mémoire de mon père qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études.*

*A ma chère épouse, Hind, la femme qui partage ma vie, pour son amour, son soutien indéfectible et sa patience tout au long de ces années d'études passées en Algérie et en France. Elle m'a donné la plus belle preuve d'amour en acceptant, malgré les nombreux sacrifices, que mon souhait de progresser se réalise.*

*A mes anges, Sara Rahma et Abderrahmene,*

*A mes frères et sœurs ainsi qu'à tous les membres de ma grande famille.*

*A tous mes Amis de l'Algérie et de Toulouse.*

*A la mémoire de tous ceux qui ont donné leurs vies par amour pour libérer l'Algérie.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

## *Remerciements*

Ce travail était réalisé dans le département « Procédés Electrochimiques » du laboratoire de génie chimique à l'université de Paul Sabatier à Toulouse France dans le cadre d'un doctorat en cotutelle avec l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen Algérie en plusieurs stages, de 2015 à 2017 financés par Campus France dans un consortium composé de laboratoires algérien, tunisien, marocain et français dans un programme « Hubert Curien », et de 2018 à 2019 financés par l'université Tahar Moulay Saïda Algérie dans le cadre de formation de courte durée à l'étranger.

Je tiens pour cela, et en premier, à remercier notre bon Dieu tout Puissant de m'avoir donné la force d'aller au bout de ce travail.

Je tiens aussi à remercier mon encadrant de la partie Algérienne le Pr. Omar BENALI qui m'a accompagné tout au long de ma formation. Sa disponibilité et ses généreux secours au cours de certains de mes moments difficiles ont été d'une très grande qualité, et d'un immense réconfort.

Que mon encadrante de la partie Française le Pr. Karine GROENEN SERRANO soit remerciée pour son dévouement et ses conseils qui m'ont prodigué le long de cette thèse ainsi que pour son soutien moral ; qu'elle trouve ici le signe de ma reconnaissance.

Merci aux membres de jury, Pr. Malika MOKHTARI, Pr. Abdeltif AMRANE, Pr. Belkacem BENGUELLA, Pr. Lahcene BELARBI et Pr. Djilali Redha MEROUANI d'avoir accepté de juger mon travail.

Mes remerciements vont aussi à Mr le Pr. TABTI Président du conseil scientifique ainsi qu'à tout le personnel de la faculté de Sciences à l'université de Tlemcen.

Merci à monsieur le Pr. André SAVALL du département des procédés électrochimiques du laboratoire de génie chimique ainsi qu'aux Pr. Abdelkhalek CHAKIR et Pr. Rachid SALGHI du programme PHC-Maghreb.

Merci aussi à Pierre AIMAR le Directeur du laboratoire de génie chimique, à Catherine AZZARO-PANTEL la directrice de l'école doctorale « Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés » ainsi qu'à tout le personnel du LGC en particulier Laure LATAPIE, pour sa grande contribution dans la partie analytique de ce travail.

Et enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près comme de loin à la réalisation de ce travail.

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>2</b>
 <b>CHAPITRE I - LA POLLUTION DE L'EAU PAR LES PRATIQUES AGRICOLES ET LES PROCEDES DE TRAITEMENT D'OXYDATION AVANCEE</b>	
I-1 POLLUTION DE L'EAU .....	5
I-1-1- Sources de la pollution .....	5
I-1-2 Types de polluants .....	8
I-1-2-1 Les Pesticides .....	9
I-1-2-2 L'impact des pesticides sur l'environnement .....	10
a- Toxicité .....	10
b- Bioaccumulation .....	11
I-1-2-3 Cadre législatif .....	11
I-2 PROCEDES DE TRAITEMENT .....	13
I-2-1 Traitement Biologique .....	14
I-2-2 Traitement Physique .....	14
I-2-3 Traitement Physico-chimique .....	14
I-2-4 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) .....	16
I-2-4-1 Méthodes électrochimiques de traitement des eaux .....	18
I-2-5 Oxydation Electrochimique des Composés Organiques .....	20
I-2-5-1 Les matériaux d'électrodes .....	21
I-2-5-2 Espèces réactives .....	24
• Espèces réactives de l'oxygène (ERO).....	25
• Espèces réactives de Chlore .....	27
• Espèces réactives de Sulfate .....	29
I-3 CONCLUSION .....	32
Références bibliographiques .....	33
 <b>CHAPITRE II- DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</b>	
II-1 Produits Utilisées .....	43
II-1-1 Choix des molécules étudiées.....	43

II-1-2 Réactifs chimiques .....	45
II-2 Dispositif Expérimental .....	45
I-3 Méthodes d'Analyse .....	48
II-3-1- Demande chimique en oxygène (DCO).....	48
II-3-2 Demande biologique en oxygène (DBO <sub>5</sub> ).....	49
II-3-3 Le carbone organique total (COT) .....	50
- Mesure du Carbone Total (CT).....	50
- Mesure du Carbone Inorganique (CI).....	50
II-3-4 Dosage de peroxyde d'hydrogène .....	51
II-3-5 Analyse des composés organo-halogènes adsorbables sur charbon actif AOX	51
II-3-6 La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) .....	52
II-3-7 La chromatographie Ionique (CI) .....	53
II-3-8 La chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse .....	54
Références Bibliographiques .....	55

### **CHAPITRE III - ETUDE DE LA DEGRADATION ELECTROCHIMIQUE DES PESTICIDES AVEC UNE ANODE DDB**

III-1 Etude de la dégradation du Diméthoate.....	58
III-1-1 La solution synthétique .....	58
III-1-2 L'effluent réel .....	59
III-1-2-1 Comparaison entre les solutions commerciale et synthétique.....	60
III-1-2-2 Etude de la dégradation du Glyphosate .....	60
III-1-2-3 Comparaison avec le modèle théorique.....	61
III-1-2-4 Influence de l'intensité de courant.....	62
III-1-2-5 Etude de la dégradation du mélange de pesticides DIM/GLY .....	65
III-1-2-6 Influence des sels .....	66
a. En milieu Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	68
b. En milieu KNO <sub>3</sub> .....	68
c. En milieu KCl .....	69
III-1-2-7 Influence du pH.....	73
III-4 Identification des composés intermédiaires.....	76
III-4 Conclusion.....	81
Références bibliographiques .....	82

## **CHAPITRE IV- ETUDE DE LA DEGRADATION DU DIMETHOATE PAR LES RADICAUX SULFATES**

IV-1 Introduction .....	85
IV-2 Effet de la Température .....	86
IV-3 Effet de la concentration .....	87
IV-4 Comparaison entre la solution synthétique et commerciale .....	91
IV-5 Comparaison de l'action des radicaux sulfates et hydroxyles sur le DIM .....	93
IV-6 Conclusion .....	96
Références bibliographiques .....	97
 <b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	 100
Annexe	
Production Scientifique	

# *Liste des Figures*

## **Chapitre I - La pollution de l'eau par les pratiques agricoles et les procédés de traitement d'oxydation avancée**

**Fig I.1** Sources et voies de pollution de l'eau

**Fig I.2** Utilisation de pesticides par hectare de terres cultivées, 2007

**Fig I.3** Cycle des Pesticides

**Fig I.4** Classification des polluants de l'eau en fonction de la taille des particules et des principales méthodes de traitement de l'eau en fonction de la taille des polluants. (POA : procédés d'oxydation avancés; MOD : matières organiques dissoutes).

**Fig I.5** Classification des méthodes électrochimiques par le mécanisme de traitement.

**Fig I.6** Mécanismes directs et indirects de l'oxydation électrochimique de composés organiques

**Fig I.7** Le potentiel E(V) d'apparition de réactions d'évolution de l'oxygène pour différents matériaux d'anode en milieu acide par rapport à l'Electrode Normale d'Hydrogène ENH.

**Fig I.8** Electrogénération des espèces réactives par le DDB.

## **Chapitre II- Dispositifs expérimentaux**

**Fig II.1** Dispositif expérimental de la cellule électrochimique.

**Fig II.2** Montage du réacteur à recirculation.

**Fig II.3** Cellule électrochimique DiaCell®.

**Fig II.4** Droite d'étalonnage du Diméthoate est réalisée au niveau de l'HPLC.

**Fig II.5** Droite d'étalonnage du Glyphosate est réalisée au niveau de l'ICS 5000+.

## **Chapitre III - Etude de la dégradation électrochimique des pesticides avec une anode DDB**

**Fig III.1** Variation des concentrations de COT, DCO et [DIM] pendant l'électrolyse dans 1L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M.

**Fig III.2** Diagramme de pseudo-premier ordre pour la dégradation de la DIM.



**Fig III.3** Comparaison des [DIM] lors de l'électrolyse de la solution synthétique (symboles pleins) et de l'effluent de Danadim (symboles vides).

**Fig III.4** Variation des concentrations de COT, DCO et [GLY] pendant l'électrolyse du Roundup dans 1L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M.

**Fig III.5** Cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation du GLY.

**Fig III.6** Comparaison de la variation de la DCO (symboles) expérimentaux avec la DCO théorique (ligne) lors de l'électrolyse du Danadim dans 1L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M (a) et du Roundup dans 1L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M (b).

**Fig III.7** Variation de la concentration du COT lors de l'électrolyse à différentes intensités de courant de la solution : (a) : Danadim. (b) : Roundup. Conditions opératoires:  $S = 69 \text{ cm}^2$ ,  $V = 1 \text{ L}$ , Débit =  $366 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $T = 30$

**Fig III.8** Variation de la DCO lors de l'électrolyse à différentes intensités de courant de la solution : (a) : Danadim. (b) : Roundup.

**Fig III.9** Variation de COT, DCO et [DIM] pendant l'électrolyse dans 1L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M d'un mélange de Danadim et de Roundup.

**Fig III.10** Diagramme de pseudo-premier ordre pour la dégradation du DIM dans le mélange Danadim/Roundup.

**Fig III.11** Variation temporelle de la concentration de DIM lors de l'électrolyse à l'aide d'électrolytes différents:  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{KCl}] = [\text{KNO}_3] = 0,05 \text{ M}$ .

**Fig III.12** cinétique de pseudo-premier ordre d'élimination de DIM pour les trois électrolytes.

**Fig III.13** Comparaison de la DCO, la  $\text{DBO}_5$  et  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  lors de l'électrolyse du Danadim.

**Fig III.14** Comparaison de la DCO, la  $\text{DBO}_5$  et le rapport de biodégradabilité lors de l'électrolyse du Danadim.

**Fig III.15** Comparaison de la DCO et la  $\text{DBO}_5$  ainsi que le rapport de biodégradabilité lors de l'électrolyse du Danadim.

**Fig III.16** Evolution de la concentration des ions lors de l'électrolyse du Danadim. (a) : Chlorates  $\text{ClO}_3^-$  et Perchlorates  $\text{ClO}_4^-$ , (b) : Sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$ , Phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  et Nitrates  $\text{NO}_3^-$ .

**Fig III.17** Comparaison des [DIM] lors de l'électrolyse de l'effluent de Danadim en utilisant diverses anodes : DDB et  $\text{IrO}_2$ .

**Fig III.18** Comparaison des variations du COT lors de l'électrolyse de l'effluent de Danadim en utilisant deux différentes anodes : DDB et IrO<sub>2</sub>.

**Fig III.19** Comparaison entre la variation du DIM dans deux électrolytes lors de l'électrolyse du Danadim.

**Fig III.20** Variation du COT lors de l'électrolyse de la solution Danadim à différentes intensités de courant.

**Fig III.21** Variation de la DCO lors de l'électrolyse de la solution Danadim à différentes intensités de courant.

**Fig III.22** Corrélation des concentrations entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et DCO.

**Fig III.23** Mécanisme de dégradation du Dimethoate selon *E. Evgenidou et al.*

**Fig III.24** Métabolites supplémentaires identifiés dans l'électrolyse de Danadim dans différents électrolytes à t = 90 min.

**Fig III.25** Hypothèses de produits de dégradation du DIM dans le Danadim lors d'une électrolyse dans KCl (petite cellule) (a) en utilisant l'IrO<sub>2</sub> (b) en utilisant le DDB.

**Fig III.26** Suivi du dimethyl hydrogen phosphate lors de la dégradation du DIM dans le Danadin.

#### **Chapitre IV- Etude de la dégradation du Dimethoate par les radicaux sulfates**

**Fig IV.1** Variation temporelle de [DIM] pendant sa dégradation par le persulfate activé par la chaleur à différentes températures entre 40 et 70°C.

**Fig IV.2** Pseudo-premier ordre d'élimination de DIM à différentes températures entre 40 et 70°C.

**Fig IV.3** Tracé d'Arrhenius pour la réaction chimique du DIM avec le radical sulfate.

**Fig IV.4** Variation temporelle de [DIM] pendant sa dégradation par le persulfate activé par la chaleur pour divers rapports de concentrations [DIM]<sub>0</sub>/[PS]<sub>0</sub> dans la gamme de 1/200 à 1/10.

**Fig IV.5** Pseudo-premier ordre d'élimination de DIM pour divers rapports de concentrations [DIM]<sub>0</sub>/[PS]<sub>0</sub> dans la gamme de 1/200 à 1/10.

**Fig IV.6** Variation de la constante cinétique au cours du traitement de la solution de Danadim par le persulfate activé par la chaleur à divers rapports de concentration [PS]<sub>0</sub>/[DIM]<sub>0</sub> dans la gamme de 10 à 200.

**Fig IV.7** Variation de la DCO, COT et [DIM] pendant le traitement du Danadim par le persulfate activé avec des rapports de concentrations  $[DIM]_0/[PS]_0$ : (a): 1/10, (b): 1/50 et (c): 1/100.

**Fig IV.8** Variation de la DCO, du COT et de [DIM] pendant le traitement du Danadim par le persulfate activé. Symboles pleins: solution synthétique du Dimethoate, Symboles creux: solution commerciale de Danadim.

**Fig IV.9** Comparaison de la DCO, la  $DBO_5$  et le rapport de la biodégradabilité pendant la dégradation du Danadim par les radicaux sulfates pour un rapport  $[DIM]_0/[PS]_0$  de 1/50.

**Fig IV.10** Variation temporelle de la concentration de DIM lors de l'électrolyse dans  $[Na_2SO_4] = 0,05$  M. à  $T = 30^\circ C$  et sous  $i = 1,28$  mA.cm<sup>-2</sup> et lors de l'oxydation par le persulfate à  $T=60^\circ C$  et  $[DIM]/[PS]=1/50$ .

**Fig IV.11** Variation temporelle du COT (a) et de la DCO (b) lors de l'électrolyse de DIM dans le  $[Na_2SO_4] = 0,1$  M. à  $T=30^\circ C$  et sous  $i = 1,28$  mA.cm<sup>-2</sup> et lors de l'oxydation par le persulfate à  $T=60^\circ C$  et  $[DIM]/[PS]=1/50$ .

**Fig IV.12** Variation temporelle de la DCO,  $DBO_5$  et  $DBO_5/DCO$  lors de l'électrolyse de DIM à dans le  $[Na_2SO_4] = 0,1$  M. à  $T = 30^\circ C$  et sous  $i = 1,28$  mA.cm<sup>-2</sup> (a) et lors de l'oxydation par le persulfate à  $T=60^\circ C$  et  $[DIM]_0/[PS]_0=1/50$  (b).

# *Liste Des Tableaux*

## **Chapitre I - La pollution de l'eau par les pratiques agricoles et les procédés de traitement d'oxydation avancée**

**Tableau I.1** Normes de qualité environnementale (NQE) pour les pesticides.

**Tableau I.2** Avantages et inconvénients des différentes méthodes utilisées pour l'élimination des polluants organiques.

**Tableau I.3** Avantages et inconvénients des différents POA utilisées pour l'élimination des polluants organiques.

**Tableau I.4** Avantages et inconvénients des différents groupes d'anodes utilisés dans les applications d'oxydation électrochimique de composés organiques.

**Tableau I.5** Potentiel redox de certaines ERO.

**Tableau I.6** Liste de divers composés organiques et de leur constante de vitesse avec les radicaux hydroxyles.

## **Chapitre II- Dispositifs expérimentaux**

**Tableau II.1** COT et DCO des constituants du Danadim.

**Tableau II.2** Structure des pesticides étudiés.

**Tableau II.3** Tableau des réactifs utilisés.

**Tableau II.4** Temps de rétention des anions (Dionex ICS 3000).

**Tableau II.5** Temps de rétention des anions (Dionex ICS 5000+).

## **Chapitre III - Etude de la dégradation électrochimique des pesticides avec une anode DDB**

**Tableau III.1** Valeurs des AOX en cours de l'électrolyse de [DIM] =0,1mM dans le [KCl]=0,1M.

**Tableau III.2** Concentrations des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cours de l'électrolyse de la solution Danadim ([DIM]<sub>0</sub> = 0,1mM) sous I=8,75A.

**Tableau III.3** Dégradation du Diméthoate lors d'une électrolyse sur DDB selon le sel : KNO<sub>3</sub>, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Tableau III.4** Les temps de rétention sur le chromatogramme des molécules identifiées.

## *Liste Des Abréviations*

AOX	Adsorbable Organic Halogen
COT	Carbone Organique Total
DBO <sub>5</sub>	Demande biologique en oxygène pendant 5 jours.
DCO	Demande chimique en oxygène
DDB	Diamant Dopé au Bore
DIM	Dimethoate
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DSA <sup>®</sup>	Dimensionally Stable Anode
E°	Potentiel standard
ECS	Electrode de Référence au Calomel Saturé
ENH	Electrode Normale d'Hydrogène
EQS	Environmental Quality Standard
CI	Chromatographie Ionique
LC-MS	Chromatographie en phase Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse
HPLC	La chromatographie liquide à haute performance
GLY	Glyphosate
i <sub>lim</sub>	Intensité Limite
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
·OH	Radical Hydroxyle
M	Métal
MES	Matière en suspension
MOD	Matières Organiques Dissoutes
NQE	Normes de Qualité Environnementale
OE	Oxydation Electrochimique
ONEMA	Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques
OPP	Organophosphorés
POA	Procédés d'Oxydation Avancés
POPs	Polluants Organiques Persistants
pH	Potentiel d'hydrogène
PS	Persulfate
SO <sub>4</sub> <sup>·-</sup>	Radical sulfate
SO <sub>8</sub> <sup>-2</sup>	Persulfate

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

L'augmentation des activités industrielles et agricoles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de notre planète. Ces activités génèrent une grande diversité de composés de plus en plus toxiques pour la santé et l'environnement. A titre d'illustration, l'organisation mondiale de la santé (OMS) estime que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau. Lorsque l'eau est polluée par des substances toxiques et persistantes, un traitement efficace et adéquat est nécessaire avant déversement dans le milieu naturel. Le procédé de traitement le plus utilisé dans le monde est le traitement biologique conventionnel ; en effet, il permet de traiter de grands volumes d'eau contenant un bon nombre de composés biodégradables à un faible coût. Néanmoins, ce traitement ne peut pas éliminer certaines molécules chimiques réfractaires, parmi elles un bon nombre de pesticides comme les organophosphorés, très utilisés actuellement dans l'agriculture.

Pour pallier à ce problème, diverses autres technologies innovantes sont proposées pour l'élimination des pesticides tels que les procédés d'oxydation avancée, comme l'oxydation photocatalytique, le rayonnement ultrasonore..., basés sur la production d'espèces radicalaires très réactives. Mais l'inconvénient majeur de ces technologies est qu'elles sont conçues pour la décontamination de solutions aqueuses avec une très faible teneur en principe actif. Dans le cas des pratiques agricoles, les résidus de pesticides utilisés par les agriculteurs, les stocks obsolètes ainsi que les eaux de rinçage de matériels agricoles produisent une eau chargée en pesticides. C'est dans ce cadre que cette étude propose d'utiliser un procédé d'oxydation avancée permettant de fournir une grande quantité de radicaux hydroxyles sans ajout de réactifs : l'oxydation électrochimique. Dans ce procédé, les radicaux  $\cdot\text{OH}$  sont produits à partir de l'oxydation de l'eau à la surface d'une anode à forte surtension de dégagement d'oxygène. L'anode choisie pour ses propriétés électrochimiques extraordinaires est le diamant dopé au bore.

Dans ce contexte, nous avons choisi de mener une étude pour éliminer deux pesticides organophosphorés, le Diméthoate et le Glyphosate, très utilisés dans le monde, par oxydation électrochimique en utilisant une anode de diamant dopé au Bore (DDB).

Ce document s'articule autour de quatre chapitres dont un relatif à une étude bibliographique et trois autres présentant les données expérimentales.

Après quelques généralités sur la pollution de l'eau par l'agriculture, le premier chapitre est consacré aux différents travaux réalisés sur les pesticides organophosphorés par les traitements d'oxydation avancée et plus précisément les procédés d'oxydation électrochimique sur le diamant dopé au Bore (DDB).

Le second chapitre présente les différents composés choisis, les méthodes d'analyse utilisées pour doser les pesticides étudiés, les techniques de caractérisation des composés intermédiaires ainsi que les dispositifs utilisés pour la réalisation des électrolyses.

Dans le troisième chapitre, les résultats obtenus de l'étude de la dégradation électrochimique du Diméthoate et du Glyphosate ainsi que leur mélange avec une anode DDB sont discutés et interprétés. L'influence des conditions opératoires comme l'intensité du courant imposé, de l'électrolyte utilisé ainsi que la cinétique des réactions mises en jeu sont présentées et discutées.

Le quatrième chapitre est focalisé sur l'étude de dégradation du Diméthoate par les radicaux sulfates activés thermiquement. L'étude cinétique ainsi que l'influence de la température sont détaillées. Une comparaison est effectuée sur l'action des radicaux sulfates et hydroxyles pour l'oxydation du pesticide.

Enfin, une conclusion générale reprenant les principaux résultats et donnant quelques perspectives à cette étude est faite en fin de document.



# **CHAPITRE I**

## **LA POLLUTION DE L'EAU PAR LES PRATIQUES AGRICOLES ET LES PROCEDES DE TRAITEMENT D'OXYDATION AVANCEE**

## Chapitre I

### La Pollution de l'Eau par les Pratiques Agricoles et les Procédés de Traitement d'Oxydation Avancée

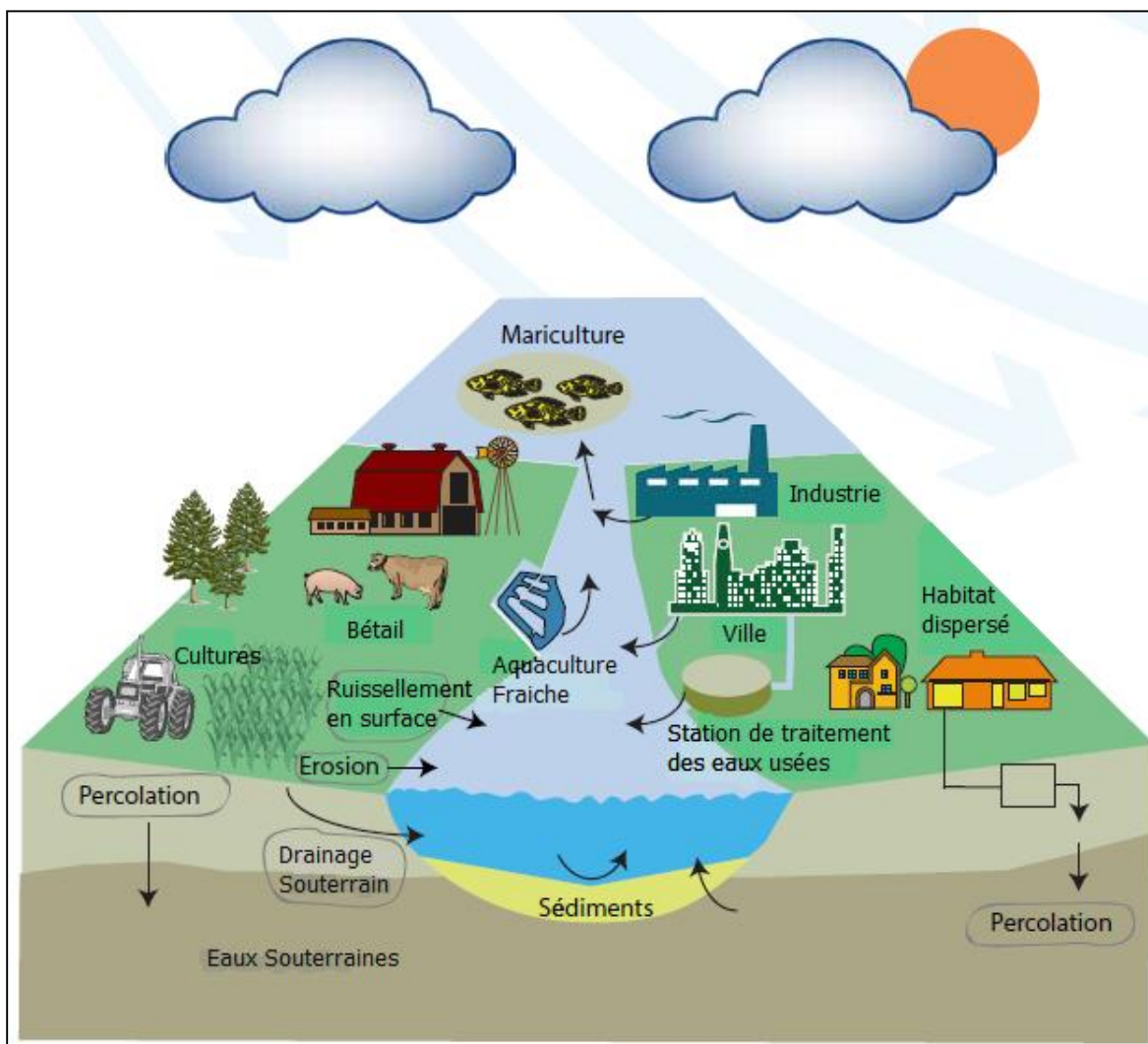
Ce chapitre a pour but de dresser un état des lieux sur la pollution de l'eau par les pratiques agricoles, les procédés de traitement d'oxydation avancée des pesticides organophosphorés avec un focus sur les procédés d'oxydation électrochimique.

#### ***I-1 POLLUTION DE L'EAU***

##### ***I-1-1- Sources de la pollution***

Il existe plusieurs sources de la pollution de l'eau (Fig I.1). Les sources de pollution dites naturelles sont dues au ruissellement de l'eau qui passe à travers des terrains riches en polluants ainsi que les précipitations entraînant les polluants de l'atmosphère vers le sol. La pollution d'origine domestique concerne les eaux usées ménagères, les eaux des toilettes ainsi que les eaux rejetées par les commerces. Celle d'origine industrielle se manifeste par les rejets des procédés industriels qui utilisent de l'eau dans la composition, la fabrication et le nettoyage d'un produit. Quant à celles d'origine agricole elles sont dues aux eaux chargées des produits issus de l'épandage des engrais, des déjections utilisées comme fertilisants ainsi que de l'utilisation de pesticides dans les champs cultivés [1].

La pollution de l'eau est un problème mondial et touche aussi bien les pays développés que ceux en voie de développement, elle nuit à la croissance économique ainsi qu'à la durabilité socio-environnementale et à la santé de milliards de personnes [2].



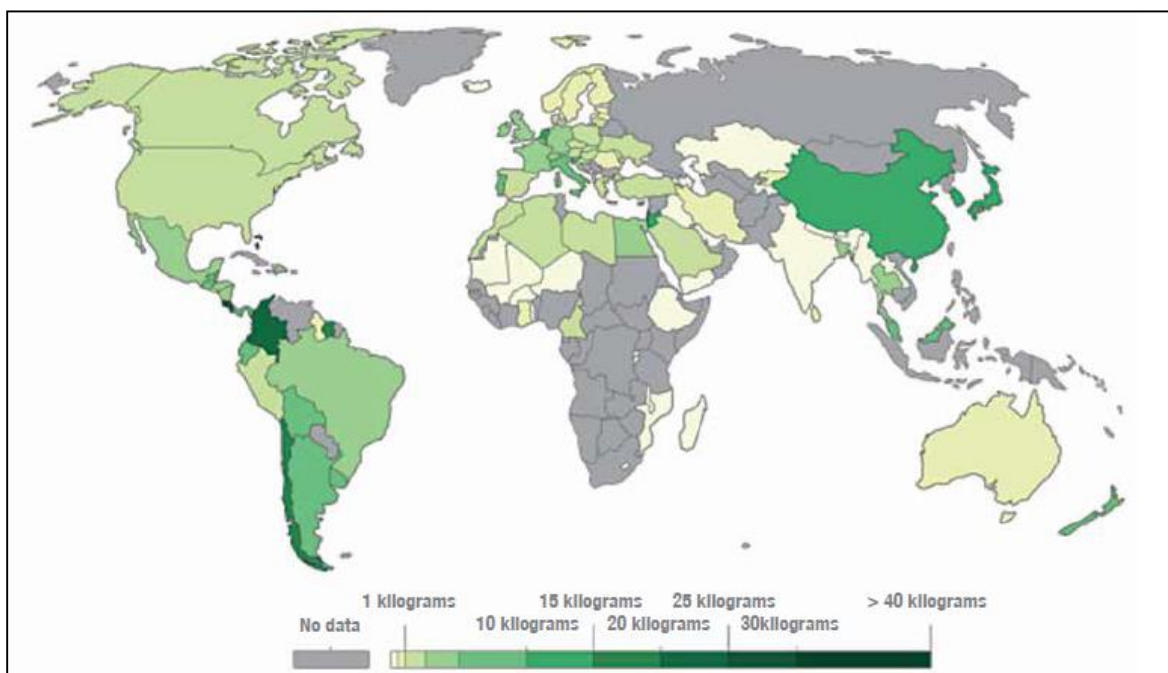
**Fig I.1** Sources et voies de pollution de l'eau [3]

Bien que l'attention mondiale se soit principalement concentrée sur la quantité d'eau, l'efficacité de son utilisation et les problèmes d'allocation, la mauvaise gestion des eaux usées et le drainage agricole ont créé de graves problèmes de qualité de l'eau dans de nombreuses régions du monde [4]. La pénurie d'eau est causée non seulement par la pénurie physique de la ressource mais aussi par la dégradation progressive de sa qualité dans de nombreux bassins, réduisant sa quantité pouvant être utilisée en toute sécurité.

À l'échelle mondiale, 80% des eaux usées municipales sont rejetées dans l'environnement sans traitement, et chaque année des millions de tonnes de métaux lourds, solvants, boues toxiques et autres déchets sont rejetés par l'industrie [5-7]. L'irrigation est le plus grand producteur d'eaux usées en volume (également appelé drainage agricole) [8]. En conséquence, l'agriculture reste un des grands pollueurs et est responsable du rejet de

grandes quantités de produits agrochimiques, de matières organiques, de résidus de médicaments, de sédiments et d'un drainage salin dans les plans d'eau [9-13].

La Fig I.2 montre la répartition de la quantité de pesticides utilisés dans le monde [14].



**Fig I.2** Utilisation de pesticides par hectare de terres cultivées, 2007

La question de la réduction de l'utilisation des pesticides en agriculture est fondamentale et doit être prise en compte le plus rapidement possible. Les pesticides sont bioaccumulables (s'accumulent dans les tissus d'un organisme) et bio-amplifiables (le prédateur absorbe les pesticides contenus dans sa proie, augmentant ainsi le niveau de pesticides dans son propre organisme) et persistent longtemps dans l'environnement (Fig I.3 [15]), ce qui signifie que sans réduction substantielle des quantités utilisées, la situation continue de s'aggraver d'année en année.

De plus, les traitements subis dans les stations d'épuration des eaux n'éliminent qu'une partie de ces pesticides [16].

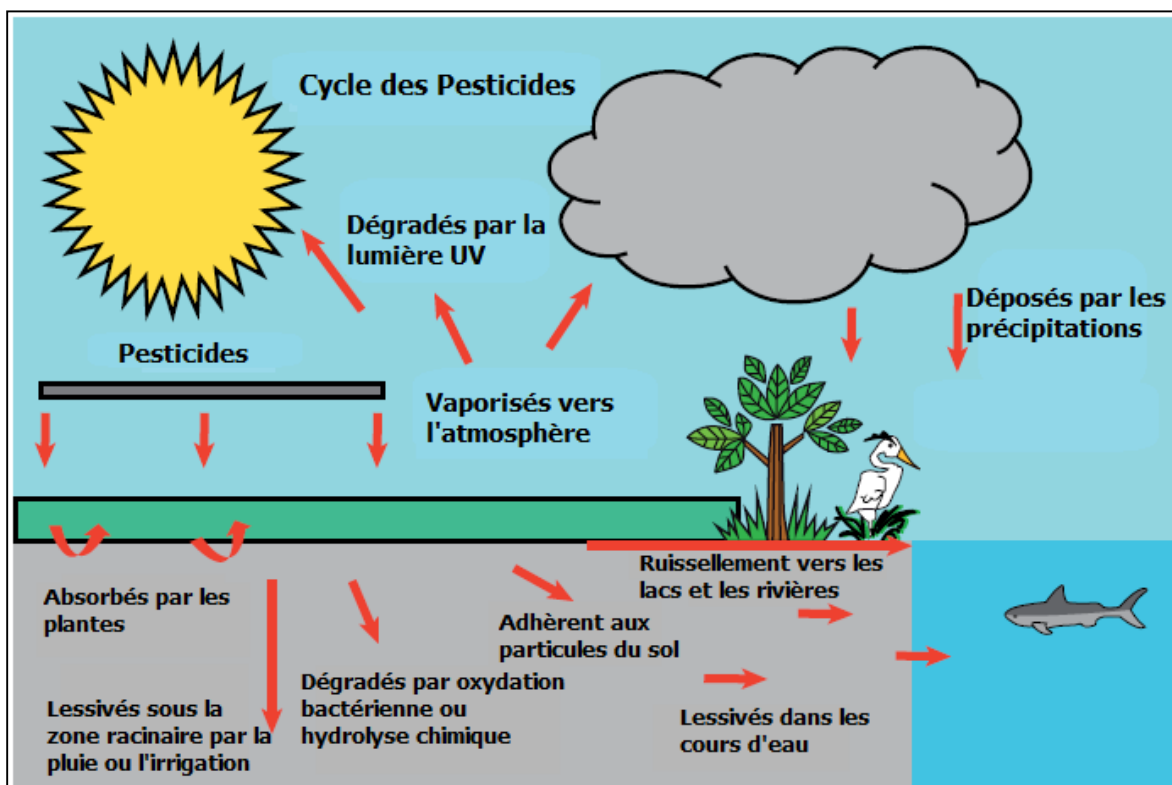


Fig I.3 Cycle des Pesticides [15]

### I-1-2- Types de polluants

La pollution chimique des eaux est provoquée par plusieurs types de polluants organiques, minéraux ou métalliques ce qui leur donne une certaine forme dans l'eau, soluble, insoluble et même sous forme colloïdale, parmi les différents types de pollutions chimiques, on peut distinguer :

- Une pollution biodégradable qui, dans certains cas, pose des problèmes. En effet, certaines matières organiques sont non toxiques, mais leur dégradation par voie biologique consomme l'oxygène dissous dans le cours d'eau entraînant la mort par asphyxie de nombreux organismes aquatiques dont les poissons.

- Une pollution non biodégradable toxique et certaines s'accumulent dans l'environnement (à des degrés variables) dont les pollutions azotées et phosphorées, ces polluants sont appelés « Polluants Persistants ».

Dans cette étude on s'intéresse à la pollution organique causée par les pesticides utilisés en agriculture du groupe des Polluants Organiques Persistants « POPs ».

### *1-1-2-1 Les Pesticides*

Un pesticide est une substance ou un mélange de substances destiné à repousser, détruire ou contrôler tout organisme nuisible ou empêcher la croissance de certaines plantes. L'utilisation de pesticides peut protéger les cultures et prévenir des pertes après récolte, contribuant ainsi à la sécurité alimentaire.

L'agriculture moderne s'est accompagnée du développement et de l'accroissement de l'utilisation des pesticides, en particulier dans les zones de monoculture dans la lutte contre les parasites [17].

En général, les pesticides regroupent des composés organiques et inorganiques à action plus ou moins spécifique, ils peuvent être classés selon la nature chimique des substances actives majoritaires qui composent les produits phytosanitaires. Les principaux groupes chimiques sont :

- Les Organochlorés : molécules préparées par chloration d'hydrocarbures aromatiques (tel que le DDT) ;
- Les Carbamates, des esters de l'acide N-méthylcarbamique : utilisés comme insecticides, nématicides et herbicides ;
- Les Pyréthrinoïdes de synthèse : dérivés de la molécule pyréthrine présente dans la fleur de pyrèthre dont l'activité insecticide était connue depuis l'époque des Perses [18-19] ;
- Les dérivés de l'urée : molécules en général utilisées comme herbicide (le diuron, le monuron et linuron) ;
- Les Triazines : molécules possédant un noyau hexagonal insaturé constitué de trois atomes de carbone et trois d'azote, ce sont également des molécules à effet herbicide telles que l'atrazine, la simazine, le prometryne et le terbutryne [20] ;
- Les Dicarboximides tels que le vinchlozoline, l'iprodione et le procymidone : des fongicides dirigés contre des champignons parasites des arbres fruitiers de la vigne et des plantes maraîchères (Oïdium, Fusarium, Botrytis...) ;
- Les Diazines : molécules organiques caractérisées par la présence d'un noyau cyclique hexagonal insaturé contenant quatre atomes de carbone et deux azotes (Bromacil, Bentazone, Lenacil, Terbacil, Bupirimate...) [18-19] ;

- Et enfin, les Organophosphorés(OPP) : esters obtenus par réaction de divers alcools avec l'acide orthophosphorique ou l'acide thiophosphorique. Ils ont remplacé les organochlorés car ils sont plus sélectifs et ont une persistance plus faible [21-22]. Peu solubles dans l'eau, ils sont moins stockés dans les organismes. Cependant ils agissent, de façon irréversible, au niveau des terminaisons nerveuses [18].

### ***1-1-2-2 L'impact des pesticides sur l'environnement***

La présence des pesticides a donc obligatoirement des effets sur les écosystèmes. Ces effets sont cependant difficiles à mesurer, d'autant qu'ils sont souvent masqués ou accentués par d'autres facteurs (présence d'autres polluants, dégradation des milieux, etc....) [23].

Estimer les effets écotoxiques directs des pesticides sur les écosystèmes s'avère extrêmement difficile. En 2014, on utilisait régulièrement en France plus de 300 substances actives, incluses dans 2500 préparations de pesticides. Chaque préparation contient en outre des adjuvants spécifiques multiples, mais aussi des impuretés. Les espèces sont donc exposées à un cocktail constitué d'un grand nombre de molécules différentes dont les effets sur l'organisme peuvent s'amplifier (on parle de synergie ou effet cocktail) ou se compenser (on parle d'antagonisme).

Si l'on sait mal estimer la dangerosité des mélanges, quelques notions essentielles sont cependant utiles pour évaluer la dangerosité de chaque substance prise isolément :

#### ***a- Toxicité***

Du fait de leur fonction, les pesticides possèdent obligatoirement une toxicité aigüe pour de nombreux organismes vivants. Celle-ci est évaluée par la dose qui tue ou inactive un pourcentage donné d'une population. On la distingue de la toxicité chronique qui correspond à une exposition à moindre concentration mais prolongée sur une longue durée [24]. Leur toxicité peut être évaluée suivant :

-Leur spécificité : les mécanismes d'action des pesticides peuvent viser des fonctions biologiques qui n'existent que pour certaines espèces. Plus le nombre d'espèces concernées est faible plus le pesticide sera sélectif et moins il sera dangereux pour les autres espèces.

- Leur mobilité : le pesticide est épandu pour avoir une action en un lieu bien déterminé. Plus la part du produit restant dans ce lieu sera grande, meilleure sera son efficacité et moindre sera le risque de pollution.

- Leur dégradabilité : l'idéal est que le pesticide perde toute efficacité une fois son rôle rempli. Le pesticide sera donc d'autant moins dangereux pour les écosystèmes qu'il se dégradera vite.

- Leur produits de dégradation : la dégradation produit des résidus ; il est donc nécessaire que ceux-ci ne présentent pas de toxicité.

### ***b- Bioaccumulation***

La toxicité chronique d'une molécule est généralement associée à sa concentration dans un ou plusieurs organes du corps. Cette concentration dépend des doses ingérées, mais également des doses éliminées par l'organisme. Les molécules difficilement excrétées par l'organisme sont donc plus dangereuses car elles s'accumulent progressivement dans l'organisme; c'est le phénomène de bioaccumulation [25].

Au risque de bioaccumulation à un stade donné de la chaîne alimentaire vient s'ajouter le risque de concentration au fur et à mesure que l'on progresse dans la chaîne alimentaire, c'est ce que l'on appelle la bioamplification. La base de données SIRIS gérée par l'INERIS contient des informations assez complètes sur les propriétés des différentes substances utilisées (toxicité, mobilité, dégradabilité, etc.). Le système d'évaluation de l'état des eaux (SEEE) utilisé pour définir le bon état chimique et écologique des milieux aquatiques utilise des normes de qualité environnementale (NQE). La concentration NQE est la concentration d'un polluant qui ne doit pas être dépassée pour ne pas risquer d'affecter la santé humaine ou la qualité du milieu.

### ***I-1-2-3 Cadre législatif***

En Europe et en France les concentrations limites des pesticides émis par la législation sont nommées « Les normes de qualité environnementale (NQE) », elles ont deux origines :

(1) l'INERIS. Ces NQE des substances d'intérêt sont déterminées au niveau national. En France, l'INERIS fait des propositions de valeurs de NQE au ministère en charge de l'écologie via une convention avec l'Office national de l'eau et des milieux aquatiques



(Onema). La concentration moyenne acceptable correspond à celle de l'eau non destinée à la production d'eau potable.

(2) l'EQS Environmental Quality Standard. Ces NQE sont déterminées au niveau européen, par la commission et en consensus avec les états membres. Elles sont reconnues comme étant des valeurs seuils réglementaires.

Le tableau suivant, extrait de Blanchoud et al [26], fournit des valeurs pour certaines des substances les plus courantes.

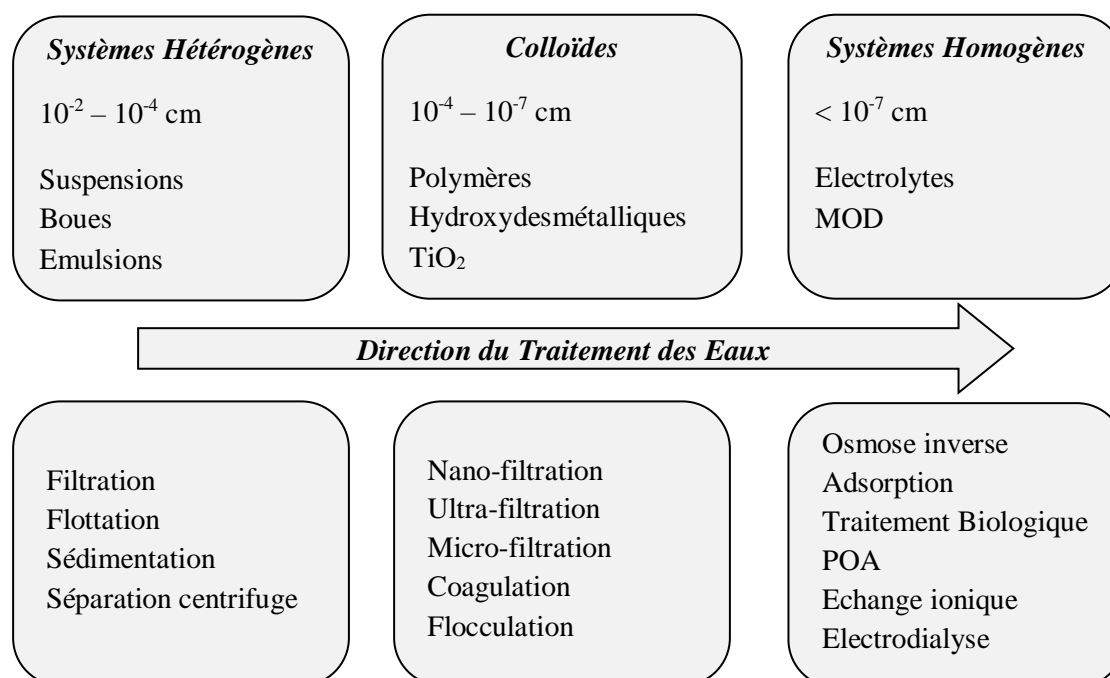
**Tableau I.1** Normes de qualité environnementale (NQE) pour les pesticides

<i>Nom du Pesticide</i>	<i>Origine de la Recommandation</i>	<i>Concentration moyenne annuelle (µg/L)</i>	<i>Concentration maximale annuelle (µg/L)</i>
2,4 D	INERIS	2	58
Alachlor	EQS	0,3	0,7
Atrazine	EQS	0,6	2
Bentazone	INERIS	70	450
Chlordécone	INERIS	5.10 <sup>6</sup>	0,1
Chlofenvinfos	EQS	0,1	0,3
Chlorperifos	EQS	0,03	0,1
Chlortoluron	INERIS	0,1	0,2
Dichlorprop	INERIS	2	9
Diflufenicanil	INERIS	0,01	0,045
<b>Dimethoate</b>	INERIS	0,11	170
Diuron	EQS	0,2	1.8
<b>Glyphosate</b>	INERIS	28	64
Endosulfon	EQS	0,005	0,01
Isoproturon	EQS	0,3	1
Lindane	EQS	0,02	0,04
Linuron	INERIS	0,2	1
Monolinuron	INERIS	0,5	1
Simazine	EQS	1	4
Tebuconazole	INERIS	1	1

## I-2 PROCÉDES DE TRAITEMENT

Les procédés de traitement des eaux usées peuvent être classés suivant les méthodes de type biologiques, physiques, chimiques, physico-chimiques et combinées (dans le cas où plusieurs méthodes sont utilisées conjointement).

Le choix de ces techniques peut être réalisé suivant la taille des polluants. La Fig I.4 définit principalement les méthodes de traitement à choisir pour éliminer les particules suivant leur taille, les polluants peuvent former avec l'eau des solutions hétérogènes ( $10^{-2}$ - $10^{-4}$  cm), colloïdales ( $10^{-4}$ - $10^{-7}$  cm) ou homogènes ( $<10^{-7}$  cm). Les systèmes hétérogènes comprennent les suspensions, les émulsions et les suspensions. Les polymères et les hydroxydes métalliques sont des particules colloïdales.



**Fig I.4** Classification des polluants de l'eau en fonction de la taille des particules et des principales méthodes de traitement de l'eau en fonction de la taille des polluants. (POA : procédés d'oxydation avancés; MOD : matières organiques dissoutes) [27].

Le traitement de l'eau commence toujours par l'élimination d'une plus grande taille de particules, ce qui est réalisé dans les processus de séparation de phases mécaniques tels que la flottation, la sédimentation, la filtration des particules et la séparation par centrifugation. La coagulation, la floculation et la micro et ultrafiltration sont généralement utilisées pour éliminer les polluants colloïdaux de l'eau. La matière organique dissoute (MOD) et les ions inorganiques dont la taille est inférieure à 1 nm forment des solutions

homogènes ou vraies avec de l'eau. Les méthodes de traitement de l'eau les plus courantes permettant d'éliminer les petites molécules organiques sont le traitement biologique, l'adsorption, l'osmose inverse, les procédés d'oxydation avancés (POA). De prime abord, les méthodes classiques telles que le traitement biologique, les technologies membranaires ou l'adsorption semblent être les plus développées pour éliminer les polluants homogènes car elles sont efficaces, peu coûteuses et répandues.

Cependant, la plupart de ces techniques produisent des déchets secondaires, tels que l'adsorbant usé, le retentât dans l'adsorption et le traitement par membrane et les boues non réactives dans le traitement biologique. En raison du durcissement de la législation environnementale, de nouvelles technologies sans déchet sont nécessaires [28].

### ***1-2-1 Traitement Biologique***

Le traitement biologique est la méthode la plus utilisée, elle permet d'éliminer les nutriments dissous tels que l'azote et le phosphore et les polluants organiques en utilisant des microorganismes (bactéries et protozoaires) ou des vers de terre (boues activées ou biofilms). A la suite du traitement, les teneurs en demande chimique en oxygène (DCO) et en demande biologique en oxygène (DBO) diminuent. D'un point de vue technique, il existe plusieurs méthodes de traitement biologique. À l'heure actuelle, les principales sont les boues activées (réservoirs d'aération), les biofiltres, les réservoirs de digestion, les bioréacteurs à membrane et les zones humides aménagées (lagunes).

### ***1-2-2 Traitement Physique***

Le traitement physique est généralement utilisé comme étape de prétraitement pour l'élimination des polluants [29]. L'essentiel de ces méthodes de traitement consiste à séparer le polluant du reste de la solution par action mécanique (filtration, gravité ...). Les solides en suspension, en fonction de la taille et de la densité, sont piégés par les grilles, les tamis, les chambres à sable, les fosses septiques, les pièges à graisse, les clarificateurs, les filtres, etc. Le traitement mécanique permet d'éliminer environ 60% à 75% des impuretés insolubles des eaux usées municipales, jusqu'à 95% des eaux usées industrielles [30].

### ***1-2-3 Traitement Physico-chimique***

Le traitement chimique est caractérisé par l'addition de réactifs chimiques, qui réagissent avec les contaminants et dans la plupart des méthodes, précipitent sous forme de

précipités insolubles. Il peut être utilisé en prétraitement, en traitement primaire ou en traitement secondaire. Les méthodes chimiques de traitement des eaux usées incluent la neutralisation, l'oxydation et la réduction. Les méthodes physico-chimiques de traitement de l'eau des eaux usées éliminent les impuretés inorganiques dispersées et dissoutes, décomposent la matière organique et les composés récalcitrants, récupèrent les métaux, etc. La coagulation, la flottation, la cristallisation, le traitement électrochimique, la sorption, l'extraction, les ultrasons et l'échange d'ions sont les méthodes physico-chimiques les plus répandues.

Le tableau I.2 recense tous les avantages et inconvénients des divers procédés.

**Tableau I.2** Avantages et inconvénients des différentes méthodes utilisées pour l'élimination des polluants organiques [31]

Méthodes de Traitement		Avantages	Inconvénients
<b>Traitement Biologique</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>-Possibilité de recycler les boues anaérobies</li> <li>-Haut rendement du traitement aérobie</li> <li>-Méthode répandue</li> <li>-Méthode peu coûteuse</li> <li>-Volumes brutes peuvent être importants</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Grands espaces de travail</li> <li>-Les boues de traitement aérobie activées par les déchets doivent être éliminées</li> <li>-L'efficacité dépend de la température</li> <li>-Les composés toxiques sont dangereux pour les microorganismes</li> <li>-L'ajout de nutriments est requis</li> </ul>
<b>Traitement Physique</b>	<b>Adsorption</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-L'élimination complète des polluants est réalisable.</li> <li>-Facilité de mise en œuvre.</li> <li>-Systèmes répandus pour différents débits et concentrations.</li> <li>-Faibles coûts d'exploitation.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Régénération des saturés et utilisation des adsorbants usés</li> <li>-Dépendance de l'efficacité sur la température et le pH</li> <li>-Le traitement du rétentat est souvent requis.</li> </ul>
	<b>Nano filtration</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Adoucissement simultané de l'eau</li> <li>-Des systèmes sont disponibles pour différents débits</li> <li>-Faibles coûts d'investissement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Colmatage de la membrane</li> <li>-Polarisation de concentration</li> <li>-Courte durée de vie des membranes</li> <li>-Le traitement de rétentat et de membranes usées est requis.</li> </ul>
<b>Traitement Physico-chimique</b>	<b>Coagulation-Floculation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Utilisation Facile</li> <li>-Haute performance dans l'élimination des MES</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Production des boues</li> <li>-Traitement associé à l'élimination des boues</li> </ul>
	<b>Flottation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Peu coûteux</li> <li>-Temps de rétention hydraulique plus court</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Moins d'efficacité car des opérations successives doivent être effectuées pour de meilleurs résultats.</li> </ul>
	<b>Echange d'ions</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Ecologique</li> <li>-Rapide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cher</li> <li>-Ne convient pas à tous les ions métalliques</li> </ul>

***1-2-4 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA)***

Les POA sont des méthodes modernes utilisant des radicaux réactifs (principalement des radicaux hydroxyles) pour l'oxydation de polluants organiques. Pour produire ces radicaux il existe plusieurs méthodes de traitement : l'oxydation électrochimique (EO), les ultrasons (US), le procédé de Fenton, la photocatalyse et la photodégradation, l'ozonation, l'oxydation de persulfate et la radiolyse. Les avantages et les inconvénients des POA sont décrits dans le tableau I.3 [31-33].

**Tableau I.3** Avantages et inconvénients des différents POA utilisées pour l'élimination des polluants organiques

<b>POA</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Electrocatalyse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Une décomposition complète et une minéralisation élevée sont réalisables</li> <li>-Facilité de mise en œuvre et d'automatisation</li> <li>-Aucun produit chimique requis dans les applications d'eaux usées industrielles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Procédé énergivore</li> <li>-Désactivation possible des électrodes</li> <li>-Corrosion des électrodes</li> <li>-Coût élevé des électrodes</li> </ul>
<b>Ultrasons</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Réactions de décomposition rapides</li> <li>-Aucun produit chimique requis</li> <li>-Facilité de mise en œuvre et d'automatisation</li> <li>-Mécanisme de dégradation à plusieurs composants par les radicaux <math>\cdot\text{OH}</math>, réactions pyrolytiques, effet physique de l'effondrement des bulles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Faible taux de minéralisation et de dégradation</li> <li>-Procédé énergivore</li> <li>-Forte dépendance de la reproductibilité aux types de réacteurs</li> <li>-Le refroidissement est requis</li> <li>-La formation de sous-produits toxiques est possible</li> </ul>
<b>Fenton</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-La minéralisation complète est réalisable</li> <li>-Réactions de décomposition rapides</li> <li>-Aucun apport d'énergie requis</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-L'ajout de produits chimiques est requis</li> <li>-Dégradation liée au pH</li> <li>-Les boues d'hydroxyde ferrique doivent être utilisées</li> </ul>
<b>Photodégradation et Photocatalyse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-La minéralisation complète est réalisable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Non applicable aux eaux usées troubles et colorées</li> <li>-La séparation du photocatalyseur est requise</li> <li>-Dégradation liée au pH</li> </ul>
<b>Ozonation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Des rendements de dégradation élevés sont réalisables</li> <li>-Réactions de décomposition rapides</li> <li>-Aucun produit chimique requis</li> <li>-Aucun changement de pH pendant le traitement</li> <li>-Effet désinfectant simultané</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Procédé énergivore</li> <li>-Toxicité de l'ozone et risques d'incendie</li> <li>-Formation de sous-produits toxiques</li> </ul>
<b>Radiolyse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Réactions de décomposition rapides</li> <li>-Processus non sélectif</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Coût d'investissement élevé</li> <li>-Risques d'exposition aux radiations</li> <li>-Des matériaux très résistants sont nécessaires</li> </ul>

Comme le montre le tableau I.3, des problèmes environnementaux liés à la pollution secondaire de l'eau par la formation de boues peuvent apparaître lors du traitement de l'eau par réaction de Fenton. Néanmoins, pour la minéralisation complète possible des composés, cette méthode nécessite l'ajout de produits chimiques, ce qui nécessiterait des zones de travail supplémentaires pour le stockage des produits chimiques et du matériel pour leur dosage. Le traitement par radiolyse nécessite des investissements élevés pour l'accélérateur d'électrons.

L'ozonation et le traitement par ultrasons sont des méthodes rentables, mais la formation de sous-produits toxiques est possible [34,35]. De plus, le traitement par ultrasons est peu efficace dans la minéralisation des polluants organiques [36,37]. La photodégradation et l'électrocatalyse sont des POA permettant d'obtenir une forte minéralisation de polluants organiques réfractaires. Les deux méthodes peuvent être facilement automatisées et mises en œuvre dans des réacteurs compacts ; elles ne nécessitent pas l'ajout de produits chimiques et aucun déchet secondaire produit pendant le traitement. Néanmoins, les deux méthodes consomment beaucoup d'énergie.

L'électrocatalyse, contrairement à la photodégradation, convient au traitement des eaux usées troubles et colorées. De plus, il n'est pas nécessaire de séparer les catalyseurs, ce qui est une étape nécessaire dans la photocatalyse.

Dans le traitement des eaux, les procédés physico-chimiques et biologiques pour les traitements des eaux usées agricoles ont montré leurs limitations dues à la présence de composés bioréfractaires tels que les pesticides et très souvent des déchets secondaires sont produits.

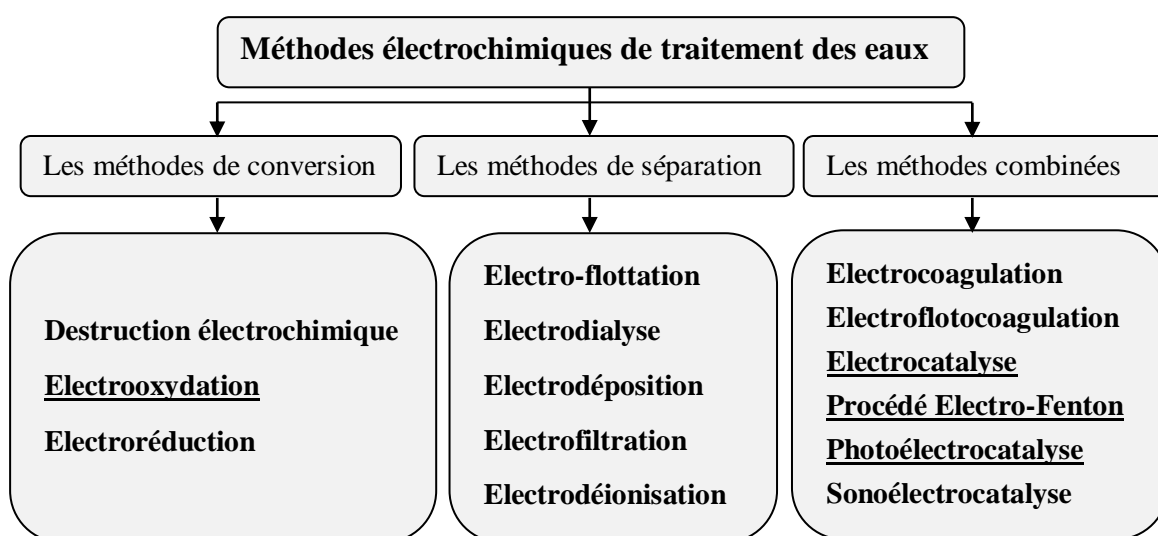
Récemment, de nombreux POA pour la dégradation des POPs ont été étudiés [38]. Ozonation et POA à base d'ozone tels que  $O_3 / H_2O_2$ ,  $O_3 / UV$  et  $O_3 / H_2O_2 / UV$ , photolyse directe et divers processus photochimiques tels que  $TiO_2 / UV$  [39-42]. Meijers et al. ont démontré que le Diméthoate, un organophosphoré, était facilement dégradé par ozonation dans des conditions particulières, mais, à notre connaissance, aucune autre étude n'a été rapportée sur la cinétique, les sous-produits et la voie de cette dégradation des insecticides organophosphorés [43]. La photocatalyse solaire utilisant du dioxyde de titane a été testée pour l'élimination du Diméthoate [44]. Bien que l'élimination complète de la molécule cible ait été atteinte, la désinfection de la solution n'a été atteinte quelles que soient les conditions de fonctionnement. En utilisant le même processus, Evgenidou et al. a

montré que la dégradation complète n'était atteinte qu'en présence d'un système photo-Fenton avec addition de perchlorate [41]. En plus de l'étude de Badawy et al., la combinaison d'un système homogène de UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Fe<sup>2+</sup>, a produit l'élimination photochimique maximale de nombreux pesticides OPP [45]. Quelle que soit le POA, le traitement n'est pas considéré comme complet et doit être combiné avec la biologie pour éliminer complètement la matière organique [46].

Les procédés d'oxydation avancés électrochimiques (POAE) sont des technologies respectueuses de l'environnement qui présentent des avantages par rapport à d'autres techniques de mise en œuvre facile, sans ajout de produits chimiques et haute efficacité [47-49]. Parmi les POAE, on peut citer l'oxydation d'Electrofenton H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Fe<sup>2+</sup> [50,51] l'oxydation électrophoto-Fenton H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Fe<sup>2+</sup> avec rayonnement UV / Vis (solaire) [52] et Electro-Oxydation (EO). H. Rubí-Juárez et al ont montré que les eaux usées contenant du Glyphosate peuvent être minéralisées par oxydation photoélectrochimique au Diamant Dopé au Bore (DDB) [53]. Parce que l'oxydation des composés réfractaires se produit à une surtension très élevée, le choix du matériau anodique représente le point clé.

#### ***1-2-4-1 Méthodes électrochimiques de traitement des eaux***

Sur la base des propriétés physico-chimiques, les méthodes électrochimiques pour les applications de traitement des eaux usées peuvent être divisées en trois catégories principales. Ce sont des méthodes de conversion, des méthodes de séparation et des méthodes combinées (Fig. 1.5).



**Fig I.5** Classification des méthodes électrochimiques par le mécanisme de traitement [27].

- La méthode de conversion permet de modifier les caractéristiques physico-chimiques et de phase des polluants dispersés en ce qui concerne leur neutralisation, leur conversion et leur élimination des eaux usées. La transformation des impuretés peut subir une série d'étapes successives, commençant par l'interaction électronique des composés solubles et se terminant par la modification des caractéristiques de surface et de volume des substances en suspension contenues dans les eaux usées. L'électro-oxydation et l'électroréduction sont des méthodes de conversion courantes. Elles sont utilisées pour le traitement de l'eau à partir d'impuretés dissoutes telles que les cyanures, les thiocyanates, les amines, les alcools, les aldéhydes, les composés nitrés, les colorants azoïques, les sulfures et les thiols [54]. Les processus d'oxydation électrochimique conduisent soit à la décomposition complète des composés présents dans les eaux usées en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , soit à la formation de substances non toxiques simples, qui peuvent être éliminées par d'autres méthodes. Dans ce cadre le choix du matériau d'anode est un paramètre clé dans ce procédé, un focus sera effectué au paragraphe (I-2-4-2).

- Les méthodes de séparation sont utilisées pour concentrer les polluants dans le volume de la solution, sans modification significative de leur phase ni de leurs propriétés physico-chimiques. La séparation des impuretés de l'eau s'effectue principalement par des bulles de gaz électrogénérées en électroflottation ou par la force du champ électrique, qui assure le transport des particules chargées dans l'eau lors de l'électrodialyse.

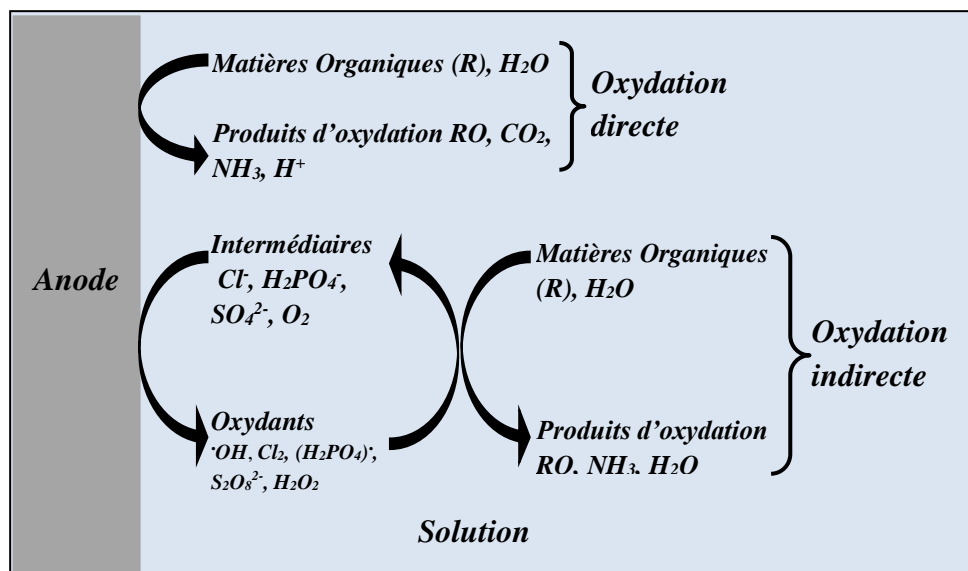
- Les méthodes combinées de traitement électrochimique des eaux usées utilisent une ou plusieurs méthodes de conversion et de séparation dans un réacteur. La méthode d'électrocoagulation est basée sur un procédé d'électrolyse utilisant des anodes en acier ou en aluminium soumises à une dissolution électrolytique. Les cations de fer ou d'aluminium sont dissous dans la solution électrolytique et réagissent avec les polluants en formant des floes. En général, pendant l'électrocoagulation, les polluants perdent leur stabilité à l'agrégation et subissent par conséquent une sédimentation, c'est-à-dire une séparation de phase. Cependant, en plus de la séparation de phase, le coagulant peut provoquer une transformation de polluant [55].

Les méthodes électrochimiques peuvent être utilisées pour le traitement de l'eau potable et des eaux usées. Le principal inconvénient de ces méthodes est la consommation d'énergie élevée. Les performances de ces méthodes peuvent être évaluées par le rendement faradique et la consommation d'énergie.



### I-2-5 Oxydation Electrochimique des Composés Organiques

L'oxydation électrochimique OE des composés organiques dans l'eau peut être effectuée par voie directe ou indirecte (Fig. I.6) [56].



**Fig I.6** Mécanismes directs et indirects de l'oxydation électrochimique de composés organiques [31].

L'oxydation électrochimique directe consiste à effectuer un transfert d'électrons directement sur le composé organique, elle est hétérogène: un échange d'électrons a lieu entre des espèces organiques et la surface de l'électrode.

Par exemple : Salles et al. [56], Fontmorin et al. [57] et Yahiaoui et al. [58] ont travaillé sur l'électro-oxydation ou la réduction de divers polluants organiques (pesticides, antibiotiques) comme un prétraitement afin d'améliorer leur biodégradabilité et ainsi les traiter biologiquement, dans ce cas cette oxydation est sélective, elle permet de modifier la molécule pour la rendre biodégradable.

Dans le cas de l'oxydation indirecte, un intermédiaire électrogénéré est utilisé, différentes espèces réactives générées au cours de l'électrolyse sont impliquées dans le processus d'oxydation qui peut être réalisée soit par transfert d'électrons, soit par transfert d'atomes d'oxygène. En effet, un oxydant fort est généré à l'anode et réagit chimiquement avec les substances organiques. L'action de cet oxydant peut se produire près de la surface de l'électrode si l'oxydant est très réactif et instable (cas des radicaux tels que le radical hydroxyle), ou en solution si l'oxydant est suffisamment stable pour diffuser dans la solution (le cas de chlore actif). La production d'oxydants in situ présente divers avantages,

dans certains cas, une minéralisation complète peut être atteinte et la réutilisation de la solution peut être envisagée ou dans d'autres cas, l'action de l'oxydant permet de surmonter les problèmes liés aux limitations de transfert de masse et le traitement de solutions diluées.

L'électrogénération d'oxydants forts peut être réalisée à partir de sels (chlorures, sulfates et phosphates) ou de l'eau. Ces sels sont présents dans les eaux usées ou ajoutés en tant qu'électrolytes de support pour augmenter la conductivité ionique de la solution, afin de réduire le coût énergétique du processus.

#### *1-2-5-1 Les matériaux d'électrodes*

D'après la thermodynamique, les composés organiques réfractaires s'oxydent à des potentiels très élevés, il est donc nécessaire d'utiliser des anodes électrocatalytiques ayant une surtension élevée de dégagement d'oxygène.

Il existe une grande variété d'anodes, y compris des électrodes en métaux nobles, en carbone et en graphite, ou en oxyde de métal comme les anodes stables en dimension « DSA<sup>®</sup> » (Dimensionally Stable Anode) et en diamant dopé au bore (DDB).

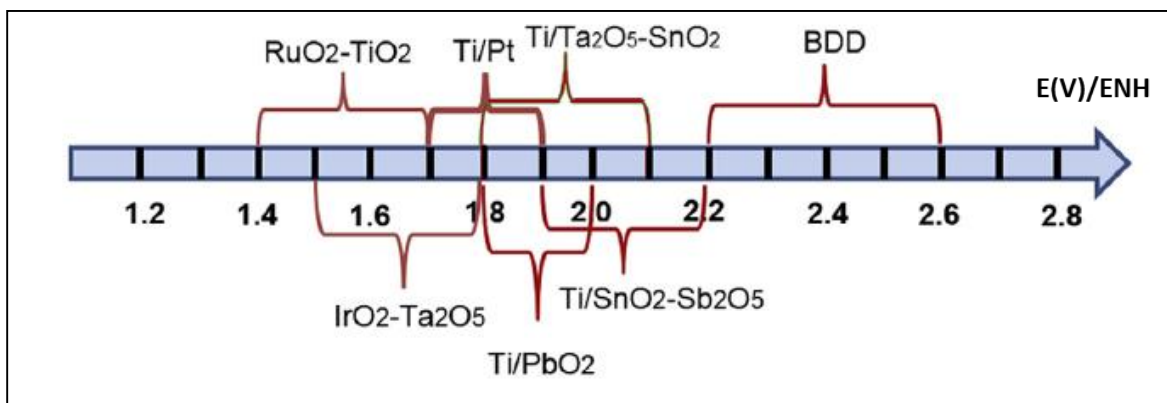
Les électrodes en métal noble servant souvent de matériau de référence en électrochimie à l'échelle du laboratoire, ont une faible efficacité vis-à-vis de la minéralisation des matières organiques. Les anodes PbO<sub>2</sub> sont rentables et capables de minéraliser complètement le polluant. Cependant, ces matériaux sont potentiellement nocifs pour l'environnement en raison de la dégradation du dépôt et donc du relargage éventuel du plomb [59]. Les catalyseurs DSA<sup>®</sup> constituent un vaste groupe de matériaux, nobles et basiques, capables d'adsorber l'oxygène sur leur structure. Le nom commercial des anodes DSA<sup>®</sup> est attribué aux matériaux en raison de leur capacité à préserver leur intégrité structurelle, de leur longue durée de vie (jusqu'à 10 ans) et de leur faible taux de dégradation [60]. La plupart des électrodes DSA<sup>®</sup> sont préparées sur un substrat de Ti, ce qui s'explique par leur stabilité, leurs propriétés de conductivité et leur coût relativement faible. Les électrodes DSA<sup>®</sup> à base de Ti ont des propriétés de résistance à la corrosion.

Y. Feng et al. ont développé des anodes SnO<sub>2</sub> à base de Ti où ils ont remarqué que lors de l'électro-dégradation du Phénol, la durée de vie et l'efficacité électro-catalytique de ces électrodes ont été augmentées, en particulier pour l'élimination de la DCO. De plus l'électrode préparée en Ti/SnO<sub>2</sub> est capable de minéraliser complètement les composés

organiques, et une surtension en oxygène élevée (environ 2V par rapport à l'ENH) de ce type d'électrode a été démontrée par voltammétrie à balayage linéaire [61].

Les électrodes DDB ont une surtension de dégagement d'O<sub>2</sub> la plus élevée ce qui permet d'envisager l'oxydation d'un grand nombre de composés organiques. En effet l'oxydation de l'eau sur ce matériau permet de générer en surface des radicaux hydroxyles physiosorbés à l'électrode. Ces radicaux réagissent en grande quantité à l'électrode sur le composé organique, ce qui permet de minéraliser la molécule sans composés intermédiaires. Parce que ces radicaux hydroxyles sont très réactifs, ils se recombinent et sont donc présents uniquement très près de l'électrode. Le procédé est donc limité par le traitement de faibles concentrations.

Les anodes ayant une faible surtension de réactions de dégagement d'oxygène ont de fortes interactions des radicaux hydroxyles adsorbés avec le matériau de l'électrode. De telles anodes (carbone, platine, oxyde d'iridium et oxyde de ruthénium) constituent les anodes dites « actives ». Les anodes non actives telles que PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et DDB ont un potentiel élevé vis-à-vis de l'oxydation de l'eau et peuvent par conséquent fournir des rendements élevés de minéralisation des composés organiques.



**Fig I.7** Le potentiel E(V) d'apparition de réactions d'évolution de l'oxygène pour différents matériaux d'anode en milieu acide par rapport à l'Electrode Normale d'Hydrogène ENH [31].

La Fig. I.7 montre le potentiel des réactions de dégagement d'oxygène pour différentes électrodes en milieu acide. Comme on peut le constater, l'anode DDB ainsi que Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont les surtensions les plus élevées, suivies des électrodes Ti/PbO<sub>2</sub> et Ti-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub>. Cela signifie que les anodes DDB et Ti / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> sont les plus efficaces pour la minéralisation complète des polluants organiques.

Les anodes Pt, IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> présentent la surtension la plus faible, ce qui permet une oxydation plus sélective des substances organiques.

Quelques exemples d'application ;

L'un des premiers travaux sur l'OE d'un composé organique était l'étude de la décomposition de composés phénoliques sur des anodes de PbO<sub>2</sub> au début des années 70 [62]. Cependant, les études intensives sur l'électro-oxydation des composés organiques dans les eaux usées ont commencé à la fin des années 80 et au début des années 90 [63,64]. Sharifian et Kirk ont étudié l'élimination du phénol à l'aide d'un réacteur à lit garni rempli de pastilles de PbO<sub>2</sub>. Ils ont réussi à dégrader 1,4.10<sup>-4</sup> M de phénol avec une efficacité de 72 à 100 % en 1,5-2,5 h en appliquant un courant de 1-3 A [65]. Les principaux intermédiaires du processus d'oxydation étaient la benzoquinone, l'acide maléique et le CO<sub>2</sub>. Des résultats similaires ont été obtenus par Smith de Sucre et Watkinson sur des anodes à lit tassé de PbO<sub>2</sub> moins de 1,5-2 h après l'électrolyse, tout en éliminant 93-1100 mg/L de phénol de l'eau (pH 2,5) et en appliquant un courant de 10 A [66]. Stucki et al. ont étudié l'élimination de l'acide benzoïque dans les anodes Ti / SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ti / PbO<sub>2</sub> et Ti / Pt [67].

Les principaux avantages et inconvénients des différentes électrodes sont énumérés dans le tableau I.4.

On a constaté que l'élimination de l'acide benzoïque aux électrodes Ti / SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> atteignait 90 % et aux anodes Ti / PbO<sub>2</sub> et Ti / Pt moins de 30 % tout en appliquant une densité de courant de 30 mA.cm<sup>-2</sup> aux électrodes. Kotz et al. avait réalisé une minéralisation complète de 1000 mg.L<sup>-1</sup> de phénol dans un milieu alcalin à des anodes Ti / SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lors d'une électrolyse à une densité de courant appliquée de 300 A.m<sup>-2</sup> [64]. L'électrolyse sur des électrodes en PbO<sub>2</sub> a réduit les valeurs de carbone organique total (COT), de DCO et de DBO d'un mélange de cinq phénols monohydriques (phénol, p-crésol, o-crésol, 2,3-xylénol et 3, 4-xylénol) avec des rendements respectifs de 57 %, 18 % et 22 % en moins de 3 h à une densité de courant appliquée de 526 A.m<sup>-2</sup> [68].

**Tableau I.4** Avantages et inconvénients des différents groupes d'anodes utilisés dans les applications d'oxydation électrochimique de composés organiques [31].

Type d'électrode	Avantages	Inconvénients
<b>Électrodes en métal noble (Pt, Au)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Stable dans une large gamme de potentiel et de pH</li> <li>-Excellentes propriétés de répétabilité</li> <li>-Utilisation intensive en laboratoire pour de nouvelles investigations de processus</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Coûteux</li> <li>-Faible efficacité de la minéralisation</li> <li>-Surtension faible de dégagement d'oxygène</li> </ul>
<b>PbO<sub>2</sub></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Peu coûteux</li> <li>-Surtension relativement élevée de dégagement d'oxygène</li> <li>-Minéralisation des matières organiques possible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pb toxique</li> </ul>
<b>Électrodes de carbone et de graphite</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Peu coûteux</li> <li>-Utilisation intensive à l'échelle de laboratoire pour de nouvelles études</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Taux de corrosion élevé des électrodes</li> <li>-Faible efficacité en minéralisation</li> <li>-Surtension faible de dégagement d'oxygène</li> </ul>
<b>DSA<sup>®</sup> (Ti/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>, Ti-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-IrO<sub>2</sub>, Ti/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>, Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc.)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Haute stabilité sous polarisation.</li> <li>-Bonnes propriétés de conductivité</li> <li>-Prix acceptable</li> <li>-Possibilité de régénérer le revêtement d'oxyde catalytique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Reproductibilité incertaine de l'état de surface du catalyseur.</li> <li>-Composés toxiques comme le Sb</li> </ul>
<b>DDB</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Potentiel élevé de dégagement d'oxygène</li> <li>-Haute capacité à minéraliser les matières organiques</li> <li>-Excellentes propriétés conductrices même à basses températures</li> <li>-Haute stabilité électrochimique et résistance à la corrosion</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Coûteux</li> <li>-Efficacité réduite dans les solutions diluées et à une densité de courant croissante supérieure à un courant limite</li> </ul>

DDB, diamant dopé au bore; DSA<sup>®</sup>, dimensionally stable anode.

### *1-2-5-2 Espèces réactives*

Dans cette partie, l'oxydation des matières organiques, effectuée par l'intermédiaire des espèces réactives de l'oxygène (ERO) en particulier les radicaux hydroxyles, sera présentée. Ensuite, l'électrogénération des oxydants à partir de sels (chlore actif et

composés peroxocomposés en particulier les peroxodisulfates pour la génération des radicaux sulfates) sera discutée.

★ *Espèces réactives de l'oxygène (ERO)*

Les espèces réactives de l'oxygène (ERO) sont des espèces chimiques réactives contenant de l'oxygène, telles que le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), l'ozone ( $O_3$ ) ou un radical hydroxyle ( $\cdot OH$ ). Ces espèces se forment à l'électrode par décharge d'eau ou réduction de l'oxygène.

Le rôle des ERO (comprenant  $\cdot OH$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$  et  $\cdot O$ ) est important pour la désinfection. Le tableau I.5 résume le potentiel redox des principales ERO.

**Tableau I.5** Potentiel redox de certaines ERO [69]

<i>Oxydant</i>	<i>Potentiel redox (V/ESH)</i>
$\cdot OH$	2,8
$\cdot O$	2,42
$O_3$	2,07
$H_2O_2$	1,78
$HO_2\cdot$	1,06

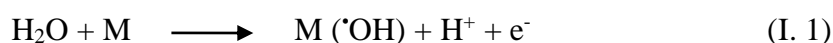
La génération de tels oxydants dépend fortement de plusieurs paramètres opératoires. Ceux-ci incluent le matériau de l'électrode, la composition de l'électrolyte, le courant appliqué (ou la tension), le pH et la température. Le matériau des électrodes est l'un des paramètres les plus importants sur la nature des espèces électrogénérées et le rendement en oxydants générés.

Le radical hydroxyle  $\cdot OH$  est l'espèce oxygène la plus réactive, le tableau I.6 illustre la forte réactivité des radicaux hydroxyles avec des composés organiques.

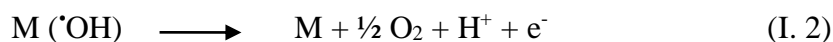
**Tableau I.6** Liste de divers composés organiques et de leur constante de vitesse avec les radicaux hydroxyles [70-73]

<i>Composés Organiques</i>	<i>Constante de vitesse avec le radical hydroxyle (<math>L mol^{-1} s^{-1}</math>)</i>
Acetic acid	$1,6 \times 10^7$
Anisole	$5,4 \times 10^9$
Benzene	$8,0 \times 10^9$
Bromobenzene	$4,4 \times 10^9$
Chlorobenzene	$5,5 \times 10^9$
Ethanol	$1,9 \times 10^9$
Formaldehyde	$0,8 \times 10^9$
Formic Acid	$1,3 \times 10^8$
Maleic acid	$6,0 \times 10^9$
Nitrobenzene	$3,9 \times 10^9$
p-Nitrophenol	$3,8 \times 10^9$
Phenol	$6,6 \times 10^9$
Resorcinol	$1,2 \times 10^{10}$
Styrene	$6 \times 10^9$
Succinic acid	$3,1 \times 10^8$
Toluene	$5,1 \times 10^9$
Xylene-p	$7,5 \times 10^9$

A la surface de l'électrode, le radical hydroxyle se produit par la décharge électrolytique de l'eau (I. 1).

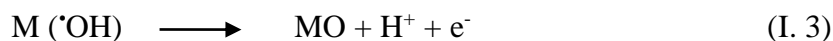


Si l'eau ne contient pas de polluants organiques, les radicaux hydroxyles adsorbés sont libérés sous forme d'oxygène selon la réaction (I.2).



Si les eaux usées contiennent des polluants organiques, les radicaux hydroxyles adsorbés peuvent subir une interaction avec les polluants organiques par le biais de deux mécanismes principaux [74].

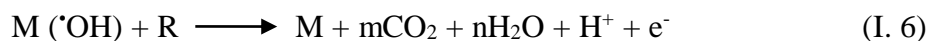
Pour les électrodes « actives », il existe une forte interaction entre l'électrode M et les radicaux hydroxyles. Dans ce dernier cas, un transfert d'oxygène se produit entre les radicaux hydroxyles et la surface de l'anode pour former un oxyde à la surface de l'électrode (I. 3). Le couple MO/M peut jouer le rôle de médiateur dans l'oxydation sélective de la matière organique. C'est le cas de l'IrO<sub>2</sub>.



Ces oxydes peuvent libérer davantage l'oxygène libre (I.5) ou interagir avec les polluants organiques (I.5) en les oxydant et en formant des produits de polluants oxydés (RO) [52].



Pour les électrodes « non actives », il existe une faible interaction entre l'électrode M et les radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ). Dans ce cas, l'oxydation des matières organiques est méditée par les radicaux hydroxyles ce qui entraîne la minéralisation des polluants (I. 9). Cette réaction se produit en compétition avec le dégagement d'oxygène par la décharge de radicaux hydroxyles (I. 4). Ce cas est typique des électrodes en diamant dopées au bore.



Le DDB présente une capacité d'adsorption plus faible, les radicaux hydroxyles quasi libres à la surface de l'électrode réagissent très rapidement et fortement et favorisent une minéralisation complète.

Bien que cette terminologie soit actuellement très utilisée dans la bibliographie, il est difficile de décrire le comportement anodique des matériaux en ne considérant que deux catégories. L' $\text{IrO}_2$  et les électrodes DDB représentent deux cas extrêmes d'adsorption. Une comparaison des surtensions d'oxygène des différents matériaux d'électrodes a été établie dans le paragraphe (I-3-4-2).

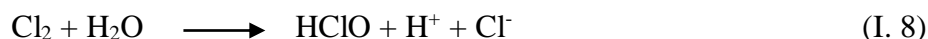
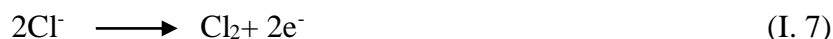
#### \* *Espèces réactives de Chlore*

La présence ou l'ajout des chlorures dans une solution à traiter par oxydation électrochimique peut accélérer le processus de dégradation de la matière organique. En effet, la matière organique peut être oxydée au niveau de l'électrode et également au centre de la solution par réaction chimique avec le chlore actif.

Le processus le plus courant d'oxydation indirecte de composés organiques implique la génération d'ions hypochlorites hautement réactifs. Par exemple, si la solution d'électrolyte contient du chlorure de sodium, du chlore gazeux est généré à l'anode (I.7)



avec la réaction suivante avec les molécules d'eau et la formation d'acides hypochloreux et chlorhydrique (I. 8) [75,76].



L'acide hypochloreux est partiellement dissocié en ion hypochlorite et en ion hydrogène (I. 9).



Dans les milieux neutres et basiques, les ions hydroxyde générés à la cathode réagissent avec l'acide hypochloreux en le neutralisant et en générant des ions hypochlorite. (I. 10).

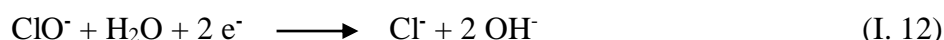


Cependant des réactions secondaires peuvent s'effectuer. Par exemple, les ions  $\text{ClO}^-$  peuvent être perdus dans les réactions de transformation anodique et cathodique avec formation respective d'ions chlorate et chlorure (I. 11 et I. 12).

A l'anode:



A la cathode:



La formation d'ions hypochlorites dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en ions chlorure dans la solution d'électrolyte, la température de la solution d'électrolyte, la densité de courant appliquée, le matériau de l'anode et la cathode.

Par exemple, une concentration plus élevée en ions chlorure (généralement supérieure à 3 g/L) dans la solution électrolytique favorise la formation en ions hypochlorite; une température plus élevée de la solution électrolytique conduit à un dégagement plus élevé d'oxygène et à une diminution de  $\text{ClO}^-$ . À cet égard, le contrôle de la température doit être effectué pendant l'OE indirecte et une addition de sel de chlorure de sodium peut être requise dans le cas d'une faible concentration en ions chlorure dans les

eaux usées traitées. Les matériaux anodiques devraient avoir un faible potentiel de production de chlore, ce qui conduit à une production de  $\text{ClO}^-$  plus élevée [77]. Les matériaux cathodiques devraient avoir des propriétés inertes vis-à-vis de la réduction des ions  $\text{ClO}^-$ .

L'un des principaux inconvénients de l'OE des composés organiques contenant des ions  $\text{ClO}^-$  électrogénérés est la formation d'intermédiaires chlorés toxiques, Y. Lan et al. ont confirmé la formation de produits toxiques tel que les ions perchlorates et des composés organo-halogénés durant la dégradation électrochimique de trois composés organiques (la ciprofloxacine, le sulfaméthoxazole, et le salbutamol) en présence des chlorures dans milieu (KCl) [78].

Les anodes actives DSA<sup>®</sup> telles que  $\text{RuO}_2$  et  $\text{IrO}_2$  sont les anodes idéales pour la production de chlore actif. Kraft et al. ont comparé l'efficacité de la production d'hypochlorite pour ces anodes en utilisant des revêtements actifs d'électrodes  $\text{IrO}_2$  et  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ , de platine et de DDB [79]. Ils ont souligné que les DSA<sup>®</sup> surpassaient clairement le DDB et le platine. En effet, dans le cas d'électrodes inactives telles que le DDB, la formation de chlore actif entre en compétition avec la décharge d'eau. Les électrodes  $\text{IrO}_2$  et DDB pour l'oxydation électrochimique de l'urine humaine artificielle contenant  $\text{NaCl}$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ont été comparées par Li et al. [80] Il a été constaté que les produits finaux des ions inorganiques comprenant  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{NO}_3^-$  étaient formés avec une anode DDB et que, pour l'électrode  $\text{IrO}_2$ , les substances hautement toxiques finales sont :  $\text{N}_2\text{H}_4$  et  $\text{NO}_2^-$ . Cette oxydation incomplète a été attribuée à la faible activité oxydante des radicaux hydroxyles générés, fortement chimisorbés à la surface des électrodes actives en  $\text{IrO}_2$ .

★ *Espèces réactives de Sulfate*

Contrairement aux chlorures, les sulfates ne sont pas considérés comme des polluants; l'Environmental Protection Agency des États-Unis les a classés dans les normes secondaires relatives à l'eau potable avec une concentration maximale de 1,43 mM.

L'ion peroxydisulfate,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , peut se former électrochimiquement par oxydation des espèces de sulfates à très hauts potentiels ( $> 2\text{V}/\text{SHE}$ ) :

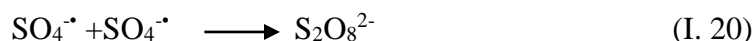
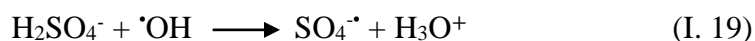
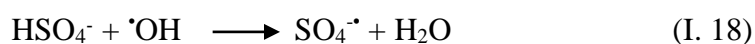




Comme tous les oxydants forts, la production électrochimique de peroxydisulfates dépend fortement du matériau de l'électrode choisi pour l'oxydation de l'acide sulfurique.

En utilisant le DDB, il a été montré que la formation d'acide peroxydisulfurique coïncidait avec la formation d'oxygène [81]. Provent et al. [82] et Khamis et al. [83] ont mis en évidence la formation de peroxydisulfate sur la surface de DDB en utilisant des microélectrodes et un microscope électrochimique à balayage, respectivement.

Dans les solutions d'acide sulfurique, un anion sulfate, un anion hydrogènesulfate et de l'acide sulfurique non dissocié coexistent [84,85]. Seul le  $\text{HSO}_4^-$  et le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  moléculaire réagissent avec les radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  pour former des radicaux sulfates, à la suite de réactions suivantes :



Au LGC, l'électrosynthèse avec une anode de DDB a été réalisée avec un rendement faradique très important (>95%) [81]. Un couplage de cette électrosynthèse avec le traitement d'un herbicide (2,4-D) dans un réacteur a été effectué [86].

Les réactions du peroxydisulfate avec les composés organiques à la température ambiante ne sont pas efficaces. Le peroxydisulfate doit être activé en radical sulfate. Cette activation peut être réalisée par réaction métallique ou par apport d'énergie (chaleur, UV, etc.) et permet la formation de radicaux sulfate comme suit :



Pour la formation de radicaux sulfates pour les composés organiques, il s'est avéré que  $T=60^\circ\text{C}$  est une condition optimale pour activer le persulfate [87].

Généralement le radical sulfate  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  est plus favorable aux réactions de transfert d'électrons que  $\cdot\text{OH}$ . Contrairement à  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\cdot\text{OH}$  subit plus facilement une extraction ou une addition d'hydrogène. Ainsi, l'oxydation à base de  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  est présentée comme un traitement oxydant alternatif aux AOP basé sur la production de  $\cdot\text{OH}$ . Un radical sulfate

possède des caractéristiques uniques, comme être un accepteur d'électrons très puissant qui permet la dégradation de composés persistants, réfractaires au radical hydroxyle. Les  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  sont capables d'oxyder des polluants tels que l'Aniline, l'Atrazine et le Dimethyl Phthalate [88].

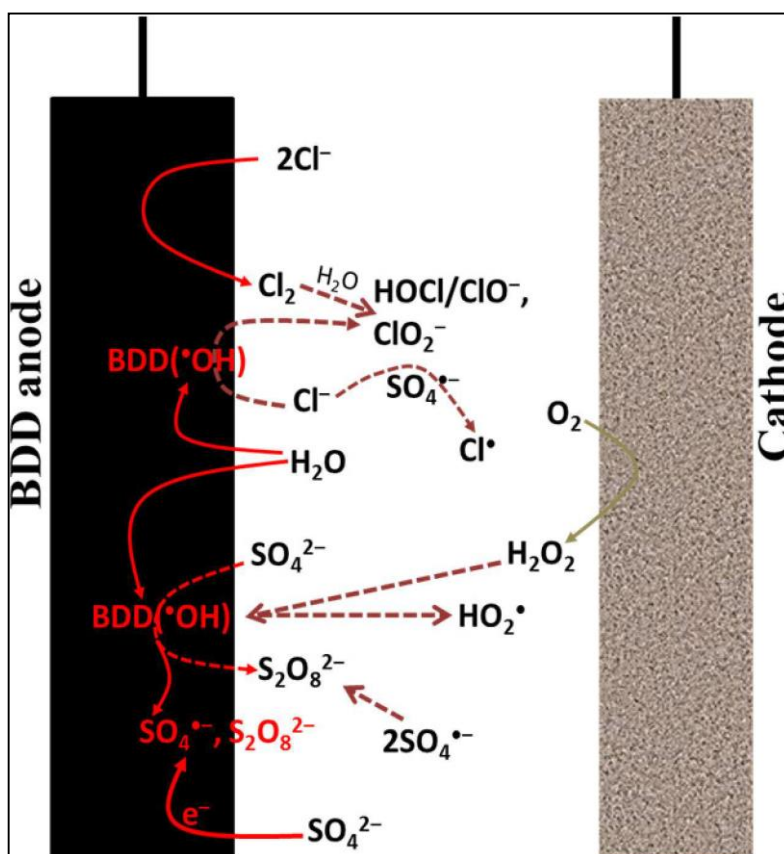


Fig I.8 Electrogénération des espèces réactives par le DDB [89].

### ***I-3 CONCLUSION***

Ce premier chapitre a permis de soulever la problématique de la pollution causée par l'utilisation de pesticides. Le traitement biologique utilisé traditionnellement dans les stations d'épuration ne suffit pas, il est donc nécessaire de proposer d'autres traitements plus efficaces pour dépolluer ces solutions à la source avant le déversement dans l'environnement.

Parce que ces nouvelles technologies sont performantes, leur coût de fonctionnement sera plus important, il faut donc limiter les volumes et les traiter à la source en récupérant les stocks obsolètes, les eaux de rinçage des appareils agricoles.

Parmi les procédés efficaces, la bibliographie a montré que les procédés d'oxydation avancés sont très prometteurs pour dégrader des pesticides. Plus particulièrement l'oxydation électrochimique a des avantages sur les autres procédés comme :

- Une décomposition complète et une minéralisation élevée sont réalisables.
- Facilité de mise en œuvre et d'automatisation.
- Aucun produit chimique requis dans les applications d'eaux usées industrielles.

A partir d'un composé modèle qui est le Diméthoate, pesticide organophosphoré, nous étudierons l'apport de l'oxydation électrochimique sur sa dégradation. Le radical hydroxyle étant un des oxydant les plus puissants en solution aqueuse et peut être généré avec une électrode de diamant dopé au bore. Ce sera donc l'objet de ces travaux. L'interaction de la molécule cible en présence de différents sels (chlorures, sulfates), d'autres matières organiques (le Cyclohexanone et le Xylène) ainsi qu'avec une autre molécule active, le Glyphosate, doit être étudiée. Une attention particulière sur la formation de composés intermédiaires toxiques doit être apportée.

**Références bibliographiques**

- [1] Source: *International Water Management Institute (IWMI)*.<http://www.iwmi.cgiar.org/>
- [2] J. Mateo-Sagasta, S. Marjani Zadehand H, Turrall, *More people, more food, worse water? - a global review of water pollution from agriculture*. The Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome (2018), and the International Water Management Institute on behalf of the Water Land and Ecosystems research program of the CGIAR, Colombo (2018).
- [3] G. Crini, P.M. Badot, N. Morin Crini, G. Torri, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Chapitre 1. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles*. Presses universitaire de Franche-Comté, Université de Franche-Comté (2007).
- [4] A.K. Biswas, C. Tortajada, R. Izquierdo, (eds.) 2012. *Water Quality Management: Present Situations, Challenges and Future Perspectives*. Routledge London and New York.
- [5] T. Sato, M. Qadir, S. Yamamoto, T. Endo & M. Zahoor, 2013. *Global, regional, and country level need for data on wastewater generation, treatment, and use*. *Agricultural Water Management*, 130: 1-13.
- [6] J. Mateo-Sagasta, L. Raschid-Sally & A. Thebo, 2015. *Global wastewater and sludge production, treatment and use*. In P. Drechsel, M. Qadir and D. Wichelns, eds, *Wastewater – economic asset in an urbanizing world*. Springer. The Netherlands.
- [7] WWAP. 2017. *The United Nations World Water Development Report 2017: wastewater, the untapped resource*. Paris, UNESCO.
- [https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247153\\_eng](https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247153_eng)
- [8] FAO. 2006. *Livestock's long shadow*. Rome. <http://www.fao.org/3/a-a0701e.pdf>
- [9] S. Doetterl, K. Van Oost & J. Six, 2012. *Towards constraining the magnitude of global agricultural sediment and soil organic carbon fluxes*. *Earth Surface Processes and Landforms*, 37(6): 642–655. (available at <http://doi.org/10.1002/esp.3198>).
- [10] A.B.A. Boxall, 2012. *New and emerging water pollutants arising from agriculture*. Paris, Organization for Economic Co-operation and Development (OECD).

<http://eprints.whiterose.ac.uk/75319/1/oecdreport.pdf>

[11] M. Cañedo-Argüelles, B.J. Kefford, C. Piscart, N. Prat, R.B. Schäfer & C.J.Schulz, 2013. *Salinisation of rivers: an urgent ecological issue*. Environmental Pollution, 173: 157-167.

[12] M.A. Sutton, A. Bleeker, C.M. Howard, M. Bekunda, B. Grizzetti, W. De Vries, H.J.M. Van Grinsven, 2013. *Our nutrient world: the challenge to produce more food and energy with less pollution. Global overview of nutrient management*. Edinburgh, Centre for Ecology and Hydrology on behalf of the Global Partnership on Nutrient Management and the International Nitrogen Initiative. <http://www.nutrientchallenge.org/our-nutrient-world>

[13] Y. Wen, G.Schoups & N. Van de Giesen, 2017. *Organic pollution of rivers: combined threats of urbanization, livestock farming and global climate change*. Scientific Reports 7:43289. <http://doi.org/10.1038/srep43289>

[14] FAO. 2014. *Area equipped for irrigation (infographic)*. Aquastat. Database. In: FAO Fisheries and Aquaculture Department [online].

[http://www.fao.org/nr/water/aquastat/infographics/Irrigation\\_eng.pdf](http://www.fao.org/nr/water/aquastat/infographics/Irrigation_eng.pdf).

[15] University of Reading. *Environmental challenges in farm management – pesticides*. Reading, UK. [Consulté le 20 Janvier 2019]. <http://www.ecifm.rdg.ac.uk/pesticides.htm>.

[16] D. Munaron, *Etude des apports en herbicides et en nutriments par la Charente: Modélisation de la dispersion de l'atrazine dans le bassin de Marennes-Oléron* thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris V (2004).

[17] E.D. Ongley, *Control of water pollution from agriculture*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1996.

[18] I. Tron, O. Piquet, S. Cohuet. *Chronic effects of pesticides on the health: current state of the knowledge*. Observatory Regional of health (ORS) in Bretagne, (2001) 90 p.

[19] C. D. S. Tomlin, *The pesticide manual: A World compendium* 2009 No.Ed.15

[20] Office of prevention, *Pesticides and toxic substances*, United States Environmental Protection Agency, Washington, 2006.

- [21] H. Floesser-Mueller, W. Schwack, *Photochemistry of organophosphorus insecticides*, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 172 (2001) 129–228.
- [22] M.I. Badawy, *Use and impact of pesticides in Egypt*, *International Journal of Environmental Health*. 8 (1998) 223. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0131200>
- [23] A. R. Kniss & C. W. Coburn, *Quantitative evaluation of the Environmental Impact Quotient (EIQ) for comparing herbicides*. *Plos One*, 10 (6) (2015) 1–13.  
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0131200>
- [24] A. L. Dorneles, A. de Souza Rosa & B. Blochtein, *Toxicity of organophosphorus pesticides to the stingless bees *Scaptotrigona bipunctata* and *Tetragonisca fiefbrigii**. *Apidologie*, 48(2017) 612–620.
- [25] B. Clasen, V. L. Loro, C. R. Murussi, T. L. Tiecher, B. Moraes & R. Zanella, *Bioaccumulation and oxidative stress caused by pesticides in *Cyprinus carpio* reared in a rice-fish system*. *Science of the Total Environment*, 626 (2018) 737-743.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.154>
- [26] H. Blanchoud, E. Barriuso, M. Chevreuil, *Les pesticides dans le bassin versant de la Seine: Comprendre les origines et le transfert des pesticides pour en évaluer l'impact sur l'homme et l'environnement*. Fascicule Agence de l'eau Seine Normandie du programme PIREN Seine, 2011.
- [27] M. Sillanpaa and M. Shestakova, *Electrochemical Water Treatment Methods Fundamentals, Methods and Full Scale, Applications*, Butterworth-Heinemann (2017) Elsevier.
- [28] D. Hendricks, (2016). *Fundamentals of Water Treatment Unit Processes*. In *Fundamentals of Water Treatment Unit Processes*. Taylor and Francis group. <https://doi.org/10.1201/9781439895092>.
- [29] K. Kolmetz, A. Sidney Dunn, A.M. Som, C. Phaik Sim and Z. Mustaffa, *Benchmarking Waste Water Treatment Systems*. <http://www.klmtechgroup.com/PDF/Articles/articles/WWT-Paper-Expanded.pdf>.
- [30] R. Arntzen, *Gravity Separator Revamping*, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2001.



- [31] M. Shestakova, *Ultrasound-assisted Electrochemical Treatment of Wastewaters Containing Organic Pollutants by Using Novel Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> Electrodes*, Lappeenranta teknillinenyliopisto-Digipaino 2016, Lappeenranta, 2016. (Thesis).
- [32] M. Shestakova, M. Sillanpaa, *Removal of dichloromethane from ground and wastewater: a review*, *Chemosphere*, 93 (2013) 1258-1267.
- [33] I. Levchuk, A. Bhatnagar, M. Sillanpaa, *Overview of technologies for removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) from water*, *Science of the Total Environment*. 476-477 (2014) 415-433.
- [34] S. Luster-Teasley, J. Yao, H. Herner, J. Trosko, S. Masten, *Ozonation of chrysene: evaluation of byproduct mixtures and identification of toxic constituent*, *Environmental Science & Technology*, 36 (2002) 869-876.
- [35] B. Upham, J. Yao, J. Trosko, S. Masten, *Determination of the efficacy of ozone treatment systems using a gap junction intercellular communication bioassay*, *Environmental Science & Technology*, 29 (1995) 2923-2928.
- [36] W. Chen, Y. Su, *Removal of dinitrotoluenes in wastewater by sonoactivated persulfate*, *Ultrasonics sonochemistry*, 19 (4) (2012) 921-927.
- [37] S. Na, C. Jinhua, M. Cui, J. Khim, *Sonopholytic diethyl phthalate (DEP) degradation with UVC or VUV irradiation*, *Ultrasonics sonochemistry*. 19 (5) (2012) 1094-1098.
- [38] K. Ikehata, M.G. El-Din, *Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone based advanced oxidation processes: a review (Part I)*, *Ozone: Science and Engineering*. 27 (2) (2005) 83-114.
- [39] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo, *Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art*, *Water Research*. 34 (2) (2000) 366-377.
- [40] H.D. Burrows, L.M. Canle, J.A. Santaballa, S. Steenken, *Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides*, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 67 (2002) 71-108.

- [41] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poullos, *Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 175 (2005) 29–38.
- [42] I. Oller, S. Malato, J.A. Sanchez-Perez, *Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review*, Science of the Total Environment. 409 (2011) 4141–4166.
- [43] R.T. Meijers, E.J. Oderwald-Muller, P.A.N.M. Nuhn, J.C. Kruithof, *Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation*, Ozone: Science and Engineering. 17 (1995) 673–686.
- [44] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Photochemical processes for water treatment*, Chemical reviews. 93 (2) (1993) 671–1398.
- [45] M.I. Badawy, M.Y. Ghaly, T.A. Gad-Allah, *Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater*, Desalination. 194 (2006) 166–175.
- [46] X. Zhu, J. Ni, P. Lai, *Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes*, Water Research. 43 (2009) 4347–4355.
- [47] E. Guivarch, N. Oturan, M. A. Oturan, *Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent*. Environmental Chemistry Letters, 1(3) (2003)165-168.
- [48] N. Oturan, I. Sirés, M.A. Oturan, E. Brillas, *Degradation of pesticides in aqueous medium by electro-fenton and related methods: A review*. Journal of Environmental Engineering and Management.19 (5) (2009) 235–255.
- [49] E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, *Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry*, Chemical reviews. 109 (2009) 6570–6631.
- [50] S. Mohebbi & S. Eslami, (2015). *Electrocatalytic oxidation of 2-mercaptoethanol using modified glassy carbon electrode by MWCNT in combination with unsymmetrical manganese (II) Schiff base complexes*. Materials Research Bulletin, 66, 219–225.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.02.055>.

[51] J. Radjenovic, D. L.Sedlak, *Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water*. Environmental Science and Technology. 49 (2015) 11292-11302.

[52] C. Martinez-Huitle, S. Ferro, *Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes*, Chemical Society Reviews. 35 (2006)1324-1340.

[53] H. Rubí-Juárez, S. Cotillas, C. Sáez, P. Cañizares, C. Barrera-Díaz, M. A. Rodrigo, *Use of conductive diamond photo-electrochemical oxidation for the removal of pesticide glyphosate*, Separation and Purification Technology, 167 (2016) 127–135.

[54] O.J. Murphy, G. Hitchens, L. Kaba, C. Verostko, *Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment*, Water Research. 26 (4) (1992) 443-451.

[55] D. Valero, V. Garcia-Garcia, E. Exposito, A. Aldaz, V. Montiel, *Electrochemical treatment of wastewater from almond industry using DSA-type anodes: direct connection to a PV generator*, Separation and Purification Technology. 123 (2014) 15-22.

[56] N. A. Salles, F. Fourcade, F. Geneste, D. Floner, A. Amrane, *Relevance of an electrochemical process prior to a biological treatment for the removal of an organophosphorous pesticide, phosmet*, Journal of Hazardous Materials, 181 (2010) 617-623.

[57] J-M. Fontmorin, S. Huguet, F. Fourcade, F. Geneste, D. Floner, A. Amrane. *Electrochemical oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid: Analysis of by-products and improvement of the biodegradability*, Chemical Engineering Journal, 195-196 (2012) 208-217.

[58] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane, *Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO<sub>2</sub> electrode) coupled to activated sludge culture*, Chemical Engineering Journal, 221 (2013) 418–425.

[59] P. Patel, N. Bandre, A. Saraf, J.P. Ruparelia, *Electro-catalytic materials (electrode materials) in electrochemical wastewater treatment*, Procedia Engineering. 51 (2013) 430-435.

- [60] S. Trasatti, *Electrocatalysis: understanding the success of DSA*, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2377-2385.
- [61] Y. Feng, Y. Cui, B. Logan, Z. Liu, *Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO<sub>2</sub> anodes for electrochemical destruction of phenol*, *Chemosphere*, 70 (2008) 1629–1636.
- [62] A. Nilsson, A. Ronlan, V. Parker, *Anodic oxidation of phenolic compounds. Part III. Anodic hydroxylation of phenols. A simple general synthesis of 4-alkyl-4-hydroxycyclohexa- 2,5-dienones from 4-alkylphenols*, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (1973) 2337-2345.
- [63] C. Comninellis, E. Plattner, *Electrochemical wastewater treatment*, *Chimia* 42 (1988) 250-252.
- [64] R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, *Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes*, *Journal of applied electrochemistry*. 21 (1991) 14-20.
- [65] H. Sharifian, D. Kirk, *Electrochemical oxidation of phenol*, *Journal of the Electrochemical Society*. 133 (1986) 921-924.
- [66] V. Smith de Sucre, A. Watkinson, *Anodic oxidation of phenol for waste water treatment*, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 59 (1981) 52-59.
- [67] S. Stucki, R. Kotz, B. Carcer, W. Suter, *Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. Part II: anode performance and applications*, *Journal of Applied Electrochemistry*. 21 (1991) 99-104.
- [68] M. Chettiar, A. Watkinson, *Anodic oxidation of phenolics found in coal conversion effluents*, *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 61 (1983) 568-574.
- [69] T.A. Egerton, P.A. Christensen, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment*, Photoelectrocatalysis processes, in: S. Parson (Ed.) IWA, London, 2004, 167-180.
- [70] B. P. Chaplin, *Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications*, *Environmental Science: Processes Impacts*, 16 (2014) 1182-1203.

- [71] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, *Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot OH/\cdot O$ ) in Aqueous Solution*, Journal of Physical and Chemical Reference. Data 17 (2) (1988) 513-886.
- [72] G. Merga, B.S.M. Rao, H. Mohan, J. P. Mittal, *Reactions of OH and  $SO_4^{\cdot -}$  with Some Halobenzenes and Halotoluenes: A Radiation Chemical Study*, The Journal of Physical Chemistry, 98 (1994) 9158-9164.
- [73] S. Sudhakaran, G. L. Amy, *QSAR models for oxidation of organic micropollutants in water based on ozone and hydroxyl radical rate constants and their chemical classification*, Water Research, 47 (2013) 1111-1122.
- [74] M. Panizza, G. Cerisola, *Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants*, Chemical reviews. 109 (12) (2009) 6541-6569.
- [75] M. Deborde, U. von Gunten, *Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - kinetics and mechanisms: a critical review*, Water Research. 42 (2008) 13-51.
- [76] J. March, M. Gual, *Studies on chlorination of greywater*, Desalination. 249 (2009) 317-322.
- [77] N. Nordin, F. Amir, Riyanto, M. Othman. *Textile industries wastewater treatment by electrochemical oxidation technique using metal plate*, International Journal of Electrochemical Science. 8 (2013) 11403-11415.
- [78] Y. Lan, C. Coetsier, C. Causserand, K. Groenen Serrano, *On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode*, Electrochimica Acta, 231 (2017) 309–318.
- [79] A. Kraft, *Electrochemical water disinfection: a short review*, Platinum Metals Review, 52 (3) (2008) 177-185.
- [80] H. Li, Q. Yu, B. Yang, Z. Li, L. Lei, *Electro-catalytic oxidation of artificial human urine by using BDD and  $IrO_2$  electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry. 738 (2015) 14-19.

- [81] K. Serrano, P.A. Michaud, C. Comninellis, A. Savall, *Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes*, *Electrochimica Acta*. 48 (4) (2002) 431-436.
- [82] C. Provent, W. Haenni, E. Santoli, Ph. Rychen, *Boron-doped diamond electrodes and microelectrode-arrays for the measurement of sulfate and peroxodisulfate*, *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 3737-3744.
- [83] D. Khamis, E. Mahé, F. Dardoize, D. Devilliers, *Peroxodisulfate generation on boron-doped diamond microelectrodes array and detection by scanning electrochemical microscopy*, *Journal of Applied Electrochemistry*. 40 (10) (2010) 1829-1838.
- [84] N.B. Librosvich, V.D. Maiorov, *Ionic-molecular composition of aqueous sulfuric acid solutions at 25°C*, *Russian Chemical Bulletin*. 26 (3) (1977) 621-623.
- [85] P.Y. Jiang, Y. Katsumura, R. Nagaishi, M. Domae, K. Ishikawa, K. Ishigure, *Pulse radiolysis study of concentrated sulfuric acid solutions. Formation mechanism, yield and reactivity of sulfate radicals*, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 88 (1992) 1653-1658.
- [86] J. Cai, M. Zhou, W. Yang, Y. Pan, X. Lu, K. Groenen Serrano, *Degradation and mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by thermally activated persulfate oxidation*, *Chemosphere*, 212 (2018), 784-793.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.127>
- [87] X. Chen, M. Murigananthan, Y. Zhang, *Degradation of p-Nitrophenol by thermallyactivated persulfate in soil system*, *Chemical Engineering Journal*. 283 (2016) 1357-1365.
- [88] L.W. Matzek, K.E. Carter, *Activated persulfate for organic chemical degradation: A review*, *Chemosphere* 151 (2016) 178-188.
- [89] S. O. Ganiyu and C. A. Martínez-Huitle, *Nature, Mechanisms and Reactivity of Electrogenenerated Reactive Species at Thin-Film Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes During Electrochemical Wastewater Treatment*, *Chem Electrochem Reviews*, 6 (2019), 1-15.

**CHAPITRE II**  
**DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX**

## Chapitre II

### Dispositifs Expérimentaux

Le but de ce chapitre est de présenter les dispositifs expérimentaux employés pour l'étude de l'oxydation chimique et électrochimique des pesticides ainsi que les méthodes d'analyse. Dans une première partie, les différents produits choisis seront présentés et leurs caractéristiques décrites. Ensuite, les différents dispositifs des expériences d'électrolyse seront exposés ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans ces expériences.

En second lieu, seront présentées les différentes méthodes d'analyse employées pour doser les pesticides sous investigation (Diméthoate et Glyphosate) et pour évaluer la performance des électrolyses. Les techniques de caractérisation des composés intermédiaires formés au cours des électrolyses seront aussi évoquées.

#### *II-1 Produits Utilisées*

##### *II-1-1 Choix des molécules étudiées*

Dans cette thèse deux pesticides sont à l'étude, le Diméthoate est un organophosphoré(OPP), très utilisé dans la région méditerranéenne notamment dans l'oléiculture pour son efficacité contre la mouche d'olivier[1-2], classé comme un insecticide OPP d'action indirecte, il est converti dans le corps en métabolite actif, le Demithoxon [3], il présente un risque réel d'effets néfastes sur la santé humaine en particulier celle des enfants suite à une exposition chronique cumulée dans les fruits [4].

Le Diméthoate (DIM) ( $\geq 98,5\%$  de pureté) a été acheté chez Dr. Ehrenstorfer GmbH Company et le Danadim Progress, la solution commerciale utilisée par les agriculteurs, produit par Cheminova, contient du Diméthoate  $400 \text{ g.L}^{-1}$ , de la cyclohexanone (43% massique), du xylène (13% massique) et de l'émulsifiant (5% massique). Le tableau II.1 présente les valeurs du carbone organique total (COT) et la demande chimique en oxygène (DCO) du Diméthoate seul et du Danadim Progress.



**Tableau II.1** COT et DCO des constituants du Danadim

	DCO (mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )		COT (mg.L <sup>-1</sup> )	
Danadim	86,66	100%	27,76	100%
Dimethoate	20	23,08 %	7	25,2 %
Reste	66,66	76,92 %	20,76	74,8 %

Le deuxième pesticide est le Glyphosate (N-(phosphonométhyl) glycine) est un herbicide total foliaire systémique, c'est-à-dire non sélectif, absorbé par les feuilles et à action généralisée, il est classé depuis le 20 mars 2015 comme « probablement cancérigène » par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC). Cette agence de l'OMS précise que ce classement est uniquement une estimation du danger, et que l'estimation du risque pour la population générale est du ressort des agences de sécurité sanitaire [5].

Le Glyphosate a été acheté chez Sigma-Aldrich International et le Roundup est la solution commerciale, produit par la compagnie Monsanto qui a été rachetée par Bayer en Juin 2018, à 400 g.L<sup>-1</sup> de Glyphosate ainsi que d'autres molécules comme des émulsifiants non communiqués par le fournisseur.

**Tableau II.2** Structure des pesticides étudiés.

Pesticide	Dimethoate	Glyphosate
Nom IUPAC	2-diméthoxy-phosphinothiylthio-N-méthylacétamide	N-(phosphonométhyl) glycine
Formule Générale	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub> P
Masse Moléculaire (g.mole <sup>-1</sup> )	229,28	169,073
Solubilité dans l'eau (g.L <sup>-1</sup> )	25 à 21°C	12 à 25°C
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	1,3	1,7
Structure		

**II-1-2 Réactifs chimiques**

Toutes les solutions synthétiques ont été préparées avec de l'eau ultra pure ( $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Le sulfate de sodium ( $\geq 99\%$  de pureté), le nitrate de potassium ( $\geq 99,8\%$ ), le chlorure de potassium ( $\geq 99\%$ ) et le persulfate de sodium ( $\geq 99\%$ ) étaient de qualité analytique et fournis par Sigma Aldrich, Prolabo (VWR International) et Merck. D'autres produits chimiques, produits organiques ou solvants étaient de grade HPLC ou analytique.

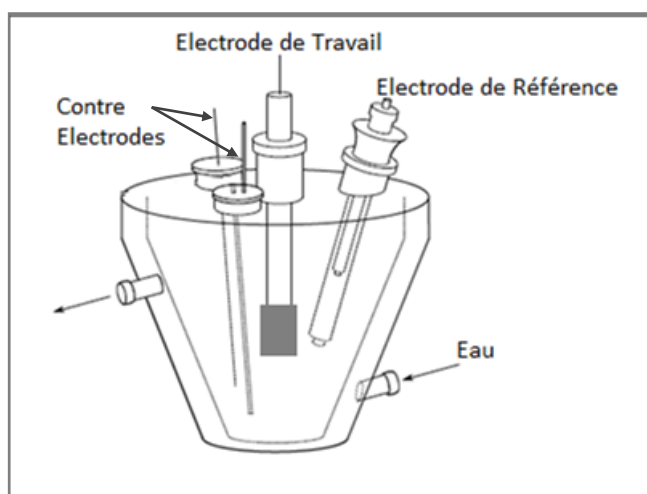
**Tableau II.3** Tableau des réactifs utilisés.

Nom	Formule	Poids Moléculaire (g/mole)	Pureté
Sulfate de sodium	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	142,042	$\geq 99\%$
Nitrate de potassium	$\text{KNO}_3$	74,5513	$\geq 99,8 \%$
Chlorure de potassium	$\text{KCl}$	101,1032	$\geq 99\%$
Persulfate de sodium	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	238,11	$\geq 99\%$

**II-2 Dispositif Expérimental**

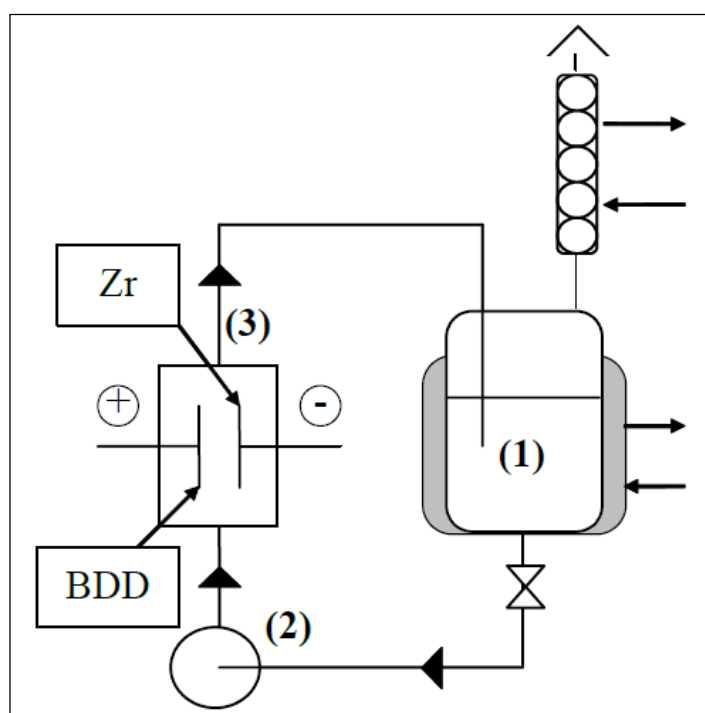
Dans ce travail deux dispositifs ont été utilisés :

Le premier, une cellule électrochimique types batch (Figure II.1).

**Fig II.1** Dispositif expérimental de la cellule électrochimique.

D'une capacité maximale de 150ml et avec une électrode de travail en diamant dopé au Bore (DDB) de 4cm<sup>2</sup> de surface, deux électrodes en Zirconium (Zr) et une électrode de référence au calomel saturé (ECS), le liquide de remplissage est du KCl saturé.

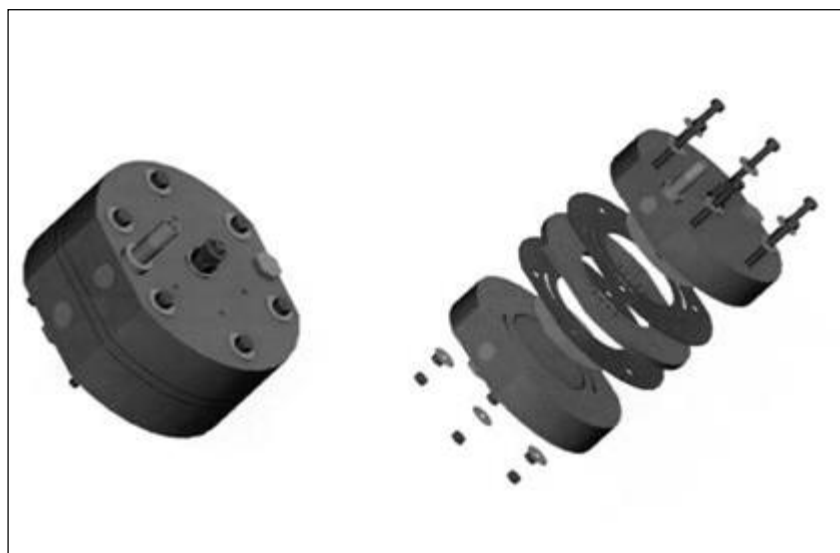
Le second présenté à la figure II.2, est un dispositif à recirculation permettant d'électrolyser 1 L de solution. La solution du pesticide à traiter est stockée dans un réservoir en verre thermo-régulé d'un litre (1), et circule dans le réacteur électrochimique (3) par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique (Masterflex 77601-60) équipée de tuyaux de diamètre intérieur 9,5 mm (Tuyaux Masterflex du type Tygon 6408-73).



**Fig II.2** Montage du réacteur à recirculation.

(1) Réservoir (2) Pompe péristaltique (3) Réacteur électrochimique.

Un schéma de la cellule électrochimique est présenté à la Figure II-3. Dans cette configuration, l'anode de diamant dopée au Bore (DDB) et la cathode (Zr) sont des disques d'épaisseur 0,5 mm déposés sur des amenées de courant en cuivre d'épaisseur 1,2 cm. Le contact électrique entre les plaquettes et le support en cuivre est assuré avec de la colle d'argent Epotek E4110 part A.



**Fig II.3** Cellule électrochimique DiaCell®.

Une vis en cuivre permet d'établir le contact électrique entre l'amenée de courant et le fil relié au générateur. Lorsque les électrodes sont posées sur les amenées de courant, un film de silicone (CAF 4, Rhodia) est déposé sur le pourtour de l'électrode afin de rendre étanche chacune des parties. Il en résulte une aire active de l'anode de 69 cm<sup>2</sup>.

L'électrode en diamant dopé au bore utilisée dans cette étude a été élaborée par la société Adamant (Suisse). Le substrat est un disque de silicium polycristallin dopé au bore. Le disque, d'épaisseur 0,5 mm, possède un diamètre de 10 cm.

Le courant a été fourni par une source d'alimentation ELCAL 924. Le coefficient de transfert de masse peut être déterminé par l'équation (II, 1) à 30°C [1]:

$$k_d \times 10^5 = 0,0051 \Phi + 0,4367 \quad (\text{II, 1})$$

Où,  $k_d$  est le coefficient de transfert de masse (m.s<sup>-1</sup>),  $\Phi$  est le débit en L.h<sup>-1</sup>

Dans la présente étude, le coefficient de transfert de masse correspondant au débit de 360 L.h<sup>-1</sup> est égal à 2,30×10<sup>-5</sup> m.s<sup>-1</sup>. Avant chaque électrolyse, les électrodes de travail sont prétraitées anodiquement (40 mA cm<sup>-2</sup> pendant 30 minutes dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M) pour nettoyer leur surface de toute impureté adsorbée. Ensuite, le système est rincé par de l'eau ultra pure. Les échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers dans le réservoir. Le volume global d'échantillons prélevés reste inférieur à 10% du volume total.

Dans le régime galvanométrique il existe deux régimes cinétiques différents selon la valeur de la densité de courant (i):

(1)  $i < i_{lim}$ : la cinétique de la réaction est contrôlée par la charge;

(2)  $i > i_{lim}$ : la cinétique de la réaction est contrôlée par transfert de masse.

Lorsque l'oxydation est sous le contrôle de transfert de masse ( $i > i_{lim}$ ), l'évolution de la DCO avec le temps peut être exprimée par l'équation (II, 2):

$$DCO(t) = DCO_0 \exp\left(-\frac{A k_d t}{V}\right) \quad (\text{II, 2})$$

V et A sont respectivement, le volume de la solution ( $m^3$ ) et la surface de l'électrode ( $m^2$ ).

Dans le cas d'une anode DDB, Panizza [6] ont montré qu'il est possible de définir le courant limite en fonction de la DCO suivant l'équation II, 3 :

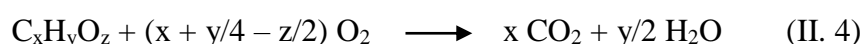
$$i_{lim} = 4F k_d DCO_0 \quad (\text{II, 3})$$

Où  $i_{lim}$  est la densité de courant limite pour la minéralisation des composés organiques ( $A.m^{-2}$ ), F est la constante de Faraday ( $C.mol^{-1}$ ) et la DCO est en mole  $O_2 m^{-3}$ . Dans nos conditions expérimentales pour 0,1 mM de DIM, l'intensité de courant limite est de 90 mA.

### ***I-3 Méthodes d'Analyse***

#### ***II-3-1 Demande chimique en oxygène (DCO)***

C'est un paramètre global caractérisant la solution, elle représente la quantité équivalente de dioxygène consommé, dans les conditions de l'essai, par les matières oxydables contenues dans l'échantillon [7]. L'équation générale de transformation d'un composé organique en dioxyde de carbone et en eau s'écrit :



Le calcul de la DCO ( $mgO_2/L$ ), c'est-à-dire la masse de dioxygène par litre de solution, est donc :

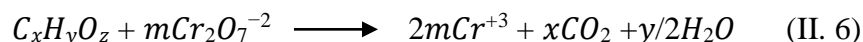
$$DCO = (x + y/4 - z/2) M_{O_2} [C_x H_y O_z] \quad (\text{II. 5})$$

C'est l'une des données de base qui permet de définir la qualité de l'eau du point de vue de la réglementation en France.

La DCO de Hanna est basée sur la méthode par colorimétrie au dichromate, en conformité avec les principaux cours officiels d'analyse chimique dans les eaux et les eaux usées.

La mise en œuvre de la méthode d'analyse implique le chauffage des tubes contenant les réactifs (dichromate de potassium et acide sulfurique concentré) et l'échantillon pendant

2h à 150°C, avant la mesure. La réaction de l'oxydation de la MO par le dichromate de potassium peut être schématisée comme suit :



$$\text{Avec } z = 2x + \frac{1}{2}y - 7m$$

### II-3-2 Demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>)

Le dosage de la DBO est effectué en incubant un échantillon d'eau dans le flacon de l'appareil manométrique (DBO-mètre) à l'abri de la lumière et maintenu pendant 5 jours à 20°C. Lors de la biodégradation des matières organiques, les micro-organismes consomment l'oxygène de l'air contenu dans le flacon et libèrent le CO<sub>2</sub>. Ce dernier est absorbé par les pastilles de soude.

Le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO permet de qualifier la biodégradabilité d'un effluent :

- ✓ DBO<sub>5</sub>/DCO < 0,4 : effluent non biodégradable ;
- ✓ DBO<sub>5</sub>/DCO > 0,4 : effluent biodégradable.

La DBO<sub>5</sub> a été mesurée par une méthode respirométrique manométrique [8], à l'aide du système OxiTop® Control (WTW Weilheim, Allemagne). La solution nutritive a été préparée en utilisant les composés suivants : KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, (NaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), NH<sub>4</sub>Cl, CaCl<sub>2</sub> (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) et (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O). Les capsules PolySeed™ (InterLab®, USA) sont utilisées pour l'ensemencement en solution. Dans les mesures respirométriques, la plage de mesure de 0 à 80 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> a été choisie et le volume des échantillons était de 365 mL. Les bouteilles ont été scellées avec un manchon en caoutchouc contenant une granule d'hydroxyde de sodium absorbant le CO<sub>2</sub>, immédiatement après que les bouteilles aient été remplies avec l'échantillon et que la n-allylthiourée, un inhibiteur de nitrification (pour éviter la réaction de nitrification par les bactéries qui consomme l'oxygène dissous et ainsi fausser l'analyse), a été ajouté.

Les têtes de mesure ont été vissées sur les bouteilles et les échantillons ont été stabilisés dans l'enceinte d'incubation (20,0 ± 0,2°C) pendant deux heures avant de commencer les mesures.

Après cinq jours d'incubation, la DBO<sub>5</sub> est calculée par l'Eq. (II, 7):

$$BOD_5 = BOD_{st} \times DF \quad (II, 7)$$

Avec BOD<sub>st</sub>: la valeur lue sur Oxitop et DF: facteur de dilution.

### II-3-3 Le carbone organique total (COT)

Le carbone organique total est un paramètre global permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation. En effet, cette mesure donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone présente sous forme organique dans la solution (mg de carbone par litre de solution).

Pour un composé du type  $C_xH_yO_z$ , le COT en solution se calcule suivant l'Eq. (II, 8) :

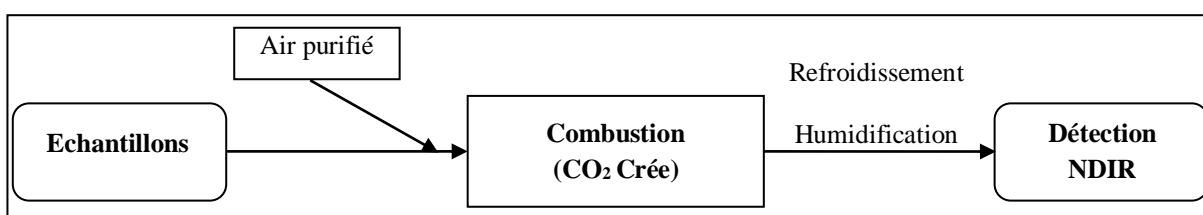
$$COT = x M_c [C_xH_yO_z] \quad (II. 8)$$

Avec  $M_c=12 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $[C_xH_yO_z]$  : la concentration molaire en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Le COT et le carbone inorganique ( $\text{HCO}_3^-$ ) ont été mesurés avec un instrument TOC-VCSN (Shimadzu) basé sur le principe de la combustion catalytique. Un des avantages principaux est la capacité d'oxyder les composés les plus difficiles à dégrader, en incluant les composés non solubles.

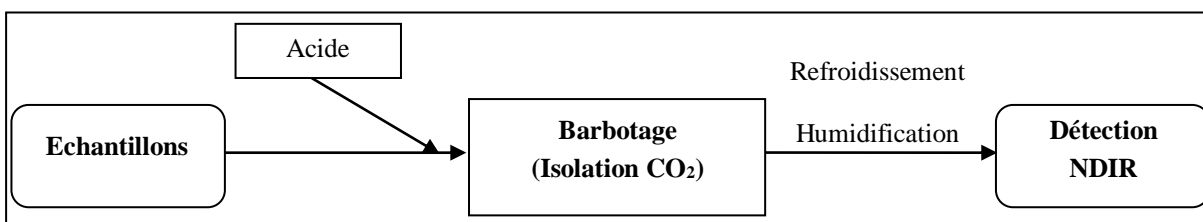
La combustion catalytique à  $680^\circ\text{C}$  permet la combustion complète de l'échantillon par le chauffage à haute température dans un environnement riche en oxygène. Cela est facilité par l'emploi d'un tube à combustion rempli de catalyseur à base de platine. Comme le principe simple d'oxydation à travers le chauffage et la combustion est utilisé, le prétraitement ou post traitement en utilisant des agents oxydants n'est pas nécessaire ce qui simplifie beaucoup le système. Le dioxyde de Carbone produit est ensuite détecté par un Infra Rouge Non Dispersif (NDIR). Le schéma ci-dessous montre le principe de la mesure.

#### - Mesure du Carbone Total (CT)



#### - Mesure du Carbone Inorganique (CI)

La concentration de carbone inorganique a été mesurée après acidification et dégazage, effectuée automatiquement.



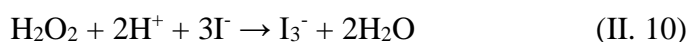
Le COT est calculé à partir de la différence entre le carbone total et le carbone inorganique :

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (\text{II. 9})$$

Les erreurs analytiques pour le COT et la DCO ont été estimées à 5%.

#### *II-3-4 Dosage de peroxyde d'hydrogène*

Dans le réacteur électrochimique, la quantité de peroxyde d'hydrogène produite a été dosée par iodométrie ((II,11), (II,12)) et par titrage ampérométrique avec une double électrode indicatrice Pt et une différence de potentiel appliquée de 100 mV (Metrohm 888 Titrandowithtiamo light). Des prélèvements de 25 mL ont été réalisés pendant l'électrolyse ; 100ml d'un excès d'iodure de potassium (1 mol.L<sup>-1</sup>) a été ajouté au volume prélevé. La réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions iodure se produit en milieu acide, par ajout d'acide sulfurique à 1 mol.L<sup>-1</sup>. Une solution de molybdate d'ammonium à 30 g.L<sup>-1</sup> est également ajoutée afin d'accélérer la réaction. La coloration jaune qui apparaît indique la présence du diiode. Le dosage des ions bi-iodures formé est ensuite réalisé par le thiosulfate à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. À la fin du dosage, l'empois d'amidon a été utilisé afin de vérifier l'absence d'I<sub>3</sub> dans la solution [8].



#### *II-3-5 Analyse des AOX (composés organo-halogènes adsorbables sur charbon actif)*

L'analyse des AOX s'effectue en plusieurs étapes : l'acidification de l'échantillon, l'adsorption sur charbon actif des substances organiques contenues dans l'échantillon, l'élimination des substances minérales, la combustion du charbon et formation d'halogénures d'hydrogène quantifiés par titrage argentimétrique par microcoulométrie. Les AOX représentent la totalité du brome, du chlore et de l'iode liés aux molécules organiques présentes dans l'échantillon, cette analyse suit la norme NF EN ISO 9562 (Qualité de l'eau – Dosage des halogènes des composés organiques adsorbables (AOX)) [9]. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire Départemental de l'eau à Toulouse.



### II-3-6 La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

La séparation chromatographique des solutés contenus dans une solution met en jeu la compétition des interactions entre ces solutés et le solvant d'une part, et la phase stationnaire d'autre part. Les polarités des divers acteurs, ainsi que les interactions générées, permettent la séparation des composés, puis la quantification s'effectue par spectroscopie d'absorption après la sortie de la colonne.

La concentration de DIM a été mesurée par chromatographie liquide à haute performance reliée à un détecteur de spectrométrie ultraviolet-visible (HPLC-UV). Les analyses ont été menées sur les systèmes HPLC Agilent série 1200 (Agilent Technologies, États-Unis). Une phase inverse ECLIPSE XDB-C18 150 x 4,6 mm x 5  $\mu\text{m}$  de Fisher Scientific a été utilisée. La longueur d'onde UV de détection a été réglée à 210 nm. La phase mobile de HPLC est le mélange d'eau ultrapure / méthanol ( $\geq 99,8\%$  de pureté) avec un rapport: 1/1 et la température de la colonne a été réglée à 30°C. Le débit est de 0,5 mL.min<sup>-1</sup> et le volume d'injection est de 10  $\mu\text{L}$ . Le temps de rétention du DIM est de 5,385 min, la limite de détection du Dimethoate est de 0,3 mg.L<sup>-1</sup> et la limite de quantification est de 1,1 mg.L<sup>-1</sup> dans la solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La plage d'erreurs analytiques est de 5,6% pour 2 ppm dans la solution Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La droite d'étalonnage a été réalisée en utilisant des échantillons préparés à partir d'une solution du DIM dans un domaine de concentrations de 4 à 46 mg.L<sup>-1</sup>, la courbe obtenue est représenté par la figure II.4.

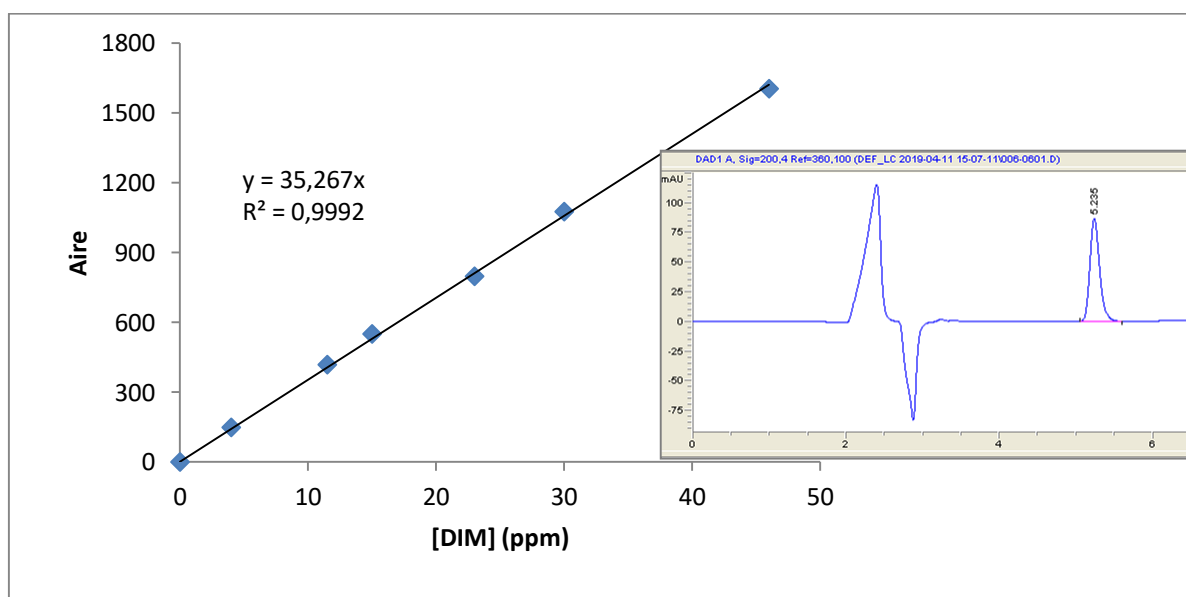


Fig II.4 Droite d'étalonnage du Dimethoate réalisée au niveau de l'HPLC.

**II-3-7 La chromatographie Ionique (CI)**

Le but est de comprendre le devenir du soufre, phosphore et l'azote présents dans la molécule de DIM, de les quantifier après la dégradation du pesticide et ainsi en déduire le degré de leur minéralisation. La chromatographie ionique permet d'isoler une substance chargée électriquement d'un mélange de molécules chargées (liquide). Pour cela, on fait passer le mélange sur une phase stationnaire (solide) chargée déjà associée à des ions connus et on remplace ces ions par les ions/molécules chargées du mélange à séparer. C'est une technique chromatographique couramment utilisée en chimie analytique, notamment pour le contrôle de la qualité de l'eau.

Dans ce travail, nous avons utilisé deux systèmes de CI :

- En premier temps (2015-2017); Un système ICS 3000 (Dionex, France) déjà présent en LGC. Le volume d'injection est de 25  $\mu\text{L}$  et la température de la colonne est fixée à 30°C. Les concentrations d'anions et de cations sont analysées sur deux colonnes (Thermo Scientific, Dionex): IonPac<sup>TM</sup> AS19 (la phase mobile était constituée d'un gradient avec 5 mM de NaOH et 100 mM de NaOH), Ion Pac <sup>TM</sup> CS12A (phase mobile:  $\text{CH}_3\text{O}_3\text{SO}_3^-$  20mM), respectivement. Les erreurs d'analyse pour les anions et les cations variaient de 1,5% pour  $\text{K}^+$  à 6% pour  $\text{SO}_4^{2-}$ . Dans cette phase mobile, toutes les espèces de phosphates ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) sont sous forme  $\text{PO}_4^{3-}$ . Le tableau II.4 indique les temps de rétention obtenus pour chaque anion.

**Tableau II.4** Temps de rétention des anions (Dionex ICS 3000)

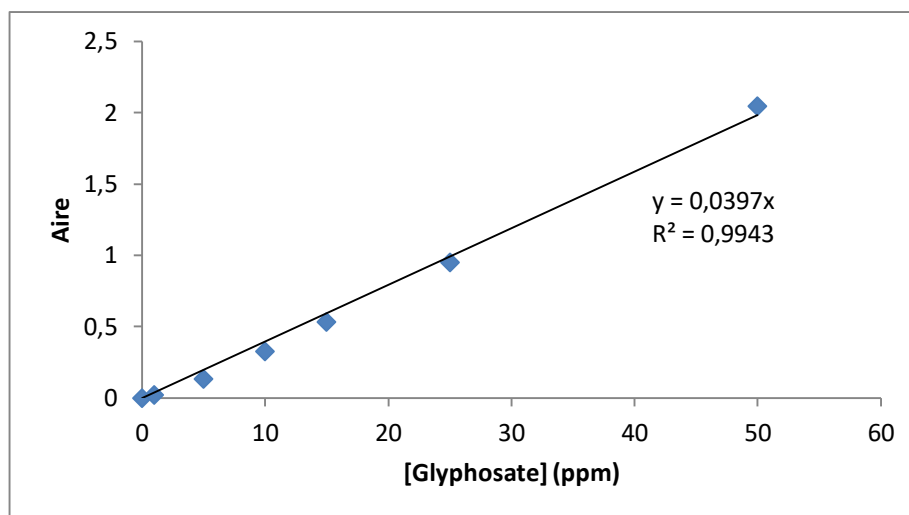
Anions	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{Cl}^-$
<b>Temps de rétention (min)</b>	15,37	17,90	12,41	7,50	8,24	18,60	6,47

- En 2018, le système Dionex ICS 5000+ de chez Thermo Scientific débarque en LGC, pour l'analyse des anions la pré-colonne est une AG19, la colonne une AS19 (2x250mm) et le suppresseur AERS 500 avec une valeur à 35mA, un gradient de KOH de 10 mM à 55mM est mis en place. Pour les cations la pré-colonne est une CG16, la colonne une CS16 (5x250mm) et le suppresseur CERS 500, avec en éluant un isocratique d'acide méthane sulfonique à 30mM.

**Tableau II.5** Temps de rétention des anions (Dionex ICS 5000+)

Anions	$\text{ClO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{ClO}_4^-$
<b>Temps de rétention (min)</b>	<b>13,47</b>	<b>15,39</b>	<b>17,13</b>	<b>20,41</b>	<b>30,58</b>

Le système Dionex ICS 5000+ a été aussi utilisé pour doser le Glyphosate, la droite d'étalonnage a été réalisée avec des solutions contenant du Glyphosate dans un domaine de concentration de 1 à 50 mg.L<sup>-1</sup>. La courbe obtenue est donc représentée par la figure II.5.



**Fig II.5** Droite d'étalonnage du Glyphosate est réalisée au niveau de l'ICS 5000+.

### *II-3-8 La chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse*

La « LC-MS » est une méthode qui combine les performances de la chromatographie en phase liquide et de la spectrométrie de masse afin d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances.

La spectrométrie de masse est basée sur la détermination des masses des molécules ou atomes présents dans l'échantillon étudié. Pour arriver à ce résultat, on commence par transformer une très petite quantité du composé à analyser en ions par un moyen adapté (bombardement avec des électrons, des atomes, des photons...). Ces ions sont alors soumis, sous un très bon vide, à l'action d'un champ électrique et /ou magnétique selon les cas. Les forces qui s'exercent sur ces ions permettent de déterminer leur rapport masse /charge, donc éventuellement leur nature [10].

Dans notre étude, le but est d'identifier les composés intermédiaires afin de valider un mécanisme réactionnel de notre procédé, l'appareil utilisé s'agit d'une chaîne HPLC "Ultima 3000" de Thermo Scientific avec une colonne C18 Gemini 3 $\mu$  (2x100mm), son débit est de 0,2 ml/L et la température du four est de 40°C, avec un détecteur UV-visible, pour la partie spectrométrie de masse, il s'agit d'une Exactive de Thermo Scientific avec une Orbitrap Haute résolution comme détecteur, avec en éluant un gradient Acétonitrile / H<sub>2</sub>O + 0,1% d'acide formique.

**Références Bibliographiques**

- [1] C. Racaud, A. Savall, P. Rondet, N. Bertrand, K. Groenen Serrano, *New electrodes for silver(II) electrogeneration: Comparison between Ti/Pt, Nb/Pt, and Nb/BDD*, Chemical Engineering Journal, 211–212 (2012) 53-59.
- [1] C. Ferrer, M. J. Gomez, J. F. Garcia-Reyes, I. Ferrer, E. M. Thurman, A. R. Fernandez-Alba, *Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography / tandem mass spectrometry*, Journal of Chromatography A. 1069, 2 (2005) 183-194.
- [2] L. Rastrelli, K. Totaro, F. De Simone, *Determination of organophosphorus pesticide residues in Cilento (Campania, Italy) virgin olive oil by capillary gas chromatography*, Food Chemistry. 79, (2002) 303–305.
- [3] K. Babina, M. Dollard, L. Pilotto, J.W. Edwards, *Environmental exposure to organophosphorus and pyrethroid pesticides in South Australian preschool children: a cross sectional study*, Environment International. 48 (2012) 109-120.
- [4] B. Lozowicka, P. Mojsak, M. Jankowska, P. Kaczynski, I. Hrynko, E. Rutkowska, J. Szabunko, A. Borusiewicz, *Toxicological studies for adults and children of insecticide residues with common mode of action (MoA) in pome, stone, berries and other small fruit*, Science of the Total Environment. 566–567 (2016) 144–156.
- [5] IARC, *Glyphosate*, IARC Monographs – 112, 2016.  
<https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono112-10.pdf>
- [6] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, C. Cominellis, *Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 507 (2001) 206-214.
- [7] S. Lenore A. Clesceri, E. Greenberg & A. D. Eaton, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (21e edition), American Public Health Association 2005.
- [8] J. Rodier, B. Legube, N. Merllet, *Analyse de l'Eau*, 9ème ed., Dunod, Paris, 2009.

[9] ISO 9562:2004(en) *Water quality – Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)*, (n.d.). <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9562:ed-3:v1:en>.

[10] F. Rouessac, & A. Rouessac, *Analyse Chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris 2004.

## **CHAPITRE III**

### **ETUDE DE LA DEGRADATION ELECTROCHIMIQUE DES PESTICIDES AVEC UNE ANODE DDB**

## Chapitre III

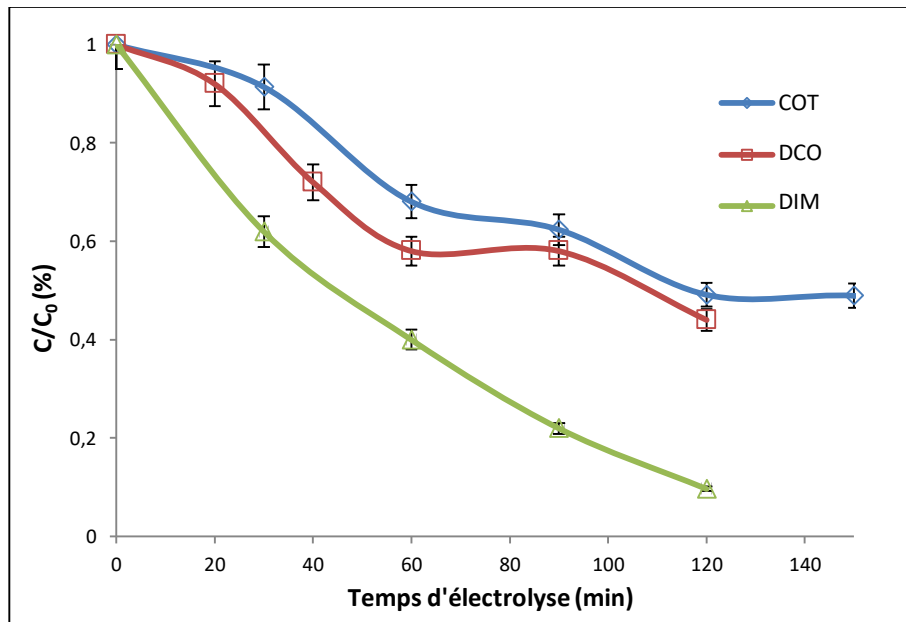
### Etude de la Dégradation Electrochimique des Pesticides avec une anode DDB

Le but de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus lors de l'étude de la dégradation électrochimique des pesticides, le Dimethoate, le Glyphosate et leur mélange sur l'anode du Diamant dopé au Bore (DDB). Dans une première partie, la solution synthétique est utilisée. Ensuite, l'étude est effectuée sur l'effluent réel afin de comprendre l'influence des autres composés présents avec la molécule active, dans le processus de dégradation. Enfin, ce chapitre sera clôturé par une conclusion.

#### III-1 Etude de la dégradation du Dimethoate

##### III-1-1 La solution synthétique

La Fig III.1 montre la variation de la concentration de DIM dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M pendant l'électrolyse sur l'anode DDB à 30°C.



**Fig III.1** Variation des concentrations de COT, DCO et [DIM] pendant l'électrolyse dans 1L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M.

Conditions opératoires:  $[\text{DIM}]_0 = 0,1\text{mM}$ , Débit =  $366 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $V = 1 \text{ L}$ ,  $i = 1,28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Dans ces conditions opératoires, la dégradation quasi complète du DIM, 92%, a été atteinte après 120 min d'électrolyse tout comme celles effectuée par ozonation [1] et par photocatalyse utilisant le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{ZnO}$  comme catalyseurs [2]. En même temps, l'abattement de la DCO et du COT n'a atteint respectivement que 54% et 51%.

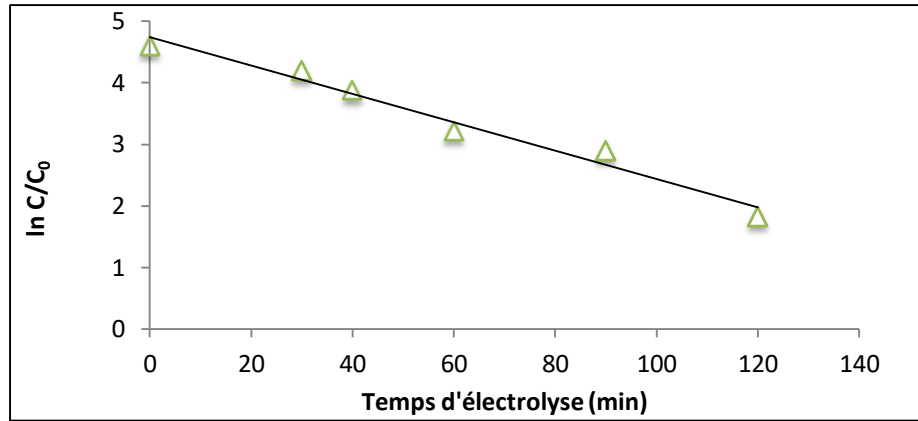


Fig III.2 Diagramme de pseudo-premier ordre pour la dégradation de la DIM.

La Fig III.2 souligne que la dégradation de DIM suit une réaction de pseudo-premier ordre.

### III-1-2 L'effluent réel

#### III-1-2-1 Comparaison entre les solutions commerciale et synthétique

Afin de comprendre l'influence des additifs présents avec le DIM dans la solution commerciale du Danadim, nous avons étudié l'oxydation électrochimique de cette solution commerciale.

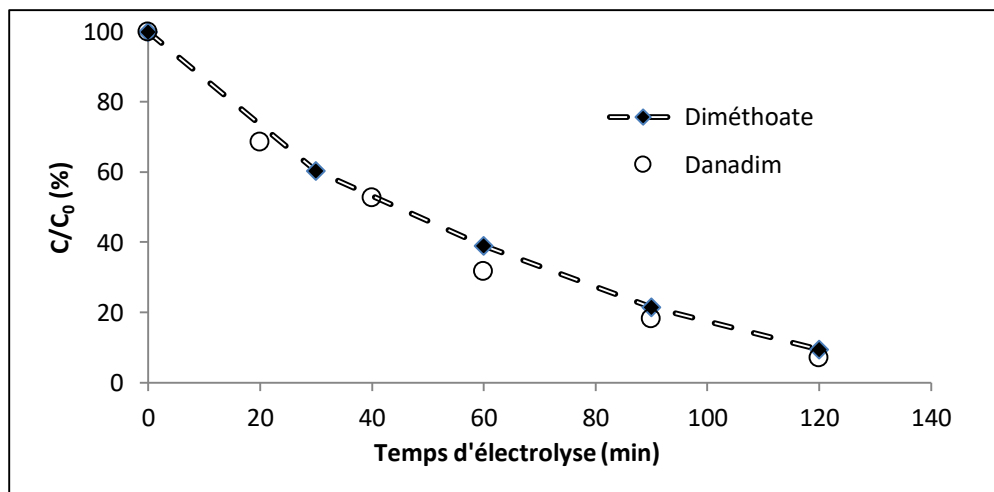


Fig III.3 Comparaison des [DIM] lors de l'électrolyse de la solution synthétique (symboles pleins) et de l'effluent de Danadim (symboles vides). Conditions opératoires:  $[\text{DIM}]_0 = 0,1\text{mM}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{ M}$ , Débit =  $366\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $i = 1,28\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $V = 1\text{L}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ .

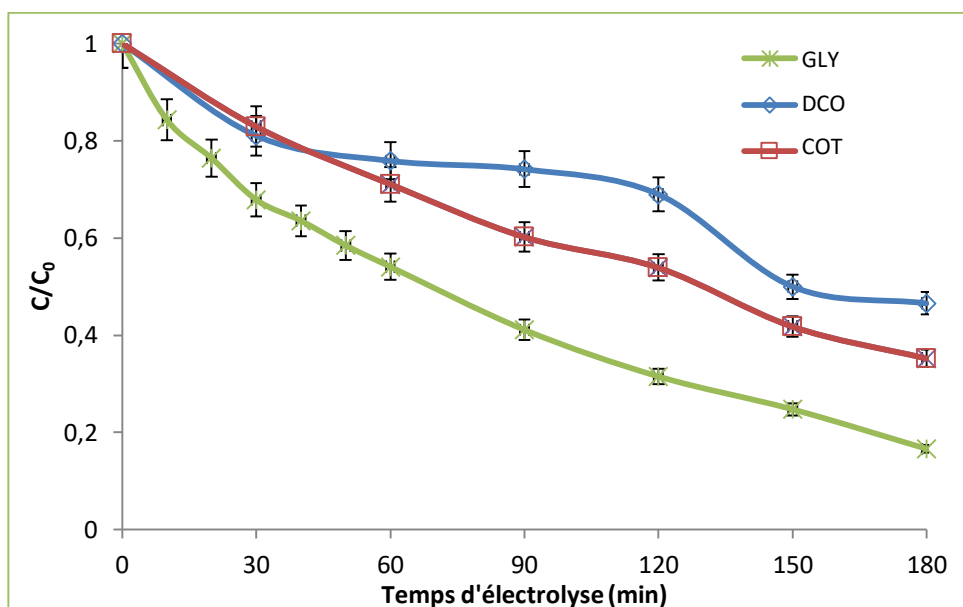


La concentration de la molécule cible, DIM, a été suivie et comparée à l'électrolyse d'une solution synthétique contenant seulement DIM et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

La Fig III.3 montre que la vitesse de dégradation de DIM dans les deux solutions est la même, il n'y a pas de concurrence entre DIM et les autres composés présents dans le Danadim (cyclohexanone, xylène et émulsifiant) pour la réaction chimique avec des radicaux hydroxyles. Ces composés présents dans le Danadim représentent respectivement 77 et 75 % du total de la DCO et du COT de la solution.

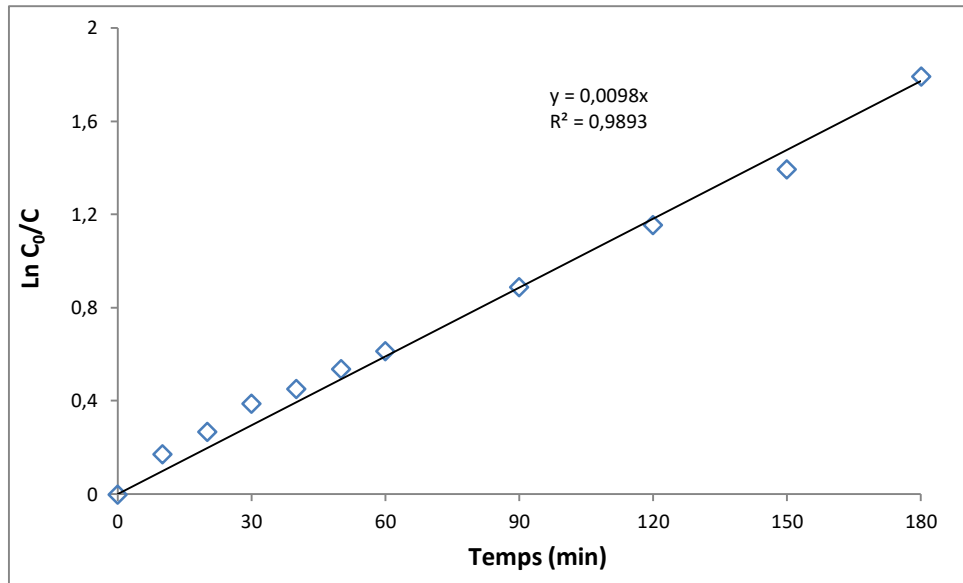
### III-1-2-2 Etude de la dégradation du Glyphosate

La dégradation électrochimique du Glyphosate (GLY) dans la solution commerciale, le Roundup, en utilisant le DDB a été étudiée. La Fig III.4 montre la variation de la concentration de GLY, de la DCO et du COT dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M pendant l'électrolyse à 30°C.



**Fig III.4** Variation des concentrations de COT, DCO et [GLY] pendant l'électrolyse du Roundup dans 1L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,05 M). Conditions opératoires:  $[\text{GLY}]_0 = 0,1 \text{ mM}$ ,  $S = 69 \text{ cm}^2$ ,  $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ , Débit =  $366 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $V = 1 \text{ L}$ .

La dégradation de 84% de GLY, a été atteinte après 180 min d'électrolyse. En même temps, l'abattement de la DCO et du COT n'a atteint, respectivement, que 53 et 64%. Ces concentrations élevées de COT et DCO montrent que des intermédiaires sont générés lors de l'électrolyse. Rubí-Juárez et al. ont obtenu un abattement du COT de 75% en imposant une intensité de courant de  $100 \text{ mA.cm}^{-2}$  et en utilisant une concentration d'électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de  $3 \text{ g.L}^{-1}$  soit  $0,02 \text{ M}$  [3]. La Fig III.5 souligne que la dégradation de GLY suit une réaction de pseudo-premier ordre.



**Fig III.5** Cinétique de pseudo-premier ordre pour la dégradation du GLY.

### III-1-2-3 Comparaison avec le modèle théorique

La Fig III.6 compare la variation expérimentale de DCO lors de l'électrolyse du : (a) ; Danadim à  $1,28 \text{ mA.cm}^{-2}$ , (b) : Roundup à  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$  avec le modèle représenté par Panizza et al. [4] (l'équation (II.3)). Un bon accord est obtenu qui confirme que l'équation (II, 3) peut être utilisée pour prédire l'élimination de la DCO pendant l'électrolyse.

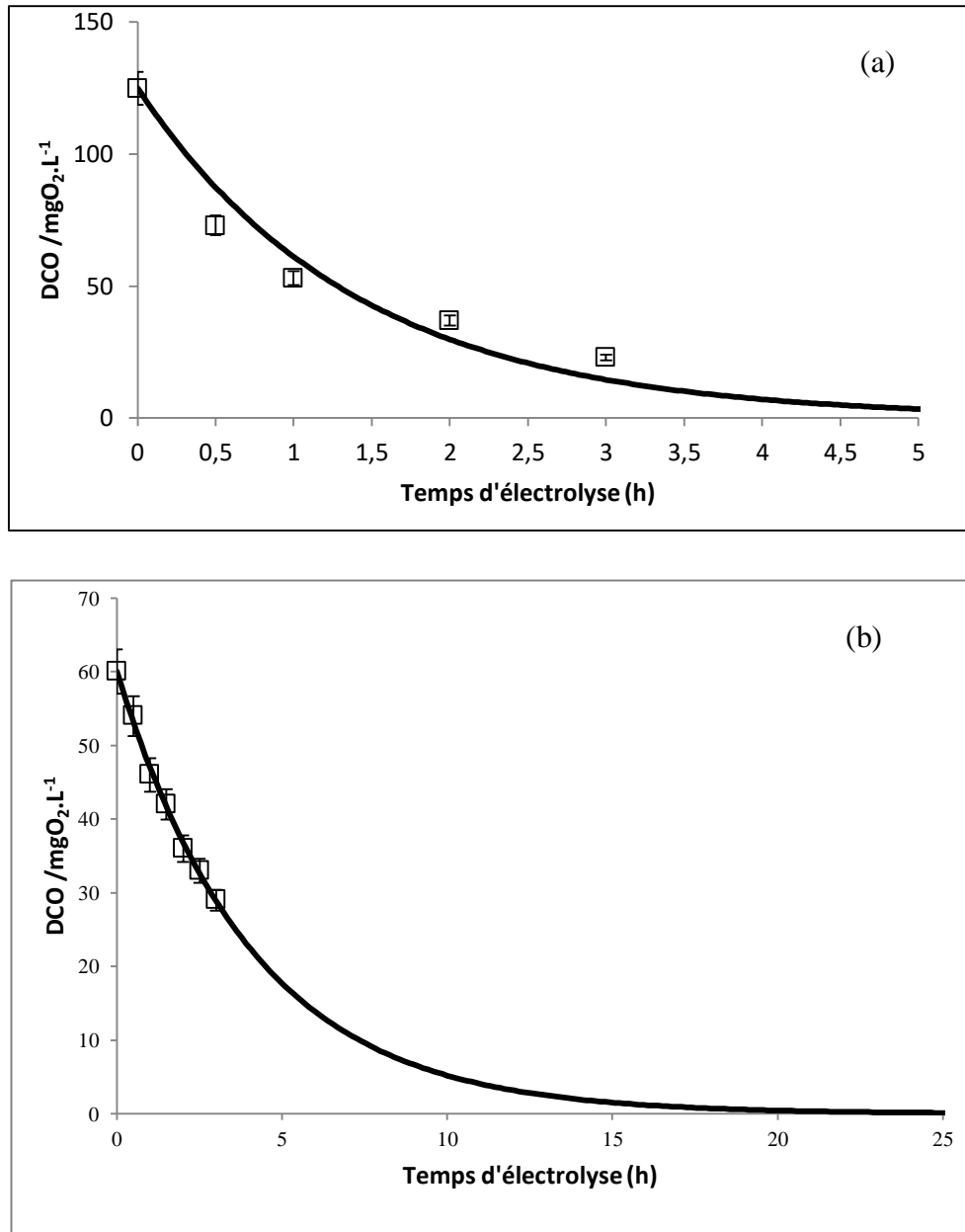
D'après ces résultats on peut constater ceci :

(i). Pour le Danadim ; 75% de l'élimination de la DCO est atteint après 2 heures d'électrolyse. Cette comparaison témoigne qu'une consommation électrique de  $0,18 \text{ Ah.L}^{-1}$  est nécessaire pour dégrader la molécule cible alors que  $0,45 \text{ Ah/L}$  est nécessaire pour une minéralisation complète.

En utilisant une anode  $\text{PbO}_2$ , Gargouri et al. ont montré que pour une solution contenant du DIM ( $\text{DCO}_0 = 320 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ ), il fallait une consommation d'énergie de  $0,6 \text{ Ah.L}^{-1}$  pour 90% d'élimination dans des conditions optimisées [5].

(ii). Pour le Roundup : 50% de l'élimination de la DCO est atteint après 3 heures d'électrolyse. Cette comparaison témoigne qu'une consommation électrique de  $2,1 \text{ Ah/L}$  est nécessaire pour dégrader la molécule cible alors que  $13,8 \text{ Ah/L}$  est nécessaire pour une minéralisation complète.

(iii). Dans les deux cas la variation de la DCO expérimentale est en accord avec la DCO théorique calculée avec le modèle de Panizza et al. [4] dans ces conditions opératoires.



**Fig III.6** Comparaison de la variation de la DCO (symboles) expérimentaux avec la DCO théorique (ligne) lors de l'électrolyse du Danadim dans 1L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M (a) et du Roundup dans 1L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05M (b).

Conditions opératoires : Débit = 366 L.h<sup>-1</sup>, T = 30°C, V = 1 L, S = 69 cm<sup>2</sup>,

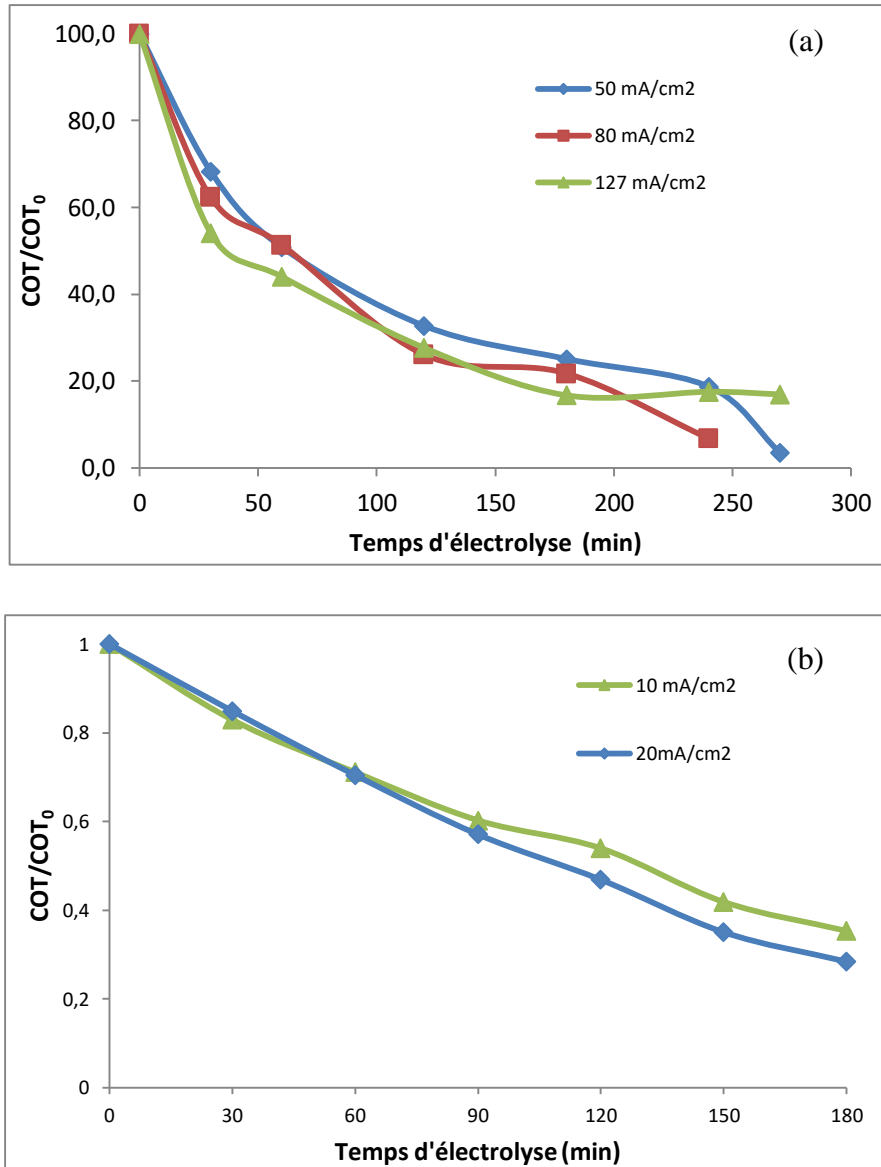
(a): [DIM]<sub>0</sub> = 0,1mM, DCO<sub>0</sub> = 125 mgO<sub>2</sub>/L, i = 1,28 mA.cm<sup>-2</sup>.

(b): [GLY]<sub>0</sub> = 0,1mM, DCO<sub>0</sub> = 60 mgO<sub>2</sub>/L, i = 10 mA.cm<sup>-2</sup>.

#### III-1-2-4 Influence de l'intensité de courant

En utilisant des densités de courant supérieures à la densité de courant limite, le processus est contrôlé par le transfert de masse. Différentes intensités de courant ont été testées pour mesurer les variations de COT et de DCO pendant l'électrolyse.

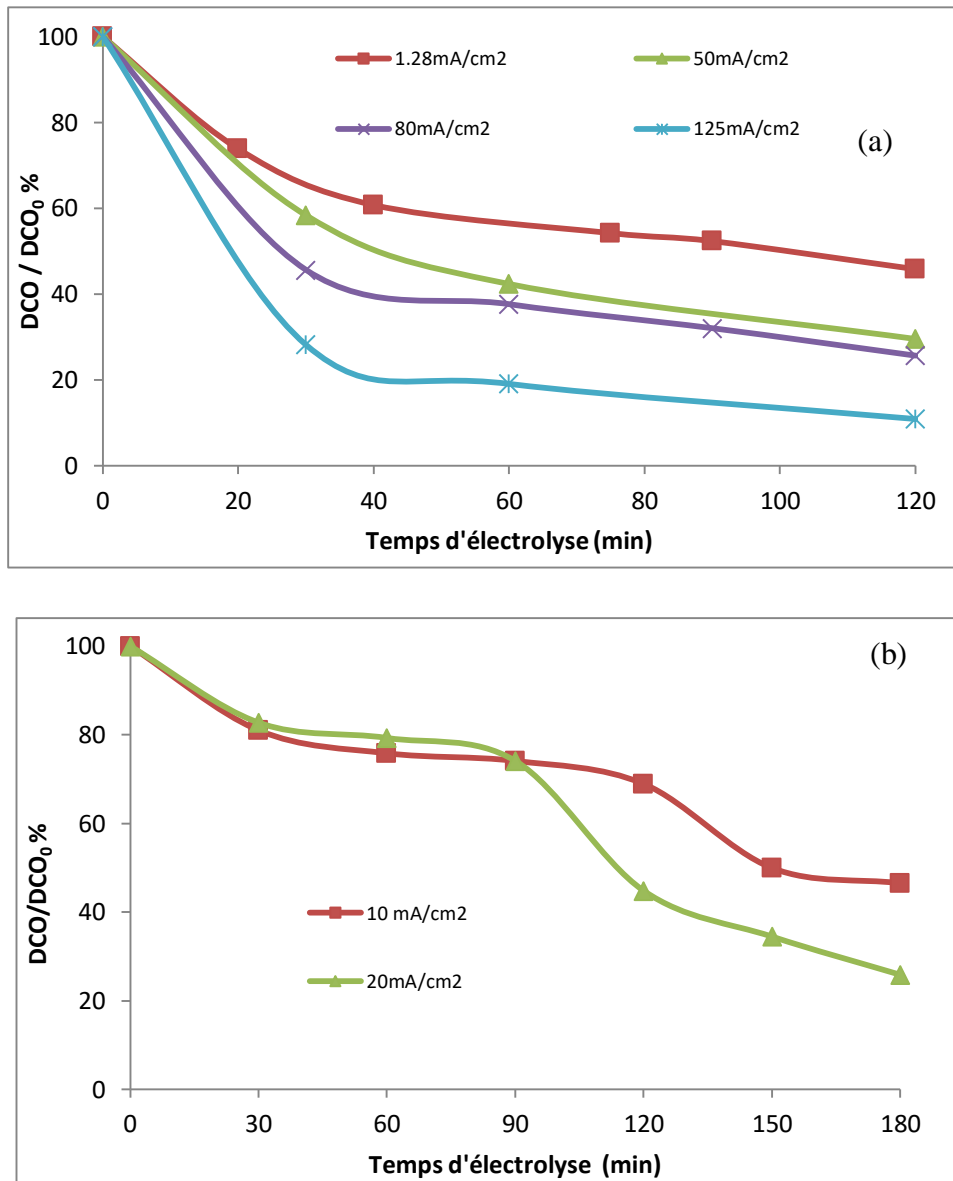
D'après le modèle théorique, la solution du Danadim a une DCO initiale de 125 mgO<sub>2</sub>/L, l'intensité de courant limite correspondante est proche de 0,09 A et celle du Roundup, la DCO initiale est de 60 mgO<sub>2</sub>/L, l'intensité de courant limite correspondante est proche de 0,04 A.



**Fig III.7** Variation de la concentration du COT lors de l'électrolyse à différentes intensités de courant de la solution : (a) : Danadim. (b) : Roundup. Conditions opératoires: S = 69 cm<sup>2</sup>, Débit = 366 L.h<sup>-1</sup>, T = 30°C, V = 1L.  
(a) : [DIM]<sub>0</sub> = 0,1mM, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,1M, (b) : [GLY]<sub>0</sub> = 0,1mM, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,05M.

La Fig III.7 montre l'élimination du COT pour trois densités de courant différentes. On peut observer que quelle que soit l'intensité actuelle, la variation temporelle du COT est proche. Ce résultat confirme que lorsque le processus électrochimique est contrôlé par le transfert de matière ( $i > i_{lim} = 1,30 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour DIM et  $i > i_{lim} = 0,58 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour le GLY),

il ne dépend pas de la valeur de l'intensité de courant. Étonnamment, cette tendance n'est pas observée pour la variation de la DCO.



**Fig III.8** Variation de la DCO lors de l'électrolyse à différentes intensités de courant de la solution : (a) : Danadim. (b) : Roundup. Conditions opératoires: S = 69 cm<sup>2</sup>, V = 1 L, Débit = 366 L.h<sup>-1</sup>, T = 30°C. (a) : [DIM]<sub>0</sub> = 0,1mM, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,1M, (b) : [GLY]<sub>0</sub> = 0,1mM, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,05M.

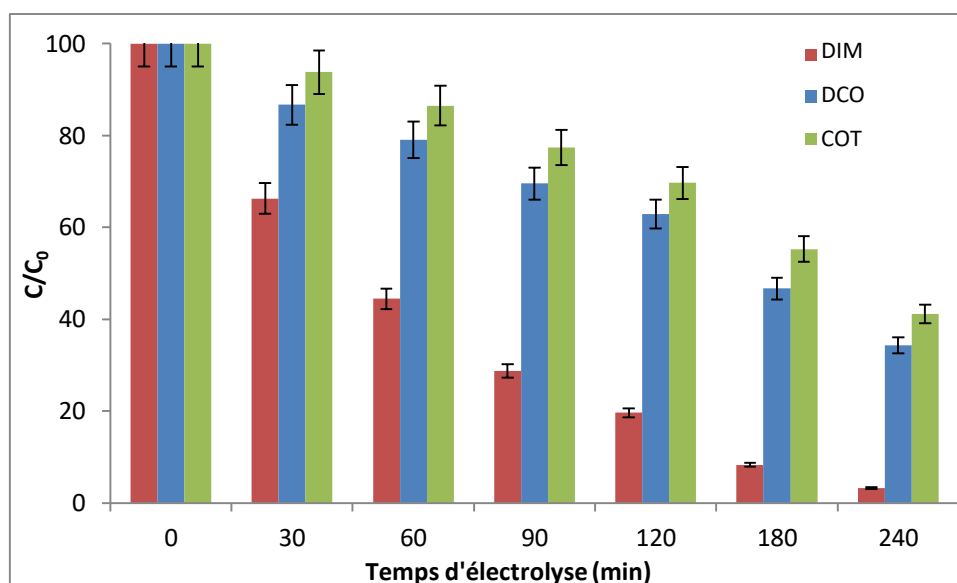
La Fig III.8 souligne que l'élimination temporelle de DCO est plus élevée avec l'augmentation de l'intensité de courant appliquée. Ce phénomène peut s'expliquer par deux hypothèses :

1. La quantité et la nature des intermédiaires dépendent de l'intensité actuelle.
2. L'utilisation d'un courant très élevé entraîne une production de dioxygène très importante qui augmente le coefficient de transfert de matière [6].

En effet, il semble qu'une intensité de courant plus élevée produise un plus grand nombre de radicaux hydroxylés physisorbés à l'anode générant des bulles d'oxygène qui augmente localement le transfert de matière.

### III-1-2-5 Etude de la dégradation du mélange de pesticides DIM/GLY

Dans le but d'étudier l'effet « cocktail » ou l'effluent réel, comme il a été effectué dans plusieurs études [7-10], une électrolyse d'un mélange Danadim/Roundup en utilisant le DDB a été effectuée. La Fig III.9 présente la variation du COT et de la DCO du mélange ainsi de la concentration du DIM car celle du GLY n'a pas été détectée par la chromatographie ionique.

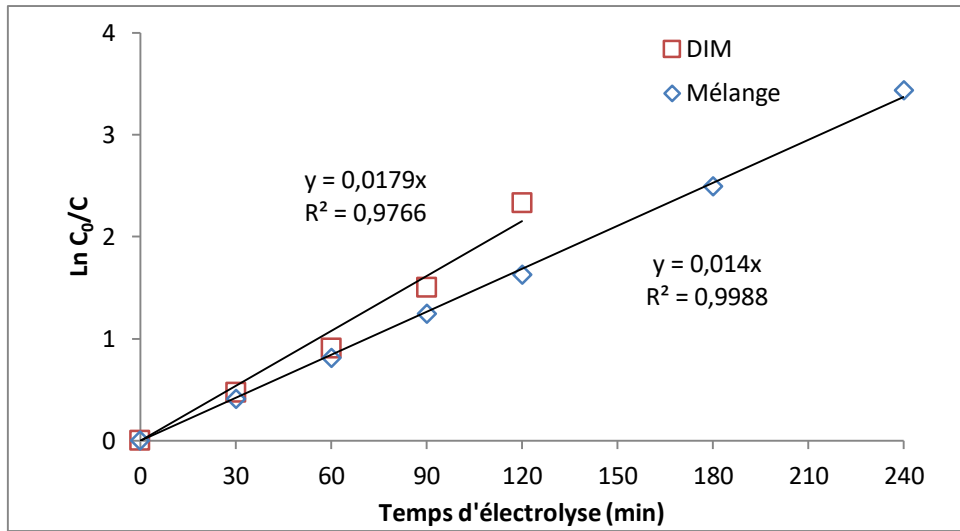


**Fig III.9** Variation du COT, de la DCO et de [DIM] pendant l'électrolyse dans 1L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05 M d'un mélange de Danadim et de Roundup. Conditions opératoires:  $[\text{GLY}]_0 = [\text{DIM}]_0 = 0,1\text{mM}$ ,  $i = 2,17\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $S = 69\text{ cm}^2$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $V = 1\text{ L}$ , Débit =  $366\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ .

La dégradation quasi complète du DIM en présence du Roundup, 97%, a été atteinte après 240 min d'électrolyse, contrairement à l'électrolyse du DIM seul que sa dégradation atteint les 92% après 120 min. En même temps, l'abattement de la DCO et du COT n'a atteint que 65% et 58% contre 53% et 64% par rapport au GLY seul après 180 min et 54 et 51% par rapport au DIM seul après 120 min, respectivement.

D'après ces résultats, on peut déduire que la dégradation du DIM par le DDB dans le mélange a été retardée à cause de la présence du GLY. Le traitement électrochimique du mélange produit plus d'intermédiaires confirmant le léger retard de l'abattement de la DCO et le COT du mélange par rapport aux deux pesticides seuls.

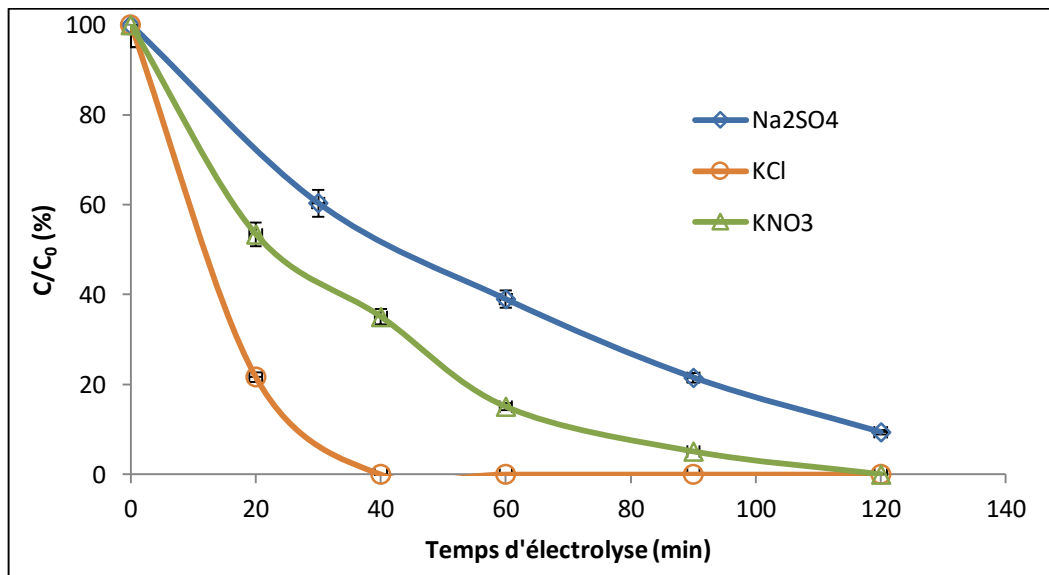
La Fig III.10 souligne que la dégradation de DIM dans le mélange Danadim/Roundup suit une réaction de pseudo-premier ordre, ce qui indique que l'ordre de la réaction n'a pas été influencé par la présence du GLY dans le milieu.



**Fig III.10** Diagramme de pseudo-premier ordre pour la dégradation du DIM dans le mélange Danadim/Roundup.

### III-1-2-6 Influence des sels

Une attention particulière devrait être accordée aux interactions entre les sels avec des radicaux hydroxyles générés à la surface de l'anode. Par conséquent, différents électrolytes ont été testés pour l'élimination de DIM par oxydation électrochimique.

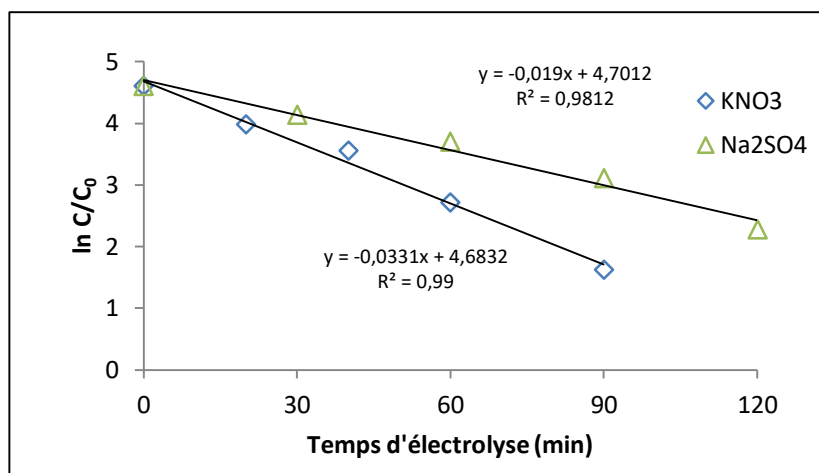


**Fig III.11** Variation temporelle de la concentration de DIM lors de l'électrolyse à l'aide d'électrolytes différents:

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{KCl}] = [\text{KNO}_3] = 0,05 \text{ M.}$$

Conditions opératoires :  $[\text{DIM}]_0 = 0,1\text{mM}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ , Débit =  $366 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $V = 1\text{L}$ ,  $i = 1,28 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

La Fig III.11 montre la variation de la concentration de DIM lors de l'électrolyse sur DDB en utilisant trois électrolytes:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{KCl}$ . Le taux d'élimination de DIM est plus élevé en présence de  $\text{KCl}$  puis de  $\text{KNO}_3$  et de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pour un même temps d'électrolyse.



**Fig III.12** Cinétique de pseudo-premier ordre d'élimination de DIM pour les trois électrolytes.

La Fig III.12 montre que la disparition du DIM suit une loi de premier ordre quel que soit l'électrolyte utilisé. La présence d'ions chlorure permet d'augmenter l'efficacité de la dégradation DIM, tandis que le chlorate (17 ppm) et le perchlorate (12 ppm) ont été détectés par chromatographie ionique après 1,5 Ah / L d'électrolyse dans le  $\text{KCl}$ . Étant donné que ces composés présentent de sérieux risques pour la santé humaine et l'écosystème aquatique et sont résistants à une oxydation supplémentaire, il est extrêmement important de minimiser la formation de ces composés pendant le traitement de l'eau.

Les chlorates  $\text{ClO}_3^-$  et les perchlorates  $\text{ClO}_4^-$  sont générés par oxydation du chlorure suivant plusieurs étapes, comme le montre la réaction (III.1).

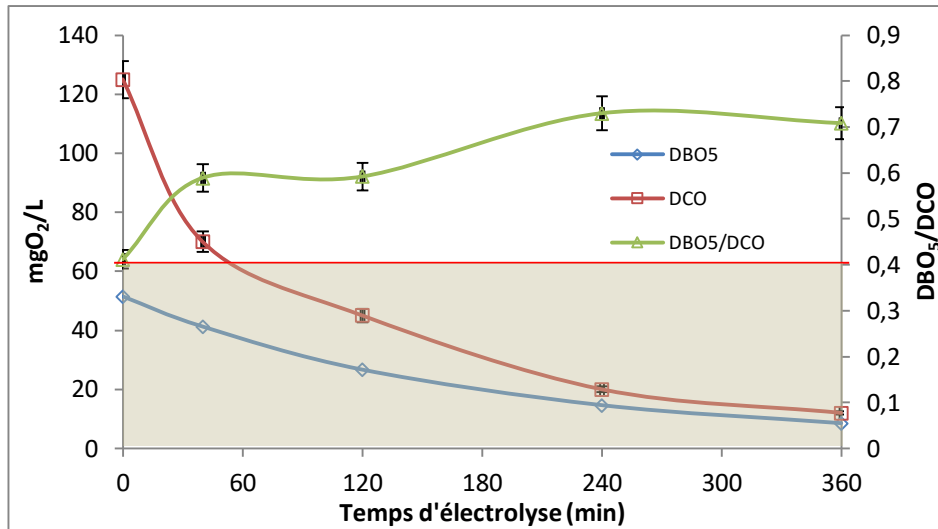


En utilisant une anode DDB, outre les réactions chimiques entre les composés organiques et les radicaux hydroxyles, l'électro-oxydation de ces composés comprend également les réactions chimiques entre les chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) et les radicaux hydroxyles. En outre, on peut noter qu'après 10 Ah / L, 26% de COT persiste. Dans ce cas, les réactions d'addition et de substitution entre les substances organiques et les espèces de chlore actif (p. Ex.  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{OCl}$ ,  $\text{HOCl}$ ) ou les radicaux chlorés ( $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{Cl}_2^\cdot$ ) sont principalement responsables de la formation de composés organiques halogénés indésirables [11].



Pour évaluer l'influence des sels sur la biodégradabilité de la solution en cours d'électrolyse, des mesures de DCO et de  $DBO_5$  ont été réalisées.

a. En milieu  $Na_2SO_4$

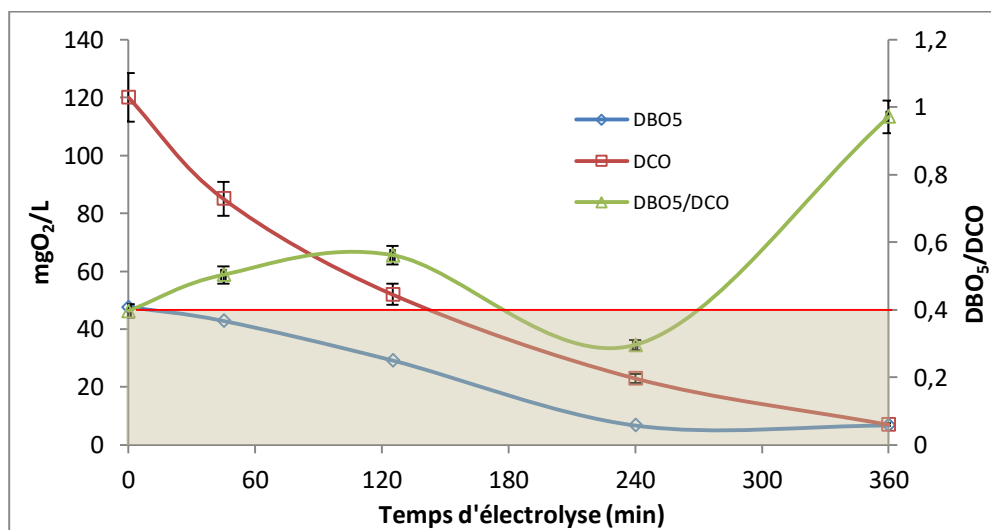


**Fig III.13** Comparaison de la DCO, la  $DBO_5$  et  $DBO_5/DCO$  lors de l'électrolyse du Danadim. Conditions opératoires :  $[DIM]_0 = 0,1\text{mM}$ ,  $[Na_2SO_4] = 0,1\text{M}$ ,  $i = 1,28\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $S = 69\text{cm}^2$ ,  $V = 1\text{L}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ , Débit =  $366\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ .

D'après la Fig III.13, à  $t=0$  le rapport  $DBO_5/DCO$  est supérieur ou égal à 0,4 ce qui signifie que notre effluent est biodégradable, mais après 40 min d'électrolyse il devient plus facilement biodégradable (le rapport atteint une valeur de 0,7).

b. En milieu  $KNO_3$

Une électrolyse de Danadim contenant 0,1 mM de DIM dans le  $KNO_3$  a été réalisée.



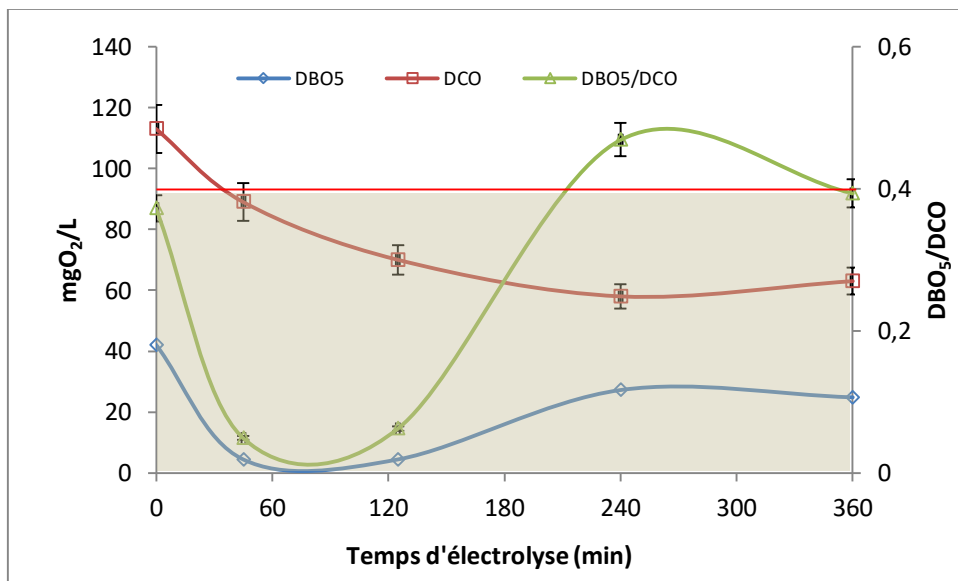
**Fig III.14** Comparaison de la DCO, la  $DBO_5$  et le rapport de biodégradabilité lors de l'électrolyse du Danadim. Conditions opératoires :  $[DIM]_0 = 0,1\text{mM}$ ,  $[KNO_3] = 0,1\text{M}$ ,  $i = 1,28\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $S = 69\text{ cm}^2$ ,  $V = 1\text{ L}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ , Débit =  $366\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Les résultats présentés à la figure III.14 ont montré que l'élimination de la DCO est quasi complète (95%) après 6 heures d'électrolyse. La DBO<sub>5</sub> a diminué jusqu'à 5 mgO<sub>2</sub>/L et devenue stable après 4 heures. En conséquence, le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO augmente de 0,39 à 0,56 pendant 2 heures d'électrolyse, après il diminue jusqu'à 0,29 avant d'atteindre la valeur de 1 ce qui indique que la toxicité de la solution est réduite et elle devient plus biodégradable.

Ce résultat mériterait d'être dupliqué et une étude sur les intermédiaires réactionnels est nécessaire pour expliquer la variation de ce rapport. Par conséquent, le sulfate de sodium a été choisi comme électrolyte pour le traitement électrochimique des eaux usées car nous jugeons que c'est le milieu où les intermédiaires électrogénérés ne sont pas toxiques.

*c. En milieu KCl*

Nous avons vu à la figure III.11 le taux d'élimination du DIM est le plus rapide en présence des chlorures comme électrolyte parce que la réaction de ces anions avec des radicaux hydroxyles génère du chlore « actif ».

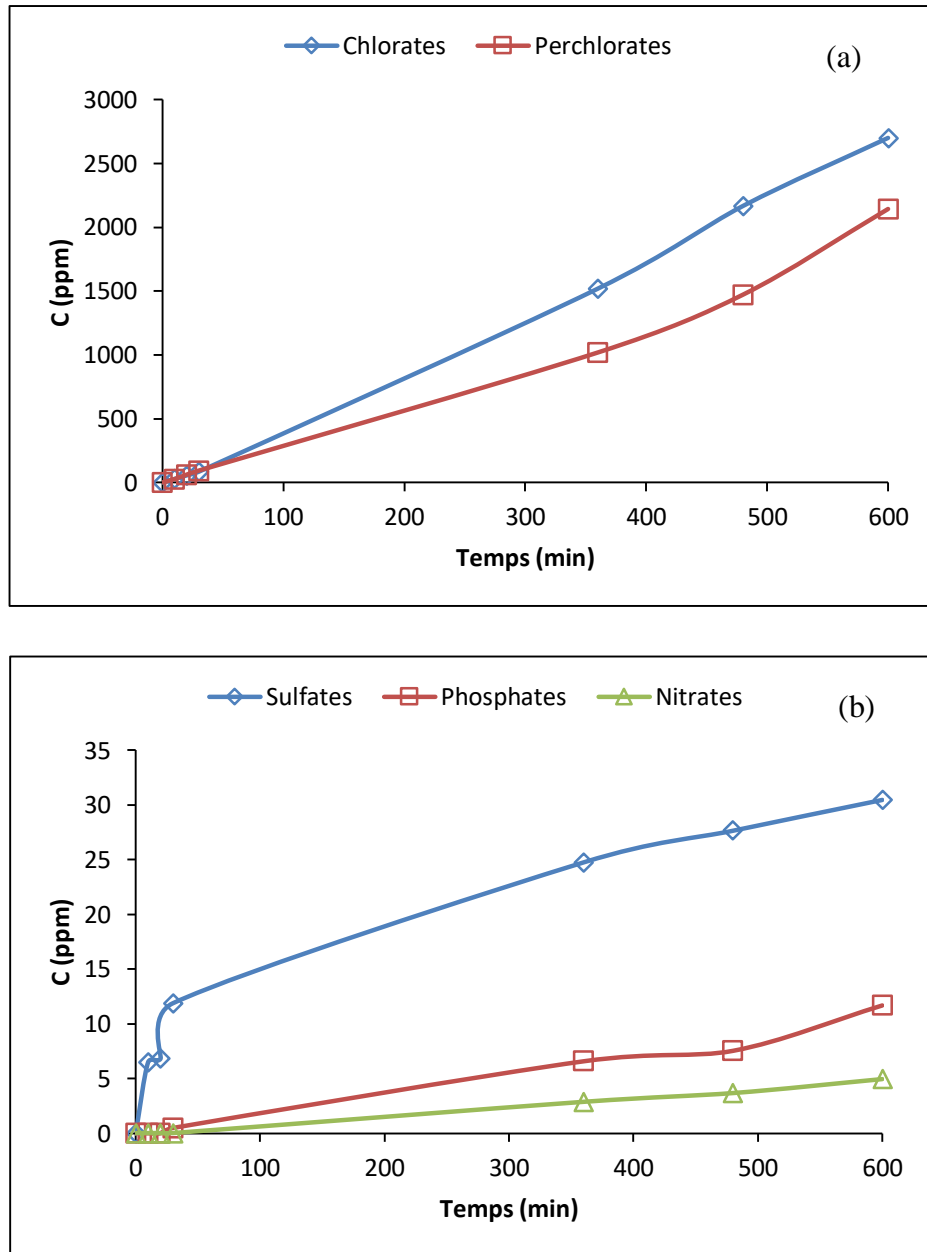


**Fig III.15** Comparaison de la DCO et la DBO<sub>5</sub> ainsi que le rapport de biodégradabilité lors de l'électrolyse du Danadim. Conditions opératoires: [DIM]<sub>0</sub> = 0,1mM, [KCl] = 0,1M, i = 1,28 mA.cm<sup>-2</sup>, S = 69 cm<sup>2</sup>, V = 1 L, T=30°C, Débit = 366 L.h<sup>-1</sup>.

Cependant, en raison des propriétés électrochimiques particulières de l'anode DDB, la formation de chlorate et de composés organiques halogénés est possible. Pour étudier cette éventualité, une électrolyse de Danadim contenant 0,1 M de KCl a été réalisée.

Les résultats présentés sur la figure III.15 montrent que l'élimination de la DCO est faible (40%) et stable après 2 heures. La DBO<sub>5</sub> a diminué de 40 à 5 mgO<sub>2</sub>/L après une heure,

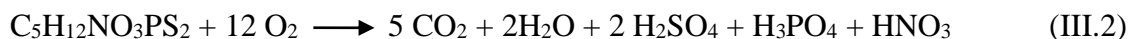
puis augmente à 20 mgO<sub>2</sub>/L après 4 heures. En conséquence, le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO diminue de 0,37 à 0,04 pendant la première heure d'électrolyse et quatre heures sont nécessaires pour réduire la toxicité de la solution et la rendre biodégradable.



**Fig III.16** Evolution de la concentration des ions lors de l'électrolyse du Danadim. (a) : Chlorates ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Perchlorates ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, (b) : Sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Phosphates PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et Nitrates NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Conditions opératoires : [DIM]<sub>0</sub> = 0,1mM, [KCl] = 0,1M, i = 80 mA.cm<sup>-2</sup>, S = 4 cm<sup>2</sup>, V = 200 mL, T = 30°C.

Après une analyse par chromatographie ionique sur 10 heures d'électrolyse du Danadim dans 0,1 M de KCl, divers anions ont été détectés (Fig III.16) notamment les chlorates et perchlorates (a), qui par leurs grandes concentrations confirment leur génération à partir du chlorure [12].

D'après la forme de la molécule Diméthoate ( $C_5H_{12}NO_3PS_2$ ), dans l'hypothèse où l'intégralité du DIM serait minéralisée, pour un 0,1 mM on aura d'après sa dégradation (Eq III, 2), 0,2 mM de sulfate  $SO_4^{2-}$  (soit 19,2 ppm), 0,1 mM de  $PO_4^{3-}$  (soit 9,5 ppm) et 0,1 mM de  $NO_3^-$  (soit 6,2 ppm).



La partie (b) de la Fig III.16 montre la détection des autres anions tels que les sulfates (30 ppm), les phosphates (12 ppm) et les nitrates (5ppm) ce qui confirme la minéralisation du pesticide.

L'intégralité des phosphates et nitrates contenues dans le dans la molécule se retrouve bien en solution sous forme  $PO_4^{3-}$  (ou  $H_3PO_4$  voir en fonction du pka et du pH de l'éluant) et  $NO_3^-$ . Cependant, la quantité des sulfates retrouvée en solution en fin d'électrolyse est très supérieure à la quantité théorique venant de la décomposition du DIM.

Le surplus des sulfates provient probablement des adjuvants contenus dans la solution commerciale dont la composition exacte n'est pas connue.

**Tableau III.1** Valeurs des AOX en cours de l'électrolyse de [DIM] =0,1mM dans le [KCl]=0,1M.

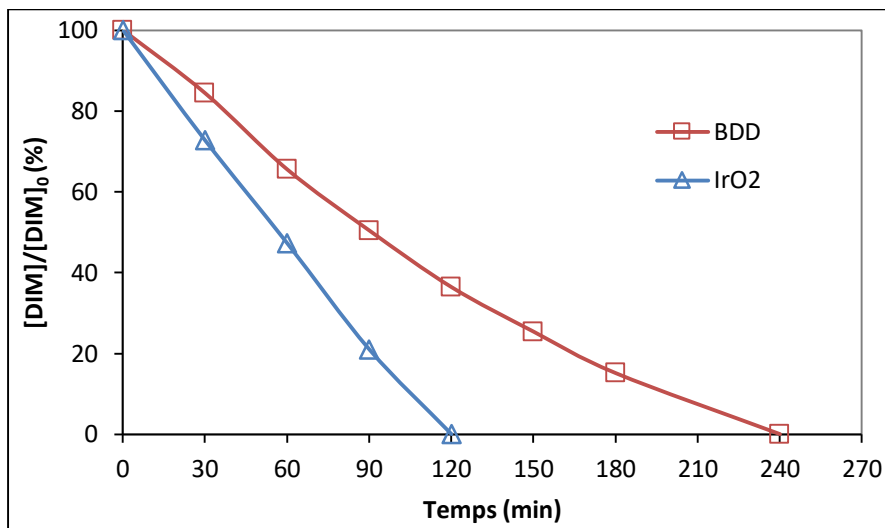
Temps (h)	0	1	4
AOX ( $\mu g Cl/L$ )	43	3360	6430

Dans le but d'expliquer l'augmentation brutale de la toxicité de la solution au cours de la première heure d'électrolyse, la concentration des composés organiques halogénés a été mesurée (tableau III.1). Les analyses AOX confirment que les composés organiques halogénés indésirables ont été générés en continu pendant l'électrolyse, ce qui a augmenté la toxicité de la solution. La comparaison des figures III.13 et III.15 (électrolyses dans  $Na_2SO_4$  et KCl) met en évidence que la vitesse de disparition de la molécule cible est accélérée en présence des chlorures, mais la toxicité de la solution est devenue plus importante au cours du procédé. Pour atteindre la biodégradabilité de la solution, la consommation d'énergie requise correspondante à 4 heures d'électrolyse était de  $0,353 Ah.L^{-1}$  soit 4,8 fois plus élevée en présence des chlorures au lieu des sulfates ( $0,073 Ah.L^{-1}$ ).

*- Influence du matériau de l'anode en milieu chlorures*

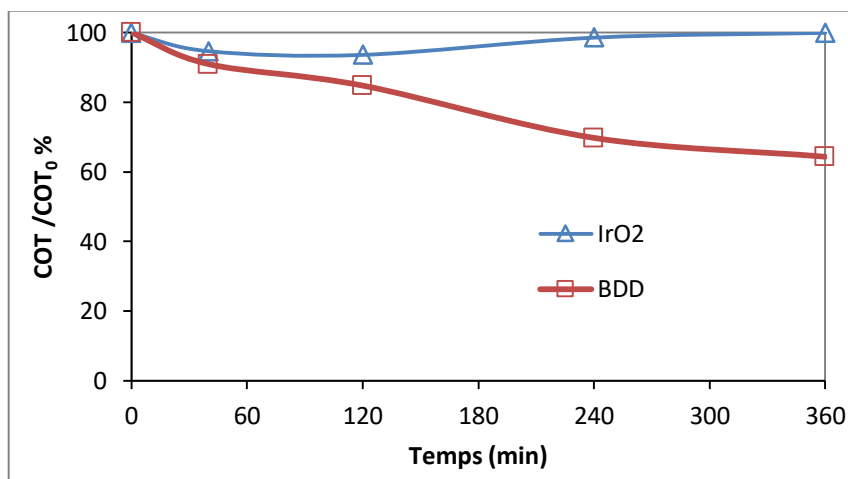
Comme il a été présenté dans le premier chapitre, les anodes actives DSA<sup>®</sup> telles que  $IrO_2$  sont idéales pour la production de chlore actif, afin de comparer les performances de

l'anode déjà utilisée (DDB), une électrolyse a été effectuée avec une anode à base d'IrO<sub>2</sub>, le résultat est présenté dans la Fig. III.17



**Fig III.17** Comparaison des [DIM] lors de l'électrolyse de l'effluent de Danadim en utilisant diverses anodes : DDB et IrO<sub>2</sub>. Conditions opératoires: Cellule : [DIM]<sub>0</sub> = 0,1mM, [KCl] = 0,1 M, i = 1 mA.cm<sup>-2</sup>, S = 3 cm<sup>2</sup>, V = 100 ml, T = 30°C.

La figure III.17 témoigne qu'une consommation électrique de 0,06 Ah/L est nécessaire pour dégrader la molécule cible pour l'IrO<sub>2</sub>, comparant à 0,12 Ah/L avec DDB, cela s'explique par le fait que l'IrO<sub>2</sub> est une anode qui favorise la production du chlore actif.



**Fig III.18** Comparaison des variations du COT lors de l'électrolyse de l'effluent de Danadim en utilisant deux différentes anodes : DDB et IrO<sub>2</sub>. Conditions opératoires: [DIM]<sub>0</sub> = 0,1mM, [KCl] = 0,1 M, i = 1,30 mA.cm<sup>-2</sup>, S = 3 cm<sup>2</sup>, T = 30°C, V = 100 ml.

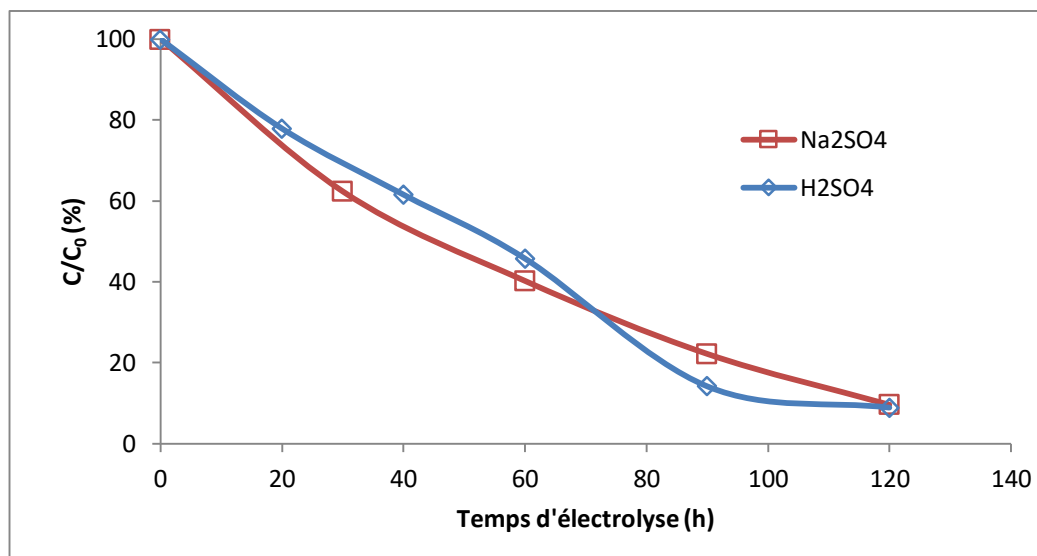
Pour le COT, le taux d'abattement est quasi nul pour l'électrolyse avec l'IrO<sub>2</sub> (Fig III. 18) confirmant ainsi la faible quantité des radicaux hydroxyles générés et qui sont fortement chimisorbés à la surface des électrodes actives en IrO<sub>2</sub>, contrairement au DDB (une

minéralisation de 35% a été enregistrée après 4 heures d'électrolyse). Dans le cas d'une anode en  $\text{IrO}_2$  la disparition de DIM provient de sa réaction avec l'ion hypochlorite généré à l'électrode.

### III-1-2-7 Influence du pH

Les précédentes électrolyses ayant été réalisées à un pH proche de la neutralité, l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH=0,9) est utilisé comme électrolyte support et contient des sulfates comme dans le cas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  déjà utilisé auparavant.

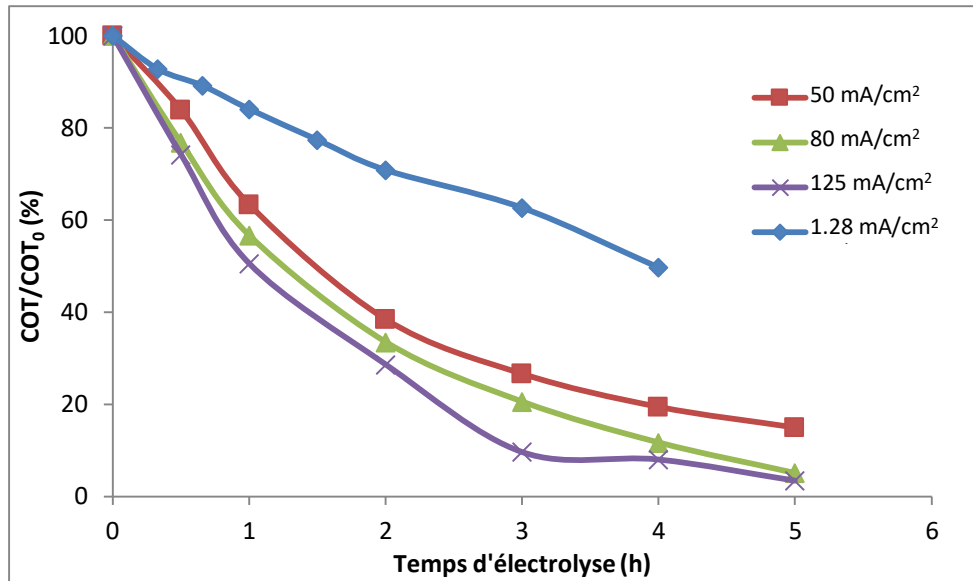
Cette partie est consacrée à l'influence du pH sur la dégradation de la molécule.



**Fig III.19** Comparaison entre la variation du DIM dans deux électrolytes lors de l'électrolyse du Danadim. Conditions opératoires:  $[\text{DIM}]_0 = 0,1\text{mM}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=[\text{H}_2\text{SO}_4]= 0,1\text{M}$ ,  $i= 1,28 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $S = 69 \text{ cm}^2$ ,  $V = 1 \text{ L}$ , Débit =  $366 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ .

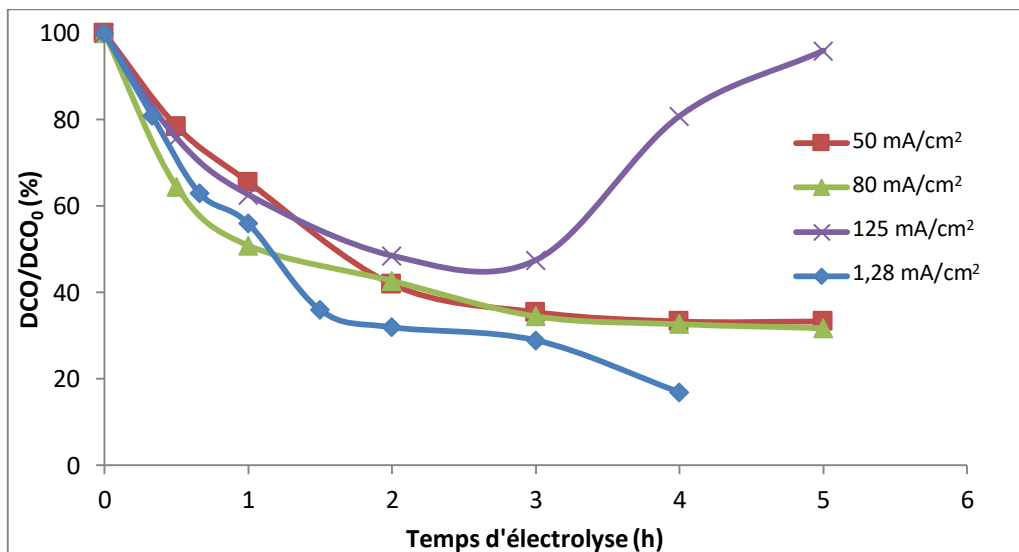
Une comparaison a été effectuée entre le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et le milieu acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La figure III.19 montre qu'il n'y a pas de différence pour la variation du [DIM] au cours de l'électrolyse du Danadim dans ces deux milieux à 0,1 M.

La dégradation quasi complète du DIM, 99%, a été atteinte après 240 min d'électrolyse. En même temps, l'abattement de la DCO et du COT a atteint respectivement 83% et 51%. Ces résultats montrent que des intermédiaires sont générés lors de l'électrolyse car le COT reste élevé. Cette comparaison témoigne qu'une consommation électrique de  $0,36 \text{ Ah / L}$  est nécessaire pour dégrader la molécule cible alors que  $0,54 \text{ Ah/L}$  est nécessaire pour une minéralisation complète.



**Fig III.20** Variation du COT lors de l'électrolyse de la solution Danadim à différentes intensités de courant. Conditions opératoires:  $[DIM]_0 = 0,1\text{mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1\text{M}$ ,  $S = 69\text{ cm}^2$ ,  $V = 1\text{ L}$ , Débit =  $366\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ .

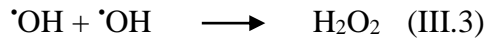
Les figures III.20 et III.21 montrent respectivement la variation du COT et de la DCO dans le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $0,1\text{M}$  pendant l'électrolyse sur l'anode DDB à  $30^\circ\text{C}$ .



**Fig III.21** Variation de la DCO lors de l'électrolyse de la solution Danadim à différentes intensités de courant. Conditions opératoires:  $[DIM]_0 = 0,1\text{mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1\text{M}$ ,  $S = 69\text{ cm}^2$ ,  $V = 1\text{ L}$ , Débit =  $366\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ .

La figure III.20 montre l'élimination du COT pour différentes densités de courant. On peut observer que la variation temporelle de COT est la même à  $50$  et  $80\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ce résultat confirme que lorsque le processus électrochimique est sous contrôle de transfert de masse, il ne dépend pas de la valeur de l'intensité de courant. Par contre, pour l'intensité  $I=1,28\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  qui est proche de la densité de courant limite ( $i_{\text{lim}} = 1,30\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), le processus est contrôlé par la charge et n'atteint que  $50\%$  après  $4$  heures d'électrolyse.

Dans le cas de  $125 \text{ mA.cm}^{-2}$ , intensité très élevée, la figure III.21 souligne que l'élimination temporelle de DCO est presque la même jusqu'à trois heures d'électrolyse. Ensuite une augmentation inattendue de la DCO est observée, cette augmentation ne peut pas être expliquée par la présence de matière organique. L'épuisement de la matière organique conduit à un excédent plus élevé de radicaux hydroxyles qui sont très réactifs et forment  $\text{H}_2\text{O}_2$  [13].



Ce peroxyde d'hydrogène peut être oxydé par le réactif DCO, le dichromate, pour produire  $\text{Cr}^{3+}$ . Les réactions sont présentées dans l'équation III.4 [5].



Yandi LAN a pu vérifier cette hypothèse au laboratoire de génie chimique LGC, des solutions de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à différentes concentrations ont été préparées et des mesures de DCO ont été effectuées. La figure III.22 montre les résultats obtenus. Une relation linéaire a été observée et la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut être évaluée à partir de la valeur de la DCO [14].

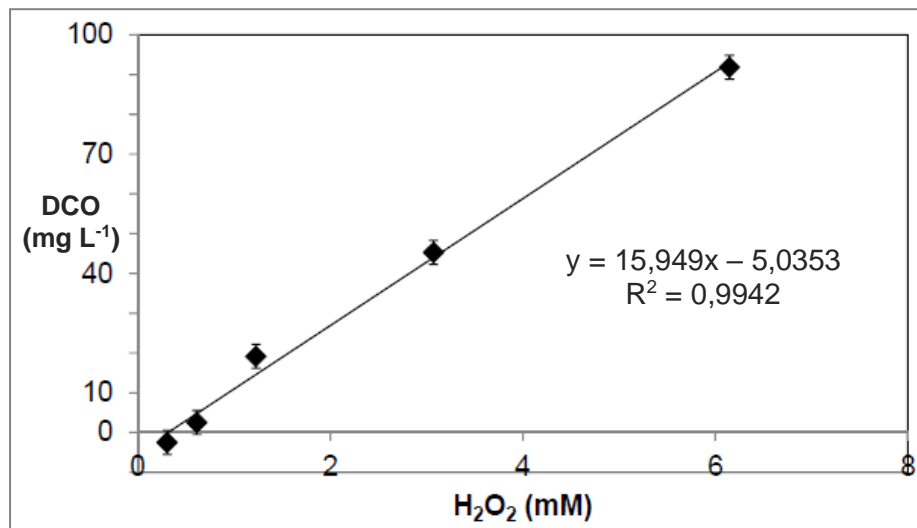


Fig III.22 Corrélation des concentrations entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  et DCO [13].

Un dosage des  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été réalisé par iodométrie et par titrage ampérométrique avec une double électrode indicatrice de Platine. Environ  $0,7 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est resté après 5 heures d'électrolyse avec une intensité de courant appliquée de  $125 \text{ mA/cm}^2$ . Le tableau III.2 montre l'évolution de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  au cours de cette électrolyse.



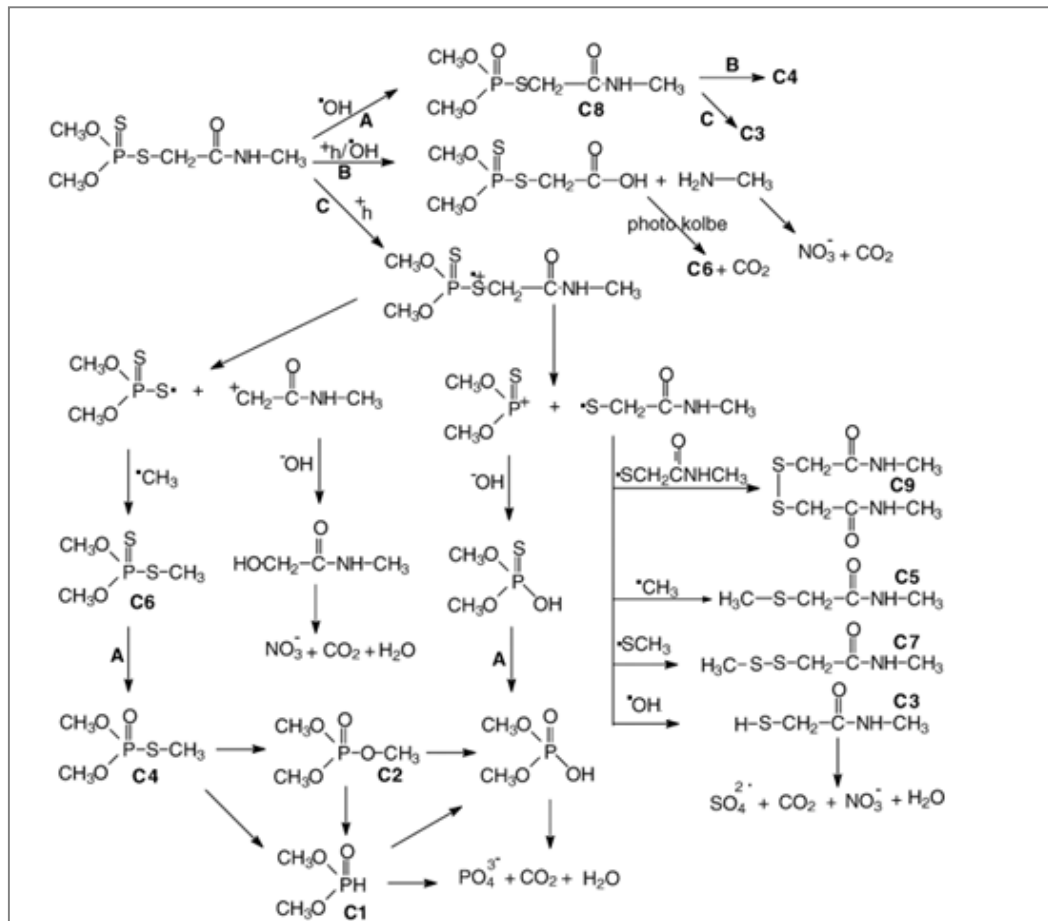
**Tableau III.2** Concentrations des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cours de l'électrolyse de la solution Danadim ([DIM]<sub>0</sub> = 0,1mM) sous I=8.75A

Temps (h)	3	4	5
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	0,578	0,640	0,695
DCO (mgO <sub>2</sub> /L)	47	80	95

Les valeurs ne peuvent expliquer la totalité de l'accroissement de la DCO au cours de l'électrolyse, la DCO augmente d'environ 50 mgO<sub>2</sub>/L.

**III-4 Identification des composés intermédiaires**

La littérature de dégradation des pesticides par différents POAs est abondante, cependant, ses mécanismes réactionnels ainsi que les composés intermédiaires sont peu connus [15], pour cela la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) a été utilisée dans le but d'identifier les composés intermédiaires qui apparaissent au cours de l'électrolyse avec une anode DDB ou IrO<sub>2</sub> dans différents électrolytes.



**Fig III.23** Mécanisme de dégradation du Diméthoate selon E. Evgenidou et al [16].

E. Evgenidou et al. [16] ont proposé un mécanisme réactionnel lors de la dégradation du Dimethoate par un procédé photocatalytique sur le  $\text{TiO}_2$  (Fig III.23).

Le tableau III.3 rappelle l'abattement de la concentration du DIM lors de cette dégradation dans différents électrolytes :  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Après 90 min d'électrolyse le pesticide est totalement éliminé pour le milieu  $\text{KCl}$  et seulement 5% et 21.5% respectivement pour le  $\text{KNO}_3$  et le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Tableau III.3** Dégradation du Dimethoate lors d'une électrolyse sur DDB selon le sel :  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Conditions opératoires:  $[\text{DIM}]_0 = 0,1\text{mM}$ ,  $[\text{KNO}_3] = [\text{KCl}] = [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1\text{M}$ ,  $i = 1,28 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $S = 69 \text{ cm}^2$ ,  $V = 1 \text{ L}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ , Débit =  $366 \text{ L.h}^{-1}$ .

Electrolyte	% Dimethoate restant à t = 20 min	% Dimethoate restant à t = 90 min
$\text{KNO}_3$	53,41	<b>5,07</b>
$\text{KCl}$	21,65	<b>&lt; 1</b>
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	72.1	21,53

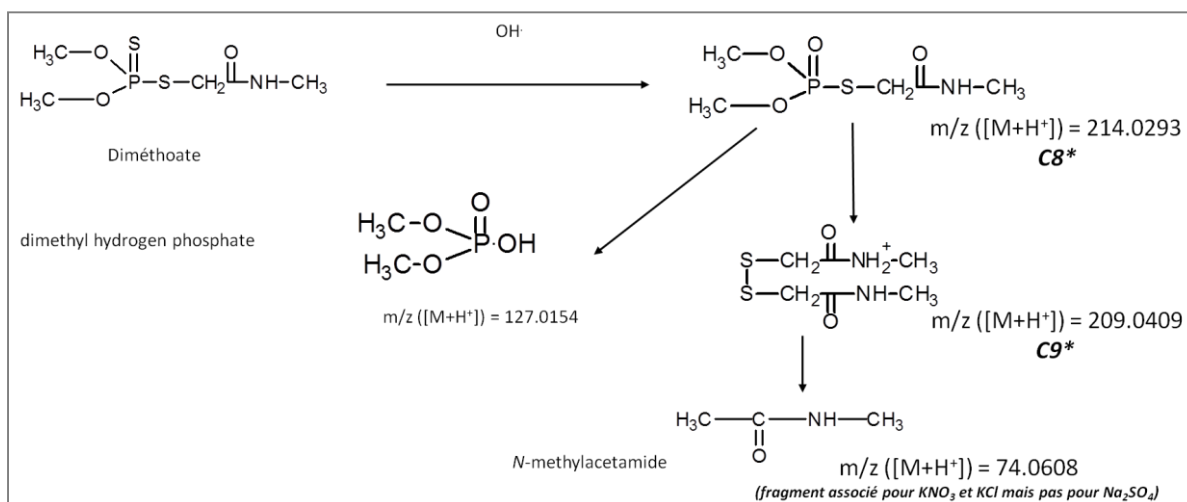
A partir des valeurs  $m/z$  des fragments détectés par HPLC /MS et en comparant avec le mécanisme proposé par Evgenidou et al., il est possible de proposer un mécanisme réactionnel d'oxydation du Dimethoate. Une analyse est réalisée après 90 minutes d'électrolyse pour chacun des électrolytes. Uniquement 4 valeurs de  $m/z$  ont pu être détectées.

Le tableau III.4 présente les temps de rétention sur le chromatogramme (voir Annexe 3) des quatre molécules identifiées.

**Tableau III.4** Les temps de rétention sur le chromatogramme des molécules identifiées

$m/z$ $[\text{M}+\text{H}^+]^+$	Formule brute proposée par le logiciel de Masse	Temps de rétention (min)
230,0063	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NPS}_2$	16,7
214,0293	$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{SP}$	5,7
209,0409	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$	3,8
127,0154	$\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_4\text{P}$	2,2

Donc l'hypothèse de mécanisme est la suivante :



**Fig III.24** Métabolites identifiés dans l'électrolyse de Danadim dans différents électrolytes à  $t = 90$  min.

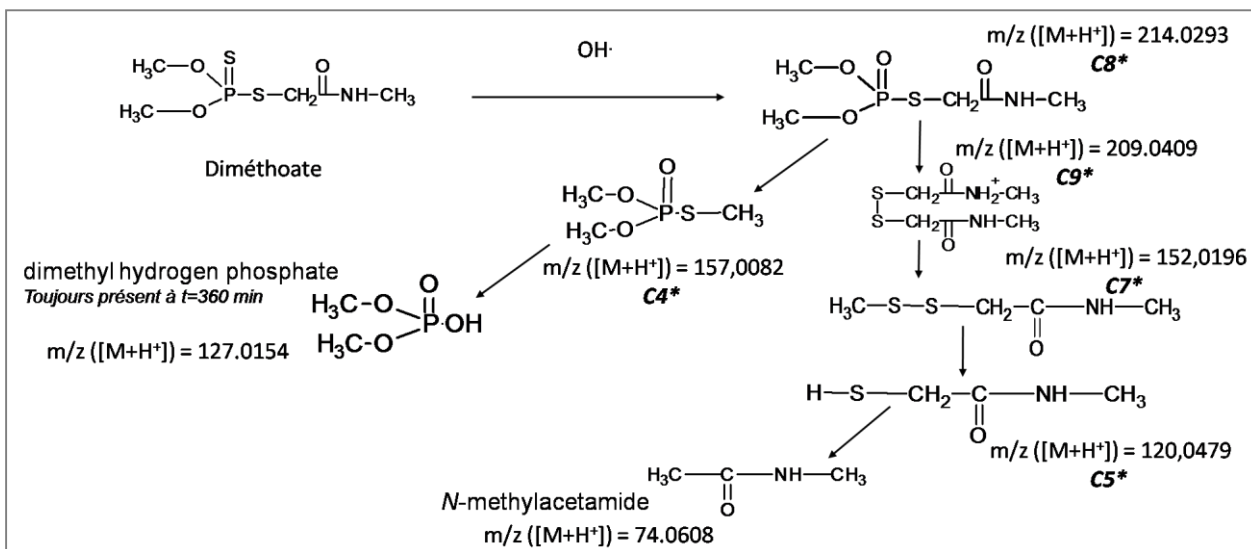
Conditions opératoires: réacteur à circulation (Fig II.2)  $[DIM]_0 = 0,1mM$ ,  $[Na_2SO_4]=[KNO_3]=[KCl] = 0,1M$ ,  $i = 1,28$   $mA \cdot cm^{-2}$ ,  $S = 69$   $cm^2$ ,  $V = 1$  L,  $T = 30^\circ C$ , Débit =  $366$   $L \cdot h^{-1}$ . \* : composés identifiés par Evgenidou et al. [7]

La Fig III.24 propose un schéma réactionnel de l'oxydation électrochimique du Diméthoate avec une anode DDB. On observe que le nombre d'intermédiaires réactionnels est beaucoup moins important que dans l'étude d'Evgenidou et al. [7], deux composés intermédiaires (C8 et C9) sont en commun. Cette différence peut s'expliquer aisément par le fait que lors d'une électrolyse avec une anode DDB, un grand nombre de radicaux hydroxyles est produit à la surface de l'électrode et sont immédiatement disponibles pour attaquer la molécule de Diméthoate, ce qui n'est pas le cas dans le procédé photocatalytique où le radical est chimisorbé sur la surface de  $TiO_2$ . Ce dernier procédé est donc beaucoup plus sélectif.

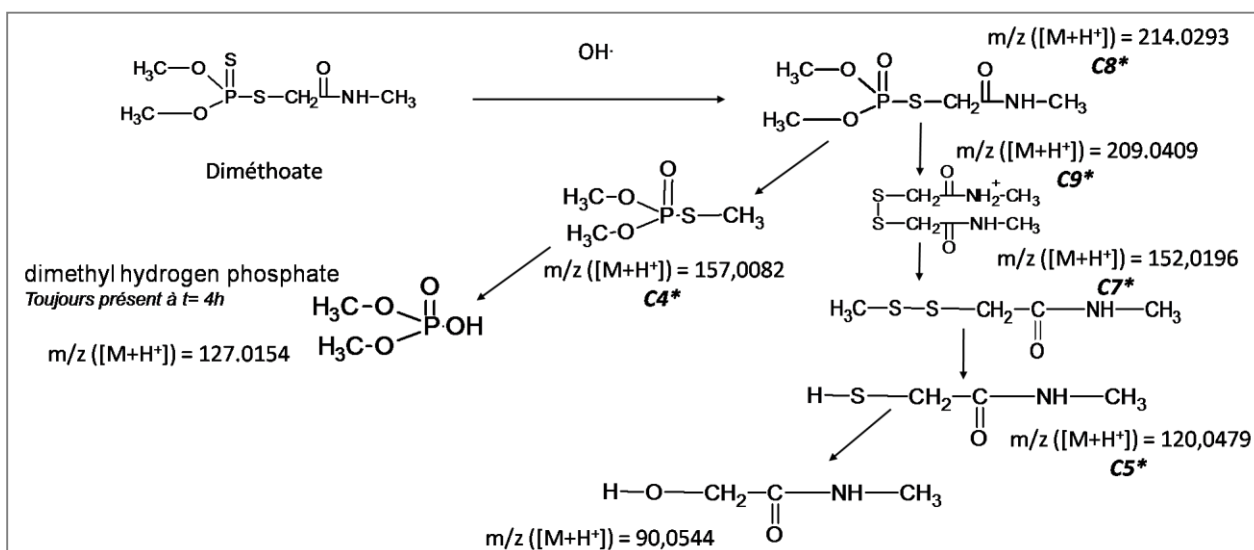
#### Comparaison avec l'anode d' $IrO_2$

Les électrolyses comparatives réalisées avec deux anodes différentes DDB et  $IrO_2$  ont montré des cinétiques de disparition du DIM ainsi que des taux de minéralisation différents. Afin de mieux comprendre l'influence du matériau d'anode, des analyses en HPLC/MS ont été réalisées après une électrolyse de 240 minutes à  $i = 1$   $mA/cm^2$  dans la cellule batch de 100mL. A partir des analyses réalisées, la figure III.25 propose un mécanisme réactionnel de la dégradation électrochimique du DIM avec une anode à base d' $IrO_2$  (a) et une anode de DDB (b). Les deux mécanismes sont presque identiques à l'exception du dernier produit, pour l'électrolyse avec l' $IrO_2$  le dernier composé est le N-méthylacetamide d'une masse molaire ( $m/z ([M+H^+]) = 74,0608$  g/mol) est plus léger que celui obtenu par DDB ( $m/z ([M+H^+]) = 90,0544$  g/mol).

En comparant les figures III.24 et III.25 (b), le nombre d'intermédiaires réactionnels est différent. Ceci s'explique par le fait que les conditions opératoires ne sont pas les mêmes : les réacteurs électrochimiques, les courants appliqués ainsi que les temps d'électrolyse différents.



(a) IrO<sub>2</sub>

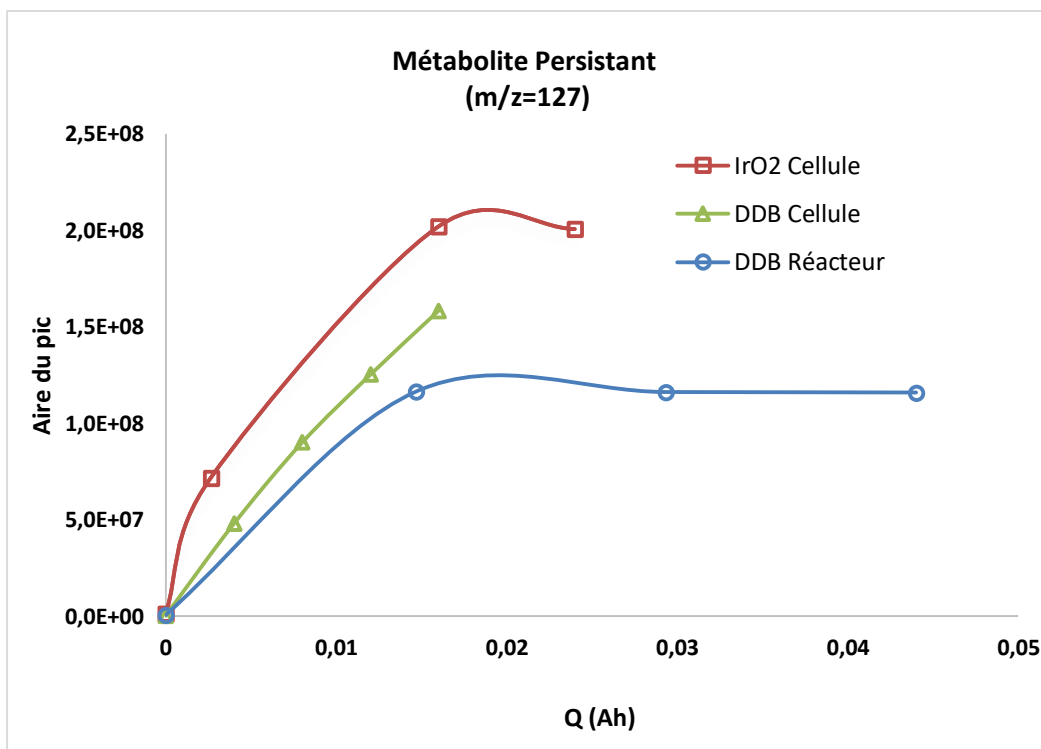


(b) DDB

**Fig III.25** Hypothèses de produits de dégradation du DIM dans le Danadim lors d'une électrolyse dans KCl (petite cellule) (a) en utilisant l'IrO<sub>2</sub> (b) en utilisant le DDB. Conditions opératoires: [DIM]<sub>0</sub>=0,1mM, [KCl]=0,1 M, i = 1 mA.cm<sup>-2</sup>, S = 3 cm<sup>2</sup>, V = 100 ml, T = 30°C.

Concernant le dernier fragment de la molécule cible, dimethyl hydrogen phosphate, a été suivi lors de trois électrolyses : par l'IrO<sub>2</sub> en petite cellule, par DDB en petite cellule et

dans le réacteur électrochimique (Fig III.26). Cette molécule est toujours présente en fin d'électrolyse, même après 10 heures d'électrolyse avec le DDB confirmant ainsi la non minéralisation complète du DIM.



**Fig III.26** Suivi du dimethyl hydrogen phosphate lors de la dégradation du DIM dans le Danadin. Conditions opératoires:  $[DIM]_0=0,1\text{mM}$ ,  $[KCl]=0,1\text{ M}$ , cellule :  $i=1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $S=3\text{ cm}^2$ ,  $V=100\text{ ml}$ . Réacteur :  $i=1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $S=69\text{ cm}^2$ ,  $V=1\text{L}$ , débit= $366\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ .

On peut constater aussi que la formation de ce métabolite persistant est plus rapide en utilisant l'IrO<sub>2</sub> que le DDB. On ne peut comparer les valeurs des aires de pic entre elles car les aires peuvent varier d'une série d'analyses à l'autre. Il aurait fallu utiliser un échantillon interne pour chaque mesure. Afin de mieux quantifier chaque composé, des solutions réalisées à partir de produits purs doivent être injectées par la méthode des ajouts dosés. Il est aussi à noter qu'aucun organochloré n'a été détecté alors même que des analyses AOX ont montré une augmentation importante en cours d'électrolyse avec une anode DDB en présence de chlorures.

En conclusion, ces premières analyses constituent une première approche, une étude plus approfondie est nécessaire pour quantifier et vérifier le schéma réactionnel proposé dans cette étude. Cette partie mérite d'être approfondie et ces premiers résultats nous encouragent à poursuivre.

### **III-4 Conclusion**

L'oxydation électrochimique de deux pesticides, le Diméthoate et le Glyphosate, a été étudiée à l'aide d'une anode à diamant dopée au bore. Il est apparu que la disparition du Diméthoate (DIM) suit une cinétique de pseudo-premier ordre. Son élimination est quasi complète après 0,2 Ah / L d'électrolyse pour une concentration initiale de 0,1 mM alors que seulement 50% est minéralisé. Il a été démontré que le taux d'élimination de DIM peut être accéléré en utilisant des chlorures comme électrolytes.

La réaction de ces anions avec des radicaux hydroxyles génère du « chlore actif » (essentiellement sous forme ion hypochlorite, acide hypochloreux). Cependant, l'utilisation de  $\text{Cl}^-$  n'est pas recommandée dans ce procédé à cause de la formation probable de composés toxiques comme le chlorate, le perchlorate et des organochlorés. L'intensité du courant appliqué joue un rôle important sur le taux de minéralisation: lorsque le procédé est contrôlé par la diffusion des espèces ( $i > i_{lim}$ ), l'élimination du COT n'est pas affectée par la valeur de la densité de courant alors que l'élimination de DCO augmente avec une intensité de courant plus élevée. Ce phénomène s'explique par le fait que la quantité et la nature des intermédiaires dépendent de l'intensité. En effet, une intensité de courant plus élevée peut produire un plus grand nombre de radicaux hydroxyles à l'anode générant des intermédiaires avec une DCO équivalente inférieure. Un premier essai d'identification des composés intermédiaires par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse a été réalisé. Il en ressort que peu de composés intermédiaires persistent après la disparition totale du DIM, parmi eux le dimethylhydrogen phosphate a été identifié. Cette analyse n'est qu'un début, des questions se posent en particulier pourquoi aucun organochloré n'a été détecté. Un travail plus approfondi sera nécessaire pour obtenir des éléments de réponse. La mesure de  $\text{DBO}_5$ , montre qu'après 20 min d'électrolyse, la solution devient biodégradable.

Ensuite, l'oxydation électrochimique du Glyphosate, a été étudiée. Sa dégradation suit une réaction de pseudo-premier ordre ainsi qu'un abattement de 84% est atteint après 180 min d'électrolyse. En parallèle l'abattement de la DCO et du COT n'a atteint que 53% et 64%, respectivement. Enfin, l'électrolyse d'un mélange de deux pesticides (solutions commerciales Danadim/Roundup) en utilisant le DDB a été réalisée. D'après les résultats obtenus, la dégradation du DIM par le DDB dans le mélange a été retardée par la présence du GLY ainsi qu'un léger retard de l'abaissement de la DCO et du COT a été constaté.

**Références bibliographiques**

- [1] R.T. Meijers, E.J. Oderwald-Muller, P.A.N.M. Nuhn, J.C. Kruithof, *Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation*, *Ozone: Science and Engineering*. 17 (1995) 673 - 686.
- [2] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poulios, *Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 175 (2005) 29 - 38.
- [3] H. Rubí-Juárez, S. Cotillas, C. Sáez, P. Cañizares, C. Barrera-Díaz, M. A. Rodrigo, *Use of conductive diamond photo-electrochemical oxidation for the removal of pesticide glyphosate*, *Separation and Purification Technology*, 167 (2016) 127 - 135.
- [4] M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, C. Cominellis, *Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507 (2001) 206-214.
- [5] O. Dridi Gargouri, Y. Samet, R. Abdelhedi, *Electrocatalytic performance of PbO<sub>2</sub> films in the degradation of dimethoate insecticide*, *Water SA*. 39 (1) (2013) 31 - 38.
- [6] C. Flox, C. Arias, E. Brillas, A. Savall, K. Groenen-Serrano, *Electrochemical incineration of cresols: A comparative study between PbO<sub>2</sub> and boron-doped diamond anodes*, *Chemosphere*, (2009), 74 (10) 1340 - 1347.
- [7] E. Evgenidou, I. Konstantinou, K. Fytianos, I. Poulios, *Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction*. *Water Research*, 41 (2007) 2015 - 2027.
- [8] M.M. Ballesteros Martin, J.A. Sanchez Perez, J.L. Casas Lopez, I. Oller, S. Malato Rodriguez, *Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation*. *Water Research*, 43 (2009) 653 - 660.
- [9] A. K. Abdessalem, N. Bellakhal, N. Oturan, M. Dachraoui, M. A. Oturan, *Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes*. *Desalination*, 250 (2010) 450 - 455.
- [10] O. Kukurina, Z. Elemesova, A. Syskina, *Mineralization of organophosphorous pesticides by electro-generated oxidants*. *Procedia Chemistry*, 10 (2014) 209 - 216.

- [11] Y. Lan, C. Coetsier, C. Causserand, K. Groenen Serrano, *On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode*, *Electrochimica Acta*, 231 (2017) 309-318.
- [12] H.S. Awad, N. Abo Galwa, *Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO<sub>2</sub> electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors*, *Chemosphere*. 2005, 61, pp. 1327-1335.
- [13] B. Marselli, *Electrochemical Oxygen Transfer Reaction On Synthetic Boron-Doped Diamond Thin Film Electrode*, Doctoral thesis, Université de Genève, 2004.
- [14] Y. LAN, *Tertiary treatment combining nanofiltration and electrochemical oxidation for elimination of pharmaceuticals in wastewater*, Doctoral thesis, Université de Toulouse 3, 2015.
- [15] H.D. Burrows, L.M. Canle, J.A. Santaballa, S. Steenken, *Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides*, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 67 (2002) 71–108.
- [16] E. Evgenidou, I. Konstantinou, K. Fytianos, T. Albanis, *Study of the removal of dichlorvos and dimethoate in a titanium dioxide mediated photocatalytic process through the examination of intermediates and the reaction mechanism*. *Journal of Hazardous Materials B*, 137 (2006) 1056 - 1064.



## **CHAPITRE IV**

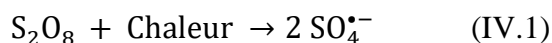
### **ETUDE DE LA DEGRADATION DU DIMETHOATE PAR LES RADICAUX SULFATES**

## Chapitre IV

### Etude de la dégradation du Diméthoate par les radicaux sulfates

#### *IV-1 Introduction*

Récemment, de nombreuses études ont étudié la capacité du persulfate à dégrader les polluants organiques [1-3]. Stable à température ambiante, le persulfate peut être « activé » par des réactions avec des métaux ou par apport d'énergie (chaleur, UV, etc.). L'apport d'énergie entraînant une coupure homolytique de la liaison peroxyde pour former l'ion radical sulfate (Eq. IV.1).



La dégradation par le persulfate activé par la chaleur a été étudiée pour l'oxydation de nombreux composés organiques, tels que les produits pharmaceutiques (l'antipyrine, sulfaméthazine, sulfaméthoxazole et leurs composés structurellement liés [4-6]), les perturbateurs endocriniens (le bisphénol A et S, le méthyl- et ethyl-parabens [7-9]), les herbicides organochlorés (le diuron, l'atrazine et l'alachlor [10-12]), les fongicides (le fluconazole [13]) et les pesticides organophosphorés (le diazinon et le chlorpyrifos [14,15]).

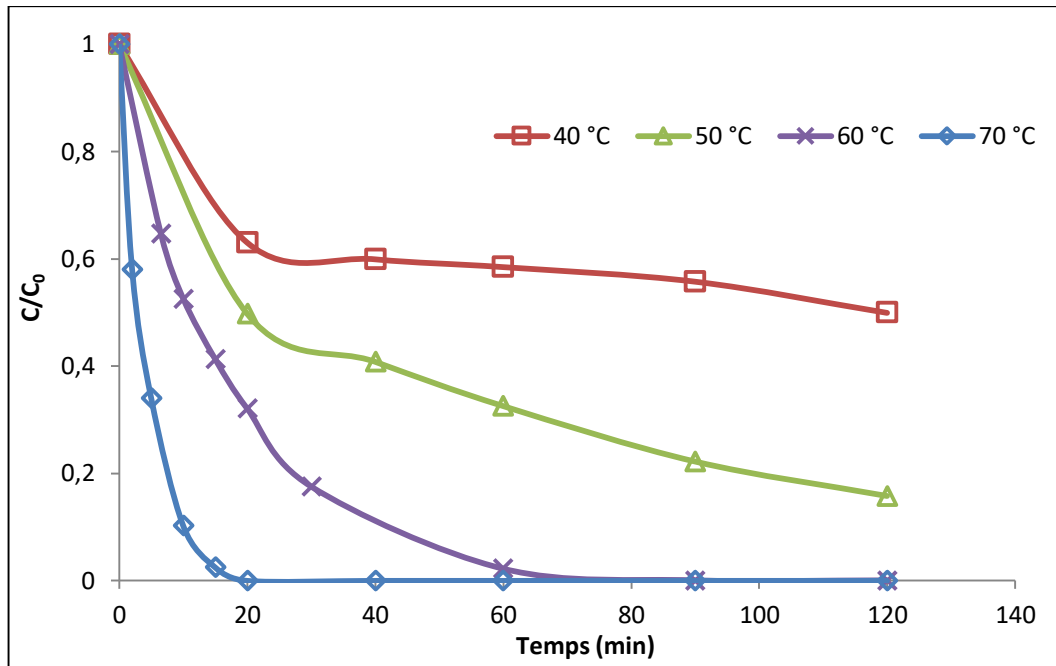
Dans ce chapitre la dégradation chimique du Diméthoate par les radicaux sulfate issus de l'activation thermique du persulfate est étudié. L'effet de la température et du rapport de concentrations du DIM et du persulfate sont évalués pour déterminer les conditions opératoires optimales. Tous ces essais seront évalués par les mesures de la DCO, le COT et la DBO<sub>5</sub>.

Enfin, une comparaison avec les résultats de la dégradation par les radicaux hydroxyles électro-générés en utilisant le DDB (chapitre III) est conclue à la fin de ce chapitre.

#### *IV-2 Effet de la Température*

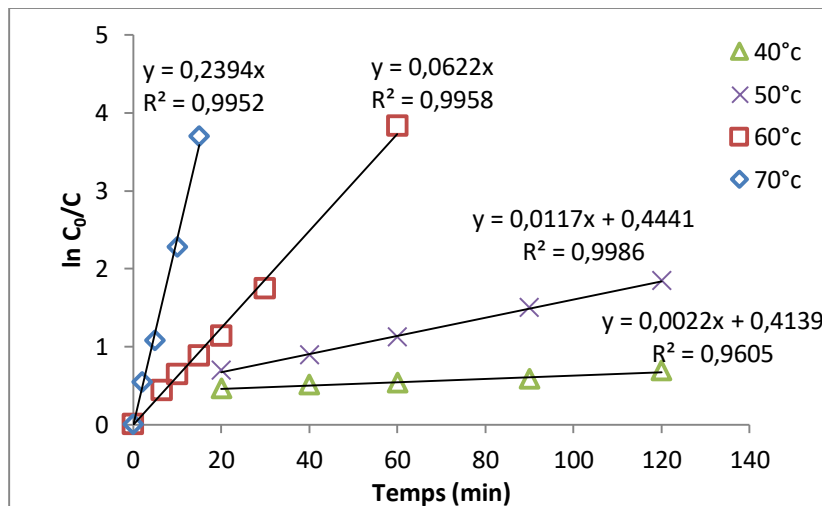
La Fig. IV.1 montre que le taux de disparition du DIM en fonction de la température. L'intégralité du DIM a disparu après seulement 20 min et 65 min de réaction pour des températures respectives de 70°C et 60°C. A températures inférieures, la réaction est

beaucoup plus lente car il faut attendre 2h pour atteindre 80% et 50% d'élimination à 50°C et 40°C, respectivement.



**Fig IV.1** Variation temporelle de [DIM] pendant sa dégradation par le persulfate activé par la chaleur à différentes températures entre 40 et 70°C.

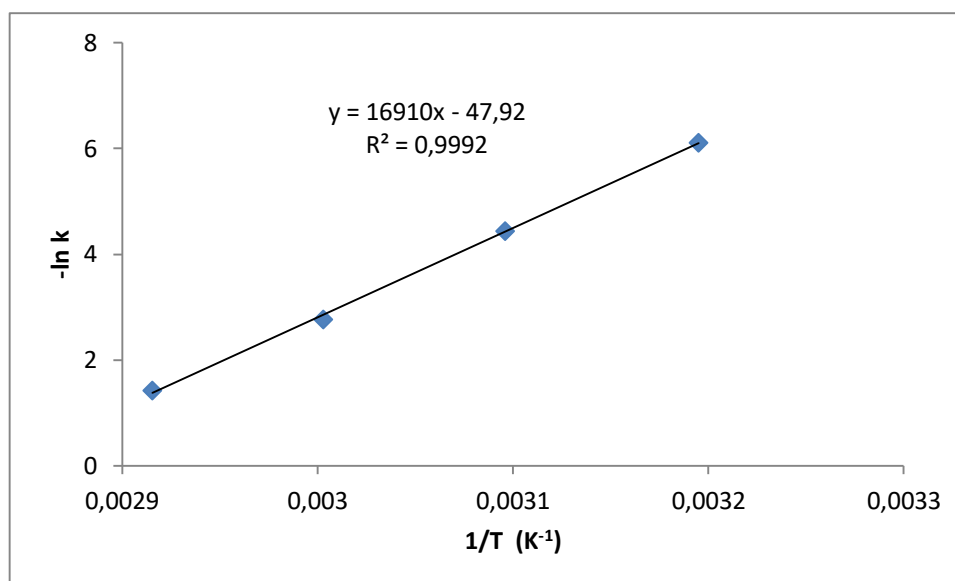
Conditions Opératoires:  $[DIM]_0=0,1$  mM,  $[PS]_0 = 5$  mM,  $V = 1$ L, Débit = 366 L.h<sup>-1</sup>.



**Fig IV.2** Pseudo-premier ordre d'élimination de DIM à différentes températures entre 40 et 70°C.

Conditions Opératoires:  $[DIM]_0=0,1$  mM,  $[PS]_0 = 5$  mM,  $V = 1$ L, Débit = 366 L.h<sup>-1</sup>.

La Fig IV.2 met en évidence que la disparition de DIM à 40, 50, 60 et 70 °C suit un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre dont les constantes de vitesses apparentes sont respectivement de 0,002, 0,011, 0,062 et 0,239 min<sup>-1</sup>.



**Fig IV.3** Tracé d'Arrhenius pour la réaction chimique du DIM avec le radical sulfate.

La Figure IV.3 met en évidence que la dégradation de DIM suit la loi d'Arrhenius, on obtient une bonne relation linéaire avec une fonction pouvant être écrite sous la forme (Eq. IV.2):

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{IV.2})$$

Où A est la constante d'Arrhenius ;

$E_a$  est l'énergie d'activation apparente ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;

R est la constante de gaz universelle ( $8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ;

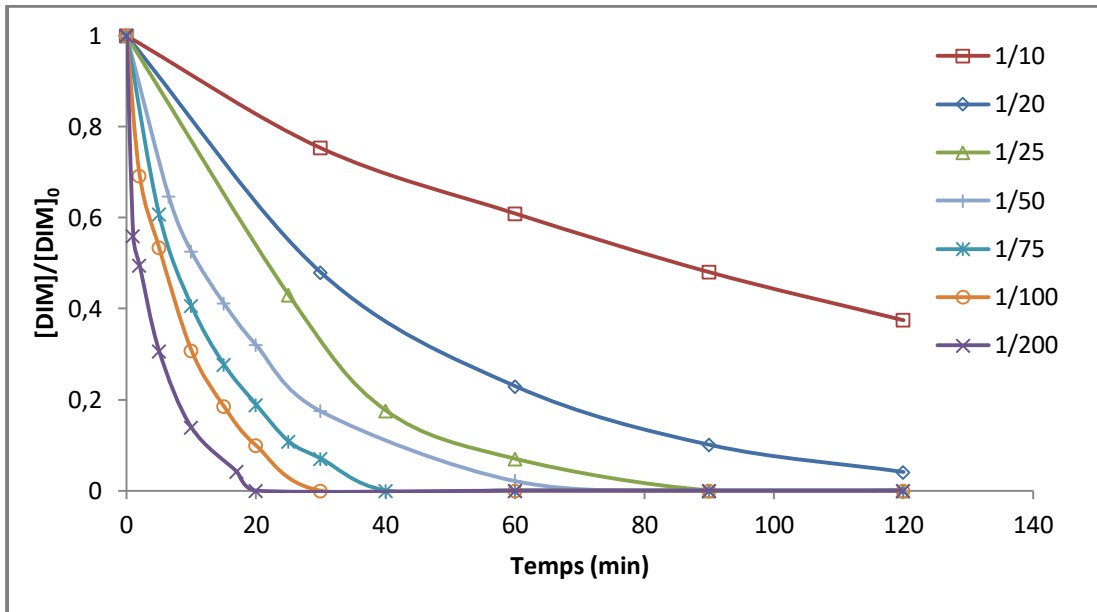
T est la température absolue (K).

Cette corrélation permet de déterminer l'énergie d'activation apparente qui est de  $140,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  proche de celle obtenue pour la dégradation du p-nitrophénol ( $137,29 \pm 0,03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) par le persulfate activé thermiquement [16].

Pour la suite de cette étude, une température de  $60^\circ\text{C}$  a été choisie.

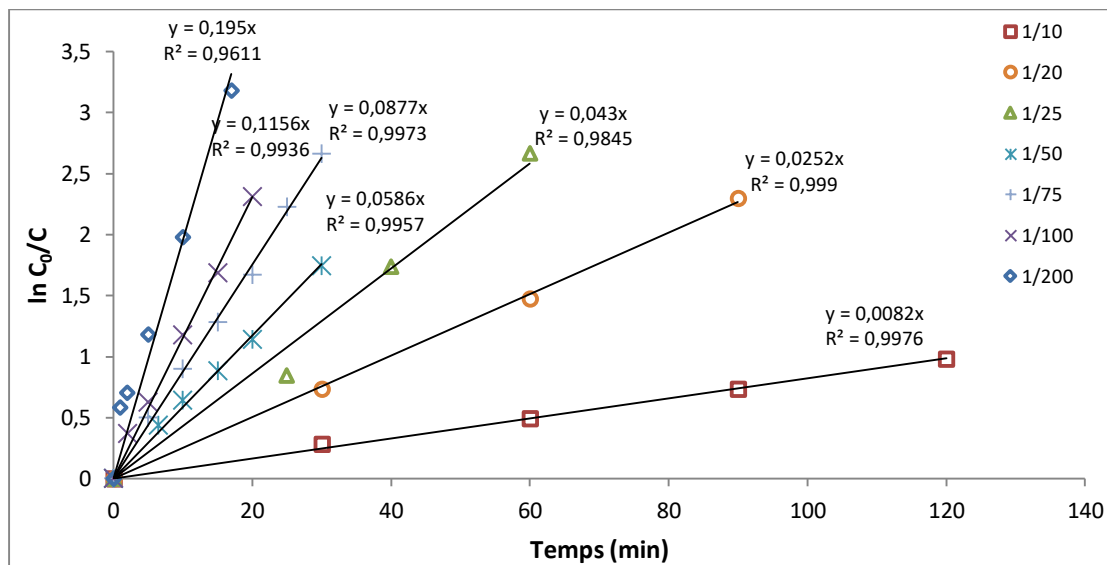
### ***IV-3 Effet de la concentration***

La Fig. IV.4 Montre la variation temporelle de la concentration de DIM en utilisant divers rapports de  $[\text{DIM}]_0/[\text{PS}]_0$  à  $60^\circ\text{C}$ .



**Fig IV.4** Variation temporelle de  $[DIM]$  pendant sa dégradation par le persulfate activé par la chaleur pour divers rapports de concentrations  $[DIM]_0/[PS]_0$  dans la gamme de 1/200 à 1/10. Conditions Opératoires:  $[DIM]_0=0,1 \text{ mM}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $V = 1\text{L}$ , Débit =  $366 \text{ L.h}^{-1}$ .

La dégradation complète de DIM a été atteinte après 35min et 90min pour les rapports 1/100 et 1/50 de  $[DIM]_0/[PS]_0$ , respectivement. Seulement 62 % de DIM, a été éliminé après 120min dans le cas de 1/10 de  $[DIM]_0/[PS]_0$ .



**Fig IV.5** Pseudo-premier ordre d'élimination de DIM pour divers rapports de concentrations  $[DIM]_0/[PS]_0$  dans la gamme de 1/200 à 1/10.

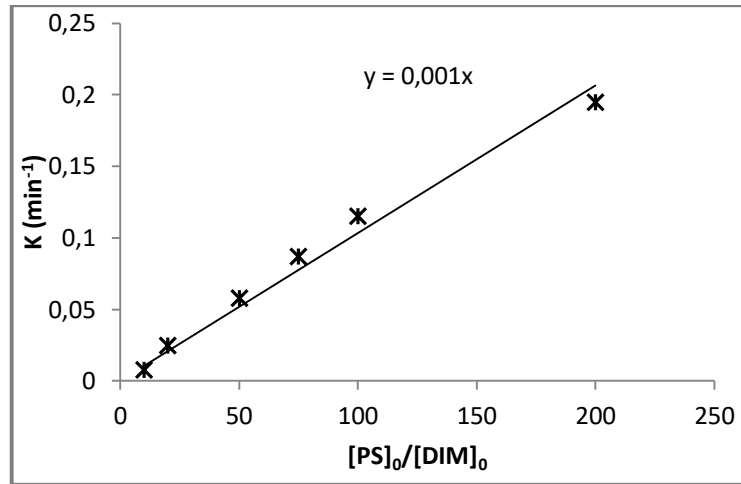
Quel que soit le rapport  $[DIM]_0/[PS]_0$  La disparition de DIM suit une loi du 1<sup>er</sup> ordre (confirmé par la Fig. IV.5) et décrit dans l'Eq. IV. 3 :

$$-\frac{d[DIM]}{dt} = k[DIM] \quad (IV. 3)$$

Où  $k$  est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

$[DIM]$  est la concentration de DIM ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

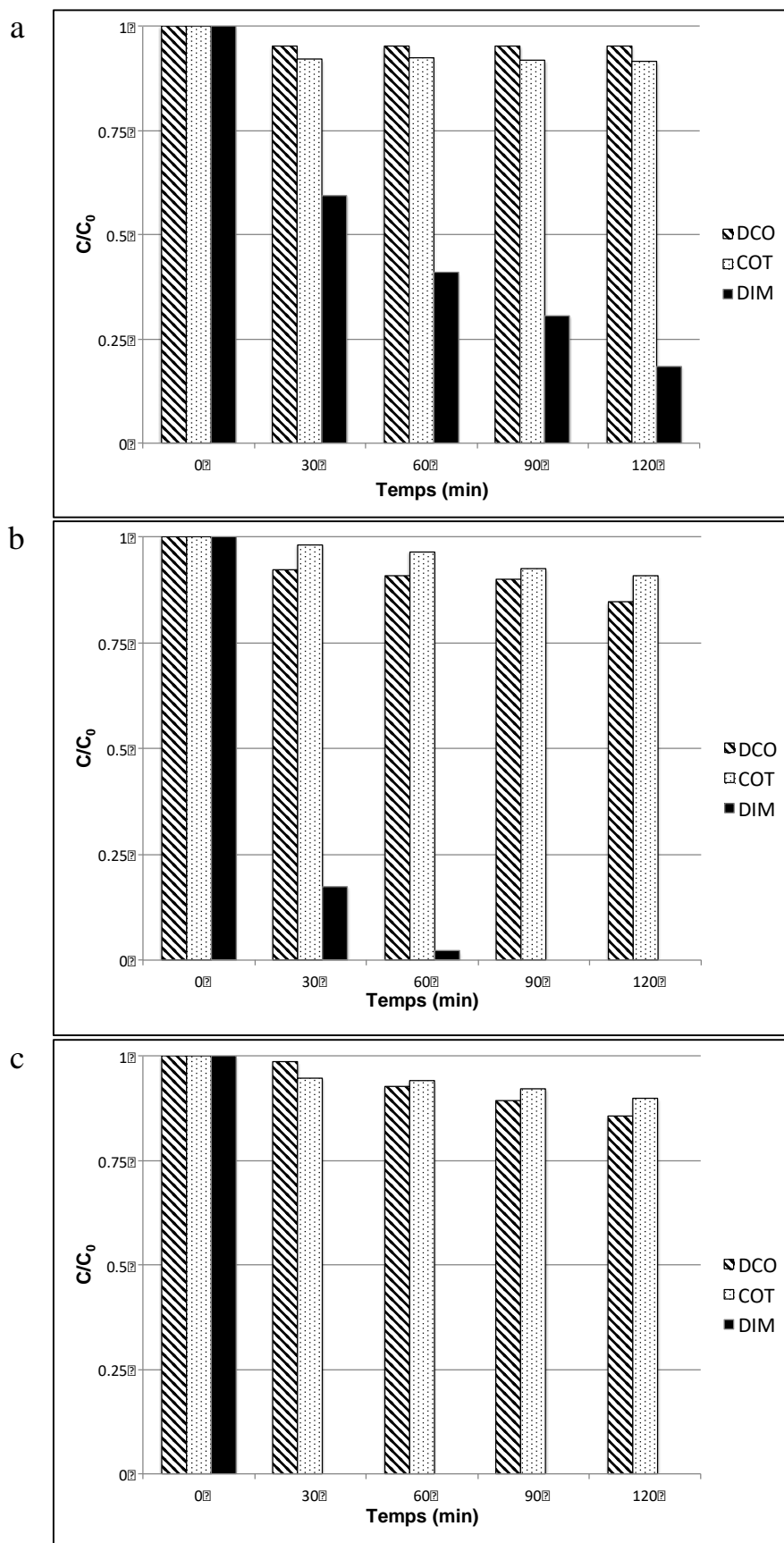
Comme le montre la figure IV.6, la constante de vitesse apparente  $k$  varie linéairement avec le rapport  $[PS]_0/[DIM]_0$ .



**Fig IV.6** Variation de la constante cinétique au cours du traitement de la solution de Danadim par le persulfate activé par la chaleur à divers rapports de concentration  $[PS]_0/[DIM]_0$  dans la gamme de 10 à 200.

Conditions opératoires:  $[DIM]_0 = 0,1 \text{ mM}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $V = 1 \text{ L}$ , Débit =  $366 \text{ L.h}^{-1}$ .

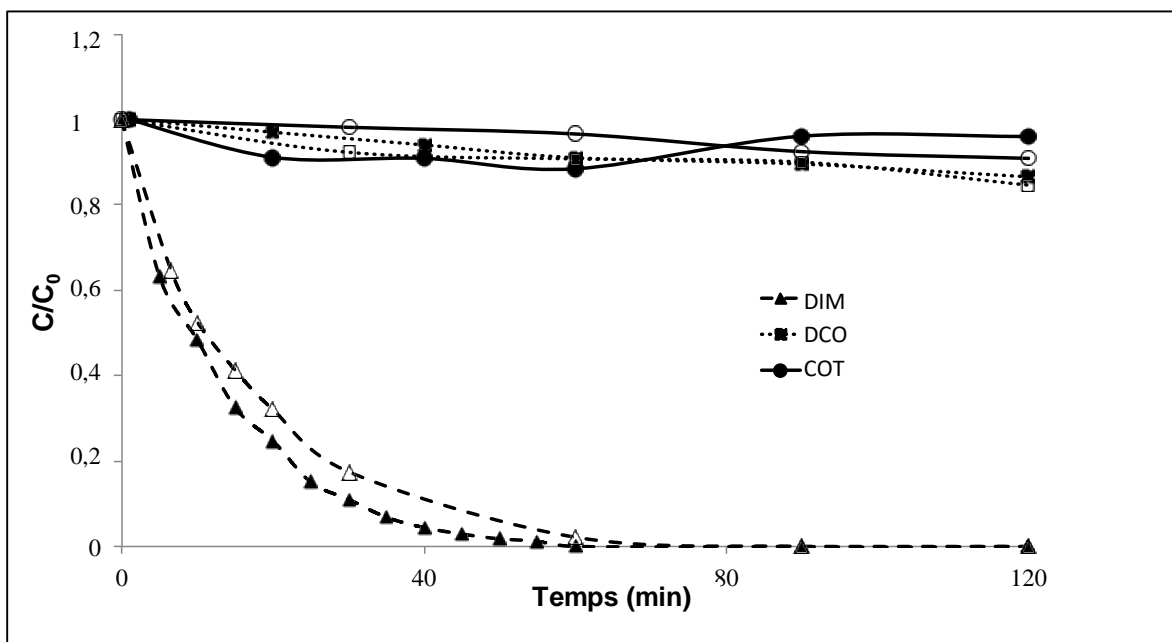
Parallèlement, l'influence de la concentration en PS a été étudiée sur la minéralisation du DIM. La figure IV.7 illustre les variations du COT, de la DCO et de  $[DIM]$  en présence de PS en utilisant trois rapports de  $[DIM]_0/[PS]_0$ . L'élimination du COT n'atteint que 10% pour les trois rapports de concentration. Il en va de même pour l'abattement de la DCO qui n'atteint que 5% pour 1/10, 15% pour 1/50 et 1/100 après 120 min de réaction.



**Fig IV.7** Variation de la DCO, COT et [DIM] pendant le traitement du Danadim par le persulfate activé avec des rapports de concentrations  $[DIM]_0/[PS]_0$ : (a): 1/10, (b): 1/50 et (c): 1/100. Conditions opératoires:  $[DIM]_0 = 0,1 \text{ mM}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $V = 1 \text{ L}$ , Débit =  $366 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ .

#### IV-4 Comparaison entre la solution synthétique et commerciale

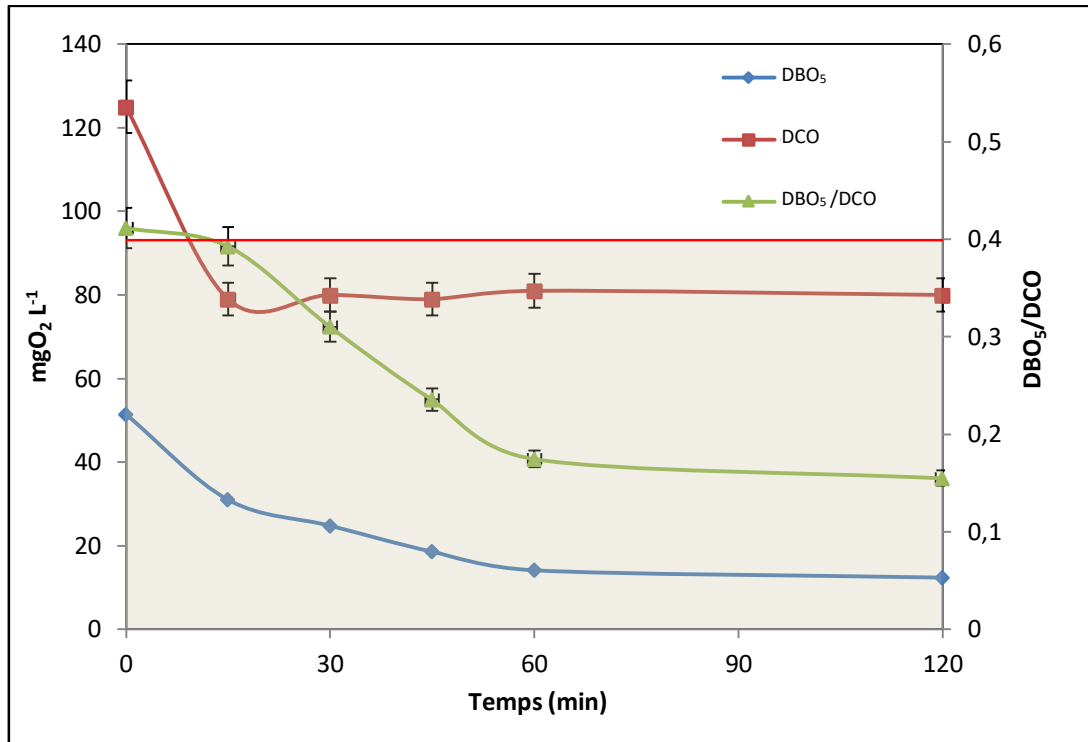
Pour étudier la concurrence d'autres produits chimiques contenus dans le Danadim commercial, tels que la cyclohexanone, le xylène et un émulsifiant, dans la réaction chimique des radicaux sulfate sur le DIM, les résultats obtenus avec le Danadim sont comparés à ceux obtenus avec une solution synthétique contenant du DIM. La cyclohexanone, le xylène et les émulsifiants présents dans le Danadim représentent respectivement 74% et 14% de la DCO et du COT totaux. La figure IV.8 montre clairement que l'évolution de la concentration de DIM, du COT et de la DCO dans les deux solutions est assez similaire, montrant que la présence d'autres composés dans la solution n'a pas d'impact significatif sur les performances du processus.



**Fig IV.8** Variation de la DCO, du COT et de [DIM] pendant le traitement du Danadim par le persulfate activé. Symboles pleins: solution synthétique du Diméthoate, Symboles creux: solution commerciale de Danadim. Conditions opératoires:  $[DIM]_0 = 0,1 \text{ mM}$ ,  $[DIM]_0/[PS]_0 = 1/50$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ , Débit =  $366 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $V=1\text{L}$ .

À la lumière des résultats obtenus, on peut se demander si la seule disparition du DIM est suffisante pour rendre les eaux usées biodégradables. Par conséquent, la mesure de la  $\text{DBO}_5$  a été effectuée pendant la réaction chimique du DIM avec du persulfate activé par la chaleur en utilisant un rapport de  $[DIM]_0/[PS]_0$  de 1/50 à  $60^\circ\text{C}$ .





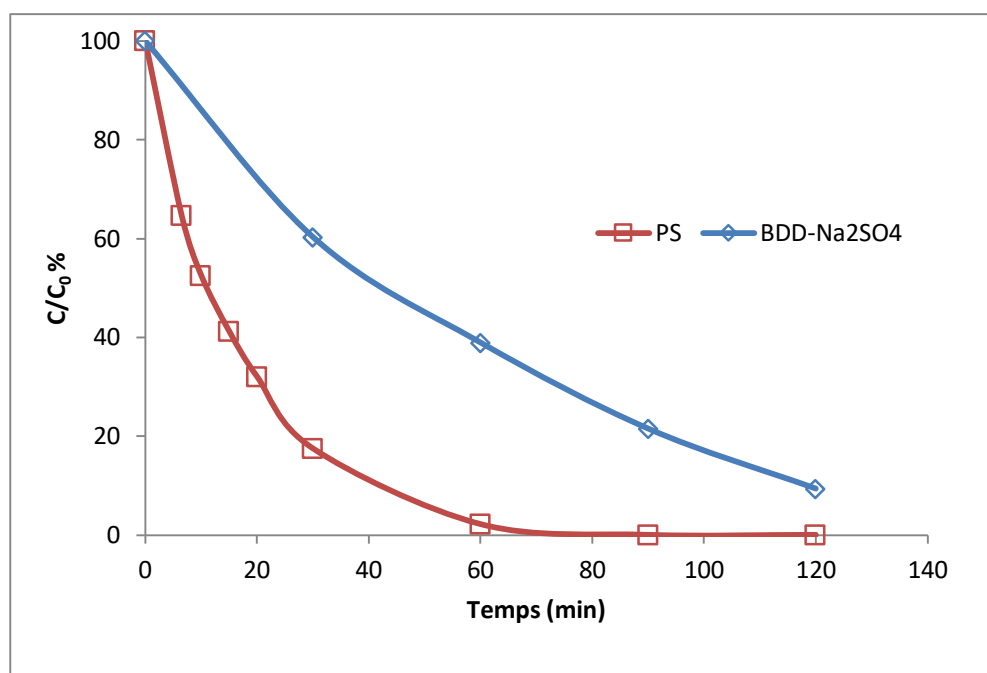
**Fig IV.9** Comparaison de la DCO, la  $\text{DBO}_5$  et le rapport de la biodégradabilité pendant la dégradation du Danadim par les radicaux sulfates pour un rapport  $[\text{DIM}]_0/[\text{PS}]_0$  de 1/50.

Conditions opératoires :  $[\text{DIM}]_0 = 0,1 \text{ mM}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $V = 1\text{L}$ , Débit =  $366 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ .

La figure IV.9 montre que la DCO diminue et devient stable après seulement 15 minutes, ce qui correspond à 38% de la disparition du DIM. La  $\text{DBO}_5$  diminue lentement avant de se stabiliser au bout d'une heure. Le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  représente la biodégradabilité de la solution: une valeur supérieure à 0,4 indique que la solution est biodégradable [17].

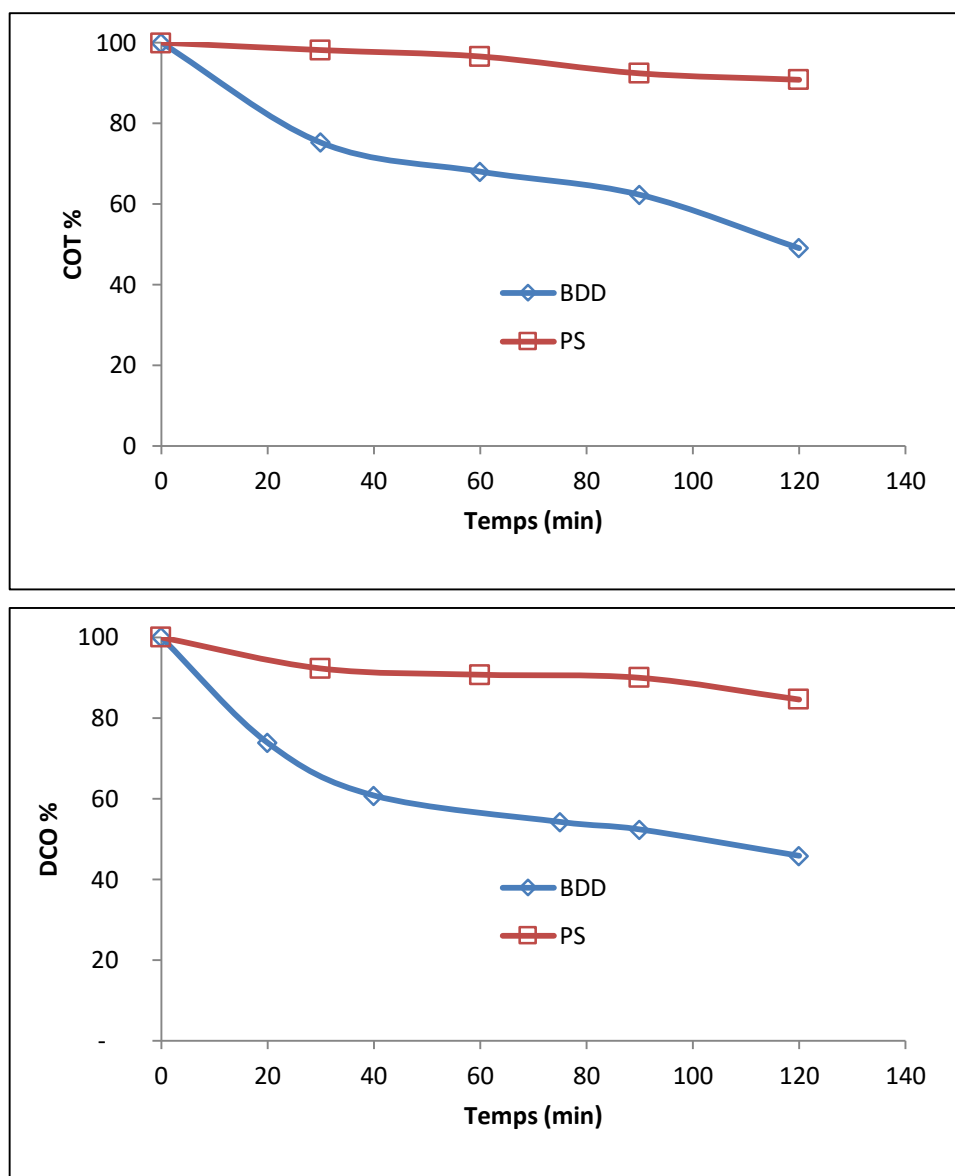
Le graphique de la  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  montre que lors de la réaction du DIM avec des radicaux sulfates, la solution devient plus toxique. Ce dernier résultat exclut la possibilité de traiter une solution de DIM par du persulfate activé.

## IV-5 Comparaison de l'action des radicaux sulfates et hydroxyles sur le DIM



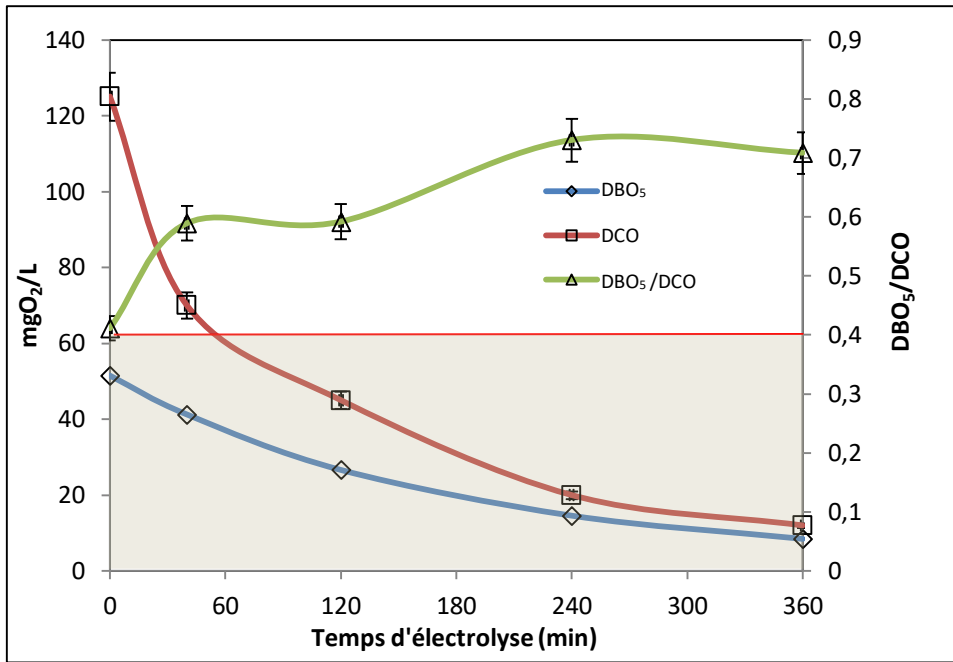
**Fig IV.10** Variation temporelle de la concentration de DIM lors de l'électrolyse dans  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$ . à  $T = 30^\circ\text{C}$  et sous  $i = 1,28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et lors de l'oxydation par le persulfate à  $T=60^\circ\text{C}$  et  $[\text{DIM}]_0/[\text{PS}]_0=1/50$ . Conditions opératoires :  $[\text{DIM}]_0 = 0,1\text{mM}$ , Débit =  $366 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $V = 1\text{L}$ .

La Fig IV.10 montre que la disparition du DIM lors de son oxydation par le persulfate activé thermiquement à  $T = 60^\circ\text{C}$ , était quasi complète au bout de 90 minutes avec un rapport  $[\text{DIM}]_0/[\text{PS}]_0$  de 1/50 pour une concentration de 0,1 mM de DIM. Par contre, l'oxydation électrochimique de DIM à l'aide d'une anode en diamant dopée au bore a montré que la disparition de la molécule cible était quasi complète après une moyenne de 120 min d'électrolyse.

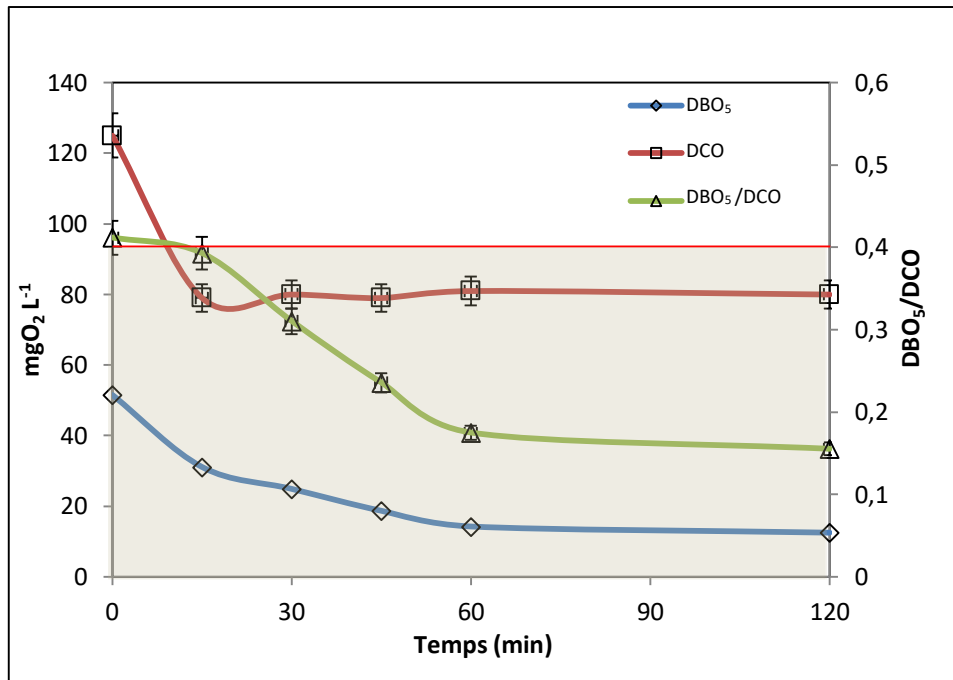


**Fig IV.11** Variation temporelle du COT (a) et de la DCO (b) lors de l'électrolyse de DIM dans le  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$  à  $T = 30^\circ\text{C}$  et sous  $i = 1,28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et lors de l'oxydation par le persulfate à  $T=60^\circ\text{C}$  et  $[\text{DIM}]/[\text{PS}]=1/50$ . Conditions opératoires :  $[\text{DIM}]_0 = 0,1\text{mM}$ , Débit =  $366 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $V = 1\text{L}$ .

Pour le COT et la DCO, la figure IV.11 montre que pour le traitement par le persulfate, seulement 15% était minéralisé. Alors que pour le traitement électrochimique par le DDB, la minéralisation atteint les 50% après 2 heures d'électrolyse, confirmant ainsi la non sélectivité des radicaux hydroxyles avec les composés organiques.



a) DDB



b) PS

**Fig IV.12** Variation temporelle de la DCO, DBO<sub>5</sub> et DBO<sub>5</sub>/DCO lors de l'électrolyse de DIM à dans le  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M}$ . à  $T = 30^\circ\text{C}$  et sous  $i = 1,28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (a) et lors de l'oxydation par le persulfate à  $T=60^\circ\text{C}$  et  $[\text{DIM}]/[\text{PS}]=1/50$  (b). Conditions opératoires :  $[\text{DIM}]_0 = 0,1\text{mM}$ , Débit =  $366 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $V = 1\text{L}$ .

La figure IV.12 présente la mesure simultanée de la DBO<sub>5</sub> et de la DCO qui montre que la toxicité de la solution s'était accrue au cours de la réaction. Ce dernier point souligne que l'utilisation du persulfate pour le traitement de l'eau contenant du DIM doit être évitée. Par contre, lors du traitement électrochimique la solution devient biodégradable.

Ainsi, L'oxydation à base de  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  est présentée comme un traitement oxydant alternatif aux POA basé sur la production de  $\cdot\text{OH}$ . Un radical sulfate possède des caractéristiques uniques, comme être un accepteur d'électrons très puissant qui permet la dégradation de composés persistants, réfractaires au radical hydroxyle.

#### ***IV-6 Conclusion***

Dans cette étude plusieurs conditions opératoires ont été testées : la température, le rapport  $[\text{DIM}]_0/[\text{PS}]_0$  et la présence ou non d'autres composés organiques.

Il en résulte que les radicaux sulfates réagissent avec le DIM d'une façon sélective. En effet la molécule est très faiblement minéralisée. Les mesures de la  $\text{DBO}_5$  mettent en évidence que la réaction du DIM avec les  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  forme des produits qui sont moins biodégradable que la molécule initiale.

On peut conclure donc que le traitement du Danadim par le persulfate doit être exclu.

### **Références bibliographiques**

- [1] W. Matzek, K. E. Carter, *Activated persulfate for organic chemical degradation: A review*, Chemosphere. 151 (2016) 178-188.
- [2] G.D. Fang, J. Gao, D.D. Dionysiou, C. Liu, D.M. Zhou, *Activation of persulfate by quinones: free radical reactions and implication for the degradation of PCBs*, Environmental Science and Technology. 47 (2013) 4605-4611.
- [3] L. Zhao, H. Hou, A. Fujii, M. Hosomi, F.S. Li, *Degradation of 1,4-dioxane in water with heat- and  $Fe^{2+}$ -activated persulfate oxidation*, Environmental Science and Pollution Research. 21 (2014) 7457-7465.
- [4] C. Tan, N. Gao, Y. Deng, W. Rong, S. Zhou, N. Lu, *Degradation of antipyrine by heat-activated persulfate*, Separation and Purification Technology. 109 (2013) 122–128.
- [5] Y. Fan, Y. Ji, D. Kong, J. Lou, Q. Zhou, *Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process*, Journal of Hazardous Materials. 300 (2015) 39–47.
- [6] Y. Ji, Y. Fan, K. Liu, D. Kong, J. Lou, *Thermo activated persulfate oxidation of antibiotic sulfamethoxazole and structurally related compounds*, Water Research. 87 (2015) 1-9.
- [7] Q. Wang, X. Lu, Y. Cao, J. Ma, J. Jiang, X. Bai, T. Hu, *Degradation of Bisphenol S by heat-activated persulfate: Kinetics study, transformation pathways and influences of co-existing chemicals*, Chemical Engineering Journal. 328 (2017) 236–245.
- [8] Y. Chen, P. Deng, P. Xie, R. Shang, Z. Wang, S. Wang, *Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism*, Chemosphere. 168 (2017) 1628-1636.
- [9] N. Potakis, Z. Frontistis, M. Antonopoulou, I. Konstantinou, D. Mantzavinos, *Oxidation of bisphenol A in water by heat-activated persulfate*, Journal of Environmental Management. 195 (2017) 125-132.
- [10] F. Vicente, A. Santos, A. Romero, S. Rodriguez, *Kinetic study of diuron oxidation*

*and mineralization by persulphate: Effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method*, Chemical Engineering Journal. 170 (2011) 127–135.

[11] Y. Ji, C. Dong, D. Kong, J. Lu, Q. Zhou, *Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides*, Chemical Engineering Journal. 263 (2015) 45–54.

[12] Q. Wang, Y. Shao, N. Gao, W. Chu, J. Deng, X. Shen, X. Lu, Y. Zhu, X. Wei, *Degradation of alachlor with zero-valent iron activating persulfate oxidation*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 63 (2016) 379–385.

[13] J. F. Yang, L. M. Yang, S. B. Zhang, L. H. Ou, C. B. Liu, L. Y. Zheng, Y. F. Yang, G. G. Ying, S. L. Luo, *Degradation of azole fungicide fluconazole in aqueous solution by thermally activated persulfate*, Chemical Engineering Journal. 321 (2017) 113–122.

[14] L. Zhou, Y. Zhang, R. Ying, G. Wang, T. Long, J. Li, Y. Lin, *Thermoactivated persulfate oxidation of pesticide chlorpyrifos in aquatic system: kinetic and mechanistic investigations*, Environmental Science of Pollution Research. 24 (2017) 11549–11558.

[15] M. H. Rasoulifard, M. Akrami, M. R. Eskandarian, *Degradation of organophosphorus pesticide diazinon using activated persulfate: Optimization of operational parameters and comparative study by Taguchi's method*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 57 (2015) 77–90.

[16] X. Chen, M. Murigananthan, Y. Zhang, *Degradation of p-Nitrophenol by thermally activated persulfate in soil system*, Chemical Engineering Journal. 283 (2016) 1357–1365.

[17] N. A. Salles, F. Fourcade, F. Geneste, D. Floner, A. Amrane, *Relevance of an electrochemical process prior to a biological treatment for the removal of an organophosphorous pesticide, phosmet*, Journal of Hazardous Materials, 181 (1–3) (2010) 617–623.

# **CONCLUSION GENERALE**



## CONCLUSION GENERALE

La détérioration de la qualité de l'eau douce est essentiellement liée à l'activité industrielle et agricole de l'homme. La recherche scientifique doit proposer des solutions aux générations futures pour traiter la pollution induite par les progrès technologiques. Il n'y a pas de procédé universel pour traiter toutes les sources de pollution, le traitement doit s'adapter à la nature des polluants et leurs concentrations. Il est aussi préférable de traiter la pollution à sa source pour une plus grande efficacité et une réduction des coûts. Parmi les traitements pouvant apporter des solutions pour traiter les eaux agricoles, cette étude a permis de montrer que l'oxydation électrochimique utilisant une anode de diamant dopé au bore est intéressante.

Ce travail utilise comme molécule modèle un pesticide de la famille des organophosphorés : le Diméthoate. Ce pesticide est très largement utilisé dans les pays méditerranéens pour l'arboriculture fruitière. L'essentiel des résultats obtenus a montré que :

\* La dégradation par oxydation électrochimique utilisant une anode DDB du pesticide suit une cinétique de pseudo-premier ordre. Son élimination est quasi complète après  $0,2 \text{ Ah.L}^{-1}$  d'électrolyse pour une concentration initiale de  $0,1 \text{ mM}$ , concentration représentative des pratiques agricoles. La molécule ayant été entièrement dégradée, seulement 50% de la matière organique initiale est minéralisée.

\* La présence de chlorures dans la solution permet d'accélérer sensiblement la vitesse de disparition de la molécule cible. En effet, la réaction de ces anions avec des radicaux hydroxyles génère des espèces de chlore actif qui à leur tour réagissent chimiquement sur la matière organique. Cependant, la formation d'ions chlorates et les perchlorates (issue de l'oxydation des chlorures) a été détectée ainsi que des organochlorés dont la concentration augmente avec la durée de l'électrolyse. La présence de ces produits indésirables augmente la toxicité de la solution d'une manière considérable. En conséquence, l'utilisation ou la présence de chlorures n'est pas recommandée dans le procédé.

\* La valeur du courant appliqué joue un rôle important sur le taux de minéralisation: dans le régime diffusionnel (quand  $i > i_{lim}$ ), l'élimination du COT n'est pas affectée par la valeur de la densité de courant alors que le taux d'élimination de la DCO augmente avec une intensité de courant plus élevée. Ce phénomène s'explique par le fait que la quantité et la nature des intermédiaires dépendent de l'intensité appliquée. En effet, une intensité de courant plus élevée peut produire un plus grand nombre de radicaux hydroxyles physisorbés à l'anode générant des intermédiaires ayant une DCO équivalente inférieure.

\* La mesure de la  $DBO_5$  couplée à la valeur de la DCO permet d'estimer la biodégradabilité de l'effluent, celle-ci montre qu'après 20 min d'électrolyse, la solution devient facilement biodégradable (le rapport  $DBO_5/DCO$  est supérieur à 0,4).

\* Certains composés intermédiaires ont été identifiés. La comparaison avec les résultats d'une autre étude portant sur la dégradation de ce même pesticide par un procédé photocatalytique, met en évidence que la dégradation électrochimique est très rapide, le nombre d'intermédiaires identifiés est inférieur à celui trouvé par Evgenidou et al.

\* Une étude réalisée sur un autre pesticide, le Glyphosate (GLY) a montré qu'un taux de disparition de 84% a été atteint après 180 min d'électrolyse. Comme pour le DIM, la cinétique suit une loi du premier ordre. Pour cette même durée, l'abattement de la DCO et du COT n'a été, respectivement, que de 53% et 64%.

\* La présence dans la solution à traiter d'un autre pesticide comme le Glyphosate retarde la dégradation du DIM. Il en est de même pour le taux de minéralisation. En effet, le suivi de la DCO et du COT au cours de l'électrolyse du mélange DIM/ GLY montre un léger retard de l'abattement par rapport aux traitements des deux pesticides seuls. Ce qui met en évidence un effet de compétition entre les molécules actives dans leur réaction avec les radicaux hydroxyles.

Une dernière partie a été consacrée à l'oxydation du Diméthoate (DIM) par le persulfate activé par la chaleur, l'étude a été réalisée à une température de 60°C. Les résultats obtenus dans cette partie ont montré que :

- La disparition du pesticide était quasi complète au bout de 90 minutes avec un rapport important  $[DIM]_0 / [PS]_0$  de 1/50 pour une concentration de 0,1 mM de DIM alors que seulement 15% était minéralisé. Ce résultat confirme donc l'action sélective des radicaux sulfates avec les substances organiques. La mesure simultanée de la  $DBO_5$  et de

la DCO a montré que la toxicité de la solution s'était accrue au cours de la réaction. Ce procédé oblige une utilisation de PS importante et les paramètres globaux montrent que la solution devient plus réfractaire au cours du traitement, cette technique n'est donc pas conseillée.

Au terme de ce travail, nous suggérons :

- Une étude plus approfondie sur l'oxydation électrochimique avec une anode DDB portant sur le degré de compétition des pesticides susceptibles d'être présents dans un effluent réel contenant plusieurs pesticides, leurs capacités à être oxydés et éliminés ainsi que leur cinétique.
- Une identification et quantification des composés intermédiaires apparaissant au cours de l'électrolyse en fonction des conditions opératoires permettrait de mieux comprendre le rôle de ces composés dans le caractère biodégradable de la solution électrolysée.
- La faisabilité ayant été démontrée, il serait intéressant de coupler ce procédé avec un procédé biologique (boues activées) ou physicochimique (adsorption, coagulation floculation ...) afin de réduire le coût de fonctionnement.

# **ANNEXE**

# ANNEXE 1

## HPLC

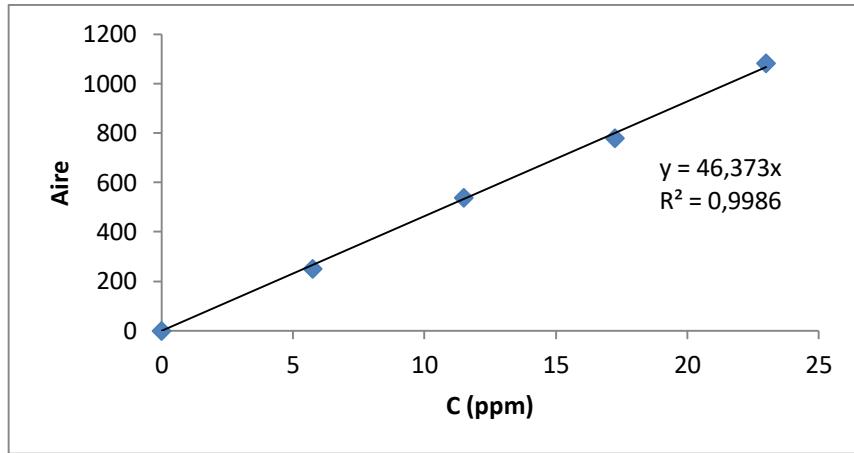


Fig.1 Courbe d'étalonnage du Dimethoate (dans le KNO<sub>3</sub> 0,05 M) est réalisée au niveau de l'HPLC

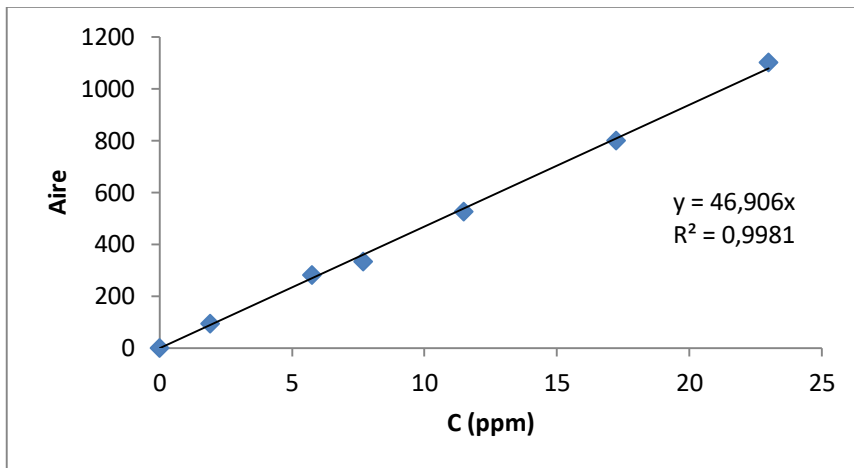


Fig.2 Courbe d'étalonnage du Dimethoate (dans le KCl 0,05 M) est réalisée au niveau de l'HPLC

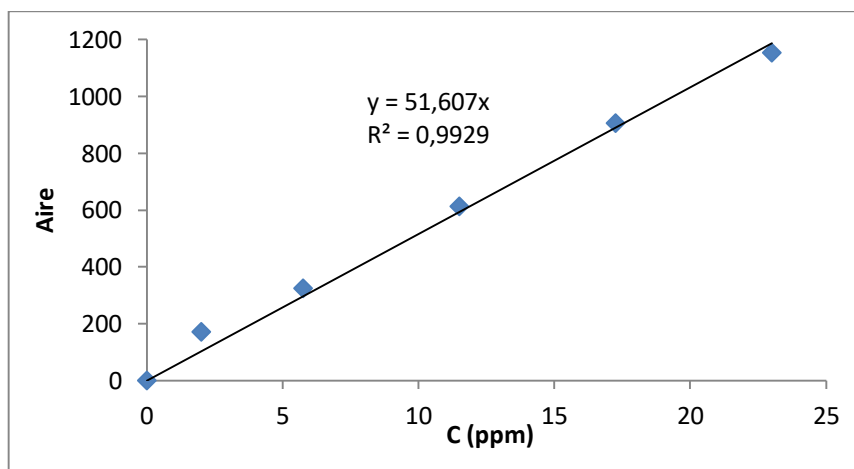


Fig.3 Courbe d'étalonnage du Dimethoate (dans le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M) est réalisée au niveau de l'HPLC

La concentration du Dimethoate dans le Danadim a été vérifié (400g/L)

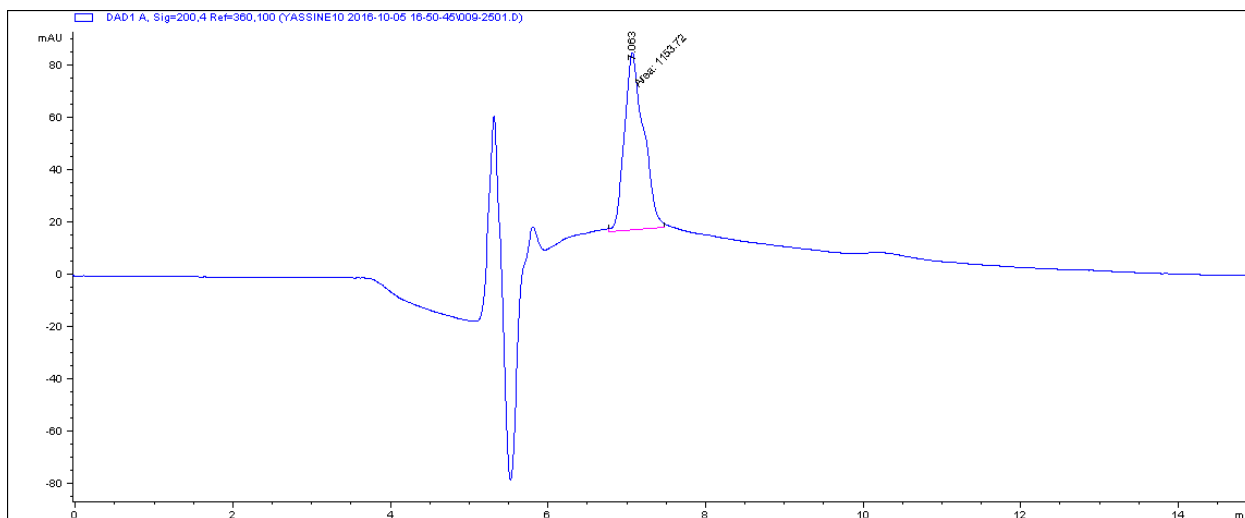


Fig.4 Chromatogramme d'un échantillon contenant 0,1 mM de Dimethoate (23ppm)

L'aire enregistrée est de : 1153,72 d'après la courbe d'étalonnage C= 24.6 ppm.

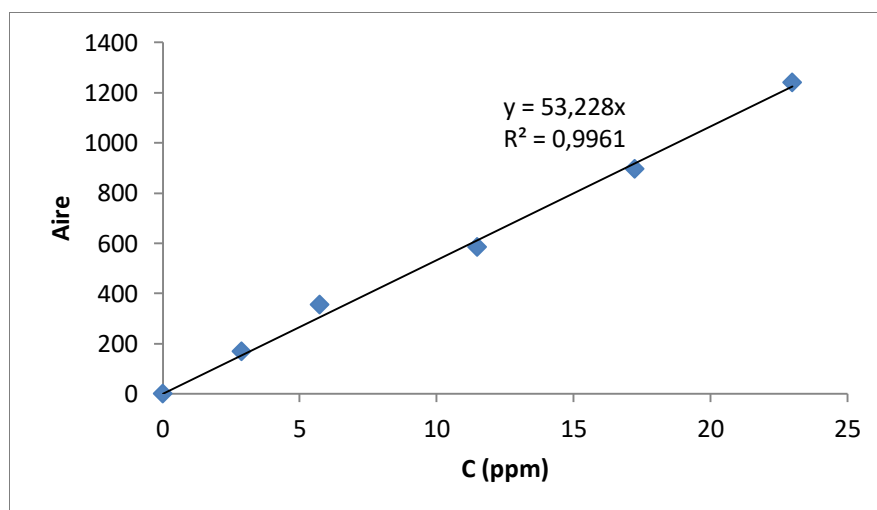


Fig.5 Courbe d'étalonnage du Dimethoate dans le persulfate 5 mM est réalisée au niveau de l'HPLC

## ANNEXE 2

### Chromatographie ionique

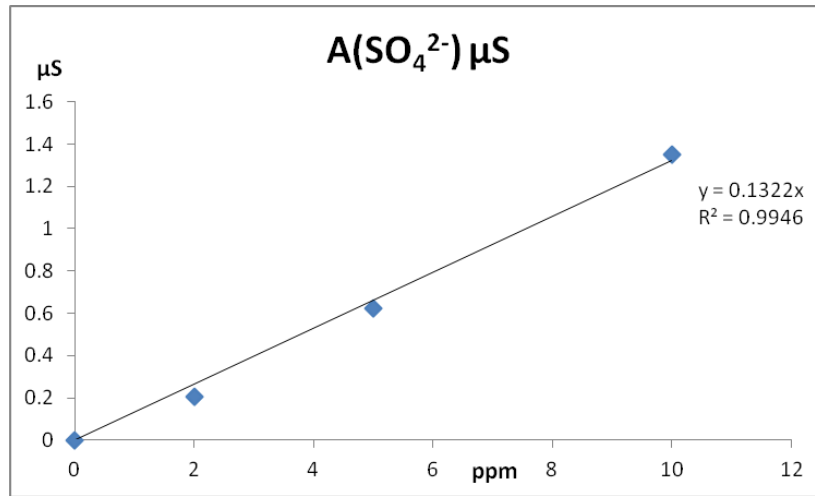


Fig.1 Courbe d'étalonnage des sulfates est réalisée au niveau de la chromatographie ionique

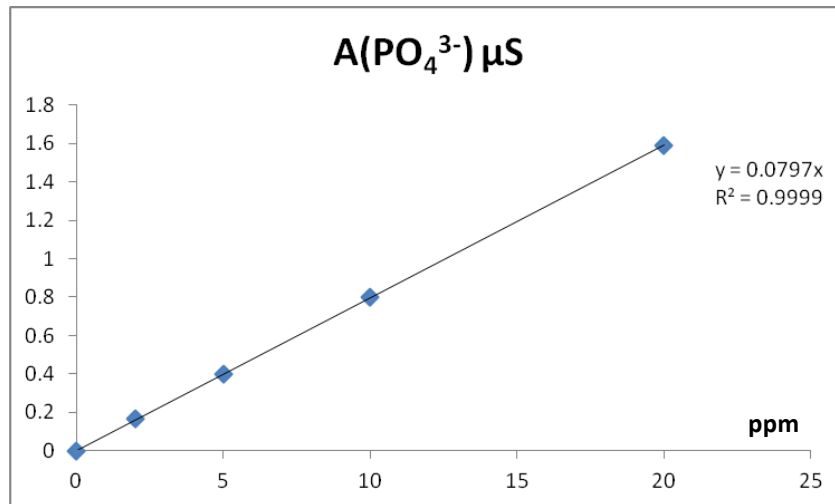


Fig.2 Courbe d'étalonnage des phosphates est réalisée au niveau de la chromatographie ionique

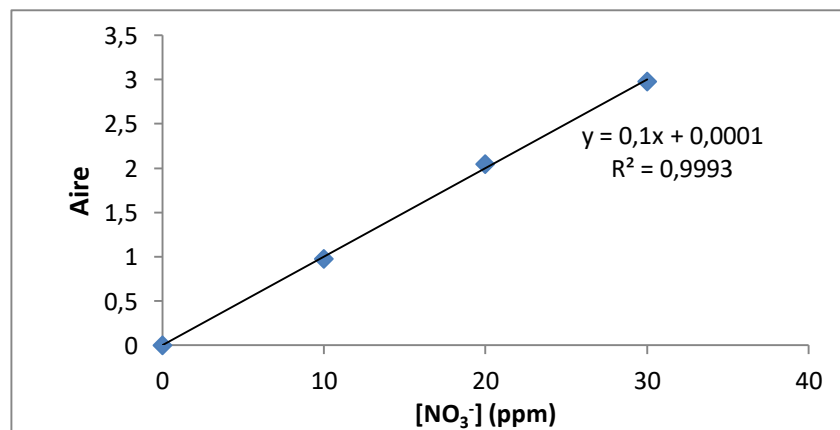


Fig.3 Courbe d'étalonnage des nitrates est réalisée au niveau de la chromatographie ionique

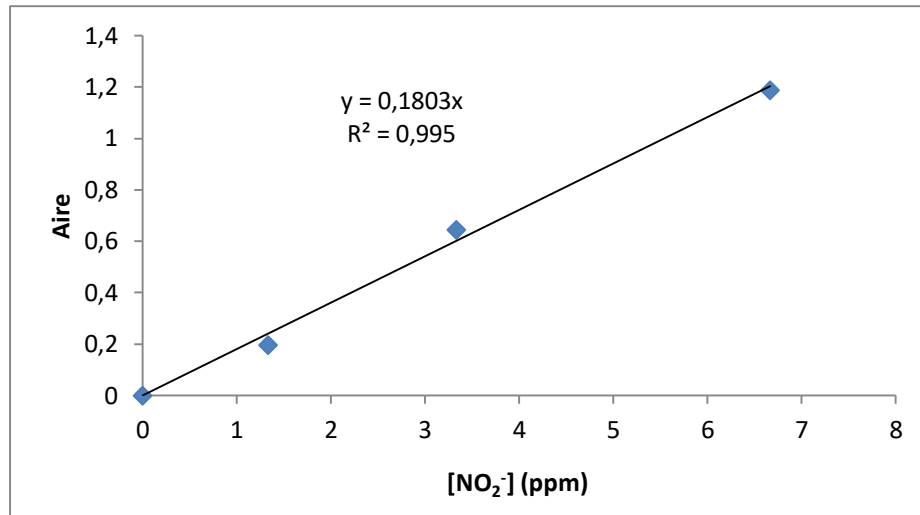


Fig.4 Courbe d'étalonnage des nitrites est réalisée au niveau de la chromatographie ionique

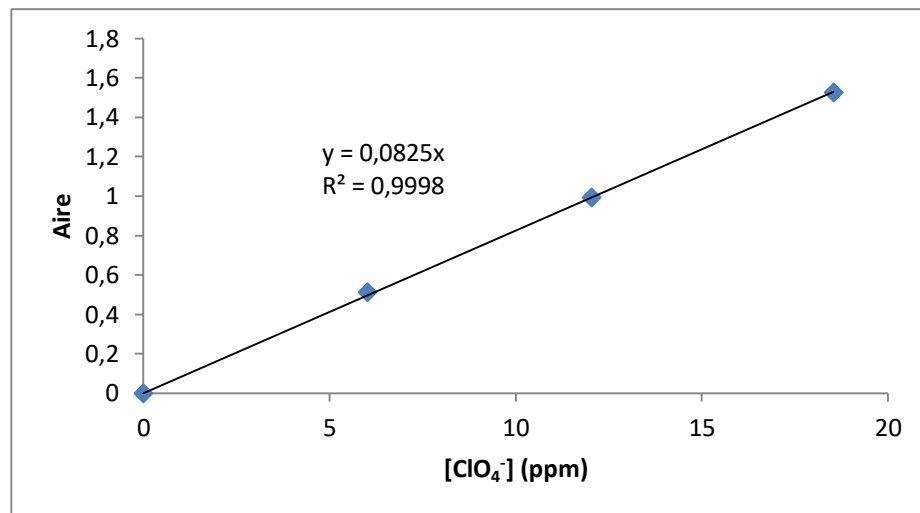


Fig.5 Courbe d'étalonnage des perchlorates est réalisée au niveau de la chromatographie ionique

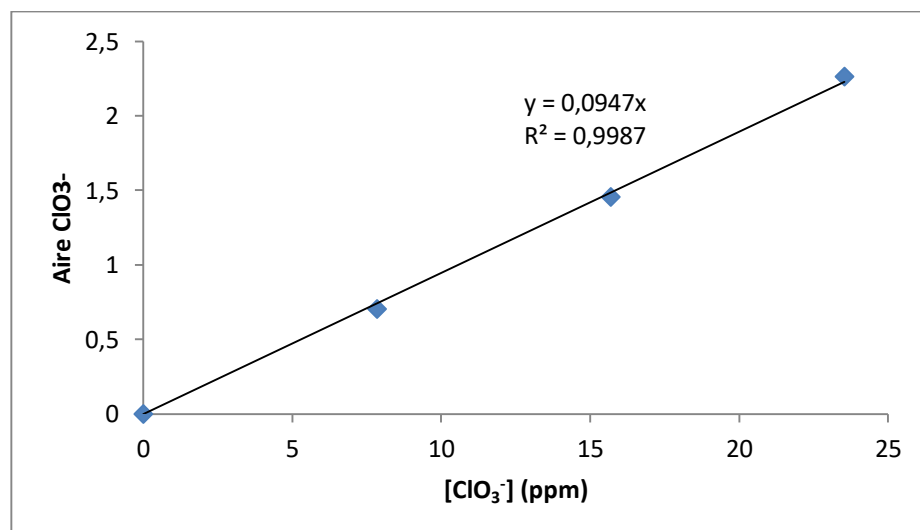


Fig.6 Courbe d'étalonnage des chlorates est réalisée au niveau de la chromatographie ionique



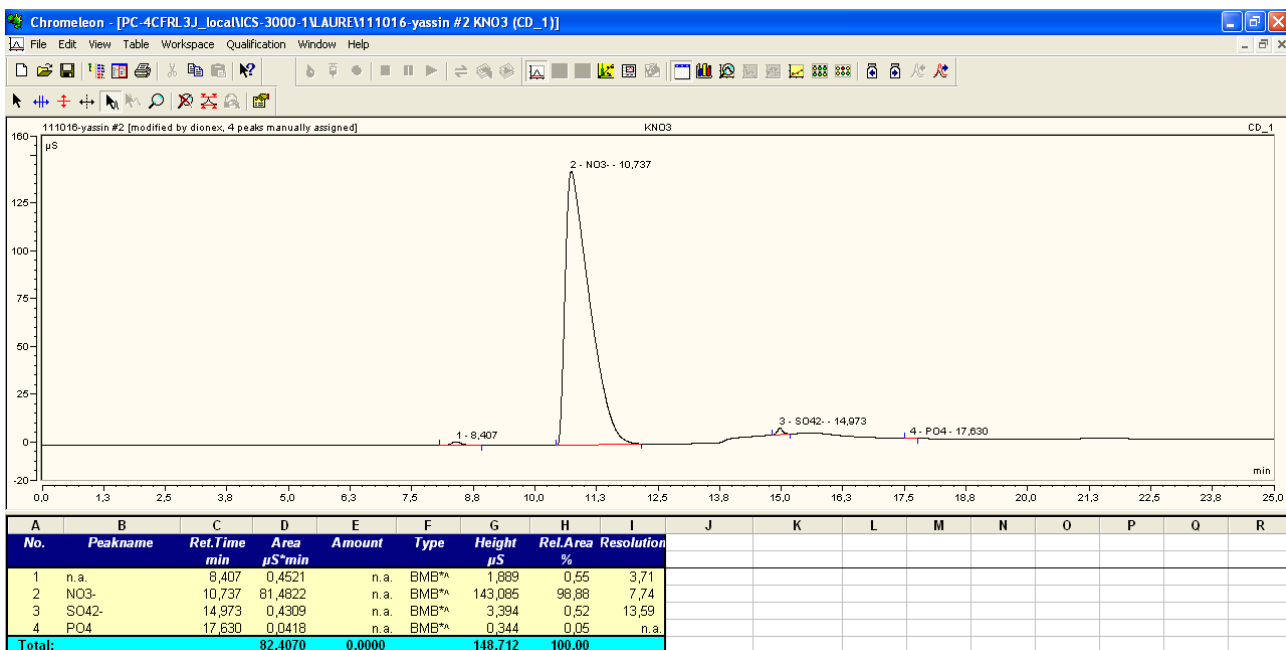


Photo 1. Après 6 heures d'électrolyse (Cellule) de Dimethoate 0,1mM dans le KNO3 0,05M sous 0,25A

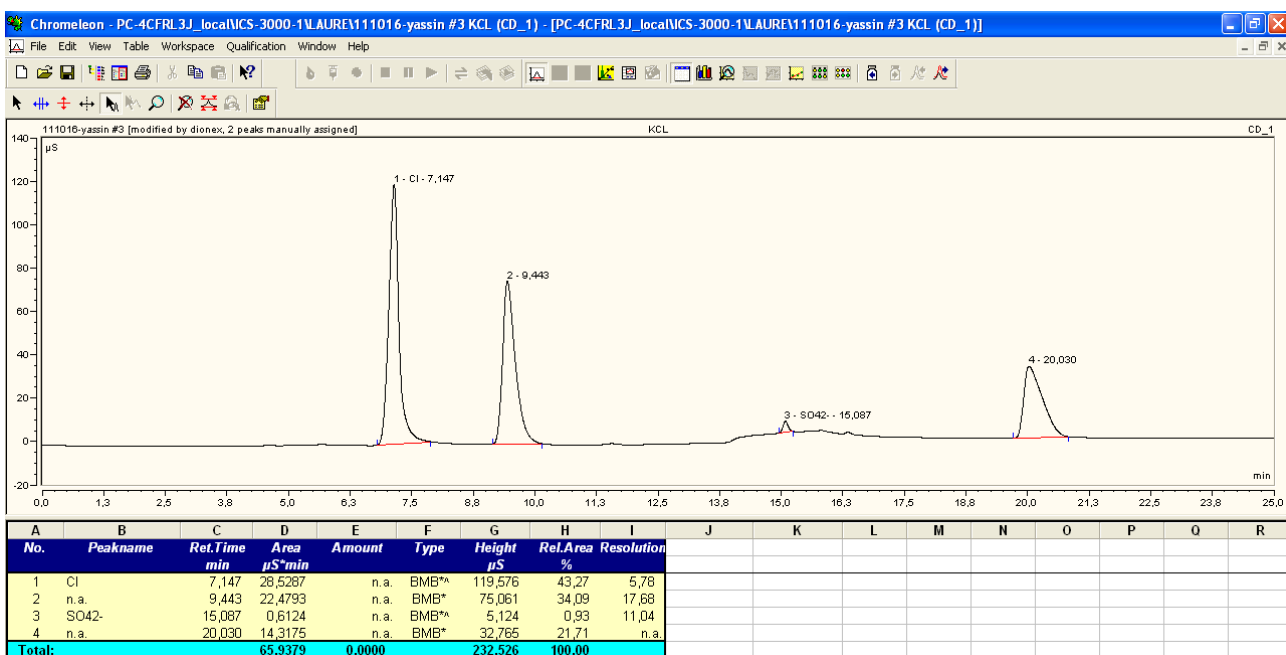


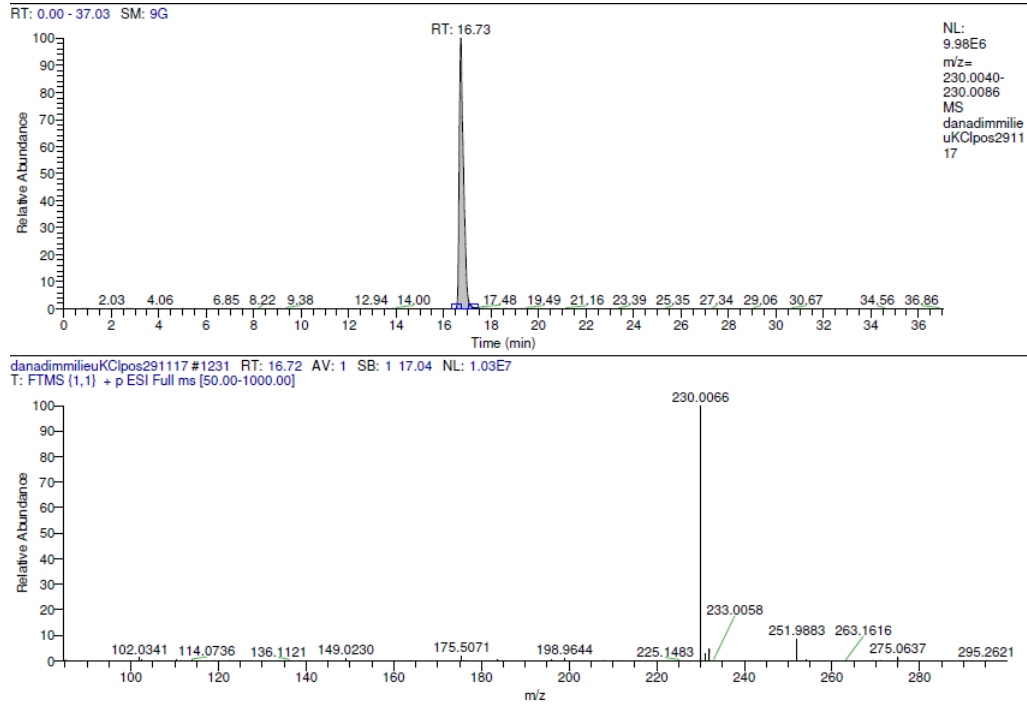
Photo 2. Après 6 heures d'électrolyse (Cellule) de Dimethoate 0,1mM dans le KCl 0,05M sous 0,25A

# ANNEXE 3

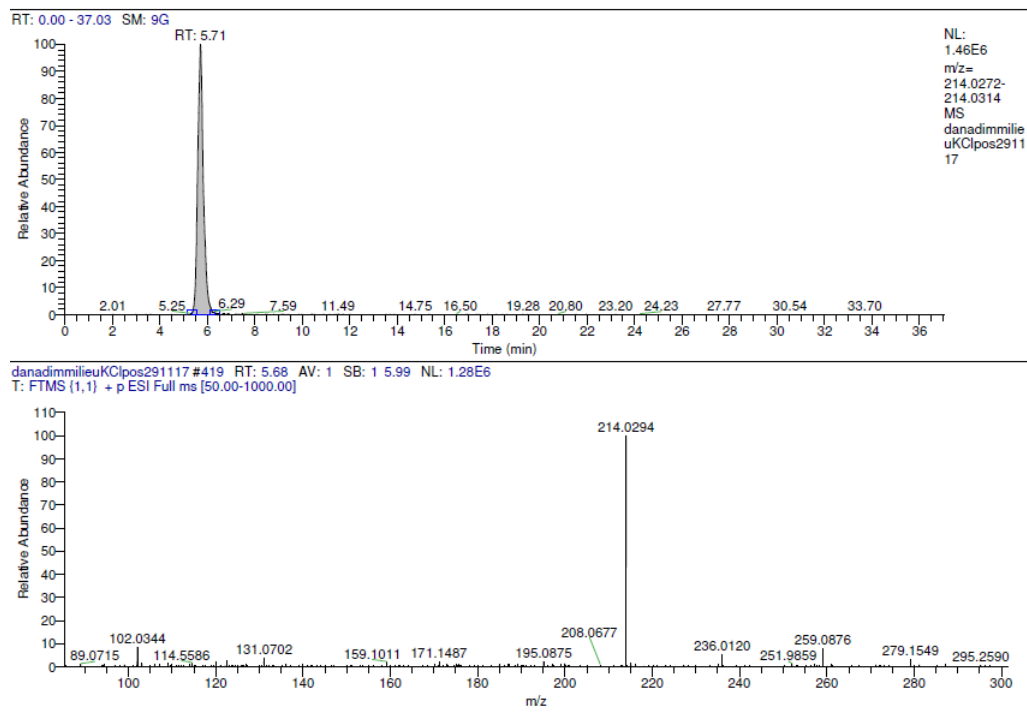
## *Chromatogrammes et spectres de masse associés*

(Échantillon : « Danadin KCL » t = 45 min - injecté le 29/11/2017)

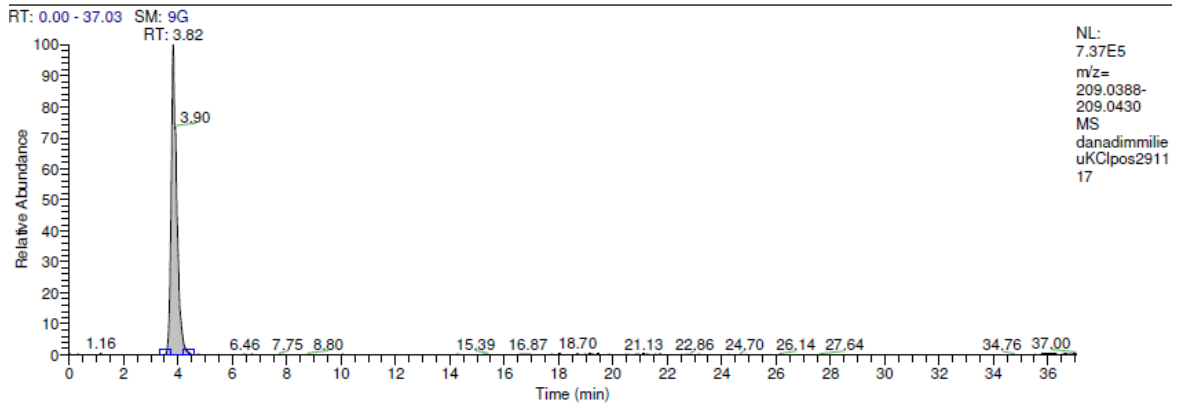
**m/z = 230.0063**



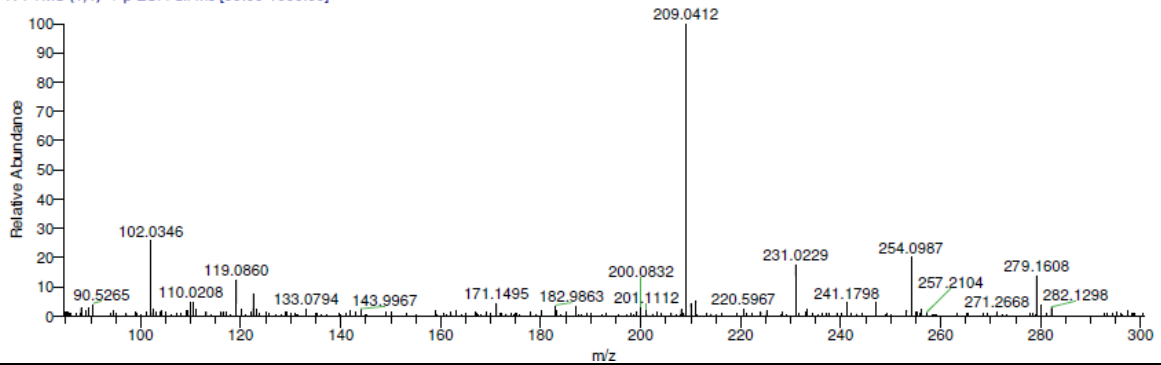
**m/z = 214.0293**



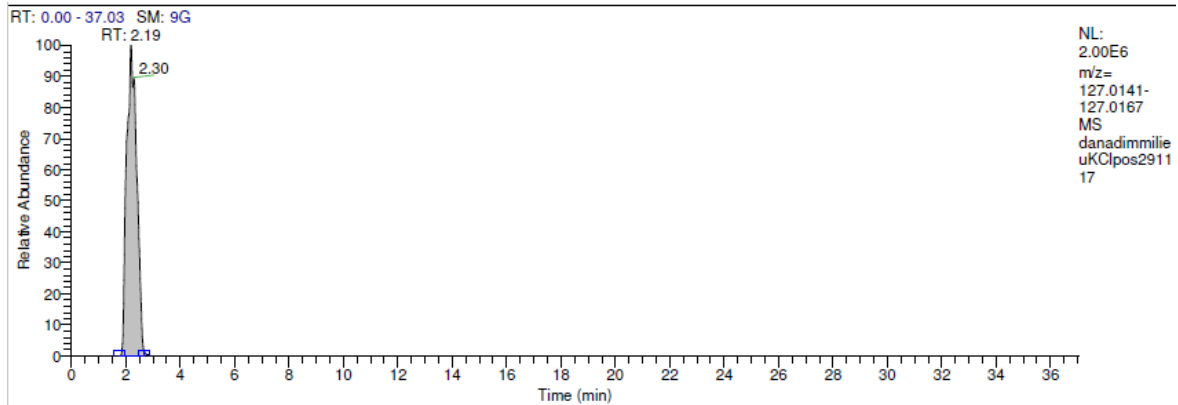
### m/z = 209.0409



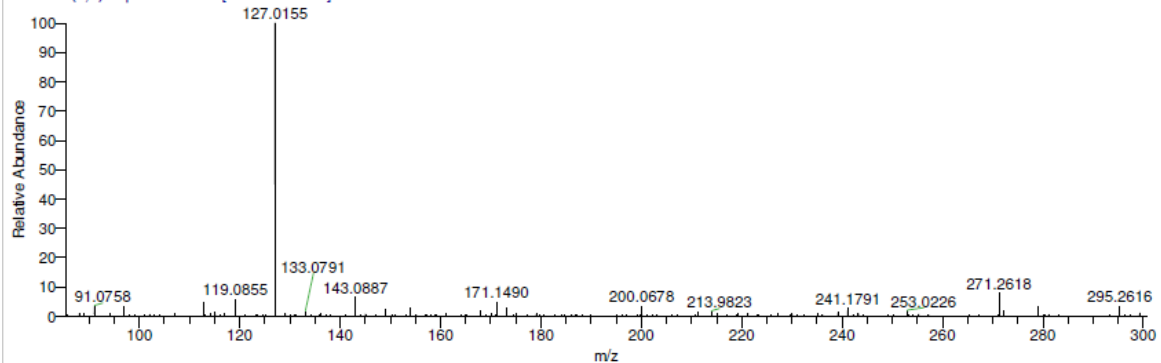
danadimmilieuKClpos291117 #281 RT: 3.81 AV: 1 SB: 2 4.23, 3.59 NL: 7.20E5  
T: FTMS (1,1) + p ESI Full ms [50.00-1000.00]



### m/z = 127.0154



danadimmilieuKClpos291117 #161 RT: 2.18 AV: 1 SB: 1 2.57 NL: 1.69E6  
T: FTMS (1,1) + p ESI Full ms [50.00-1000.00]



## **Production Scientifique**

### **Publications scientifiques**

Yassine Aimer, Omar Benali, Karine Groenen Serrano, "Study of the Degradation of an Organophosphorus Pesticide Using Electrogenerated Hydroxyl Radicals or Heat-activated Persulfate" *Journal of Separation and Purification Technology* volume 208 (2019) 27-33 "<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.066>".

Yassine Aimer, Omar Benali, Rachid Salghi, Laure Latapie, Karine Groenen Serrano. "Removal of Pesticides by Electrochemical Oxidation using a Boron Doped Diamond Anode" *Journal of Materials and Environmental Science* Volume 8 N 3, 2017 pp. 777-1138.

### **Communications orales nationales et internationales**

Yassine Aimer, Omar Benali, Karine Groenen Serrano, "Potentialities of Boron Doped Diamond Electrode for the Electrochemical Oxidation of Dimethoate". "2nd Workshop on Electrochemical Engineering: new bridges for a new knowledge on electrochemical engineering" (Join Event - Electrochemical Engineering) within the 10th World Congress of Chemical Engineering on 1-5 October 2017, Barcelona, Spain.

Yassine Aimer, Omar Benali, Karine Groenen Serrano, "Electrochimie : Nouveau Procédé pour les Traitements des Pesticides". "Journée Grand Sud-Ouest 2017 de la Société Chimique de France le 24 Novembre 2017, Toulouse, France".

### **Communications Posters**

Yassine Aimer, Omar Benali, Karine Groenen Serrano. "Comparative Study of the Removal of Dimethoate by Activated Persulfate and Electrochemical Oxidation", 6th International Congress on Green Process Engineering, 3-6 June 2018, Toulouse, France.

Yassine Aimer, Omar Benali, Karine Groenen Serrano, "Elimination des Pesticides par Oxydation Electrochimique en Utilisant une Anode de Diamant Dopée au Bore", la 2ème journée scientifique des doctorants le 21 Décembre 2017, Sidi Bel Abbes, Algérie.

Yassine Aimer, Omar Benali, Karine Groenen Serrano, "The Electrochemical Oxidation Treatment on Anode Diamond Dope Boron of Agricultural Discharges Loaded With Pesticides", the Third International Conference on New Trends in Chemometrics and Applications, Ankara University, Faculty of Pharmacy, 25–28 May 2016 Antalya, Turkey.

Yassine Aimer, Omar Benali, Karine Groenen Serrano, "Traitement par oxydation électrochimique de rejets agricoles chargés en pesticides", Journée des Doctorants LGC « JDD 2015 », le 25 Novembre 2015, Toulouse, France.

## **Traitement par oxydation électrochimique des rejets agricoles chargés en pesticides**

### **Résumé:**

Les rejets des effluents de pratiques agricoles (traitements phytosanitaires, lavage du matériel et rinçage des atomiseurs) impactent directement les écosystèmes. Ces pratiques constituent une menace pour l'environnement, les êtres vivants et la santé humaine. Il est donc nécessaire de concevoir des procédés pour detoxifier les résidus de pesticides avant leur déversement dans le milieu naturel. Cette étude est consacrée à l'oxydation électrochimique d'un composé organophosphoré, le Diméthoate (DIM) avec une anode de diamant dopé au bore. Ces résultats ont ensuite été comparés à ceux obtenus par oxydation avec le radical sulfate. Dans les deux cas, la molécule cible a disparu mais sa réaction sélective avec les radicaux sulfates a conduit à la génération d'intermédiaires réactionnels moins biodégradables que le composé organique initial. Tandis que l'oxydation électrochimique du DIM via les radicaux hydroxyles a montré qu'il était possible de rendre la solution plus biodégradable sans atteindre une minéralisation complète.

**Mots clés:** Oxydation électrochimique, Diméthoate, Pesticide, Diamant dopé au Bore, rejets agricoles.

## **Treatment of agricultural waste containing pesticides by electrochemical oxidation**

### **Abstract:**

The discharges of the agricultural practices (phytosanitary treatments, rinsing of equipment and atomizers) constitute an important cause of the ecosystem degradation. These practices establish a direct threat for the environment, the living beings and especially for the human health. Consequently, the development of processes to detoxify the pesticide residues before their release in the environment is needed. This study is devoted on the electrochemical oxidation of an organophosphorus compound, the Dimethoate (DIM) using a boron doped diamond anode. The obtained results were compared with the ones obtained by oxidation with the sulfate radical. For both cases, the target molecule has disappeared but the selective reaction of sulfate radicals with organics led to the production of intermediates which are less biodegradable than DIM. Whereas the electrochemical oxidation of DIM *via* hydroxyl radicals showed that it was possible to render the solution biodegradable without reaching a complete mineralization.

**Keywords:** Electrochemical oxidation, Dimethoate, Pesticide, Boron-doped diamond, Agricultural waste.