

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة
Année 2019

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat

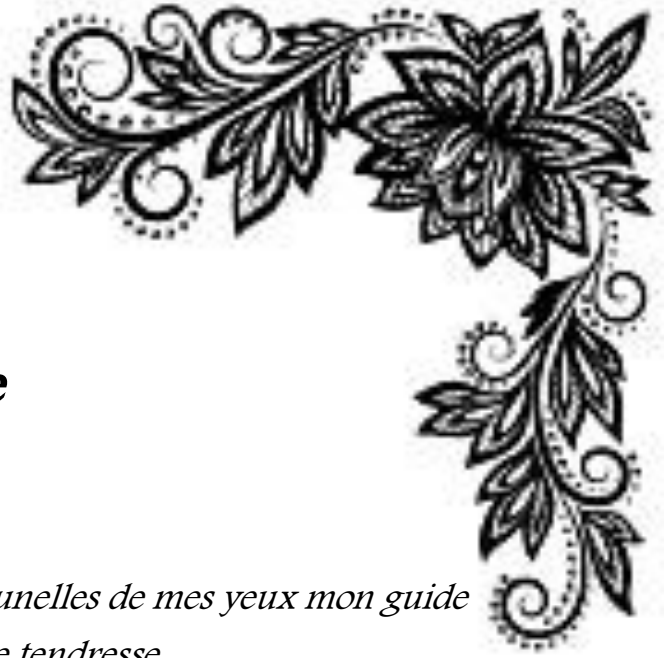
Option : Chimie analytique et environnement

Dégradation électro-photocatalytique d'un herbicide à l'aide d'une électrode bifonctionnelle

Presenté par: **Melle. Karima BARBARI**

Devant le jury composé de :

Mr. HAZOURLI Sabir	Président	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Mr. DELIMI Rachid	Rapporteur	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Mr. SEHILI Tahar	Examineur	Professeur	Université Mentouri Constantine
Mr. AFFOUNE Abed Mohamed	Examineur	Professeur	Université 8 Mai 1945 Guelma
Mr. GHORAB M. Fouzi	Examineur	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba



Dédicace

*A mes deux adorables et agréables parents, prunelles de mes yeux mon guide
dans ma vie, le symbole de tendresse*

*ma très chère maman **Habiba** et meilleur des pères mon père **Kamel***

*Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de vos
Sacrifices*

*Mon cher frère **ZIAD** qui est toujours à mes côtés,
tes encouragements constants ont toujours été pour moi
des plus précieux*

*Toute la famille **BARBARI***

*Tous mes amis et mes collègues pour tout l'encouragement et le soutien que j'ai
trouvé auprès de vous*



KARIMA

Remerciements

Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer mon travail de recherche.

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (LTEVDI) à l'Université d'Annaba (Algérie)

*Je souhaite tout d'abord remercier mon encadreur Monsieur **Rachid DELIMI** Professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba, pour avoir accepté de diriger cette thèse et de sa patiente durant la période de l'encadrement.*

*Je remercie vivement Monsieur **Sabir HAZOURLI** professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de thèse de doctorat*

*Je voudrais aussi remercier tous les membres de jury, Monsieur **Tahar SEHILI**, professeur à l'université Frères Mentouri de Constantine, Monsieur **Abed Mohamed AFFOUNE**, professeur à l'université de Guelma, et Monsieur **M. Fouzi GHORAB** professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba avec ma profonde gratitude de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et d'avoir accepté de le juger.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Mehmet A. Oturan**, Professeur à l'Université Paris-Est Marne-La Vallée et Madame **Nihal Oturan**, Docteur Ingénieur au Géomatériaux et Environnement à l'Université Paris Est Marne la Vallée pour leur collaboration avec notre laboratoire.*

*J'adresse mes vifs et sincères remerciements à **Abdelhak DJEMEL** pour son aide et son soutien*

*Je remercie mes chères amies **Marwa, Hadjer, Hanene, Samia, Lamia, Samira, Fatima, Wafa, Rahma et Amina** pour leur soutien moral et leur aide.*

*Mes remerciements s'adressent également à Mme **Zahia Benredjem** Maître de Conférences à l'université Badji-Mokhtar Annaba pour l'aide qu'elle m'a toujours prodiguée*

Et Enfin je remercie toute ma famille pour leur soutien moral et leur aide, ainsi que tous ce qui m'ont soutenu et aidé tout au long de cette étude et toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail.

Abstract

This manuscript reports performance of single processes (photocatalysis and electrooxidation) and that of their coupling (electro-photocatalysis) on for the degradation and mineralization of the herbicide fenuron (1,1-dimethyl-3-phenylurea). In the coupling implemented in this work, electro-oxidation takes place on one side of a bifunctional electrode and photocatalysis on the other side. The characterization study of the new bifunctional electrode prepared ($\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Ti}/\text{TiO}_2$) by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectrometry and X-ray diffraction analysis and showed that the anodic side ($\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$) is covered with a tetragonal $\beta\text{-PbO}_2$ film and that the photocatalytic side (Ti/TiO_2) consists of an anatase phase of TiO_2 . Removal of fenuron by electro-oxidation and photocatalysis was successfully performed. On the other hand, the photocatalytically-assisted electro-oxidation (photo-electro-oxidation) showed higher performances for the degradation and mineralization (97%) of fenuron than those of single processes (electrooxidation and photocatalysis). The study of the influence of operating parameters on coupling performance highlighted the positive effect of increase in current density. Conversely, an increase in fenuron concentration led to a decrease in degradation rate and COD removal. It was also found that the mineralization efficiency is higher in a neutral medium

Keywords: Electro-oxidation; Photocatalysis; Photo-electro-oxidation; Fenuron; Bifunctional electrode; Lead dioxide

Résumé

Ce manuscrit rend compte de la performance de procédés simples (photocatalyse et électro-oxydation) et de leur couplage (électro-photocatalyse) pour la dégradation et la minéralisation de l'herbicide fénuron (1,1-diméthyle-3-phenylurée). Dans le couplage, l'électro-oxydation a lieu sur une face d'une électrode bifonctionnelle et la photocatalyse sur l'autre face. L'étude de caractérisation de la nouvelle électrode bifonctionnelle préparée ($\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{TiO}_2$) par microscopie électronique à balayage, spectrométrie X à dispersion d'énergie et par diffraction des rayons X a montré que le côté anodique ($\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$) est recouvert d'un film tétragonale de $\beta\text{-PbO}_2$ et le côté photocatalytique (Ti/TiO_2) est constitué d'une phase anatase de TiO_2 . L'élimination du fénuron par électro-oxydation et photocatalyse a été réalisée avec performance. Par contre, l'électro-oxydation assistée par photocatalyse (photo-électro-oxydation) a montré des performances plus élevées pour la dégradation et la minéralisation (97%) du fénuron par rapport aux procédés simples (électro-oxydation et photocatalyse). L'étude de l'influence des paramètres opératoires sur les performances de couplage a mis en évidence l'effet positif de l'augmentation de la densité de courant. À l'inverse, une augmentation de la concentration de fénuron a entraîné une diminution des taux de dégradation et de l'élimination de la DCO. Il a également été constaté que l'efficacité de la minéralisation est plus élevée en milieu neutre.

Mots-clés : Electro-oxydation; Photocatalyse; Photo-électro-oxydation ; Fénuron; Electrode bifonctionnelle; Dioxyde de plomb.

ملخص

تشير هذه الأطروحة إلى أداء العمليات الفردية (التحفيز الضوئي و الأكسدة الكهربائية) وأداء إقترانهما (التحفيز الكهروضوئي) لتدهور وتمعدن مبيد الأعشاب فينورون (1,1-diméthyle-3-phenylurée) باستخدام قطب كهربائي جديد ثنائي الوظيفة حيث يحدث التأكسد الكهربائي على جانب واحد والتحلل الضوئي على الجانب الآخر. إن إجراء توصيف القطب ثنائي الوظيفة المركب عن طريق المسح المجهري الإلكتروني، وطيف الأشعة السينية المشتت للطاقة وتحليل حيود الأشعة السينية أظهر أن الجانب الأنودي (Ti/ SnO₂-Sb₂O₃/ PbO₂) مغطى بطبقة رباعية النغمات من β-PbO₂ وأن جانب التحفيز الضوئي (Ti/TiO₂) يتكون فقط من أناتاس. تم القضاء على فينورون بنجاح بواسطة الأكسدة الكهربائية و التحفيز الضوئي. إلا أن إقترانهما (التحفيز الكهروضوئي) أظهر فعالية أكبر في إزالته وكذا تمعدنه (97%) مقارنة بالعمليات الفردية للأكسدة الكهربائية و التحفيز الضوئي. دراسة العوامل الوظيفية المؤثرة على فعالية التحفيز الكهروضوئي أوضحت أن لتزايد كثافة الكهرباء تأثير إيجابي. على عكس تزايد تركيز فينورون أدى الى تناقص معدل إزالته و تمعدنه. وقد وجد أيضا أن فعالية تمعدن أعلى في وسط معتدل.

الكلمات المفتاحية: الأكسدة الكهربائية ; التحفيز الضوئي ; التحفيز الكهروضوئي; فينورون; قطب كهربائي ثنائي الوظيفة; ثاني أكسيد الرصاص; .

Table de matière

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE

1

Partie théorique

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES PESTICIDES

4

I.1. Définition

4

I.2. Classification

4

I.3. Devenir des pesticides dans l'eau

7

I.3.1. Transfert des pesticides vers les eaux de surface (ruissellement)

7

I.3.2. Transfert des pesticides vers les eaux souterraines (lessivage)

7

I.4. Effet des pesticides sur l'environnement et sur la santé

8

I.4.1. Effets sur l'environnement

8

I.4.2. Effets sur la santé

10

I.5. Les herbicides phénylurées

11

I.5.1. Structure chimique

11

I.5.2. Mode d'action des phénylurées

12

I.5.3. Composé modèle

13

I.6. Aspects réglementaires des pesticides

14

I.6.1. Au niveau international

15

I.6.2. Au niveau européen

15

I.6.3. Au niveau national

16

CHAPITRE II : PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE

II.1. Introduction

17

II.2. Réactivité des radicaux hydroxyles

17

II.3. Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyle

18

II.4. Constantes cinétiques de réaction entre $\cdot\text{OH}$ et les composés organiques

20

II.5. Réactions parasites

21

II.6. Procédés non photochimiques	22
II.6.1. Ozonation (O ₃)	22
II.6.2. Procédé de peroxonation H ₂ O ₂ /O ₃	23
II.6.3. Procédé Fenton	23
II.6.4. Procédés électrochimiques	25
II.6.4.1. Procédé électro-Fenton	25
II.6.4.2. Oxydation anodique	26
II.6.4.2.1. Principe	26
II.6.4.2.2. Les types d'électrodes	26
II.7. Procédés photochimiques	28
II.7.1. Photolyse directe (UV)	28
II.7.2. Photolyse de H ₂ O ₂ (UV/H ₂ O ₂)	29
II.7.3. Photolyse de O ₃ (UV/ O ₃)	29
II.7.4. Photo-peroxonation O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)	30
II.7.5. Photo-Fenton	30
II.7.6. Photocatalyse hétérogène	32
II.7.6.1. Principe	33
II.7.6.2. Choix du photocatalyseur	35

Partie expérimentale

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE

III.1. Réactifs et préparation des solutions	37
III.1.1. Réactifs utilisés	37
III.1. 2. Préparation des solutions	38
III.2. Préparation des électrodes	38
III.2.1. Electrode BDD	39
III.2.2. Electrode Pb/ PbO ₂	39
III.2.3. Electrode FC/ PbO ₂	40
III.2.4. Electrode Inox/PbO ₂	40
III.2.5. Electrode Ti/PbO ₂	41
III.2.6. Electrode Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /PbO ₂	41
III.2.7. Electrode positive PbO ₂ de la batterie	42

III.2.8. Electrode Ti/ TiO ₂	42
III.2.9. Electrode bifonctionnelle (PbO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /Ti//Ti-TiO ₂)	43
III.2.10. Electrode bifonctionnelle BDD //TiO ₂	43
III.3. Dispositifs expérimentaux	44
III.3.1. Cellule d'électro-oxydation	44
III.3.2. Réacteur photochimique	45
III.3.3. Dispositif expérimental du couplage électro-oxydation et photocatalyse	46
III.4. Méthodes d'analyse	47
III.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible	47
III.4.2. La chromatographie liquide à haute performance	48
III.4.3. La demande chimique en oxygène	49
III.5. Méthodes de caractérisation	51
III.5.1. Diffraction des rayons X	51
III.5.2. Microscopie électronique à balayage	51
III.5.3. Voltamétrie cyclique	52

Résultats et discussions

CHAPITRE IV : CARACTÉRISATION DES ELECTRODES ET PHOTOCATALYSEUR TiO₂

IV.1. Introduction	54
IV.2. Caractérisation de l'électrode BDD : Voltamétrie cyclique	54
IV.3. Caractérisation des électrodes PbO ₂	55
IV.3.1. Diffraction des rayons X	55
IV.3.2. Microscopie électronique à balayage	56
IV.3.3. Voltamétrie cyclique	60
IV.4. Caractérisation du photocatalyseur TiO ₂	65
IV.4.1. Diffraction des rayons X	65
IV.4.2. Microscopie électronique à balayage	67
IV.5. Conclusion	68

CHAPITRE V : ETUDE DE LA DEGRADATION DU FENURON PAR ELECTRO-OXYDATION

V.1. Introduction	70
-------------------	----

V.2. Influence de certains paramètres sur l'élimination du fénuron par électrooxydation	70
V.2.1. Effet de la nature du matériau d'anode	70
V.2.2. Effet de la densité de courant	73
V.2.3. Effet du pH initial	77
V.2.4. Effet de la nature de l'électrolyte support	81
V.2.5. Effet de la concentration de l'électrolyte support	84
V.2.6. Effet de la température	87

CHAPITRE VI : ETUDE DE LA DEGRADATION DU FENURON PAR PHOTOCATALYSE

VI.1. Introduction	91
VI.2. Influence des conditions opératoires de préparation sur la nature et l'activité photocatalytique du TiO ₂ électro-déposé sur un substrat en titane	91
VI.2.1. Influence de la tension appliquée	91
VI.2.2. Influence de la température de calcination	94
VI.3. Adsorption du fénuron sur TiO ₂ -supporté à l'obscurité	96
VI.4. Photolyse directe et photocatalyse sur TiO ₂ d'une solution de fénuron	97
VI.5. Influence de quelques paramètres sur la dégradation photocatalytique du fénuron	98
VI.5.1. Influence de la concentration du fénuron	98
VI.5.2. Influence du pH	100
VI.5.3. Influence de la présence des sels et la nature de leurs anions	102
VI.6. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique du fénuron	105

CHAPITRE VII : COUPLAGE ENTRE L'ELECTRO-OXYDATION ET LA PHOTOCATALYSE

VII.1. Introduction	108
VII.2. Comparaison des performances des procédés : électro-oxydation, photocatalyse et leur couplage	108
VII.3. Effet de quelques paramètres expérimentaux sur l'élimination du fénuron par le couplage de l'électro-oxydation et la photocatalyse	111
VII.3.1 Effet de la densité de courant	111
VII.3.2. Effet de la concentration initiale de fénuron	115

VII.3.3. Effet du pH de la solution	118
CONCLUSION GENERALE	121
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	124

LISTE DES FIGURES

Figure N°	Titre de figure	Page
I.1	Structure chimique des herbicides phénylurées	11
I.2	Structure chimique du fénuron	13
II.1	Principales réactions présentes dans la première phase de dégradation des hydrocarbures saturés par les radicaux hydroxyles.	19
II.2	Distribution annuelle des références sur la photocatalyse de TiO ₂ entre 1976 et 1998	32
II.3	Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.	34
III.1	Dispositif expérimental utilisé dans l'électro-oxydation	44
III.2	Description schématique du réacteur de la photocatalyse	45
III.3	Dispositif expérimental du couplage électro-oxydation/photocatalyse	46
III.4	Spectre d'absorption du fénuron	47
III.5	Chromatogramme d'une solution du fénuron 10 ⁻⁴ M, phase mobile 60% MeOH et 40% eau, longueur d'onde de détection 238 nm. Débit : 1 mL/min.	49
III.6	Courbe d'étalonnage de DCO (gamme 8,33.10 ⁻³ mol L ⁻¹)	50
III.7	Courbe d'étalonnage de DCO (gamme 2,5.10 ⁻³ mol L ⁻¹)	51
III.8	Cellule à trois électrodes utilisée pour les mesures de voltamétrie cyclique.	53
IV.1	Voltampérogrammes cycliques de l'électrode BDD dans (a) solution de H ₂ SO ₄ à 0,5 M, (b) 0,05 M de Na ₂ SO ₄ et 0,05 M de Na ₂ SO ₄ + 10 ⁻⁴ M de fénuron à une vitesse de balayage de 20 mV s ⁻¹ et T = 25 °C.	54-55
IV.2	Spectres DRX de PbO ₂ des électrodes (a) Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /PbO ₂ , (b) EP-PbO ₂ -BAP, (c) FC/ PbO ₂ et (d) Pb/ PbO ₂ .	56
IV.3	Images MEB des électrodes de PbO ₂ préparées (a) Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /PbO ₂ , (b) EP-PbO ₂ -BAP, (c) FC/ PbO ₂ et (d) Pb/ PbO ₂ .	57
IV.4	Spectres EDS des électrodes de PbO ₂ préparées (a) Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /PbO ₂ , (b) EP-PbO ₂ -BAP, (c) FC/ PbO ₂ et (d) Pb/ PbO ₂ .	58-60
IV.5	Voltampérogrammes cycliques des électrodes de PbO ₂ préparées dans une solution de H ₂ SO ₄ à 0,5 M, (a) Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /PbO ₂ , (b) EP-PbO ₂ -BAP, (c) FC/ PbO ₂ et (d) Pb/ PbO ₂ à une vitesse de balayage de 20 mV s ⁻¹ et T = 25 °C.	61-62
IV.6	Voltampérogrammes cycliques des électrodes de PbO ₂ préparées dans une solution 0,05 M de Na ₂ SO ₄ et 0,05 M de Na ₂ SO ₄ + 10 ⁻⁴ M de fénuron (a) Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /PbO ₂ , (b) EP-PbO ₂ -BAP, (c) FC/ PbO ₂ et (d) Pb/ PbO ₂ à une vitesse de balayage de 20 mV s ⁻¹ et T = 25 °C.	63-64
IV.7	Spectres DRX de TiO ₂ (a) TiO ₂ synthétisé et (b) TiO ₂ P25 commercial.	66

IV.8	Images MEB (a) Ti brute, (b) l'électrode Ti/TiO ₂	67
IV.9	Spectre EDS de l'électrode Ti/TiO ₂	68
V.1	Comparaison de l'efficacité de différentes électrodes de PbO ₂ et de l'électrode de BDD en terme (a) de taux de dégradation du fénuron et (b) en terme de taux de minéralisation par électro-oxydation ([fénuron] = 10 ⁻⁴ M, [Na ₂ SO ₄] = 0,05 M, pH naturel, i = 30 mAcm ⁻² et température ambiante).	71
V.2	Effet de la densité de courant sur le taux de dégradation (a) électrode BDD et (b) électrode Ti /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ / PbO ₂ lors de l'électro-oxydation d'une solution de fénuron ([fénuron] = 10 ⁻⁴ M, [Na ₂ SO ₄] = 0,05 M, pH naturel, et température 30°C).	74
V.3	Effet de la densité de courant sur le taux de minéralisation (a) électrode BDD et (b) électrode Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /PbO ₂ lors de l'électro-oxydation d'une solution de fénuron ([fénuron] = 10 ⁻⁴ M, [Na ₂ SO ₄] = 0,05 M, pH naturel et température 30°C).	75
V.4	Evolution de l'efficacité instantanée du courant lors de l'électrolyse d'une solution de fénuron à différentes densité de courant.	77
V.5	Effet du pH sur le taux de dégradation d'une solution de 10 ⁻⁴ M de fénuron par oxydation anodique sur (a) électrode BDD et (b) électrode Ti /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /PbO ₂ ([fénuron] = 10 ⁻⁴ M, [Na ₂ SO ₄] = 0,05 M, i = 30 mAcm ⁻² et température ambiante).	78-79
V.6	Effet du pH sur le taux de minéralisation d'une solution de fénuron avec (a) l'électrode BDD et (b) l'électrode Ti /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ / PbO ₂ ([fénuron] = 10 ⁻⁴ M, [Na ₂ SO ₄] = 0,05 M, i = 30 mAcm ⁻² et température ambiante).	80
V.7	Effet de la nature de l'électrolyte support sur le taux de dégradation d'une solution de 10 ⁻⁴ M de fénuron avec (a) l'électrode BDD et (b) l'électrode Ti /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ / PbO ₂ ([fénuron] = 10 ⁻⁴ M, [électrolyte] = 0,1 N, pH naturel, i = 30 mAcm ⁻² et température ambiante).	81-82
V.8	Effet de la nature de l'électrolyte support sur le taux de minéralisation d'une solution de de fénuron avec (a) l'électrode BDD et (b) l'électrode Ti /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ / PbO ₂ ([fénuron] = 10 ⁻⁴ M, [électrolyte] = 0,1 N, i = 30 mA cm ⁻² , pH =7 et à température ambiante).	83
V.9	Effet de la concentration de l'électrolyte support (Na ₂ SO ₄) sur le taux de dégradation d'une solution de fénuron (a) l'électrode BDD et (b) l'électrode Ti /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ / PbO ₂ ([fénuron] = 10 ⁻⁴ M, i = 30 mA cm ⁻² , pH = 7 et température ambiante).	85
V.10	Effet de la concentration de l'électrolyte support (Na ₂ SO ₄) sur le taux de minéralisation d'une solution de fénuron (a) l'électrode BDD et (b) l'électrode Ti /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ / PbO ₂ ([fénuron] = 10 ⁻⁴ M, i = 30 mA cm ⁻² , pH =7 et à température ambiante).	86-87
V.11	Effet de la température sur le taux de dégradation d'une solution de fénuron (a) l'électrode BDD et (b) l'électrode Ti /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ / PbO ₂ ([fénuron] = 10 ⁻⁴ M, densité de courant = 30 mA cm ⁻² , [Na ₂ SO ₄] =0,05 M et pH =7).	88

V.12	Effet de la température sur le taux de minéralisation d'une solution de fénuron (a) l'électrode BDD et (b) l'électrode Ti /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ / PbO ₂ ([fénuron] = 10 ⁻⁴ M, i= 30 mA cm ⁻² , [Na ₂ SO ₄] =0,05 M et pH =7).	89
VI.1	Influence de la tension d'électro-déposition de TiO ₂ sur le taux (a) de dégradation et (b) de minéralisation: (C = 10 ⁻⁴ M, pH libre et température ambiante).	93
VI.2	Influence de la température de calcination de TiO ₂ sur le taux (a) de dégradation et (b) de minéralisation: (C = 10 ⁻⁴ M, pH libre et U = 20V).	95
VI.3	Cinétique d'adsorption du fénuron sur TiO ₂ -supporté (C ₀ = 10 ⁻⁴ M, température ambiante, TiO ₂ (T _c = 500 °C, U = 20V),	96
VI.4	Cinétiques de photodégradation du fénuron par photolyse directe et photocatalyse hétérogène à 254 nm (C = 10 ⁻⁴ M, pH libre, température ambiante, TiO ₂ (T _c = 500 °C, U = 20V))	97
VI.5	Influence de la concentration du fénuron sur le taux (a) de dégradation et (b) de minéralisation: (pH libre, température ambiante, TiO ₂ (T _c = 500 °C, U = 20V)).	99
VI.6	Influence du pH sur le taux (a) de dégradation et (b) de minéralisation (C = 10 ⁻⁴ M, température ambiante, TiO ₂ (T _c = 500 °C, U = 20V)).	100- 101
VI.7	Variation de la charge de surface du TiO ₂ en fonction du pH	102
VI.8	Influence de la présence des sels sur le taux (a) de dégradation et (b) de minéralisation (C = 10 ⁻⁴ M et [sel] = 0,05M, pH libre, TiO ₂ (T _c = 500 °C, U = 20V)).	103
VI.9	Représentation de Ln (C ₀ /C) en fonction du temps d'irradiation pour fénuron	106
VII.1	Comparaison des taux de dégradation du fénuron par électro-oxydation, par photocatalyse sur TiO ₂ supporté et par leur couplage. Electrode bifonctionnelle (a) BDD//TiO ₂ et (b) PbO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /Ti//Ti-TiO ₂ . (fénuron 10 ⁻⁴ M, Na ₂ SO ₄ 0,05 M, densité de courant = 30 mA cm ⁻² , pH libre et température ambiante).	109
VII.2	Comparaison des taux de minéralisation du fénuron par électro-oxydation, par photocatalyse sur TiO ₂ supporté et par leur couplage. Electrode bifonctionnelle (a) BDD//TiO ₂ et (b) PbO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /Ti//Ti-TiO ₂ . (fénuron 10 ⁻⁴ M, Na ₂ SO ₄ 0,05 M, densité de courant = 30 mA cm ⁻² , pH libre et température ambiante).	101- 111
VII.3	Effet de la densité de courant sur le taux de dégradation de la solution de fénuron par couplage de procédés. Electrode bifonctionnelle (a) BDD//TiO ₂ et (b) PbO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /Ti//Ti-TiO ₂ (solution de fénuron 10 ⁻⁴ M, Na ₂ SO ₄ à 0,05 M, pH libre et température ambiante).	112
VII.4	Effet de la densité de courant sur le taux de minéralisation par couplage. Electrode bifonctionnelle (a) BDD//TiO ₂ et (b) PbO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /Ti//Ti-TiO ₂ (Fénuron 10 ⁻⁴ M, Na ₂ SO ₄ 0,05 M, pH libre et température ambiante).	114
VII.5	Effet de la concentration initiale du fénuron sur le taux de dégradation par couplage. Electrode bifonctionnelle (a) BDD//TiO ₂ et (b) PbO ₂ /SnO ₂ -	115-

	Sb ₂ O ₃ /Ti//Ti-TiO ₂ (Fénuron 5.10 ⁻⁵ -10 ⁻³ M, Na ₂ SO ₄ 0,05 M, densité de courant = 30 mA cm ⁻² , pH libre et température ambiante).	116
VII.6	Effet de la concentration initiale du fénuron sur le taux de minéralisation par couplage. Electrode bifonctionnelle (a) BDD//TiO ₂ et (b) PbO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /Ti//Ti-TiO ₂ (Fénuron 5.10 ⁻⁵ -10 ⁻³ M, Na ₂ SO ₄ 0,05 M, densité de courant = 30 mA cm ⁻² , pH libre et température ambiante).	117
VII.7	Effet du pH sur le taux de dégradation d'une solution de 10 ⁻⁴ M de fénuron par couplage sur (a) électrode BDD//TiO ₂ et (b) électrode PbO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /Ti//Ti-TiO ₂ (en présence de Na ₂ SO ₄ à 0,05 M, sous une densité de courant = 30 mA cm ⁻² et à température ambiante).	118
VII.8	Effet du pH sur le taux de minéralisation d'une solution de 10 ⁻⁴ M de fénuron par couplage sur (a) électrode BDD//TiO ₂ et (b) électrode PbO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /Ti//Ti-TiO ₂ (en présence de Na ₂ SO ₄ à 0,05 M, sous une densité de courant = 30 mA cm ⁻² et à température ambiante).	119- 120

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre de tableau	Page
I.1	les principales familles chimiques des pesticides	6
I.2	Structure des pesticides de la famille phénylurées	12
I.3	Propriétés physico-chimiques et toxicité du fénuron	14
II.1	Potentiel d'oxydation E^0 (V) des espèces oxydantes	18
II.2	Constantes de vitesse de réaction entre les $\cdot\text{OH}$ et quelques composés organiques en milieu aqueux	20
II.3	Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire	22
II.4	Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de Fe^{3+}	31
II.5	Energie de la bande-gap et longueur d'onde d'excitation des différents semi-conducteurs	35
III.1	Caractéristiques des réactifs chimiques utilisés.	37
III.2	Conditions analytiques appliquées lors des analyses par HPLC.	48
IV.1	Valeurs du rapport des pourcentages des masses atomiques (Pb/O).	58
IV.2	Valeurs du rapport des pourcentages des masses atomiques (Ti/O)	68
V.1	les valeurs de consommation d'énergie à différentes densités de courant.	76
VI.1	Constantes de vitesse apparente de dégradation du fénuron par photocatalyse, TiO_2 ($T_c = 500$ °C, $U = 20\text{V}$), $[\text{fénuron}]_0 = 5.10^{-5}$ à 5.10^{-4} M.	107
VII.1	Comparaison de taux de dégradation de l'électro-oxydation et du couplage après 60 min de traitement.	113

Liste des symboles et abréviations

BC	Bande de conduction
BDD	Bored doped diamond (diamant dopé au bore)
BV	Bande de valence
CE	Consommation d'énergie (KWh m ⁻³)
C₀	Concentration initiale du féuron (mol L ⁻¹)
C_t	Concentration du féuron à l'instant t (mol L ⁻¹)
DCO	Demande chimique en oxygène (mg L ⁻¹)
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DL₅₀	La dose létale 50
DRX	Diffraction des rayons X
DSA	les anodes dimensionnellement stables
EDS	Energy dispersive X ray spectrometry (Spectroscopie X à disparition d'énergie)
EIC	Efficacité instantanée du courant (%)
EP- PbO₂- BAP	Electrode positive- PbO ₂ batterie acide-plomb
E°	Potentiel standard rédox (V)
e⁻	Electron
FC	Feutre de carbone
F	Nombre de Faraday (96487 C mol ⁻¹)
HPLC	High performance liquid chromatography (chromatographie liquide à haute performance)
h⁺	Trou positif
Inox	Acier inoxydable

I	Intensité de courant (A)
JCPDS	Joint Comitée Powder Diffraction Standard
K_{app}	Constante apparente de la réaction (min ⁻¹)
K_{OC}	coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau
MEB	Microscopie électronique à balayage
Pb	Plomb
PCN	Point de charge nulle
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'environnement
POA	Procédés d'oxydation avancée
POPs	Polluants Organiques Persistants
R²	Coefficient de détermination
SCE	Saturated Calomel Electrode
Ti	Titane
U	Tension de la cellule (V)
UIPP	Union des industries de la protection des plantes
UV	Ultra-violet
V	Volume de la solution (L)
VC	Voltamétrie cyclique
ε	coefficient d'absorption molaire (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
η_{O2}	Potentiel de dégagement d'oxygène (V)

*Introduction
générale*

Introduction générale

L'utilisation des pesticides principalement en agriculture, a permis d'améliorer les rendements et la diversité des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle. Cependant, cette utilisation intensive contribue à la dégradation de la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines par les effets secondaires nocifs et toxiques de ces pesticides (**Rodrigo et al., 2014**). Une réglementation de plus en plus stricte, relative à l'utilisation des pesticides, s'est progressivement mise en place au cours de ces dernières années. Les autorités européennes ont fixé une concentration limite de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ par pesticide ou $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ de pesticides cumulés. La toxicité de ces polluants organiques est liée à leur structure moléculaire qui est stable et résistante à la dégradation, ou bien au fait qu'ils se dégradent en produits secondaires plus dangereux et cancérigènes (**Fogarty and Tuovinen, 1991**). Pour résoudre ce problème, l'Union européenne (UE) a mis en œuvre des programmes visant à développer des technologies appropriées visant à réduire fortement les résidus de pesticides dans les eaux potables (**Oturan et al., 2010**). Les technologies de traitement traditionnelles, y compris les processus physiques tels que la décantation, la précipitation, l'adsorption sur charbon actif (**Allegre et al., 2004; Ormad et al., 2008**), l'oxydation chimique et la biodégradation (**Alvarino et al., 2018**) ne sont pas destructives, elles ne font que transférer les contaminants d'une forme à une autre. De plus certains composés résistent à ce type de traitement. Dans ce contexte plusieurs progrès récents dans le traitement par oxydation des pesticides contenus dans des effluents aqueux ont été réalisés. Beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur fort potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants". Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur ($E_0 = 2.80 \text{ V/SHE}$) à celui des oxydants traditionnels tels que H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 ou O_3 et sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques. Les techniques électrochimiques et photocatalytiques, ont été étudiées plus intensément, et peu à peu utilisées en pratique (**Panizza et al., 2008; Brillas et al., 2009; Sirés et al., 2014; Martínez-Huitle et al., 2015**).

Le procédé d'électro-oxydation a été démontré comme une technologie bien établie et efficace pour détruire les polluants organiques persistants dans le traitement de l'eau ou des eaux usées (**Chen, 2004; Panizza and Cerisola, 2009; Rodrigo et al., 2010**). L'efficacité du traitement des eaux usées par l'électro-oxydation dépend fortement de la nature des anodes

utilisées (Sopaj et al., 2015), Pt (Vlyssides et al., 1999), fibre de carbone (Kuramitz et al., 2002), diamant dopé au bore BDD (Choi et al., 2010) et les oxydes de métaux (Miller et Chen, 2005 ; Zhou et al., 2011 ; Adams et al., 2009). Les anodes à surtension de dégagement d'oxygène élevée telles que SnO₂, PbO₂ et BDD se sont distingués des autres anodes par leur efficacité élevée dans l'électro-oxydation des composés organiques. Parmi ces dernières électrode, celle de PbO₂ a reçu une attention considérable en raison de sa haute conductivité électrique, de sa surtension de dégagement d'oxygène élevée, de son inertie chimique et de son faible coût (Quiroz et al., 2005). Cependant, le matériau de l'électrode PbO₂ est exposé à une corrosion électrochimique et au risque de pollution de l'eau secondaire causée par les ions Pb²⁺ provenant de l'anode de travail (Aquino et al., 2010). Les chercheurs ont constaté que Ti peut être utilisé comme support pour les films PbO₂ avec une couche intermédiaire de SnO₂-Sb₂O₃, une telle combinaison pourrait augmenter la stabilité chimique des électrodes et, entre temps, améliorer l'activité électrocatalytique (Wang et al., 2007).

Le procédé d'oxydation photocatalytique hétérogène, en particulier avec le TiO₂ en tant que photocatalyseur, a attiré également une attention considérable en raison de son efficacité élevée et de son faible coût (Gupta et Tripathi, 2011). Cependant, les problèmes de séparation et de récupération de TiO₂ doivent être résolus lorsque le TiO₂ est utilisé dans une suspension aqueuse. Tout processus qui pourrait éviter l'étape de filtration serait d'un grand avantage pratique. En outre, le degré élevé de recombinaison rapide entre les électrons actifs et les trous gaspille beaucoup d'énergie, ce qui est défavorable en termes d'application économique de la photocatalyse avec TiO₂ (Zhang et al., 2011). Afin de remédier aux problèmes liés à l'utilisation de la poudre de TiO₂, de nombreux chercheurs ont fait des efforts pour immobiliser les particules de TiO₂ de différentes façons (Xie and Li, 2006; Zhang et al., 2010). De plus, afin de favoriser la séparation des charges (trou-électron), d'autres méthodes basées sur l'application de polarisation électrochimique à une électrode à film de TiO₂ ont également été suggérées.

Afin d'éviter le problème de récupération de TiO₂, de minimiser l'effet de recombinaison de charges et de combiner les propriétés de dégradation photocatalytique et électrochimique nous avons préparé une nouvelle électrode bifonctionnelle. Dans ce travail nous rapportons la préparation de deux nouvelles électrodes bifonctionnelles BDD/TiO₂ et PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti/TiO₂ et les résultats de leurs applications dans la dégradation d'un pesticide (Fénuron) par un procédé couplant la photocatalyse hétérogène à l'électro-oxydation.

Ce mémoire de thèse est constitué de sept chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré aux rappels bibliographiques qui rassemblent des données essentielles sur les pesticides, des définitions, des classifications, leur devenir dans l'eau, leur effet sur l'environnement et sur la santé. Le deuxième chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les procédés d'oxydation avancés, la réactivité des radicaux $\cdot\text{OH}$ et leur mode d'action. Dans le troisième chapitre sont présentés les méthodes de préparation des différentes électrodes, l'ensemble des techniques expérimentales ainsi que le matériel utilisé lors de la réalisation de cette thèse. Le quatrième chapitre concerne les résultats de la caractérisation des matériaux étudiés en l'occurrence l'électrode de BDD, les différentes électrodes de PbO_2 et le semi-conducteur TiO_2 . Le cinquième chapitre rapporte les résultats de l'étude de l'influence de quelques paramètres opératoires sur la dégradation et la minéralisation de l'herbicide (fénuuron) par l'électro-oxydation. Dans le sixième chapitre, nous présenterons les résultats de l'étude de dégradation du fénuuron par photocatalyse hétérogène. L'effet de différents paramètres expérimentaux sur la cinétique de dégradation et de minéralisation sera également discuté. Enfin, le septième et dernier chapitre portera sur l'étude de dégradation du fénuuron par couplage de la photocatalyse hétérogène et de l'électro-oxydation sur deux types d'électrodes bifonctionnelles (BDD/TiO_2 et $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{TiO}_2$). L'étude se termine par une conclusion générale.

Partie théorique

Chapitre I
Généralités sur les
pesticides

I. Généralités sur les pesticides

I.1 Définition

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

Les pesticides appelés aussi produits agropharmaceutiques, produits phytosanitaires (**Senhaji , 1996**), produits antiparasitaires à usage agricole (**Menou, 1995**) ou produits de protection des plantes, sont utilisés en quantités considérables depuis plus d'un demi-siècle par l'agriculture intensive. On retrouve des résidus de pesticides partout: dans l'eau bien sûr, mais aussi dans l'air, les brouillards et l'eau de pluie.

Du point de vue chimique, les pesticides sont des composés organiques ou inorganiques et jusqu'à présent, les pesticides organiques sont les plus utilisés. Ils étaient et sont à nos jours considérés comme la solution la plus utilisée pour la protection des cultures. Après la deuxième guerre mondiale, les efforts ont été orientés vers le développement des technologies de production des pesticides variés. Dans plusieurs centres de protection des plantes à travers le monde, les scientifiques se sont orientés vers le développement de pesticides, à large spectre d'utilisation pour la protection des cultures contre les mauvais insectes et les herbes (**El Azzouzi, 1999**).

I.2 Classification

Les pesticides disponibles aujourd'hui sur le marché sont caractérisés par une grande variété de structures chimiques, de groupes fonctionnels et d'activité qui rendent leur classification relativement complexe. Les produits phytosanitaires regroupent plus de 900 matières actives qui rentrent dans plus de 8800 spécialités commerciales selon l'union des industries de la protection des plantes (**UIPP, 2011**). D'une manière générale, ils peuvent être classés en fonction de la nature de l'espèce à combattre (1^{er} système de classification), soit en fonction de la nature chimique de la principale substance active qui les compose (2^{ème} système de classification).

1^{er} système de classification

Le premier système de classification repose sur le type de parasites à contrôler. Il existe principalement trois grandes familles chimiques qui sont : les herbicides, les fongicides et les insecticides.

-**Les herbicides** représentent les pesticides les plus utilisés dans le monde toutes cultures confondues. Ils sont destinés à éliminer les végétaux rentrant en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. Les herbicides possèdent différents modes d'action sur les plantes. Ils peuvent être des perturbateurs de la régulation d'une hormone, « l'auxine » (principale hormone agissant sur l'augmentation de la taille des cellules), de la photosynthèse, ou encore des inhibiteurs de la division cellulaire, de la synthèse de cellulose, des lipides ou des acides aminés.

- **Les fongicides** permettent quant à eux de combattre la prolifération des maladies des plantes provoquées par des champignons. Les fongicides peuvent agir différemment sur les plantes :

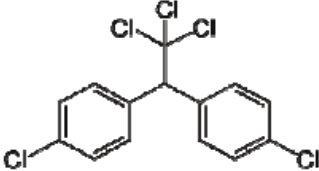
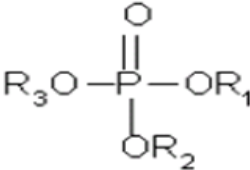
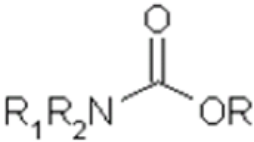
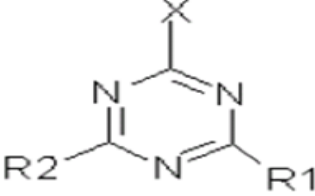
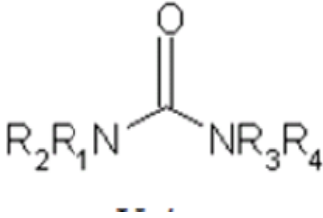
- Les perturbateurs de la biosynthèse des acides aminés ou des protéines,
- Les perturbateurs du métabolisme des glucides,
- Les inhibiteurs respiratoires,

- **Les insecticides** sont utilisés pour la protection des plantes contre les insectes. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction avec des effets neurotoxiques ou régulateurs de croissance.

2^{ème} système de classification

Le deuxième système de classification tient compte de la nature chimique des substances actives majoritaires qui composent les produits phytosanitaires. Compte tenu de la variété des propriétés physico-chimiques des pesticides disponibles sur le marché, il existe un très grand nombre de familles chimiques, les principaux groupes chimiques sont présentés dans le tableau I-1 :

Tableau I.1 : les principales familles chimiques des pesticides

Famille chimique	Structure générale	Cible et Mode d'action
Organochlorés Ex: DDT		<ul style="list-style-type: none"> - présentent souvent une toxicité aiguë pour de nombreux animaux et végétaux autres que les insectes ciblés comme pour le phytoplancton. - perturbent le système nerveux, l'appareil hépatique, la régulation hormonale et la reproduction de nombreux animaux, y compris l'homme
Organophosphoré Ex: Malathion.		ils présentent une plus faible rémanence (de l'ordre de 48 heures dans l'eau) et une meilleure sélectivité vis-à-vis des insectes.
Carbamates Ex: aldicarbe, carbofuran, ...		<ul style="list-style-type: none"> -insecticides, nématicides et herbicides. -Extrêmement toxique. -Leur demi-vie s'étend de quelques jours à plusieurs mois, voire plusieurs années dans les eaux souterraines
Triazines Ex: atrazine, simazine, terbuthylazine...		<ul style="list-style-type: none"> -Herbicide -Leur demi-vie peut atteindre un an dans les sols et plus de trente ans dans les eaux douces.
Urées substituées Ex: Diuron.		<ul style="list-style-type: none"> -En général à usage herbicide -Extrêmement toxiques pour les plantes aquatiques, les algues et les phanérogames marines. -Leur demi-vie étant est de un à trois mois.

I.3 Devenir des pesticides dans l'eau

Seule une faible partie de ces produits entre en contact avec les organismes cibles. La plupart des chercheurs l'évalue à moins de 0,3%, ce qui veut dire que 99,7% de la quantité épandue n'atteignent pas la cible visée (**Carsel et al., 1985**). Cette partie se disperse alors dans les trois compartiments de l'environnement : l'air, le sol et l'eau.

Les pesticides ne se trouvent pas naturellement dans l'eau et la plupart de leurs applications, qu'elles soient agricoles ou non, se font sur le sol ou sur les végétaux. Il existe donc des facteurs très divers qui expliquent pourquoi ces produits se retrouvent dans l'eau. Pour les organismes aquatiques, animaux ou végétaux, cela a aussi des conséquences.

Selon **Severin (2002)**, on distingue trois types d'eau :

- Les eaux profondes susceptibles d'être polluées par infiltration.
- Les eaux superficielles susceptibles d'être polluées accidentellement ou d'une manière diffuse (eaux douces et eaux marines du littoral).
- Les eaux de pluie susceptibles d'être polluées par la dispersion dans l'air des produits appliqués sur le sol ou sur la végétation. La pollution des eaux de pluie laisse évidemment présager que l'air est lui-même pollué.

I.3.1 Transfert des pesticides vers les eaux de surface (ruissellement)

Le ruissellement peut être défini comme le mouvement latéral de l'eau et des matières qu'elle contient à la surface du sol (**Levine et Oris, 1999**). Ce phénomène est provoqué soit par une intensité de la pluie supérieure à la capacité d'infiltration du sol, soit par saturation du sol au-dessus d'un niveau peu perméable. L'importance de l'entraînement par ruissellement est très variable selon les situations : volume et intensité des précipitations, pente de terrain, présence ou absence de couvert végétal, le type du sol, les propriétés des pesticides utilisés ainsi que les quantités appliquées (**Munnia et al., 1999**).

I.3.2 Transfert des pesticides vers les eaux souterraines (lessivage)

Le transfert par lessivage ou lixiviation, peut causer la pollution des eaux souterraines par mouvement vertical. Le lessivage est favorisé par les chemins préférentiels du sol ; ainsi, dans certaines conditions, même les molécules de pesticides de faible solubilité peuvent être entraînées vers les couches profondes du sol et les eaux de drainage à travers les failles naturelles du sol. L'importance de ce phénomène dépend de la nature du pesticide, des

propriétés du sol, de la vitesse d'infiltration et de l'épaisseur de la zone non saturée. La mobilité et la persistance des pesticides doivent être simultanément considérées lorsqu'on parle de risque de pollution des eaux souterraines.

A titre de donnée, l'Institut Français de l'Environnement (IFEN), a publié, en 2006, les résultats de la contamination des eaux par les pesticides qui avait été détectée dans 90% des eaux de surface analysées et dans 53% des eaux souterraines, avec des niveaux de contamination variables. Pour les eaux superficielles, environ 42% des points de mesure ont une qualité moyenne à mauvaise. Dans 12 % des cas, celle-ci peut affecter les équilibres écologiques et rend ces eaux impropres à l'approvisionnement en eau potable. Environ 25% des eaux souterraines mesurées ont une qualité médiocre à mauvaise. Des chiffres stables par rapport aux années précédentes. Plus de 240 substances actives ont été détectées :

- Le glyphosate, principe actif de l'herbicide Round Up, et son principal produit de dégradation sont présents dans 75% des analyses ;
- L'atrazine, produit interdit en 2003 mais très persistant, est décelé dans 50 % des échantillons.

I.4 Effet des pesticides sur l'environnement et sur la santé

I.4.1 Effets sur l'environnement

Depuis près de cinquante ans, les pesticides ont été mis en évidence dans tous les milieux : dans les eaux des rivières et des nappes phréatiques, dans l'air, dans les eaux de pluie et dans les sols. Les pesticides peuvent avoir des effets directs sur les écosystèmes des zones d'application. Ainsi, la fertilité des sols peut être ébranlée à travers la diminution voir la disparition de certaines populations comme celles des lombrics (**CPP, 2002**). Par ailleurs, les insecticides sont particulièrement nocifs pour les antagonistes des ravageurs cibles. Or, les arthropodes comme les coccinelles permettent souvent de limiter le recours aux insecticides et il a été clairement montré que les pyréthroides affectent ces insectes (**Grafton-Cardwell et Gu, 2003**). Le cas des populations d'oiseaux illustre la possibilité d'impacts indirects des pesticides, notamment via la raréfaction de la ressource alimentaire (**Aubertot et al., 2005**). Des suivis menés dans des exploitations au Danemark sur 31 exploitations conduites en système conventionnel et 31 exploitations conduites en système biologique ont mis en évidence un déclin pour 15 des 35 espèces d'oiseaux communes observées, et ce proportionnellement à la quantité de pesticides utilisés (**Laughling et Mineau, 1995**). Une étude a montré que les pesticides peuvent altérer les écosystèmes aquatiques et ce, à des

niveaux de contamination parfois inférieurs aux seuils de risque déterminés dans des systèmes artificiels (Schäfer et al., 2007). Les impacts négatifs peuvent se répercuter tout au long d'une chaîne alimentaire. Ainsi, les propriétés phytotoxiques des pesticides peuvent entraîner la destruction du phytoplancton et briser la chaîne trophique, cette microflore étant essentielle au maintien de la fertilité du milieu (Downing et al., 2008). Toutefois, il est parfois délicat d'associer la présence de pesticides dans les milieux aquatiques avec des effets car d'autres facteurs peuvent aussi intervenir dans le déclin de certaines populations comme la modification des caractéristiques physiques des habitats (Aubertot et al., 2005). L'atmosphère est un important vecteur de dissémination des produits phytosanitaires. L'exposition via l'air concerne en principe les résidus secs et humides, ces derniers représentant probablement une voie majeure comparativement aux résidus secs (Unsworth et al., 1999). Il convient de rappeler ici que les concentrations en pesticides mesurées dans les eaux de pluie peuvent être de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$. En considérant une précipitation de 20 mm d'une pluie à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, la quantité redéposée à l'hectare est de 0,2 g de substance (Unsworth et al., 1999). A cette dose, des effets directs de ces résidus peuvent se manifester pour les substances les plus toxiques. Par ailleurs, certains pesticides, particulièrement résistants comme les Polluants Organiques Persistants (POPs), se concentrent dans les régions froides du monde après avoir subi un transport atmosphérique. Ces composés s'accumulent dans l'épaisse couche de graisse indispensable à la survie de la faune autochtone (PNUE, 2005a). C'est ainsi que l'on trouve parmi les populations de l'Arctique, les niveaux les plus élevés des POPs enregistrés. Pourtant, elles se trouvent à des milliers de kilomètres des endroits où ces pesticides ont été émis (PNUE, 2005a). Van Straalen et Van Gestel (1999) relèvent un manque d'étude sur l'impact des pesticides sur ce type d'écosystèmes dont la vulnérabilité peut être différente de celle des régions proches des zones de traitements habituellement prises en compte dans les procédures d'évaluation du risque. Généralement, il est difficile d'identifier le ou les produits responsables d'effets néfastes et d'en expliquer le mécanisme. La difficulté réside également dans le fait qu'il faille prendre en compte des milliers d'espèces d'êtres vivants réagissant tous différemment à l'exposition au polluant (CPP, 2002). De plus, les effets d'interaction entre les différents composants d'une formulation ou la synergie possible résultant, par exemple, de traitements successifs effectués sur une même parcelle, ne sont pas pris en compte lors de l'homologation des substances actives (Van der Werf, 1996). Quant aux études réalisées, elles visent majoritairement à parer aux effets à court terme, en priorité sur les mammifères, en occultant les effets à plus long terme sur la dynamique des populations environnementales (CPP, 2002). Finalement, l'ensemble de la communauté

scientifique s'accorde sur le danger et la nocivité des pesticides, cependant, les avis divergent quant à l'importance de leurs effets sur la santé et l'environnement.

I.4.2 Effets sur la santé

La contamination de l'homme par les pesticides peut se faire par différentes voies. Elle peut les absorber via les aliments, l'eau, par contact avec la peau ou encore par inhalation. De plus, les pesticides regroupent un grand nombre de molécules dont les effets sur l'homme sont différents. Certains produits qui présentent une toxicité aiguë importante peuvent être éliminés facilement par l'organisme. A l'inverse, d'autres substances de toxicité moindre sont susceptibles de s'accumuler dans l'organisme et d'induire des effets à plus long terme qui sont difficilement quantifiables. Par ailleurs, ces produits sont transformés parallèlement en différents métabolites susceptibles d'engendrer d'autres répercussions sur l'organisme humain (**Boland et al., 2004**). Néanmoins, les effets indirects des pesticides sur les organismes vivants sont probablement plus importants que leur toxicité directe. Ils peuvent être divisés en deux catégories : toxicité aiguë et toxicité chronique.

- **Toxicité aiguë** (ou à court terme) : elle se manifeste généralement immédiatement ou peu de temps (quelques minutes, heures ou jours) après une exposition unique ou de courte durée à un pesticide. Les cas d'intoxication aiguë par les pesticides représentent une morbidité et une mortalité conséquentes dans l'ensemble du monde. Les pays en développement sont particulièrement vulnérables en raison d'un manque de réglementation, de systèmes de surveillance, d'application des règles et de formation et d'une insuffisance de l'accès aux systèmes d'information. Des études antérieures ont mis en évidence une grande variabilité des taux d'incidence de ces intoxications aiguës (**Thundiyil et al., 2008**).

- **La toxicité chronique**, survient normalement suite à l'absorption répétée de faibles doses de pesticides. Le délai avant l'apparition de symptômes ou d'une maladie peut être très long. Dans certains cas, il peut être de plusieurs années. Les effets chroniques des pesticides sur la santé sont typiquement le cancer. D'autres effets ont été observés chez les mammifères tels que la perturbation du développement du fœtus et le dérèglement des systèmes reproducteurs, endocriniens, immunitaires et/ou nerveux central.

Des études épidémiologiques ont aussi soulevé la possibilité de problèmes hépatiques, rénaux, immunologiques, cardio-vasculaires, endocriniens, respiratoires, hématologiques, oculaires, gastro-intestinaux ainsi que des modifications du comportement. Ces effets sont normalement observés après plusieurs mois ou plusieurs années d'exposition. Certaines études ont associé

l'apparition de certaines formes de cancers (leucémie, lymphomes non-hodgkiniens et cancer des poumons) à l'utilisation des organophosphorés (Onil, 2007).

Le nombre d'empoisonnements par les pesticides est estimé à trois millions de cas tous les ans avec environ 220000 décès. 95% d'empoisonnements mortels par les pesticides se produisent dans les pays en voie de développement (Dubus et al., 2001).

I.5 Les herbicides phénylurées

Découvertes dans les années 1950, les phénylurées ont des propriétés herbicides. Ils sont utilisés pour lutter contre les mauvaises herbes dans de nombreuses cultures ainsi que dans des zones non cultivées telles que les routes et les voies ferrées. Ils agissent comme des inhibiteurs de la photosynthèse (Oturán et al., 2010). Leur présence était visible dans les eaux de surface ou de ruissellement, avec des concentrations allant jusqu'à plusieurs microgrammes par litre (Mazellier et al., 2007). Les phénylurées ont reçu une attention particulière au cours des dernières années en raison de leur haute biotoxicité et les propriétés cancérogènes possibles. De plus, ces composés nécessitent plusieurs semaines, voire des mois, pour être retiré de l'environnement.

I.5.1 Structure chimique

Les composés de type phénylurées sont des molécules dérivées de l'urée ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$). Ils ont en commun une fonction phényle sur l'un des azotes. Ils sont différents entre eux par la nature des substituants portés soit par le deuxième atome d'azote soit par le cycle aromatique. Deux principaux groupes de pesticides de la famille des phénylurées peuvent être distingués, ils recouvrent les composés présentant une fonction N-terminale substituée respectivement par deux fonctions méthyle ou par une fonction méthyle et une fonction méthoxy (tableau I.2)

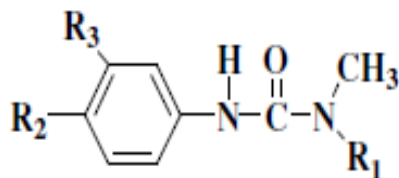


Fig. I.1 : Structure chimique des herbicides phénylurées

Tableau I.2 : Structure des pesticides de la famille phénylurées (**Edelahi, 2004**).

Nom usuel	R2	R3	Nom chimique
R1= CH3			
Fenuron	H	H	3-phényl-1,1-diméthylurée
Monuron	Cl	H	3-(4-chlorophényl)-1,1-diméthylurée
Diuron	Cl	Cl	3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée
Fluométron	H	CF ₃	3-(3-trifluométhylphényl)-1,1-diméthylurée
Chlorotoluron	CH ₃	Cl	3-(3-chloro-4-méthylphényl)-1,1-diméthylurée
Métoxuron	CH ₃ O	Cl	3-(3-chloro-4-méthoxyphényl)-1,1-diméthylurée
Chloroxuron	Cl-(C ₆ H ₄)-O	H	3-(4-[4-chlorophénoxy]phényl)-1,1-diméthylurée
Isoproturon	iPr	H	3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée
R1= OCH₃			
Monolinuron	Cl	H	3-(4-chlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
Linuron	Cl	Cl	3-(3,4-dichlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
Métobromuron	Br	H	3-(4-bromophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
Chlorbromuron	Br	Cl	3-(4-bromo-3-chlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée

I.5.2 Mode d'action des phénylurées

Les phénylurées sont des herbicides inhibiteurs de la photosynthèse. L'absorption des phénylurées est essentiellement racinaire, ils sont véhiculés par la sève brute, pour s'accumuler dans les feuilles où ils inhibent la photosynthèse. Les molécules de l'herbicide pénètrent dans les chloroplastes et bloquent le transfert électronique au niveau du photosystème II (**Cluzeau, 1997**). La sélectivité d'un pesticide est liée aux phénomènes de pénétration dans la plante et de transport vers les sites cibles ainsi qu'à l'aptitude de la plante à le métaboliser en composés inactifs. Les phénylurées sont généralement dégradés au sein des plantes par des réactions d'oxydations concernant principalement la fonction alkyle portée par le cycle ou l'azote terminal. Les produits formés correspondent à des composés N-désubstitués.

I.5.3 Composé modèle

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi comme composé modèle le fénuron ou [3-phényl-1,1-diméthylurée] qui appartient au groupe des pesticides N-diméthyles.



Fig. I.2 : Structure chimique du fénuron

-Propriétés physico-chimiques et toxicité du fénuron

L'ensemble des propriétés physico-chimiques et toxicologiques du fénuron sont regroupés dans le tableau I.3.

-La solubilité d'une molécule est un paramètre très important influençant les réactions chimiques. La solubilité dans l'eau de phénylurée étudiée est de l'ordre du mg/L.

-Le coefficient de partage n-octanol/eau est un paramètre de mesure de polarité d'un composé. Il mesure la distribution à l'équilibre de ce composé entre l'eau et le n-octanol. Ce dernier est un solvant apolaire choisi pour sa polarité similaire à celle des membranes biologiques. Ce coefficient reflète donc la capacité d'un composé à pénétrer passivement dans les organismes vivants.

-La volatilité d'un composé est évaluée par la pression exercée par la vapeur de ce produit en équilibre avec une phase pure (liquide ou solide) à une température donnée. Dans le cas de phénylurées les valeurs de pression de vapeur sont faibles. Ceci signifie que la volatilisation de ces herbicides lors du traitement joue un rôle négligeable.

-Le paramètre permettant l'évaluation de l'adsorption d'un composé est donc le coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau (K_{OC}). Une valeur élevée reflète une forte adsorption du pesticide sur le sol.

- La dose létale 50 (DL₅₀) présente un paramètre permettant d'évaluer la toxicité des molécules vis-à-vis des mammifères, elle représente la dose provoquant la mort de 50% d'une population animale.

Tableau I.3 Propriétés physico-chimiques et toxicité du fénuron

Propriétés	Valeurs
Masse moléculaire (g mol ⁻¹)	164,2
Solubilité dans l'eau (mg L ⁻¹)	3850
Log K _{oct-eau}	1,8
Pression de vapeur (mPa, à 60°C)	21
K _{OC} (cm ³ /g)	42
DL ₅₀ rat ingestion (mg/kg)	7500

I.6. Aspects réglementaires des pesticides

L'intérêt public concernant les résidus de pesticides dans les produits de consommation n'a cessé d'augmenter ces vingt-cinq dernières années (**Haib et al., 2003**) et a conduit les autorités législatives à mettre en place des réglementations strictes ainsi que des suivis de la qualité des produits de consommation. Ces actions sont menées dans le but d'éviter les risques pour le consommateur mais aussi pour réguler le marché international (**Frenich et al., 2004**). Il existe des normes sur les taux de résidus de pesticides autorisés dans l'eau ou les aliments d'origines diverses. Ils relèvent en particulier de la directive du conseil de l'Union Européenne (**Directive n° 91/414/CEE**). Le principal objectif de la législation phytosanitaire de l'Union Européenne consiste à assurer la sécurité des denrées alimentaires produites à partir des végétaux et à garantir la santé des consommateurs et la qualité des cultures dans tous les états membres (**Observatoire des résidus de pesticides**). Parallèlement, la réglementation des pesticides s'effectue à différents niveaux : international, européen et national (Algérie).

I.6.1 Au niveau international

La législation internationale se préoccupe des produits chimiques toxiques incluant les pesticides qui sont devenus préoccupants d'un point de vue sanitaire et environnemental. Ces composés sont connus sous le nom de Polluants Organiques Persistants (POPs) (Protocole d'Aarhus, 1979). Ces polluants sont définis à partir de leur:

- Toxicité élevée,
- Persistance dans l'environnement,
- Bioaccumulation,
- Transport sur de longues distances pouvant entraîner un dépôt éloigné des lieux d'émission,

Au niveau mondial deux textes concernent la gestion des risques liés à ces composés :

- **La Convention de Stockholm**, signée en mai 2001 et entrée en vigueur le 17 mai 2004, dresse une liste de 12 Polluants Organiques Persistants dont neuf pesticides : Aldrine, Chlordane, DDT, Dieldrine, Endrine, Heptachlore, Mirex, Toxaphène et Hexachlorobenzène.

En 2005, deux insecticides (Chlordécone et Lindane) ont été ajoutés à la liste des pesticides de la convention (**PNUE, 2005b**).

- **Le Protocole d'Aarhus**, signé en juin 1998 et entré en vigueur le 23 octobre 2003, est relatif aux Pollutions Transfrontalières Longue Distance. Les polluants visés par ce protocole sont les pesticides de la Convention de Stockholm, ainsi que les molécules de deux insecticides (Chlordécone et Lindane). A noter que la réglementation européenne a interdit l'utilisation de tous les pesticides cités précédemment (Règlement européen n°850/2004 du 29 avril 2004).

I.6.2 Au niveau européen

Au niveau européen, les produits phytosanitaires sont régis par la Directive CEE n°91/414 du Conseil du 15 juillet 1991 relative à leur mise sur le marché, et la Directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998 relative à leur mise sur le marché. Les mises en œuvre de ces directives sont similaires. Les deux directives présentent un programme de révision ou d'homologation (des nouvelles molécules soumises) de toutes les matières actives au sein de l'Union européenne. Les dossiers d'examen se basent sur plusieurs études (propriétés physico-chimiques, toxicité, écotoxicité...) dont l'évaluation du devenir des

substances dans l'environnement. Ces évaluations comprennent des études de la dégradation de ces composés dans l'eau, le sol et l'atmosphère et de leurs produits de dégradation, ainsi que leur potentiel de migration et de diffusion vers tous les compartiments environnementaux. L'examen du dossier final permet ou non l'homologation d'une substance active ciblée. Etant donné que le programme de réévaluation des produits phytopharmaceutiques en décembre 2008 a conduit au retrait du marché de 691 substances actives sur 963 molécules recensées. Toutefois, afin de rationaliser et de simplifier l'homologation des pesticides, le Conseil de l'Union européenne (15 septembre 2008) a accepté une proposition commune en vue de l'adoption d'un nouveau règlement sur la mise sur le marché des pesticides (Proposition de règlement européen COM/2006/0388) qui remplacera la Directive CEE n°91/414.

I.6.3 Au niveau national

Le contrôle des produits phytosanitaires s'est établi peu à peu en fonction de la politique de développement prônée par le pays et par la disponibilité des moyens. En Algérie, ce contrôle a connu une évolution dans le temps. La promulgation de la loi n° 87-17 du 01.08.1987 relative à la protection phytosanitaire a permis d'édicter les mesures relatives à la fabrication, l'étiquetage, l'entreposage, la distribution, la commercialisation et l'utilisation des produits phytosanitaires à usage agricole. Au terme de la loi, aucun produit phytosanitaire ne peut être commercialisé, importé ou fabriqué s'il n'a pas fait l'objet d'une homologation.

L'homologation des produits phytosanitaires a été instituée en Algérie par les décrets exécutifs suivant qui fixent les mesures applicables lors de l'importation et l'exportation des produits phytosanitaires à usage agricole:

- n° 95-405 du 02 décembre 1995.
- n° 10-69 du 31 janvier 2010 (**Journal officiel de la république algérienne**).

Chapitre II

Procédés

d'oxydation avancée

II. Procédés d'oxydation avancée

II.1 Introduction

L'épuisement des ressources en eau et la pollution hydrique par les rejets industriels et l'activité agroindustrielle constituent une réelle menace pour l'environnement et la survie sur terre. De ce fait, les efforts se sont donc mobilisés pour le développement de traitements efficaces d'élimination des charges organiques réfractaires de ces eaux usées afin de garantir la quantité et la qualité d'eau nécessaire aux besoins domestiques et industriels avec notamment plusieurs procédés physico-chimiques et biologiques. Cependant, ces procédés sont souvent soit inefficaces pour des composés bio-réfractaires soit ils déplacent la pollution. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux usées a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancée (POA) qui sont en plein essor. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants". Les POAs reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ qui sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques.

II.2 Réactivité des radicaux hydroxyle

Le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ est composé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Les radicaux hydroxyle sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome (**Millet, 1992**). Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par conséquent, c'est un oxydant très peu sélectif (**Andreozzi et al., 1999**) il attaque de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques ainsi que des microorganismes. Il possède l'un des plus fort pouvoir oxydant, après le fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V (Tableau II.1) caractérisé par un temps de demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec (**Pulgarin et al., 1994**). Le radical $\cdot\text{OH}$ ayant un caractère électrophile, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés hydroxylés.

Tableau II.1: Potentiel d'oxydation E^0 (V) des espèces oxydantes (Legrini et al., 1993)

Espèce oxydant	Formule chimique	E^0 (V)
Fluor	F	3,06
Radical hydroxyl	OH \cdot	2,80
Oxygène atomique	O	2,42
Ozone	O ₃	2,07
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	1,78
Radical hydroperoxy	HO ₂ \cdot	1,70
Permanganate	MnO ₄ $^-$	1,68
Dioxyde de chlore	ClO ₂	1,57
Acide hypochloreux	HOCl	1,45
Chlore	Cl	1,36
Brome	Br	1,09
Iode	I	0,54

II. 3 Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyle

Les radicaux hydroxyle \cdot OH peuvent réagir avec les composés organiques par trois voies : par migration de l'atome d'hydrogène, par addition électrophile et par transfert électronique (Braun et al., 1994).

-Réaction par migration de l'atome d'hydrogène

Les radicaux hydroxyle réagissent avec le polluant organique (HRH), ce qui produit le radical HR \cdot (Figure. II.1) (voie a). Ce radical, en présence de dioxygène, produit le radical peroxyde (RHO₂ \cdot , voie b). En absence de dioxygène, il est possible de produire des réactions de polymérisation des substrats organiques insaturés (voie g). Le radical RHO₂ \cdot , en présence d'eau peut réagir selon 3 voies d'après (Peyton et al., 1986) :

- Hétérolyse et production de l'anion superoxyde (O₂ $^-$) et d'un cation organique RH $^+$ (voie c)
- Homolyse et par conséquent la formation d'un radical hydroxyle (\cdot OH) et d'un composé carbonyle RO (voie d)

- Décomposition du radical RHO_2^\bullet en radical RH^\bullet et dioxygène (voie e).

Des réactions d'oxydation thermique à partir du radical peroxyde (voie f) peuvent aussi se produire.

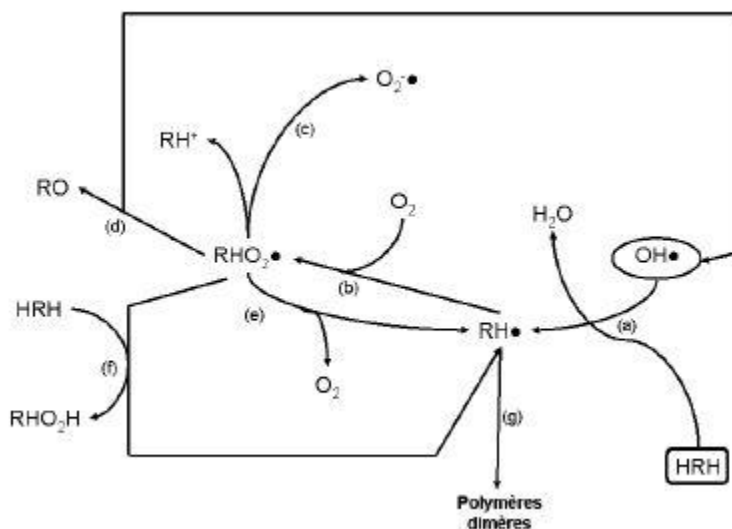
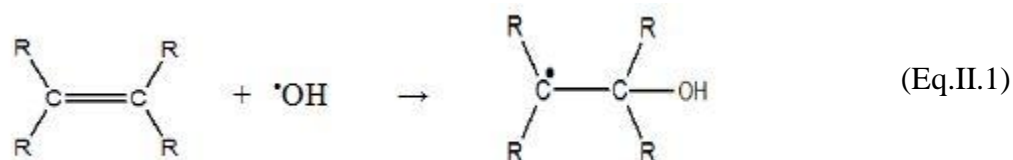


Figure II.1. Principales réactions présentes dans la première phase de dégradation des hydrocarbures saturés par les radicaux hydroxyles.

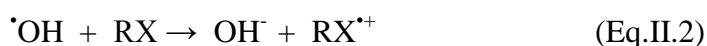
-Addition électrophile :

Par ailleurs, en présence de doubles liaisons, l'addition électrophile du OH^\bullet aux systèmes π conduit à la formation d'un radical en position α du carbone hydroxylé :



-Réaction par transfert d'électron :

Si les deux possibilités décrites précédemment sont défavorisées, la réduction des radicaux hydroxyle en anions hydroxyde aura lieu (Eq. II.2) et si la concentration locale de OH^\bullet est très élevée, la formation de H_2O_2 par recombinaison des radicaux hydroxyle est aussi possible (Eq. II.3).



II.4. Constantes cinétiques de réaction entre $\cdot\text{OH}$ et les composés organiques:

Connaitre les constantes cinétiques de réaction est important pour avoir une idée sur le taux d'oxydation et l'efficacité des POA. La valeur des constantes cinétiques de réaction entre les radicaux hydroxyle et les composés aliphatiques est généralement comprise entre 10^6 et $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ alors que celles entre les $\cdot\text{OH}$ et les composés aromatiques sont comprises entre 10^8 et $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Brillas et al., 2009). La valeur de la constante cinétique de réaction peut varier aussi en fonction de l'éventuelle présence de groupements activants ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) ou désactivants ($-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$). Le tableau II.2 donne des exemples de constantes cinétiques entre les $\cdot\text{OH}$ et les composés organiques.

Tableau II.2 : Constantes de vitesse de réaction entre les $\cdot\text{OH}$ et quelques composés organiques en milieu aqueux (Hammami, 2008) :

Composé	Substituant	$k'(\text{OH}) (\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1})$
benzène	-H	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	-Cl	$5,5 \times 10^9$
Nitrobenzène	$-\text{NO}_2$	$3,9 \times 10^9$
Aniline	$-\text{NH}_2$	15×10^9
Acide benzoïque	$-\text{COOH}$	$4,3 \times 10^9$
Phénols	$-\text{OH}$	14×10^9
Acide oxalique	-	$1,4 \times 10^6$
Acide formique	-	$1,3 \times 10^8$
Acide acétique	-	2×10^7

A partir du tableau ci-dessus, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques ;
- Le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activants (-OH, -NH₂) que sur ceux qui présentent des groupements désactivants (-NO₂, -COOH) ;
- Le radical hydroxyle présente une assez faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques qui sont des sous-produits d'oxydation

II.5 Réactions parasites

Les réactions des radicaux $\cdot\text{OH}$ sur les composés organiques se déroulent à des vitesses cinétiques approchant la limite du contrôle des réactions par diffusion ($10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (**Haag et David Yao, 1992**)) ce qui implique que les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux de formation des $\cdot\text{OH}$ et la mise en compétition avec d'autres espèces chimiques plutôt que par la réactivité inhérente du composé avec l'oxydant. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, les composés inorganiques présents dans la matrice ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, Fe^{2+}) et /ou les réactifs eux-mêmes (O_3 , H_2O_2 , Fe^{2+}) (Tableau II-3). Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques.

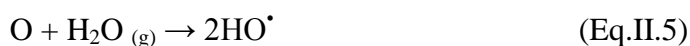
Tableau II.3 : Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire (Stahelin et al., 1984)

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

II.6 Procédés non photochimiques

II.6.1 Ozonation (O₃)

L'ozone oxydant puissant ($E^\circ = 2,07$ V), se décompose rapidement en dioxygène atomique (Eq. II.4) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyle (Eq. II.5), en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (Eq. II.6). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres.

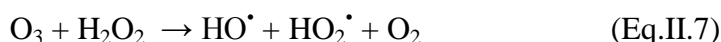




On peut concevoir l'ozonation comme une étape de prétraitement avant le traitement biologique (**De Heredia et al., 2001**). Ce procédé a été appliqué pour l'élimination des composés phénoliques des margines (**Amat et al., 2003**), l'oxydation les acides aminés (**Panizza et Cerisola, 2006**) et des colorants (**Roques, 1990**) et la dégradation des pesticides (**Ormad et al., 2006**).

II.6.2 Procédé de peroxonation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

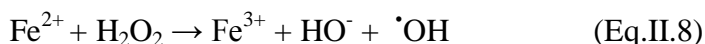
Le principe du procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux libres (Eq. II.7). Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyle.



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyle, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les OH^\bullet et le type de polluant (**Hernandez et al., 2002**). En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés avec irradiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmittivité des rayonnements dans l'effluent (**Kremer et Stein, 1959**).

II.6.3 Procédé Fenton

La réaction de Fenton a été découverte pour la première fois par H.J.H. **Fenton en 1894** quand il a remarqué qu'il est possible d'activer H_2O_2 avec un sel ferreux et d'oxyder par la suite l'acide tartrique. Ce n'est que plus tard, en 1934, que Haber et Weiss (**Haber et Weiss, 1934**) émettent l'hypothèse que l'agent oxydant, dans la réaction de Fenton (Eq. II.8), était le radical hydroxyle (OH^\bullet) généré par la décomposition catalytique de H_2O_2 en milieu acide.

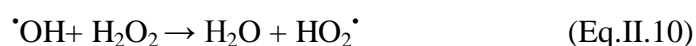


Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux:

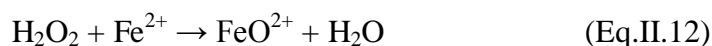


Cette seconde réaction est cinétiquement nettement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III), $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$, en milieu fortement acide, alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, **Haber et Weiss, 1934** ont observé qu'en présence d'un excès de H_2O_2 par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage, d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires (Eqs. II.10 et II.11) qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne, en milieu acide:



Toutefois, il faut noter que certains travaux font état d'un autre intermédiaire réactionnel, l'ion ferryle FeO^{2+} , formé d'après la réaction II-12 (**Lopez-Cueto et al., 2004 ; Bray et Gorin 1932**) :



Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu.

Cependant, la réactivité des radicaux hydroxyle sur les composés organiques n'a été reconnue que dans les années 1930 une fois son mécanisme réactionnel élucidé. De nos jours, le réactif de Fenton (Fe^{2+} , H_2O_2) est utilisé pour traiter des eaux usées de différentes compositions contenant des composés organiques toxiques non biodégradables et réfractaires (effluents agricoles et industriels, phénols, colorants, rejets d'explosifs etc...) mais aussi des sols pollués.

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont : le pH (**Sun et al., 2007 ; Boye et al., 2003 ; Scott et al., 1995**), la concentration de Fe^{2+} (**Behnajady et al., 2007 ; Krutzler et Bauer 1999**), la concentration de H_2O_2 (**Santos et al., 2007 ; Bautista et al., 2007**), la concentration initiale des polluants (**Rupert et al., 1993**) et la température (**Gulkaya et al., 2006 ; Rodriguez et al., 2002**).

II.6.4 Procédés électrochimiques

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe (oxydation anodique) ou indirecte (électro-Fenton). Ce sont ces avantages ainsi que sa facilité de mise en œuvre qui confère à cette technologie un avantage certain par rapport aux procédés d'oxydation chimique conventionnel ainsi qu'aux autres POA.

II.6.4.1 Procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton se distingue des autres POA par la génération in situ du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyle. Il s'agit de la réaction de Fenton (Eq. II.8) assistée par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyle en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène (Eq. II.13). Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydo-réduction (Eq. II.14) et il n'est pas observé de précipité ferrique, à cause de sa faible concentration et du pH du milieu.



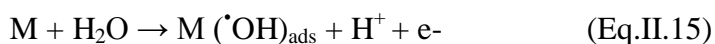
La production continue de H_2O_2 en milieu aqueux est assurée par la réduction bi électronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée : nappe de mercure (**Oturan et Pinson, 1992 ; Oturan et Pinson, 1995**), graphite modifié (**Do et Chen, 1994**), feutre de carbone (**Oturan, 2000**), ou cathode à diffusion d'oxygène (**Brillas et al., 2003**). Il est couramment appliqué avec une anode de Pt (**Oturan, 2000 ; Sirés et al., 2007**) mais d'autres matériaux d'anode tels que le PbO_2 (**Tahar et Savall, 1999 ; Polcaro et al., 1999**), le diamant dopé au bore (**Brillas et al., 2004 ; Brillas et al., 2007 ; Oturan et Brillas, 2007**) peuvent être utilisés.

Le critère fondamental du choix du matériau d'électrode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène pour la cathode et une surtension élevée pour l'anode (**De Francesco et Costamagna, 2004**). D'après **Grimm et al., 1998**, les anodes devraient de préférence montrer des surtensions élevées pour le dégagement de l'oxygène. Quant à la cathode en feutre de carbone, elle a l'avantage de posséder une surface spécifique très grande.

II.6.4.2 Oxydation anodique

II.6.4.2.1 Principe

L'oxydation électrochimique, souvent appelée oxydation anodique, est basée sur la génération des radicaux hydroxyle adsorbés ($\cdot\text{OH}$) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau, (Eq. II.15), (**Boye et al., 2003; Brillas et Casado, 2002; Brillas et al., 2010**):

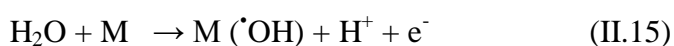


où M désigne le matériau de l'anode et $\text{M}(\cdot\text{OH})$ le radical hydroxyle adsorbé sur la surface de l'anode. Le radical hydroxyle hétérogène $\text{M}(\cdot\text{OH})$ est un agent oxydant très puissant et capable d'oxyder les substances organiques jusqu'à la minéralisation totale (incinération à froid) (**Olvera-Vargas et al., 2014 ; Oturan et al., 2009**).

Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution (**Hammami et al., 2007**). Ainsi, le rendement de la minéralisation électrochimique dépend fortement de la nature à la fois des électrodes (de l'anode principalement) et des conditions d'électrolyse pour être efficace. Avec cet objectif, une grande variété de matériaux d'électrode, comme les métaux précieux tels que le platine, le BDD (**Feng et al., 2013**), les anodes dimensionnellement stables (DSA) (**Farida Yunus et al., 2009 ; da Silva et al., 2011 ; Souza et al., 2014 ; Wu et al., 2012**), fondées sur RuO_2 ou IrO_2 , le dioxyde de plomb (PbO_2), SnO_2 et l'oxyde métallique mixte $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ ont été étudiés pour l'oxydation des produits pharmaceutiques, cependant la plus grande efficacité a été obtenue avec le BDD (**Brillas et al., 2010**).

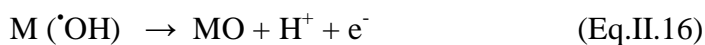
II.6.4.2.2 Les types d'électrodes

La nature du matériau d'anode influe de manière significative sur l'efficacité du processus d'oxydation directe. Basés sur le modèle de **Comninellis 1994**, deux types d'électrodes anodiques peuvent être distingués: les électrodes dites «actives » et celles dites «non actives». Dans les deux cas, la première réaction intervenant lors du processus d'oxydation directe correspond à l'oxydation de molécules d'eau (décharge anodique de l'eau) conduisant à la formation des radicaux hydroxyle adsorbés (à la surface de l'anode) (Eq. II.15).



➤ **Les électrodes actives**

En effet, avec ce type d'électrodes actives, il y a une forte interaction entre l'électrode (M) et les radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$). Ces radicaux hydroxyle peuvent interagir avec l'anode pour former un « super oxyde » (oxyde supérieur) MO (Eq. II.16).



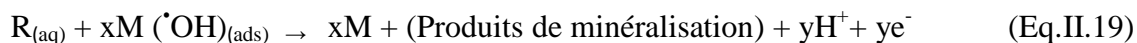
En utilisant ce type d'électrodes, le couple redox MO/M agit comme un médiateur/intermédiaire dans l'oxydation des composés organiques R (présent dans la phase aqueuse) (Eq. II.17). Cette réaction est en compétition avec la réaction secondaire de formation d'oxygène, laquelle est due à la décomposition du « super oxyde » (Eq. I.18).



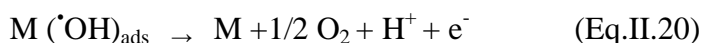
Il est à noter que la réaction oxydante avec la surface du couple redox MO/M est bien plus sélective que la réaction impliquant directement les radicaux hydroxyle (**Martinez-Huitle et al., 2004**).

➤ **Les électrodes non-actives**

En revanche, avec les électrodes non-actives, peu d'interactions existent entre les radicaux hydroxyle et la surface de l'anode, ainsi l'oxydation des composés organiques est régit par les radicaux hydroxyle et peut résulter des réactions totalement oxydantes telle que décrite dans l'équation (Eq. II.19):



Où x et y sont les coefficients stœchiométriques. Cette réaction (Eq. II.19) est en compétition avec la réaction secondaire de décharge anodique transformant les radicaux hydroxyle en oxygène.



Calderon et al (2010) affirment que l'oxydation directe par des anodes en Ti/IrO₂ a lieu par la formation d'un super oxyde MO plutôt que par les radicaux hydroxyle et cela à cause d'une grande enthalpie d'adsorption de $\cdot\text{OH}$ sur la surface de l'électrode. Par contre, sur les anodes SnO₂, PbO₂ et BDD, les radicaux hydroxyle jouent un rôle important à cause de la faible interaction entre le radical hydroxyle et la surface de l'électrode.

En règle générale, plus l'interaction avec la surface est faible plus la réactivité de l'anode pour l'oxydation des composés organiques est forte. Les radicaux libres générés exclusivement sur les électrodes anodiques peuvent réagir avec les doubles liaisons $-C=C-$ et attaquer les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés organiques réfractaires.

II.7 Procédés photochimiques

II.7.1 Photolyse directe (UV)

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse.

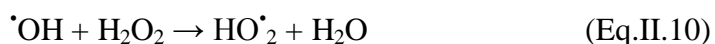
Le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq. II.21) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (Eqs. II.22, II.23). Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents (**Mallakin et al., 2000**).

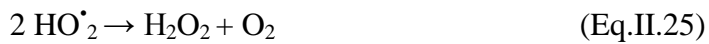
Le traitement des composés organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin a été l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable.



II.7.2 Photolyse de H_2O_2 (UV/ H_2O_2)

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison $O-O$ de la molécule de H_2O_2 et conduit à la formation des radicaux hydroxyle (Eq. II.24) qui participent également, par des réactions secondaires (Eqs. II.10-27), à la décomposition du peroxyde d'hydrogène (**Buxton et al., 1988, Crissot, 1996**):



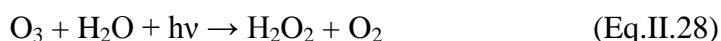


En revanche, le coefficient d'absorption molaire de H_2O_2 est assez faible dans la région de l'UV ($18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Il est alors nécessaire d'utiliser une forte concentration de peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 et de l'intensité de la lumière UV conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée en OH^\bullet est générée en solution. Cependant, à des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il y a la consommation des radicaux hydroxyle par le peroxyde d'hydrogène en excès selon (Eq. II.10). **Behnajady et al., 2004** ont montré que la combinaison des rayonnements UV avec H_2O_2 améliore la dégradation de l'Acide Orange 7.

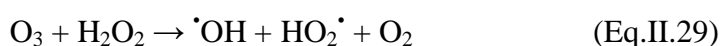
De plus, le pH de l'eau à traiter doit être contrôlé pour éviter la formation de précipités, susceptibles de réduire l'efficacité du rayonnement UV. Enfin, si l'eau brute comporte des particules en suspension ou des composés colorés, un prétraitement sera nécessaire pour les éliminer avant la photolyse, sinon l'efficacité de celle-ci sera réduite. Par conséquent, d'un point de vue économique, il peut être plus avantageux dans certains cas de considérer le procédé UV/ H_2O_2 comme une étape de prétraitement, dont la finalité est l'augmentation de la biodégradabilité en vue d'une biodégradation ultérieure.

II.7.3 Photolyse de O_3 (UV/ O_3)

Le procédé d'ozonation combinée au rayonnement UV est un procédé d'oxydation avancée largement utilisé dans le traitement des eaux potables pour l'élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires (**Cernigoj et al., 2007 ; Masten et al., 1997 ; Rosenfeldt et al., 2006**). L'ozone absorbe les radiations UV en solution aqueuse pour se transformer en peroxyde d'hydrogène (Eq. II.28) :



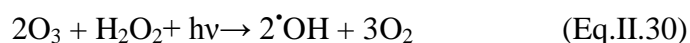
Les radicaux hydroxyle peuvent ensuite être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de H_2O_2 (Eq. II.29), soit par photolyse de H_2O_2 (Eq. II.24) :



Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ($\epsilon_{O_3} = 3600 \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est largement supérieur à celui de H_2O_2 ($\epsilon_{H_2O_2} = 18,6 \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) à 254 nm (Andreozi et al., 1999). Par conséquent, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations que la photolyse du peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure émettant à 254 nm. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées (Sauleda et Brillas, 2001). De plus, son application aux eaux très chargées en particules ou composés colorés est délicate, en raison de la moindre efficacité de l'irradiation UV.

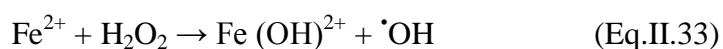
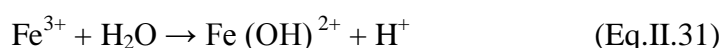
II.7.4 Photo-peroxonation $O_3/H_2O_2/UV$)

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène accélère plus la décomposition de l'ozone résultant en une production plus importante des radicaux hydroxyle. Ce procédé permet une minéralisation rapide des composés organiques. C'est le procédé le plus efficace pour les effluents fortement chargés en pollution. En effet, ce procédé est constitué de deux systèmes UV/ H_2O_2 et UV/ O_3 , d'où l'équation globale (Eq. II.30) :



II.7.5 Photo-Fenton

L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe^{2+} à partir de la photolyse du Fe^{3+} . C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique (Fe^{2+}/H_2O_2) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le Fe^{2+} initial est remplacé par Fe^{3+} en quantités catalytiques. Dans les conditions optimales de pH (autour de 3), le fer ferrique s'hydrolyse pour donner principalement $Fe(OH)^{2+}$ (Eq. II.31). L'irradiation UV ($\lambda > 300 \text{ nm}$) d'un tel système permet de générer in situ le Fe^{2+} (Eq. II.32), qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyle (Eq. II.33), régénérant ainsi le Fe^{3+} dans le milieu et le cycle reprend:



La vitesse de la photo-réduction de Fe^{3+} ainsi que la vitesse de production du radical $\cdot OH$ dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH, car chaque espèce de fer ferrique ne

présente pas la même photo réactivité. Les valeurs de rendement quantique pour les différentes espèces du fer ferrique sont présentées dans le tableau II-4 :

Tableau II.4 : Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de Fe^{3+} (Kinght et Sylva, 1975 ; Faust et Hoigne, 1990).

λ (nm)	Espèces	ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Rendement quantique de production de $\cdot\text{OH}$
254	Fe^{3+}	1500	0,065
313	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	2000	0,140
360	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	400	0,017

Le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ possède une valeur de rendement quantique la plus élevée (0,14) à 313 nm, deux fois plus grande que celle de l'ion ferrique mais pour des longueurs d'onde différentes. Il se présente à des concentrations relativement élevées dans des conditions d'acidité faible, d'où sa prédominance dans le milieu.

La production des $\cdot\text{OH}$ à la fois par la photolyse de Fe^{3+} et la réaction de Fenton augmente l'efficacité du procédé. Par contre, la contribution de la photolyse de H_2O_2 (Eq. II.24) est négligeable (Zhao et al., 2004), car le peroxyde d'hydrogène absorbe peu les rayonnements UV et visibles. Le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est l'espèce la plus réactive en terme de production de radicaux hydroxyle (Mazellier et al., 1997).

La dégradation de la matière organique a lieu grâce aux radicaux hydroxyle produits in situ à la fois par photolyse de Fe^{3+} et par la réaction de Fenton. La réaction photochimique est l'étape dominante de ce système avec la génération de complexes hydroxoferriques produisant des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires pour dégrader la matière organique.

L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ présent dans la solution, mais aussi du pH de ce dernier (Fdil et al., 2003). Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves pour la dégradation de nombreux polluants et semble notamment adapté pour le traitement de substances biorécalcitrantes, comme par exemple les phénols (Gernak et al., 2003 ; Kiwi et al., 1994), les colorants (Huaili et al., 2007 ; Bandara et al., 1996 ; Aparna et al., 2003 ; Maitha et al., 2008) ainsi que les pesticides (Fdil et al., 2003 ; Pouloupoulos et al., 2008).

II.7.6 Photocatalyse hétérogène

Plus de vingt ans déjà que les recherches sur l'utilisation de la propriété photocatalytique du dioxyde de titane (TiO_2) et d'autres oxydes minéraux fins, sont commencées. La figure II.2 montre l'évolution du nombre de publication sur la photocatalyse (**Maldonado, 2000**).

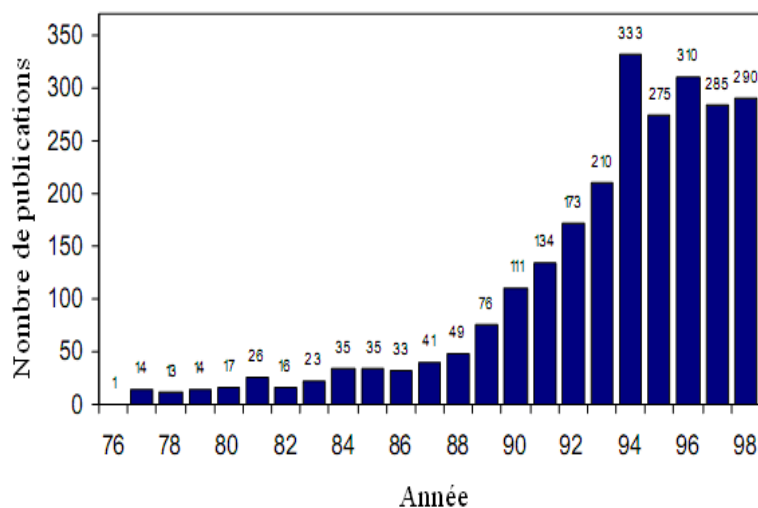


Figure II.2: Distribution annuelle des références sur la photocatalyse de TiO_2 entre 1976 et 1998 (**Maldonado, 2000**).

Après toutes ces années, certaines applications commencent à voir le jour, d'autres sont encore en phase de développement scientifique. Très souvent les domaines d'application sont liés à la protection de l'environnement et à l'amélioration de la qualité de vie.

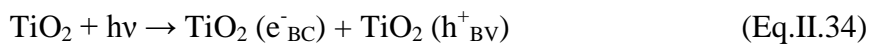
Cependant, si cette technologie est très prometteuse, il faut bien reconnaître que beaucoup d'obstacles restent encore à lever sur le chemin du développement industriel et de l'établissement d'un réel « business ». En effet la photocatalyse ne remplace pas toujours une solution existante à un besoin. Elle répond parfois à un besoin non exprimé encore et c'est bien ce qui fait toute la difficulté de l'établissement d'un marché à part entière.

La photocatalyse hétérogène est l'action catalytique de la lumière, plutôt l'accélération de la photoréaction par la présence du catalyseur (**Suppan, 1994 ; Matatov-Meytal et Sheintuch, 1998**). La photocatalyse hétérogène implique les photoréactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit avec une molécule adsorbée, on parle

de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur.

II.7.6.1 Principe

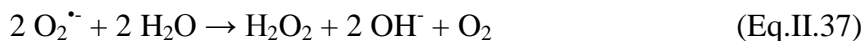
La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par trois bandes : une bande occupée appelée bande de valence, une bande non-occupée dite bande de conduction et une bande interdite dite bande-gap qui sépare les deux premières. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à celle de la bande-gap, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté e^-_{BC}), laissant un trou dans la bande de valence (noté h^+_{BV}) (Fig. II.3). L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV conduisant à la formation de paires d'électron-trou :



Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction du métal, peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $\text{O}_2^{\cdot-}$ (**Trillas et al., 1996**) :



L'ion superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$ peut réagir avec H_2O pour donner $\cdot\text{OH}$, OH^- et O_2 , comme il est montré sur les réactions suivantes :

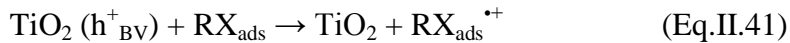


Tandis que les h^+ (trous positifs) sont capables d'oxyder H_2O ou OH^- adsorbé, en radical $\cdot\text{OH}$ (**Hoffmann et al., 1995 ; Prairie et al., 1993**) selon les réactions suivantes :



Ces réactions ont une grande importance dans le procédé de dégradation oxydante, étant donné la grande concentration de H_2O et OH^- adsorbé sur les surfaces des particules. On peut

aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé à la surface de TiO_2 , selon la réaction :



Une grande partie des paires électron-trous se recombinent, ce qui diminue le rendement quantique. Cependant, beaucoup de travaux sont consacrés à l'obtention d'un TiO_2 dopé caractérisé par un large spectre d'absorption et un rendement quantique élevé. La photocatalyse avec TiO_2 peut aussi fonctionner en utilisant des rayonnements solaires comme source d'énergie (**Konstantinou et al., 2003**).

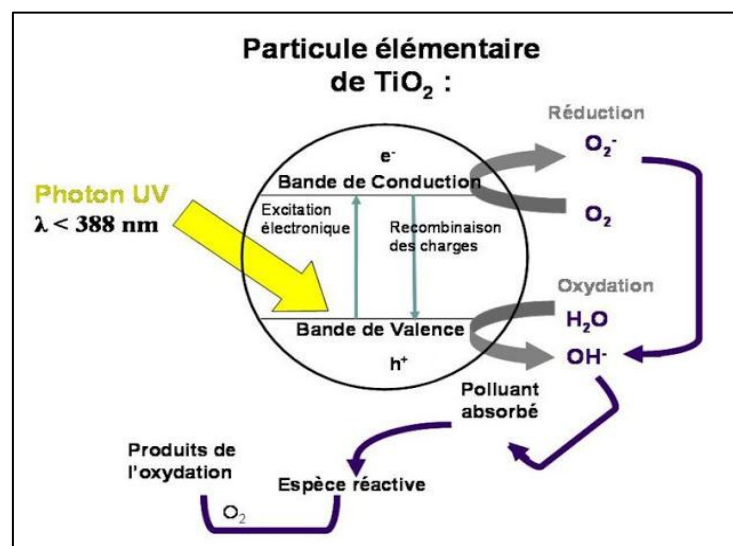


Figure II.3 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.

II.7.6.2 Choix du photocatalyseur

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS (**Chatterjee et al., 1994 ; Feng et al., 2008 ; Qamar et al., 2009 ; Devipriya et Yesodharan, 2010 ; Neppolian et al., 1999 ; Herrmann et al., 1999 ; Herrmann et al., 1983**). Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber une fraction du spectre solaire plus importante que celle du TiO_2 qui absorbe dans le domaine UV, mais l'inconvénient de ces semi-conducteurs est qu'ils sont instables durant l'oxydation photocatalytique.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le photocatalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaire industrielle (**Herrmann et al., 1999 ; Konstantinou et Albanis, 2003**), en raison de la faible énergie nécessaire à son excitation ($E_{\text{excit}} = 3,2 \text{ eV}$) (Tableau II.5). Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs tels que ZnO , Fe_2O_3 , CdS ou ZnS .

Le dioxyde de titane (TiO_2) existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute-pression. Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile (**Blake et al., 1999**). L'anatase a une énergie de la bande-gap égale à 3,23 eV et le rutile égale à 3,02 eV (**Rajeshwar, 1995**). L'anatase a été montrée comme étant la forme la plus active dans le traitement des eaux usées. Ce semi-conducteur peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé (**Tanaka et al., 1992 ; Pelizzetti et al., 1990 ; Ollis et al., 1991**).

Tableau II.5 : Energie de la bande-gap et longueur d'onde d'excitation des différents semi-conducteurs (**Malato, 1999**).

Semi-conducteurs	Energie de la bande-gap (eV)	Longueur d'onde (nm)
BaTiO₃	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe₂O₃	2,2	565
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
SnO₂	3,9	318
SrTiO₃	3,4	365
TiO₂	3,2	390
WO₃	2,8	443

ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	336

*Partie
expérimentale*

Chapitre III

Matériels et
méthodes d'analyse

III. Matériels et méthodes d'analyse

Ce chapitre présente les différents matériels employés dans ce travail pour l'étude de dégradation du fénuron par électro-oxydation, photocatalyse et leur couplage, ainsi que les méthodes d'analyses.

III.1 Réactifs et préparation des solutions

III.1.1 Réactifs utilisés

Tous les produits chimiques utilisés dans ce travail (Tableau III.1) sont de grade analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable.

Tableau III.1: Caractéristiques des réactifs chimiques utilisés.

Réactifs	Formule chimique	Marque	Pureté
Fénuron	$C_9H_{12}N_2O$	Sigma-Aldrich	99,6%
Acide chlorhydrique	HCl	Biochem	37%
Hydroxyde de sodium	NaOH	Merck	99%
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	Merck	99%
Chlorure de sodium	NaCl	Sigma-Aldrich	99%
Nitrate de sodium	$NaNO_3$	Fluka	99,5%
Acide sulfurique	H_2SO_4	Merck	95-97%
Dichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	Sigma-Aldrich	99,9%
Sulfate de mercure	$HgSO_4$	Merck	99-100%
Sulfate d'argent	Ag_2SO_4	Merck	98,5%
Acétone	C_3H_6O	Sigma-Aldrich	99,5%
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	Fluka	99,8%
Orthophosphate trisodique	Na_3PO_4	Sigma-Aldrich	98%
Nitrate de plomb	$Pb(NO_3)_2$	Biochem	99%
Acide nitrique	HNO_3	Sigma-Aldrich	69%
Nitrate de cuivre	$Cu(NO_3)_2$	Riedel-de Haën	99%

Dodécylsulfate de sodium (SDS)	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$	Merck	98%
Acide oxalique	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Merck	99%
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Riedel-de Haën	99,8%
Chlorure d'étain	SnCl_2	Sigma-aldrich	98%
Chlorure d'antimoine	SbCl_3	Sigma-aldrich	99,95%
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Merck	99,8%
Acide perchlorique	HClO_4	Sigma-aldrich	70-72%
Acide fluorhydrique	HF	Merck	40%
Fluorure d'ammonium	NH_4F	Merck	98%
Méthanol	CH_4O	Sigma-aldrich	99,99%
2-propanol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	Sigma-aldrich	99,8%
Fluorure de sodium	NaF	Sigma-aldrich	$\geq 99\%$
Dioxyde de Titane	TiO_2 P25	Biochem	99%

III.1.2 Préparation des solutions

Durant ce travail, toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée produite par un bidistillateur (Aquatron). Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA instruments » équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons (pH = 4, pH = 7, et pH = 10).

La solution mère du fénuron a été préparée par la dissolution d'une quantité du produit dans un volume d'eau, les solutions filles ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'à l'obtention de la concentration désirée.

III.2 Préparation des électrodes

Dans ce travail, deux types d'électrodes ont été utilisés dans l'étude de dégradation du fénuron par le procédé électro-oxydation : électrode de diamant dopé au bore (BDD) fournie par CONDIAS GmbH, Allemagne et électrode de dioxyde de plomb. Parmi les différentes électrodes de dioxyde de plomb utilisées cinq ont été préparée dans notre laboratoire (Pb/PbO_2 ; FC/PbO_2 ; Inox/PbO_2 ; Ti/PbO_2 ; $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$) et une sixième a été fournie par l'entreprise nationale des produits de l'électrochimie (E.N.P.E.C), appelée électrode positive de la batterie acide-plomb.

Au cours de l'étude de dégradation par photocatalyse hétérogène nous avons utilisé comme photocatalyseur TiO_2 supporté sur titane (Ti/TiO_2) qui lui aussi a été préparé dans notre laboratoire.

Pour l'étude du couplage de l'électro-oxydation et de la photocatalyse nous avons préparé deux électrodes bifonctionnelles différentes (BDD/TiO_2 et $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Ti-TiO}_2$) dont la face TiO_2 ayant des propriétés photocatalytiques joue le rôle du photocatalyseur et sur l'autre face BDD ou $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ douée des propriétés électrochimiques joue le rôle d'anode sur laquelle s'effectue l'électro-oxydation du polluant.

Les étapes de préparation de toutes ces électrodes sont décrites comme suit:

III.2.1 Electrode BDD

L'électrode de BDD a été fournie par CONDIAS GmbH, Allemagne. Elle est constituée d'un film mince de diamant dopé au bore déposé sur un substrat de niobium, la méthode de préparation est détaillée dans le travail de **Fryda et al., 2003**.

III.2.2 Electrode Pb/ PbO_2

L'électrode Pb/ PbO_2 consiste en un dépôt de dioxyde de plomb sur une surface de plomb. Pour cela, une plaque de plomb ($6 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 0,1 \text{ cm}$) a été d'abord rendue rugueuse pour augmenter l'adhérence du dépôt de PbO_2 en soumettant sa surface à une abrasion mécanique par des papiers sablés. Après nettoyage avec de l'acétone pour éliminer les particules de sable, la plaque a été traitée avec une solution alcaline d'un mélange d'hydroxyde de sodium (50 g L^{-1}) et de carbonate de sodium (20 g L^{-1}) pour éliminer toute matière organique dans la surface. Ensuite, elle a été traitée avec une solution de l'orthophosphate trisodique (20 g L^{-1}) et de l'acide sulfurique (2 g L^{-1}) pour éliminer les oxydes éventuels. La méthode de traitement a été développée en détail par **Awad et Abo Galwa (2005)**.

Le dioxyde de plomb (PbO_2) a été déposé sur la plaque de plomb prétraité par anodisation électrochimique dans une solution d'acide sulfurique ($0,86 \text{ M}$) à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en appliquant une densité de courant anodique de 50 mA cm^{-2} pendant 1 h. Une plaque en acier inoxydable a été utilisée comme cathode et la plaque de Pb comme anode, cette disposition a donné lieu à la formation d'un dépôt régulier et uniforme (**Wang et al., 2015**).

III.2.3 Electrode FC/ PbO₂

L'électrode FC/PbO₂ consiste en un dépôt de dioxyde de plomb sur du feutre de carbone (FC). Avant l'opération de déposition de PbO₂, un morceau de feutre de carbone (6 cm × 4 cm × 0,4 cm) a été immergé dans une solution de Na₂CO₃ (20%, m/m) pendant une demi-heure, puis il a été rincé avec de l'eau bidistillée. La solution d'électrodéposition est composée de 0,5 mol L⁻¹ Pb(NO₃)₂, 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ et 0,6 mol L⁻¹ Cu(NO₃)₂. Le procédé d'électrodéposition a été réalisé en deux étapes: tout d'abord, une électrodéposition a été réalisée à une densité de courant de 25 mA cm⁻² et 40 °C dans une cellule électrochimique composée de deux électrodes, une plaque en inox comme cathode et le feutre de carbone comme anode. Les deux électrodes ont été immergées dans un bécher contenant 250 ml de la solution d'électrodéposition pendant 1h. Pour la seconde étape, la solution d'électrodéposition a été renouvelée, et ensuite à une température de 55 °C, une densité de courant de 50 mA cm⁻² a été appliquée à pendant 1h. Après l'électrodéposition, le feutre de carbone a été recouvert d'un film de PbO₂ et l'électrode obtenue est devenue relativement rigide (Mo et al., 2015).

III.2.4 Electrode Inox/PbO₂

L'électrode Inox/PbO₂ consiste en un dépôt de dioxyde de plomb sur de l'acier inoxydable. Pour cela, une plaque en acier inoxydable d'une taille de 6 cm × 4 cm × 0,1 cm a été polie mécaniquement avec du papier verre et rincée avec de l'eau bidistillée. Ensuite, elle a été immergée dans l'éthanol absolu puis dans une solution de NaOH à 1,0 mol L⁻¹ afin d'éliminer les composés organiques restant sur la surface. Après, la plaque a été immergée dans une solution bouillante d'HCl à 8% pendant 60 s pour éliminer la couche d'oxyde (Zhang et al., 2010). Enfin, la plaque en acier inoxydable a été rincée avec de l'eau bidistillée deux fois et séchée à l'air.

Le revêtement de PbO₂ a été effectué par un procédé d'électrodéposition anodique. La solution d'électrodéposition était composée de 0,5 mol/L Pb (NO₃)₂, 0,04 mol L⁻¹ NaF et le pH a été ajusté à 1 à l'aide d'une solution de HNO₃. Une densité de courant de 20 mA cm⁻² a été appliquée, et la température a été maintenue à 65° C pendant 1h (Kong et al., 2012). Enfin, l'électrode obtenue (inox/ PbO₂) a été rincée avec de l'eau bidistillée.

III.2.5 Electrode Ti/PbO₂

L'électrode Ti/PbO₂ consiste en un dépôt de dioxyde de plomb sur du titane. Pour cela, une plaque de titane (99,5 %, 6,0 cm × 4,0 cm × 0,25 mm) a été polie avec du papier verre et ensuite nettoyée avec du 2-propanol dans un bain ultrasons pendant 30 min. Le film de PbO₂ a été déposé sur la plaque de Ti dans une cellule électrochimique composée d'une cathode en acier inoxydable et une anode de Ti à partir d'une solution composée de 0,1 M Pb(NO₃)₂, 1,0 g L⁻¹ SDS, 0,1 M HNO₃ et 0,03 M NaF (Aquino et al., 2010). L'électrodéposition a été réalisée à 65 °C, sous une densité de courant constante de 5 mA cm⁻² pendant 1 h. Après avoir terminé l'électrolyse, l'électrode Ti/PbO₂ a été mise dans un récipient contenant de l'eau bidistillée.

III.2.6 Electrode Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂

L'électrode Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ consiste en un support en Ti sur lequel a été tout d'abord déposée une couche intermédiaire SnO₂-Sb₂O₃ et ensuite une couche de PbO₂. Pour cela, une plaque de Ti a été polie avec du papier verre, puis dégraissée dans l'éthanol pendant 20 min, et ensuite a été nettoyée par ultrasons pendant 10 min pour éliminer les particules de sable dans le métal déposé. Ensuite, la plaque Ti a été gravée dans une solution bouillante d'acide oxalique à 20% pendant 2h jusqu'à ce que TiO₂ a été complètement dissous, suivie d'un lavage approfondi avec de l'eau bidistillée.

La couche intermédiaire SnO₂ -Sb₂O₃ déposée sur la plaque de Ti prétraitée a été préparée par décomposition thermique. Dans cette étape, 20,0 g de SnCl₂, 2,0 g SbCl₃ et 13,2 ml de HCl concentré ont été dissous dans 100 ml d'isopropanol. La plaque de Ti a été immergée dans cette solution pendant 5 min, puis a été séchée à 100 °C pendant 15 min, et le même mode opératoire a été répété quatre fois. Ensuite, la plaque de Ti a été traitée thermiquement dans un four à moufle à 500 °C pendant 2h.

La formation de dépôt de PbO₂ sur la couche intermédiaire SnO₂-Sb₂O₃ a été réalisée par oxydation anodique dans une cellule électrochimique en utilisant une électrode en acier inoxydable comme cathode et l'électrode à préparer en tant qu'anode. La solution d'électrodéposition était composée de 0,5 M de Pb (NO₃)₂, NaF à 0,04 M, HClO₄ à 0,1 M et le pH a été ajusté à 1 en utilisant une solution de HNO₃. La densité de courant de 20 mA cm⁻² a été appliquée, la température a été maintenue à 65 °C et une agitation magnétique a été

utilisée pour améliorer la propriété de diffusion de l'électrolyte (Zhang et al., 2015). À la fin de l'électrolyse, l'électrode préparée a été soigneusement rincée avec de l'eau bidistillée.

III.2.7 Electrode positive PbO₂ de la batterie

L'électrode positive PbO₂ de la batterie acide-plomb (EP- PbO₂-BAP) nous a été fournie par l'entreprise nationale des produits de l'électrochimie (E.N.P.E.C) (Sétif, Algérie). Le principe de préparation des électrodes positives est le suivant: Les billes de plomb sont oxydées lors de l'opération de broyage, processus appelé «broyage à billes» à l'air. La poudre sèche résultante (mélange de PbO et de plomb) est attaquée à l'air par H₂SO₄ (1,40 g/cm³). La pâte formée est appliquée sur des grilles de plomb qui subissent ensuite une maturation sous vapeur à 55 °C (durcissement) et sont ensuite oxydées anodiquement dans une solution d'acide sulfurique (1,05 g /cm³) en dioxyde de plomb (Saaidia et al., 2017).

III.2.8 Electrode Ti/TiO₂

L'électrode de Ti/TiO₂ consiste en un dépôt de dioxyde de titane (TiO₂) sur substrat en titane. Pour cela, une plaque de Ti (6,0 cm × 4,0 cm × 0,25 mm) a été polie avec du papier abrasif, puis rincée dans un bain ultrasons contenant de l'eau bidistillée, puis a été gravée chimiquement par immersion dans une solution contenant de l'acide fluorhydrique/acide nitrique/eau: HF/ HNO₃/ H₂O (1: 4: 5 v/v /v) pendant environ 2 min. Finalement, la plaque de Ti a été rincée avec de l'acétone et de l'eau bidistillée.

Le dépôt du film de TiO₂ a été réalisé par anodisation de la plaque de Ti prétraitée dans une cellule électrochimique à deux électrodes. La cathode utilisée consiste en une plaque en acier inoxydable et l'anode consiste en une plaque de Ti. Les deux électrodes ont été immergées dans une solution contenant 0,5% de fluorure d'ammonium (NH₄F) et 0,5 M de sulfate de sodium (Na₂SO₄). La distance entre les deux électrodes était de 1 cm. Le pH a été ajusté à 3 à l'aide d'une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄). Au moyen d'une alimentation électrique stabilisée, une tension de 20 V a été imposée entre les deux électrodes. L'oxydation anodique a été réalisée à température ambiante pendant 2 h (Shen et al., 2012). Après l'anodisation, l'électrode préparée (Ti/TiO₂) a été soigneusement rincée avec de l'eau bidistillée, puis traitée thermiquement dans un four à moufle à 500 °C pendant 2 h.

III.2.9 Electrode bifonctionnelle ($\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti//Ti-TiO}_2$)

Dans la représentation de l'électrode bifonctionnelle $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti//Ti-TiO}_2$ la double barre (//) représente la séparation entre les deux faces de la plaque. Les deux faces de l'électrode bifonctionnelle ont été préparées consécutivement. Pour cela, dans une première étape, une face des deux faces de la plaque de Ti est recouverte de vernis et l'autre face est utilisée pour préparer l'électrode de Ti/TiO₂ selon la procédure indiquée dans la sous-section précédente (III.2.8). A la fin de la préparation de l'électrode Ti/TiO₂, le vernis est éliminé par lavage à l'acétone. Dans une deuxième étape, la face TiO₂ est recouverte de vernis et l'autre face de l'électrode est préparée sous forme de Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ selon la procédure indiquée dans la sous-section (III.2.6). A la fin de l'électrolyse, le vernis recouvrant le film de TiO₂ est éliminé à l'aide de l'acétone. Enfin, l'électrode bifonctionnelle obtenue ($\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti//Ti-TiO}_2$) a été rincée avec de l'eau bidistillée.

III.2.10 Electrode bifonctionnelle BDD//TiO₂

La formation du dépôt de TiO₂ sur la plaque de BDD a été réalisée par électrophorèse. Le procédé consiste à déplacer des particules chargées en suspension vers une électrode de charge opposée sous l'influence d'un champ électrique. Avant l'opération de déposition de TiO₂, l'électrode de BDD a été nettoyée électrochimiquement dans une solution de HClO₄ à 0,1 M et à une densité de courant de 25 mA cm⁻² pendant 10 min. Ensuite, une face de l'électrode BDD a été recouverte de vernis. En parallèle, une suspension de TiO₂ a été préparée, par l'ajout de 3 g de poudre de TiO₂ P25 à 60 ml d'un mélange méthanol/eau à 30/70% (p/p) et le tout a été placé dans un bain ultrason pendant 15 min pour obtenir une meilleure dispersion des particules de TiO₂ P25 dans la suspension. Le pH de la suspension a été ajusté à 3 à l'aide d'une solution d'acide nitrique dilué (0,1 N). Puis les deux électrodes, l'anode (acier inoxydable) et la cathode (BDD) ont été immergées dans la suspension préparée de façon que la face de l'électrode BDD non recouverte de vernis soit en face de l'anode. Au moyen d'une alimentation de courant stabilisé une différence de potentiel de 4 V a été appliquée entre les deux électrodes à une température ambiante et cela pendant une durée de 60 s. Après cela, pour enlever le vernis, la face non recouverte de l'électrode BDD a été rincée avec de l'acétone. Afin d'améliorer l'adhérence du film et sa cristallinité, l'électrode préparée BDD//TiO₂ a été soumise à une calcination à 450 °C pendant 30 min.

III.3 Dispositifs expérimentaux

III.3.1 Cellule d'électro-oxydation

La cellule électrochimique utilisée pour la dégradation du fénuron par le procédé d'électro-oxydation, consiste en un réacteur de 250 ml dans lequel sont placées deux électrodes sous forme de plaque et de façon parallèle. La cathode et l'anode est en inox et en BDD (ou en dioxyde de plomb) respectivement, elles sont distantes de 3,5 cm. Ces deux électrodes sont immergées dans 250 ml de la solution étudiée dont l'homogénéité est assurée à l'aide d'une agitation magnétique. En outre du polluant organique, la solution étudiée contient un électrolyte minéral dont le rôle est d'augmenter la conductivité de la solution. Une alimentation électrique stabilisée (PS 405 PRO) est utilisée pour imposer une intensité de courant dans le circuit électrochimique. La valeur de l'intensité de courant est contrôlée à l'aide d'un multimètre de marque Metrix MX24B (figure III.1). Des prélèvements de la solution sont effectués régulièrement pour déterminer la concentration et la DCO.

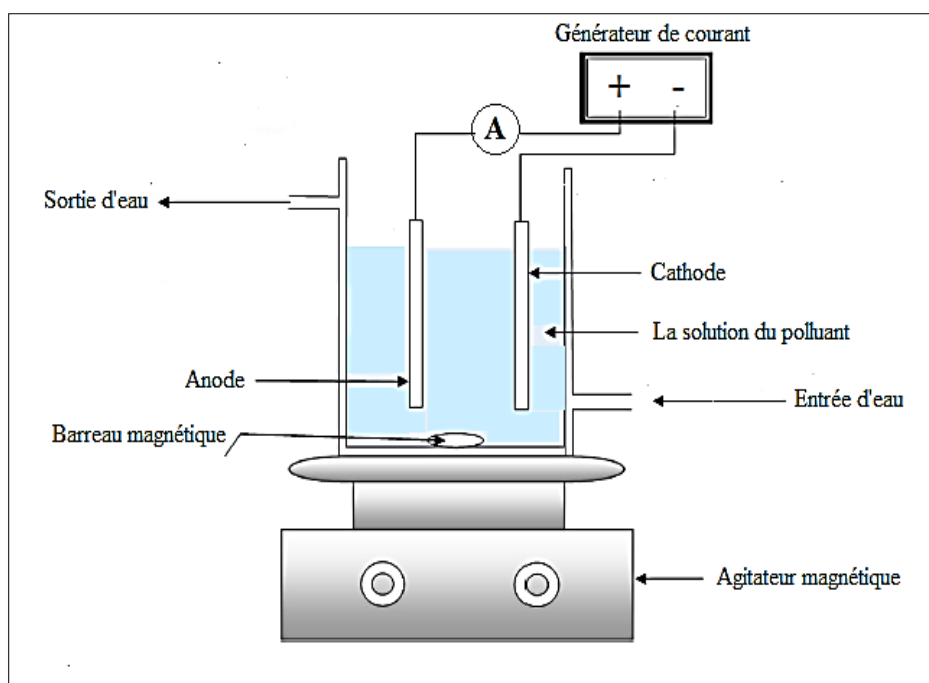


Figure III.1 : Dispositif expérimental utilisé dans l'électro-oxydation

III.3.2 Réacteur photochimique

-Photolyse directe

Pendant l'étude de photolyse directe, le bécher de 250 ml de la solution de féuron est placé dans un cylindrique dont la paroi intérieure est recouverte avec une feuille d'aluminium pour améliorer la réflexion des radiations émises à 254 nm par une lampe stylo (UVP, LLC) immergée dans la solution étudiée. Pour l'analyse de la concentration et la DCO des prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue à différents temps de réaction.

-Photocatalyse

Les expériences de photocatalyse ont été effectuées dans un bécher de 250 mL contenant la solution de féuron. La plaque Ti/TiO₂ utilisée comme photocatalyseur et la lampe UV stylo comme source de rayonnement lumineux de longueur d'onde de 254 nm sont immergées dans la solution, l'une en face de l'autre de façon à bien exposer la surface de TiO₂ aux radiations émises par la lampe stylo. L'agitation de la solution est assurée à l'aide d'un agitateur magnétique (figure III.2).

Avant l'irradiation, le système est mis sous agitation à l'obscurité pendant 30 minutes pour établir l'équilibre adsorption/désorption après cette durée un échantillon est prélevé pour être analysé (temps initial). Durant chaque expérience, des échantillons sont prélevés et analysés à des intervalles de temps bien précis.

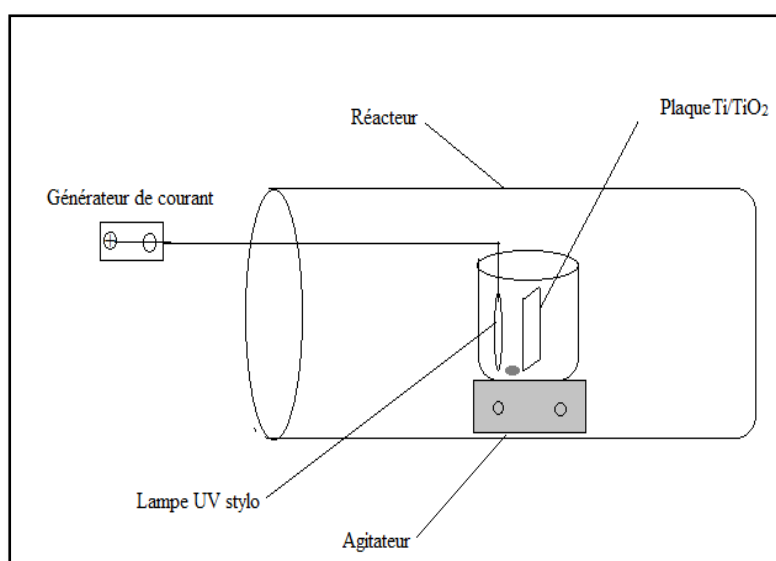


Figure III.2 : Description schématique du réacteur de la photocatalyse

III.3.3 Dispositif expérimental du couplage de l'électro-oxydation et la photocatalyse

Des études de dégradation du fénuron par couplage électro-oxydation / photocatalyse ont été réalisées dans la même cellule d'électro-oxydation où l'électrode de PbO_2 a été remplacée par une électrode bifonctionnelle. Les électrodes bifonctionnelles préparées (BDD//TiO_2 et $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti//Ti-TiO}_2$) ont été utilisées comme anode. Le côté recouvert de BDD ou PbO_2 de ces électrodes (BDD//TiO_2 et $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti//Ti-TiO}_2$) a été placé en face de la cathode. La lampe UV stylo à 254 nm a été placée en face de la surface revêtue de TiO_2 de l'électrode bifonctionnelle (figure III.3). Avant de lancer le procédé, la solution à traiter est maintenue en agitation pendant une demi-heure à l'obscurité à fin de parvenir à l'équilibre d'adsorption. A la fin de cette période de contact, un échantillon est prélevé pour être analysé (temps initial). Après on impose une intensité de courant constante entre les électrodes et on allume au même temps la lampe UV. Des prélèvements dans un intervalle de temps régulier ont été effectués pour être analysés.

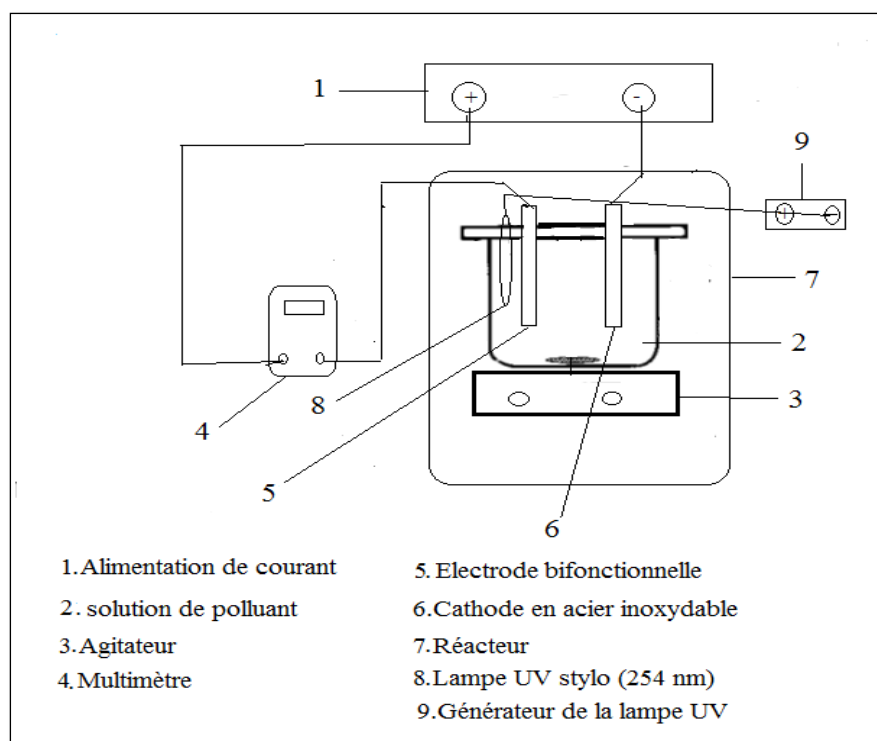


Figure III.3 : Dispositif expérimental du couplage électro-oxydation / photocatalyse

III.4 Méthodes d'analyse

III.4.1 Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur le principe d'absorption des rayonnements électromagnétiques dans le domaine UV-Visible par les composés chimiques. Cette technique est basée sur la loi de Beer-Lambert qui montre, pour des solutions diluées, une relation de proportionnalité entre l'absorbance du composé et sa concentration selon l'équation III.1 :

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot C \quad (\text{Eq.III.1})$$

A : l'absorbance

ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$): le coefficient d'absorption molaire de l'espèce absorbante en solution.

ℓ (cm) : l'épaisseur de la cuve.

C (mol/L) : la concentration de l'espèce absorbante

Nous avons employé la spectrophotométrie UV-visible pour déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale du fénuron. Pour cela nous avons effectué un balayage spectral UV-visible à l'aide d'un spectrophotomètre SPECORD 200 qui est piloté par un ordinateur, utilisant le logiciel WINSPECT PLUS, et possédant une gamme spectrale de 190 nm à 1100 nm. La précision est de plus ou moins 1 nm et la reproductibilité est de 0,1 nm. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

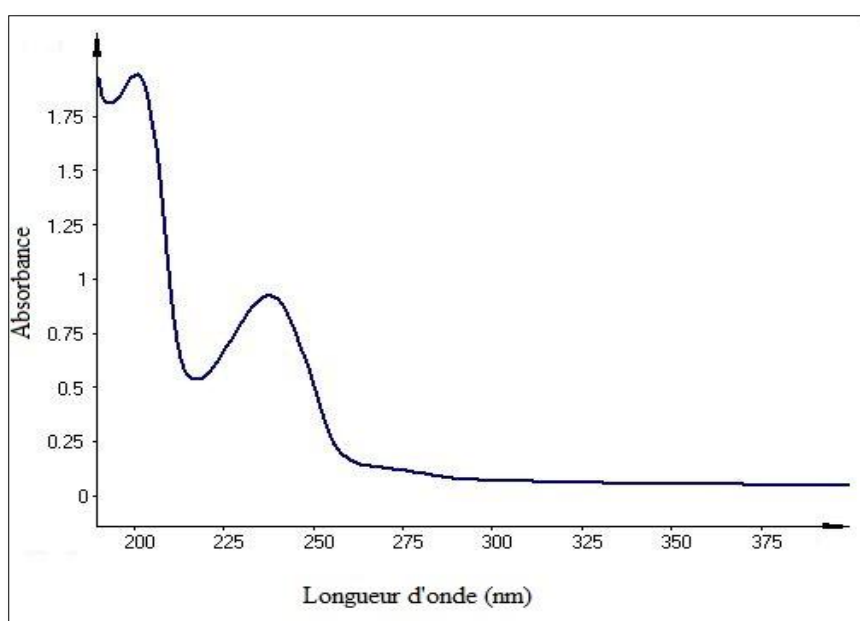


Figure III.4 : Spectre d'absorption du fénuron

III.4.2 La chromatographie liquide à haute performance

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une méthode de séparation et d'analyse aussi bien qualitative que quantitative des constituants d'un mélange homogène. Le principe de séparation repose sur l'interaction des solutés entre deux phases non miscibles : une phase solide dite stationnaire qui est fixée dans une colonne et une phase liquide qui traverse la colonne et s'appelle la phase mobile. Selon la polarité du composé et donc son affinité avec la phase stationnaire, il sera plus ou moins retenu par celle-ci et sortira plus ou moins vite de la colonne. Ensuite, les molécules séparées sont détectées par un détecteur UV-visible placé à la sortie de la colonne, et le signal correspondant est enregistré sous forme d'un chromatogramme où chaque composé est représenté par un pic (gaussien dans le cas idéal) d'absorption.

Dans ce travail les échantillons prélevés ont été analysés par un chromatographe HPLC de marque Shimadzu équipée d'un détecteur d'absorption UV-Visible de modèle SPD-20A VP permettant l'enregistrement des spectres d'absorption UV-visible des composés séparés par une colonne analytique C18 du type Supelco (5 μ m, 250 mm \times 4.6 mm).

Avant l'analyse par HPLC les échantillons sont filtrés sur des filtres micropore à 0,45 μ m. Les concentrations en fénuron ont été déterminées à l'aide d'une courbe d'étalonnage. La gamme étalon a été préparée avec de l'eau ultra pure par dilution d'une solution mère à 10⁻³ M. les conditions d'analyses chromatographiques sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau.III.2 : Conditions analytiques appliquées lors des analyses par HPLC.

Phase mobile (V/V)	Débit (mL/min)	Volume injecté (μ L)	$\lambda_{\text{détection}}$ (nm)	Temps de rétention (min)
Méthanol/eau 60/40	1	20	238	6

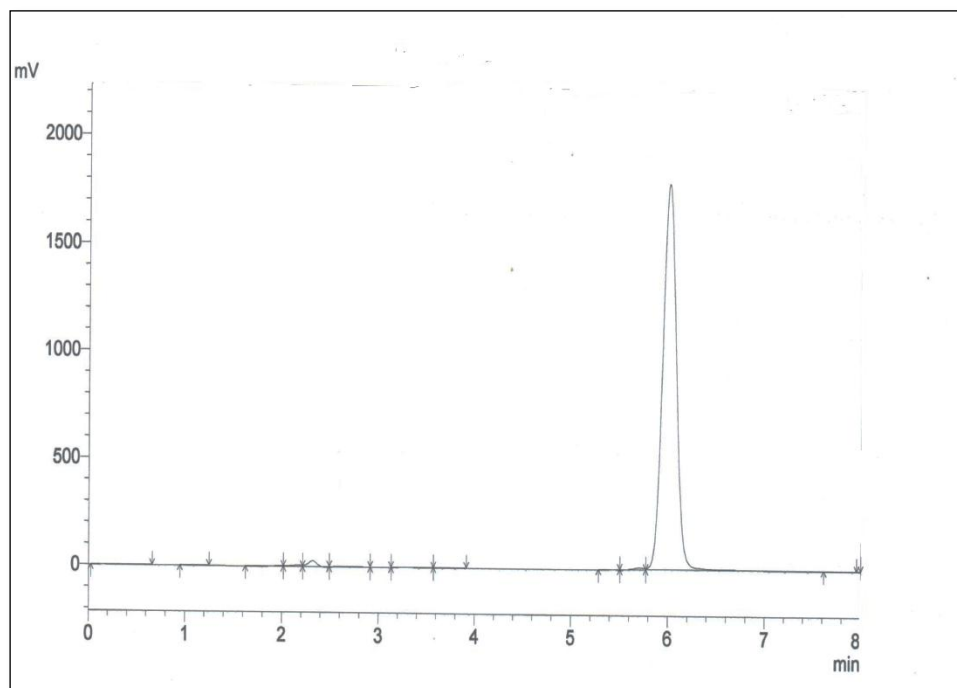


Figure III.5 : Chromatogramme d'une solution du fénuron 10^{-4} M, phase mobile 60% MeOH et 40% eau, longueur d'onde de détection 238 nm. Débit : 1 mL/min.

III.4.3 La demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène (DCO) est un paramètre global caractérisant la solution, cette mesure fait actuellement référence en matière d'évaluation de la pollution des eaux usées par des éléments carbonés. C'est l'une des données de base qui permet de définir la qualité de l'eau. Elle correspond à la consommation d'oxygène nécessaire à l'oxydation complète de la matière organique. La détermination de la DCO est effectuée par la méthode de dichromate de potassium. Le principe de cette méthode est basé sur une oxydation des matières réductrices par un excès de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu acide (H_2SO_4), en présence du sulfate d'argent (Ag_2SO_4) comme catalyseur pour faciliter l'oxydation des composés aliphatiques, et du sulfate de mercure ($HgSO_4$) comme complexant des chlorures empêchant leur oxydation en Cl_2 gazeux par le dichromate. La DCO est évaluée sur une prise d'essai de 2 mL d'échantillon qu'on mettra dans un tube DCO contenant les solutions citées auparavant. L'ensemble est mis dans un réacteur de DCO à $150^\circ C$ pendant 2 heures. Deux gammes d'étalonnage ont été utilisées pour déterminer la concentration de la matière organique dans les échantillons.

-La 1^{ère} gamme $8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ la DCO varie entre 30 et 150 mg L^{-1}

Dans un tube propre, on introduit 3 mL de la solution acide (6,6 g de Ag_2SO_4 dans un 1 L de H_2SO_4), 2 mL d'échantillon (ou d'eau ultra pur pour le blanc) et 1 mL de la solution de digestion ($2,4518 \text{ g L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7,998 \text{ g L}^{-1} \text{ HgSO}_4$). Après fermeture hermétique et homogénéisation, le tube est placé dans le réacteur pendant 2 heures. L'excès de dichromate de potassium est déterminé par la mesure d'absorbance à 440 nm. La différence entre la quantité initiale de dichromate et l'excès non consommé par l'oxydation chimique permet de déterminer la valeur de la DCO.

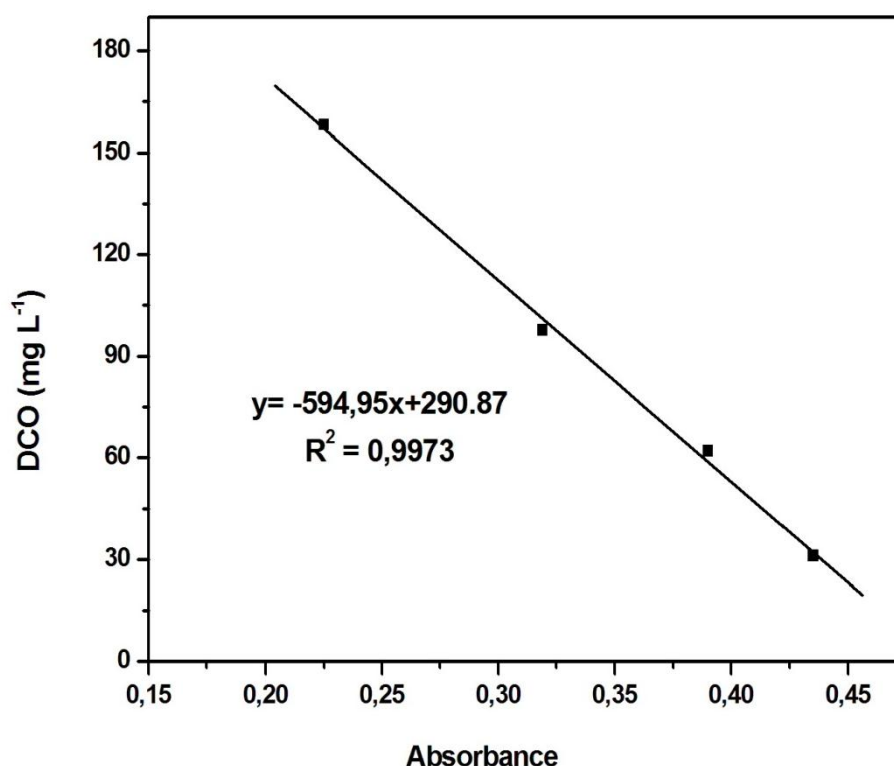


Figure III.6 : Courbe d'étalonnage de DCO (gamme $8,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)

-La 2^{ème} gamme $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, la DCO varie entre 2 et 30 mg L^{-1} :

Le protocole de cette gamme diffère du précédent par la concentration de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($0,7355 \text{ g L}^{-1}$) et par le dosage spectrophotométrique final à 345 nm.

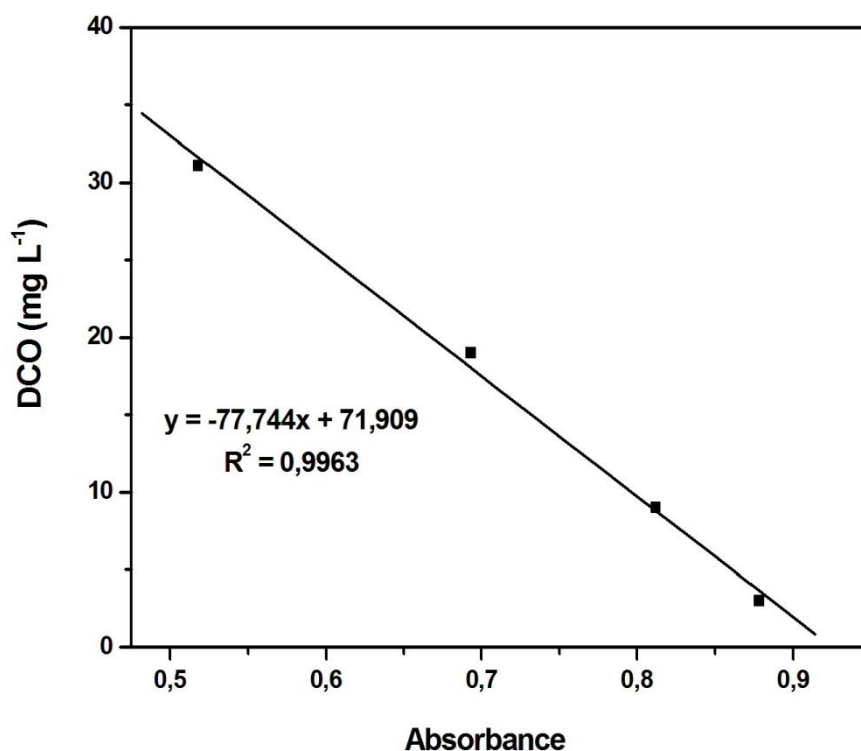


Figure III.7 : Courbe d'étalonnage de DCO (gamme $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹)

III.5. Méthodes de caractérisation

III.5.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale très puissante. Elle permet de mettre en évidence des informations sur la structure cristalline des matériaux (par exemple leur texture et leur degré de cristallinité) ou d'identifier des phases cristallines déjà connues, grâce aux bases de données constituées depuis plusieurs décennies. D'autres informations peuvent être tirées de cette analyse. La structure des électrodes a été examinée par DRX en utilisant un diffractomètre analytique PAN X'pert équipé d'une anticathode de cuivre ($\text{CuK}\alpha = 1,5405980 \text{ \AA}$).

III.5.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en se basant sur les interactions électrons-matière. Le principe consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules

sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Pour analyser la morphologie de surface des électrodes préparées nous avons utilisé le microscope électronique à balayage de marque ZEISS EVO/MA25. L'appareil utilisé est doté d'un détecteur à électrons rétrodiffusés (Detector X-Max 80 OXFORD) pour étudier la composition chimique en fonction de la densité atomique moyenne. Le couplage de MEB/EDX, permet de déterminer la composition chimique des électrodes en pourcentage atomique.

III.5.3 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est l'une des plus importantes techniques d'électroanalyse et largement utilisée. Sa force réside dans la simplicité de mise en œuvre et la richesse des informations collectées pour l'étude de processus rédox. Cette technique consiste à faire varier linéairement avec le temps, le potentiel de l'électrode de travail et de mesurer le courant qui la traverse. Le balayage du potentiel se fait dans un sens puis dans l'autre, définissant un cycle de mesure.

$$E = E_i \pm vt \quad (\text{Eq.III.2})$$

avec v vitesse de balayage du potentiel.

Le principe général de la voltamétrie cyclique est d'atteindre un potentiel où une réaction à lieu à l'électrode c.à.d. le potentiel responsable de la réaction électrochimique désirée.

Dans ce travail, des mesures de voltamétrie cyclique ont été effectuées pour étudier les performances électrochimiques des électrodes lors de la dégradation électrochimique du fénuron. Les mesures ont été réalisées avec une cellule conventionnelle à trois électrodes en utilisant un poste de travail électrochimique (Biologic SP-200) contrôlé par ordinateur. Les électrodes préparées ont été utilisées comme électrode de travail, une électrode au calomel saturé (SCE) comme électrode de référence et une électrode de platine comme contre électrode (figure III.8).

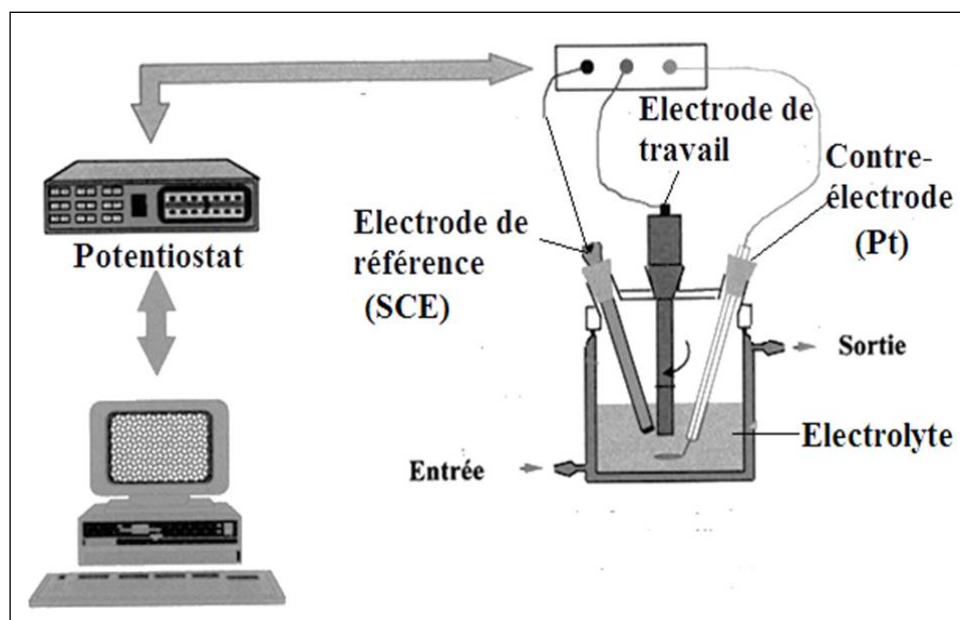


Figure III.8 : Montage expérimental pour des mesures de voltamétrie cyclique.

*Résultats et
discussions*

Chapitre IV

Caractérisation des électrodes et de photocatalyseur TiO_2

IV. Caractérisation des électrodes et du photocatalyseur TiO₂

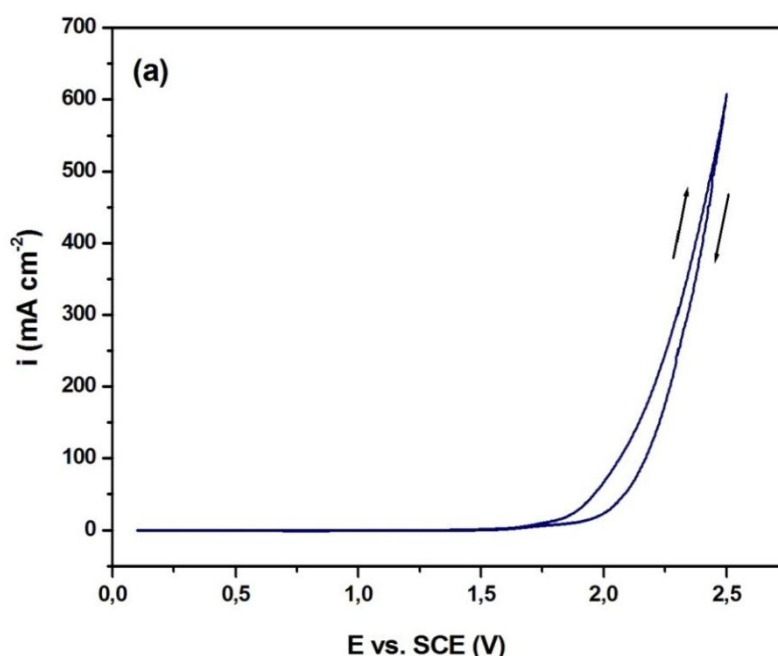
IV.1 Introduction

Dans le cadre de cette étude, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre pour caractériser les électrodes et le photocatalyseur TiO₂ utilisés dans ce travail.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés des électrodes telles que : la structure, la morphologie, la composition chimique et les performances électrochimiques à l'aide de plusieurs techniques : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie X à dispersion d'énergie (EDS) et la voltamétrie cyclique (CV).

IV.2 Caractérisation de l'électrode BDD : Voltamétrie cyclique

Les différents voltammogrammes cycliques ont été réalisés dans la gamme de potentiel 0.1-2.5 V à une vitesse de balayage de 20 mV s⁻¹ à 25 °C. Les différents voltammogrammes cycliques de l'électrode BDD enregistrés pour la solution de 0,5 M d'acide sulfurique H₂SO₄ et la solution de Na₂SO₄ à 0,05 M en absence et en présence de 10⁻⁴ M de fénuron sont présentés dans la figure IV.1. D'après la figure IV.1a on peut observer que le potentiel de dégagement d'oxygène de l'électrode BDD est de 2 V. La figure IV.1b montre que la courbe de polarisation obtenue en présence du fénuron ne présente pas de nouveaux pics par rapport à celui observé avec l'électrolyte support seul (Na₂SO₄), ce qui suggère que sa dégradation se produit exclusivement par [•]OH plutôt que par transfert d'électrons direct.



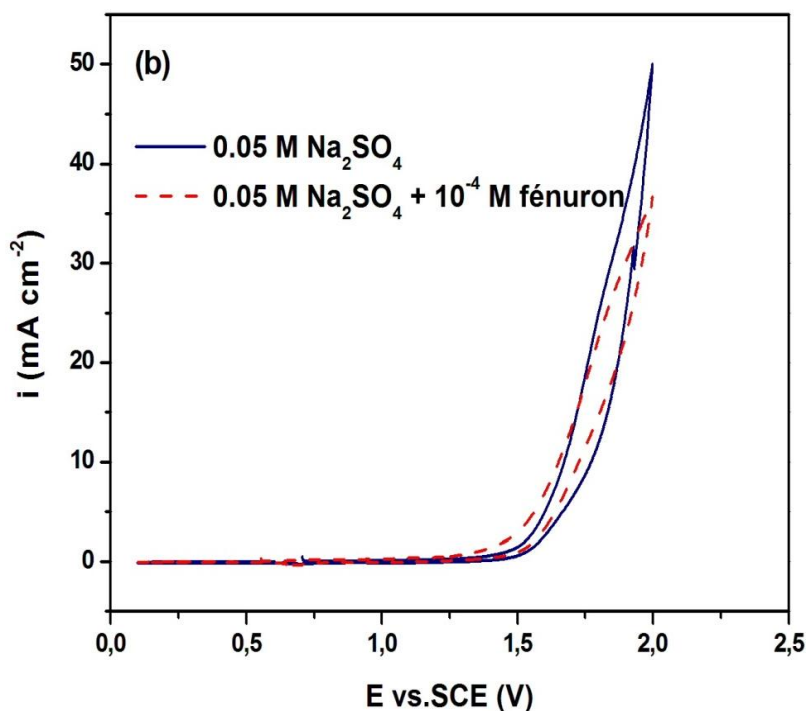


Figure IV.1 : Voltampérommes cycliques de l'électrode BDD dans (a) solution de H₂SO₄ à 0,5 M, (b) courbe continue 0,05 M de Na₂SO₄ et courbe en pointillé : 0,05 M de Na₂SO₄ + 10⁻⁴ M de fénuuron à une vitesse de balayage de 20 mV s⁻¹ et T = 25 ° C.

IV.3 Caractérisation des électrodes PbO₂

IV.3.1 Diffraction des rayons X

La caractérisation par DRX permet de déterminer les différentes phases cristallines présentes dans la poudre de PbO₂. Les différents diffractogrammes des électrodes préparées (figure IV.2) montre la présence des raies à $2\theta = 25.4^\circ, 32.0^\circ, 36.2^\circ, 49.0^\circ, 52.2^\circ, 58.9^\circ, 62.5^\circ$ et 74.4° ont été attribués respectivement aux faces (110), (101), (200), (211), (220), (310), (301) et (321) qui correspond à la surface cristalline de β -PbO₂. Dans les mêmes diffractogrammes d'autres pics observés à $2\theta = 23.2^\circ, 28.4^\circ, 67.8^\circ$ et 76.8° ont été assignés aux (110), (111), (041) et (400) respectivement ce qui correspond à la surface cristalline de α -PbO₂. On constate que la structure cristalline de α -PbO₂ (α (111)) est fortement présente dans l'électrode Pb/PbO₂ (figure IV.2d) et elle est moins présente dans l'électrode EP-PbO₂-BAP (figure IV.2b). La comparaison de ces diffractogrammes montre que la structure de PbO₂ est maintenue et ceci quel que soit la méthode de préparation et le substrat de dépôt.

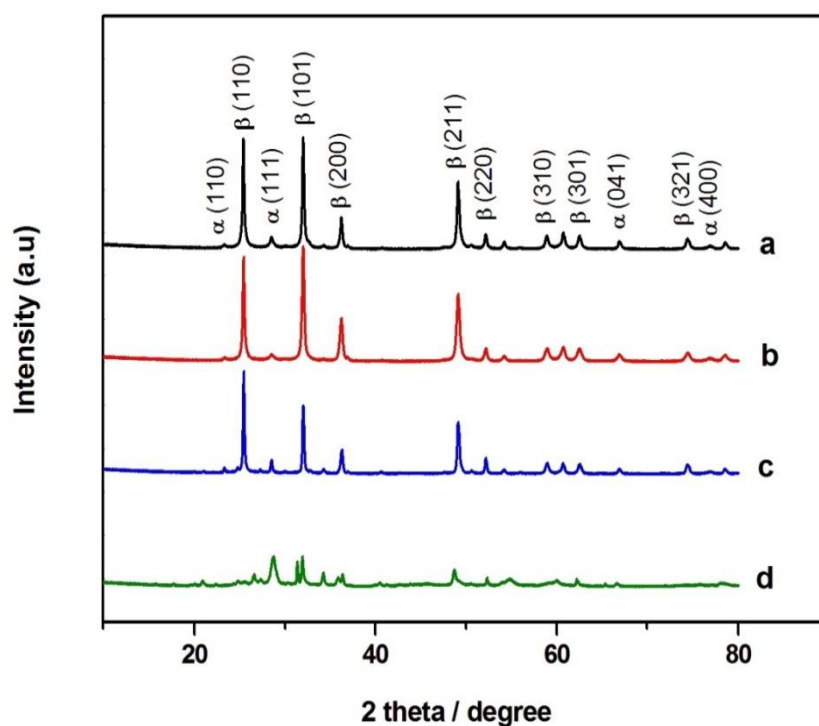


Figure IV.2 : Spectres DRX de PbO₂ des électrodes (a) Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂, (b) EP-PbO₂-BAP, (c) FC/ PbO₂ et (d) Pb/ PbO₂.

IV.3.2 Microscopie électronique à balayage

La morphologie des différentes électrodes, préparées (figure IV.3 a, c et d) et commerciale (figure IV.3 b), a été analysée par MEB. La figure IV.3a montre que la surface de l'électrode Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ présente la morphologie des cristallites tétraogonaux de la phase β -PbO₂. De plus, sur et entre les cristaux de forme pyramide (attribués à la phase β -PbO₂), nous remarquons la présence d'une structure en forme de chou-fleur que nous attribuons à la phase α -PbO₂.

L'image (figure IV.3b) montre que l'électrode EP-PbO₂-BAP est formée de petits grains de PbO₂ assemblés entre eux, formant des agglomérats qui à leur tour forment des agrégats. On observe sur la figure IV.3c des microcristaux de PbO₂ octaédriques, serrés les uns contre les autres, formant une couche de revêtement de PbO₂ sur chaque fibre de feutre de carbone, Ce qui révèle que le revêtement est une phase β -PbO₂ avec une cristallinité parfaite et uniforme. On en déduit que la bonne conductivité électronique des fibres de carbone garantit la compacité du dépôt de β -PbO₂ et que la structure offre une grande surface de dépôt de β -PbO₂.

et que des canaux efficaces forment un transfert de masse d'ions Pb²⁺ même à l'intérieur du feutre de carbone. La figure IV.4d montre que l'électrode Pb/PbO₂ de texture non uniforme présente une structure en forme de chou-fleur correspondant à la phase α-PbO₂.

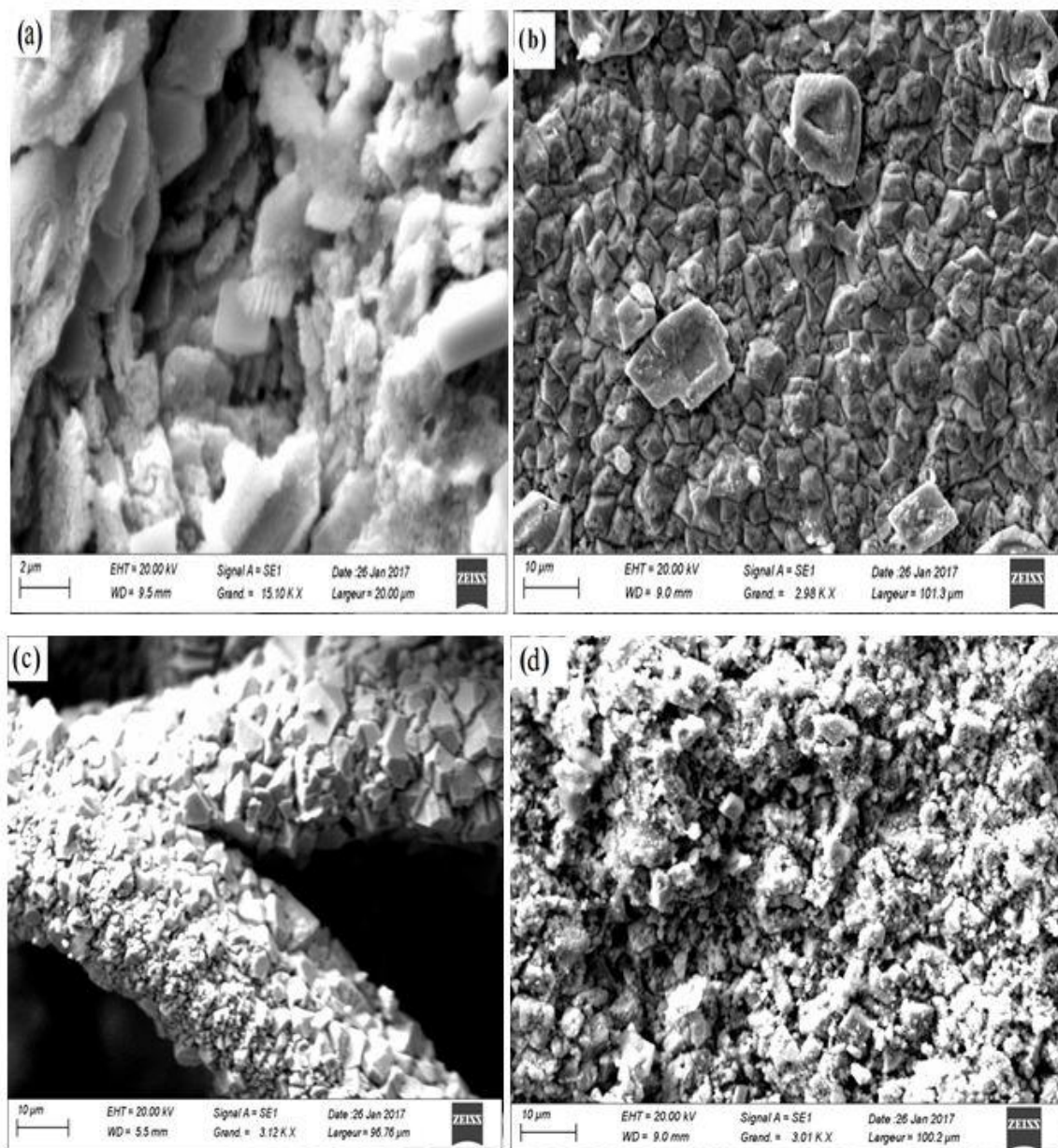


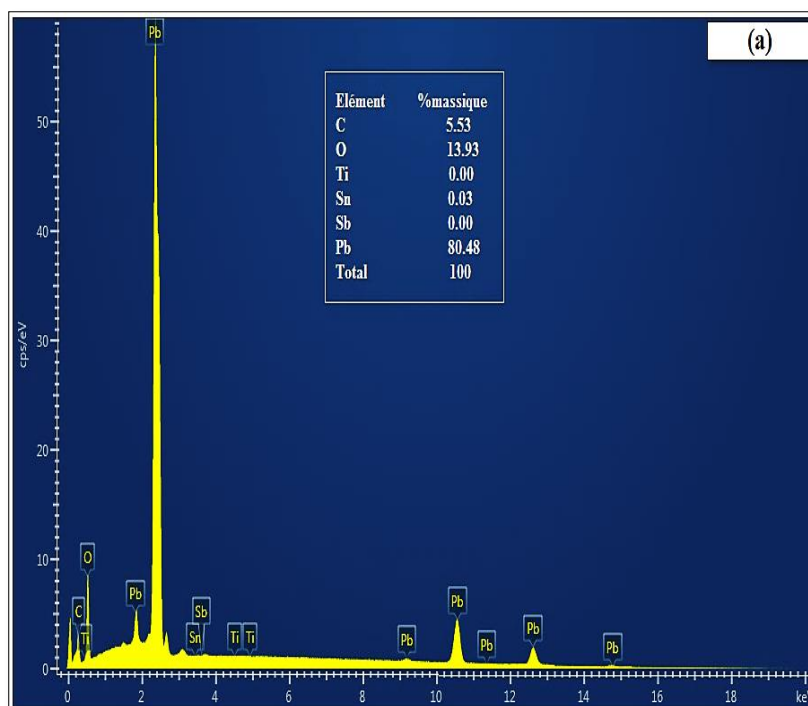
Figure IV.3 : Images MEB des électrodes de PbO₂ préparées (a) Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂, (b) EP-PbO₂-BAP, (c) FC/ PbO₂ et (d) Pb/ PbO₂.

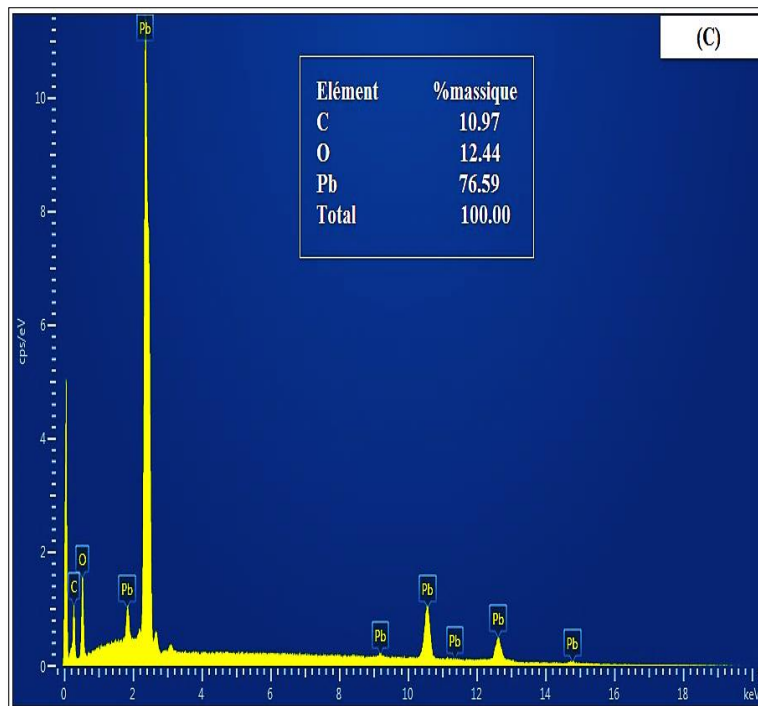
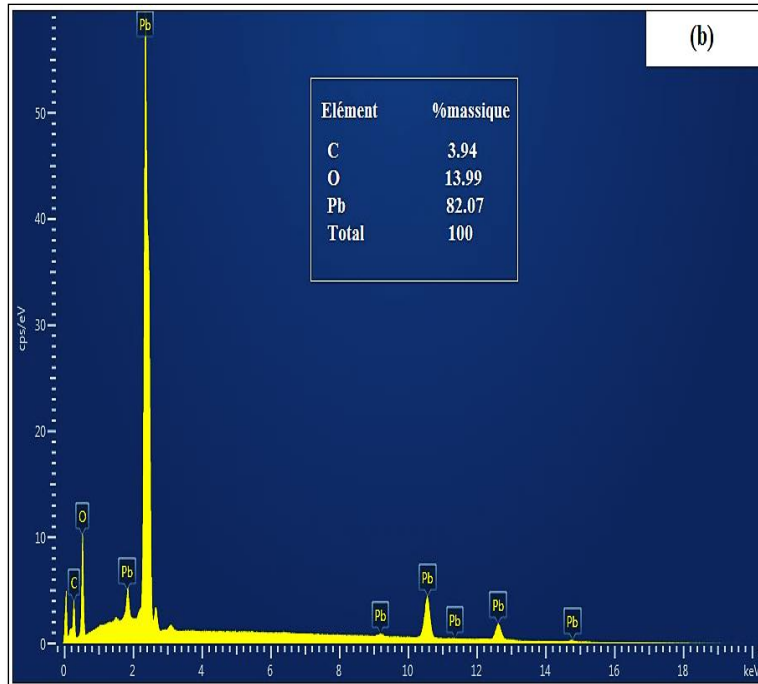
Les résultats des analyses EDS présentés dans la figure (IV.4) donnent la composition chimique de la poudre de PbO₂ de différentes électrodes. Les spectres indiquent clairement la présence de C, O et Pb dans tous les échantillons étudiés. Ce résultat signifie que la surface

des électrodes est bien recouverte d'une couche d'oxyde de plomb. Cependant, les pourcentages atomiques des éléments varient légèrement d'une électrode à une autre. Les valeurs du rapport des pourcentages des masses atomiques (Pb/O) dans les électrodes préparées sont comparées à celle du rapport dans la molécule PbO₂ (tableau IV.1). L'approximation des différentes valeurs de la valeur 6.4 signifie que la couche d'électrode est bien constituée de dioxyde de plomb.

Tableau IV.1 : Valeurs du rapport des pourcentages des masses atomiques (Pb/O).

	Molécule de PbO ₂	Pb/PbO ₂	FC/PbO ₂	EP-PbO ₂ -BAP	PbO ₂ /SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /Ti
Valeur du rapport (Pb/O)	6,4	6,6	6,1	5,8	5,8





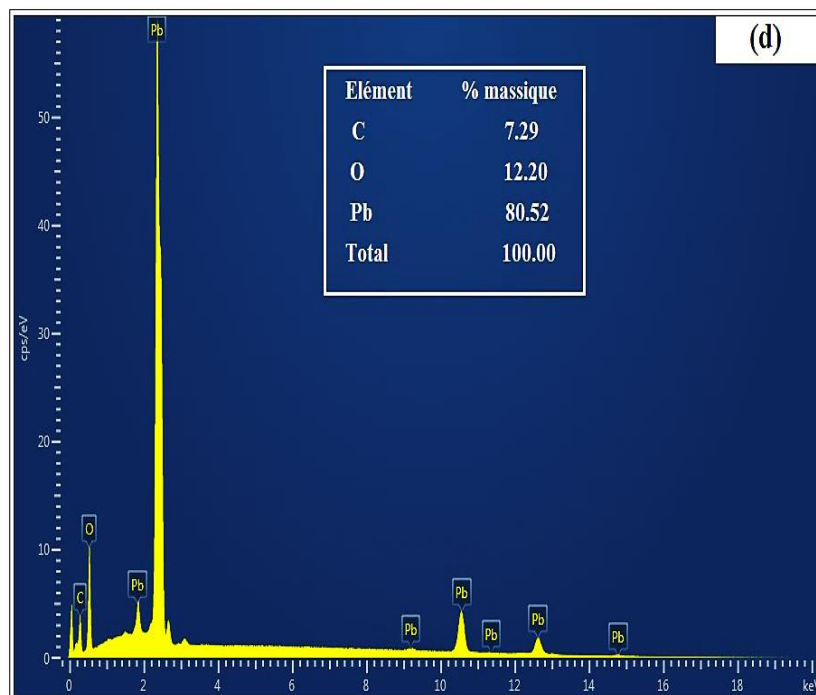
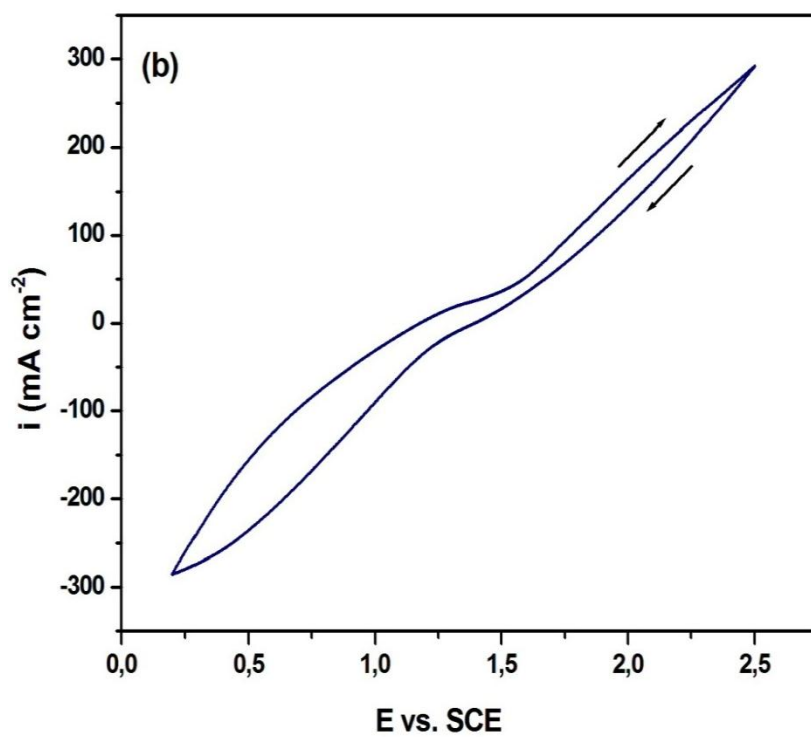
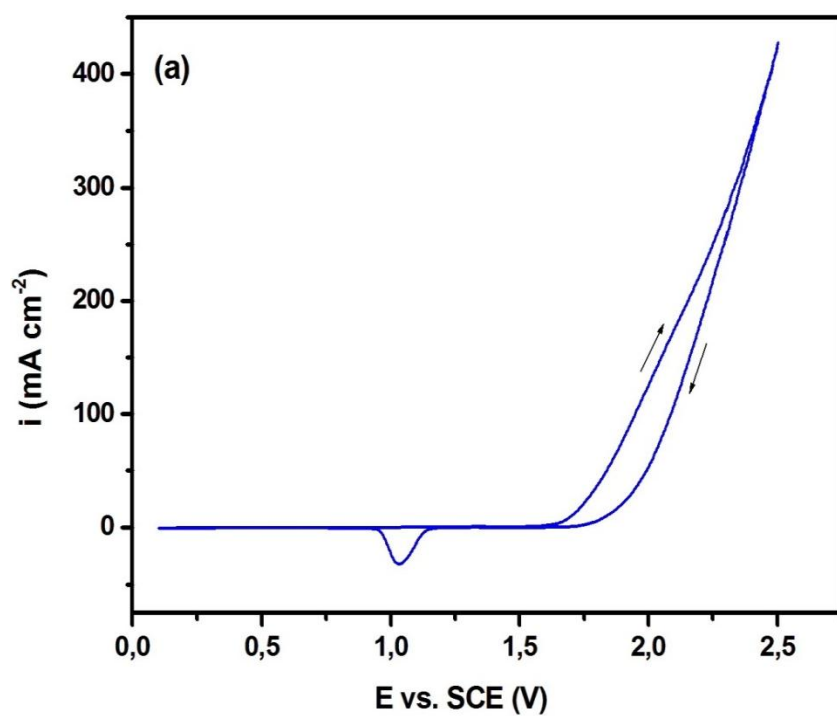


Figure IV.4 : Spectres EDS des électrodes de PbO₂ préparées (a) Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂, (b) EP-PbO₂-BAP, (c) FC/ PbO₂ et (d) Pb/ PbO₂.

IV.3.3 Voltamétrie cyclique

Les voltamogrammes cycliques des électrodes de PbO₂ obtenus dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 M sont présentés dans la figure (IV.5).

Le voltamogramme cyclique (figure IV.5a) montre que l'électrode Ti/SnO₂-Sb₂O₃/ PbO₂ a un potentiel de dégagement d'oxygène d'environ 1,7 V. D'après les figures IV.5b, IV.5c et IV.5d des électrodes EP-PbO₂-BAP, FC/PbO₂ et Pb/PbO₂ ont pratiquement le même potentiel de dégagement d'oxygène qui est égal à 1,55 V environ.



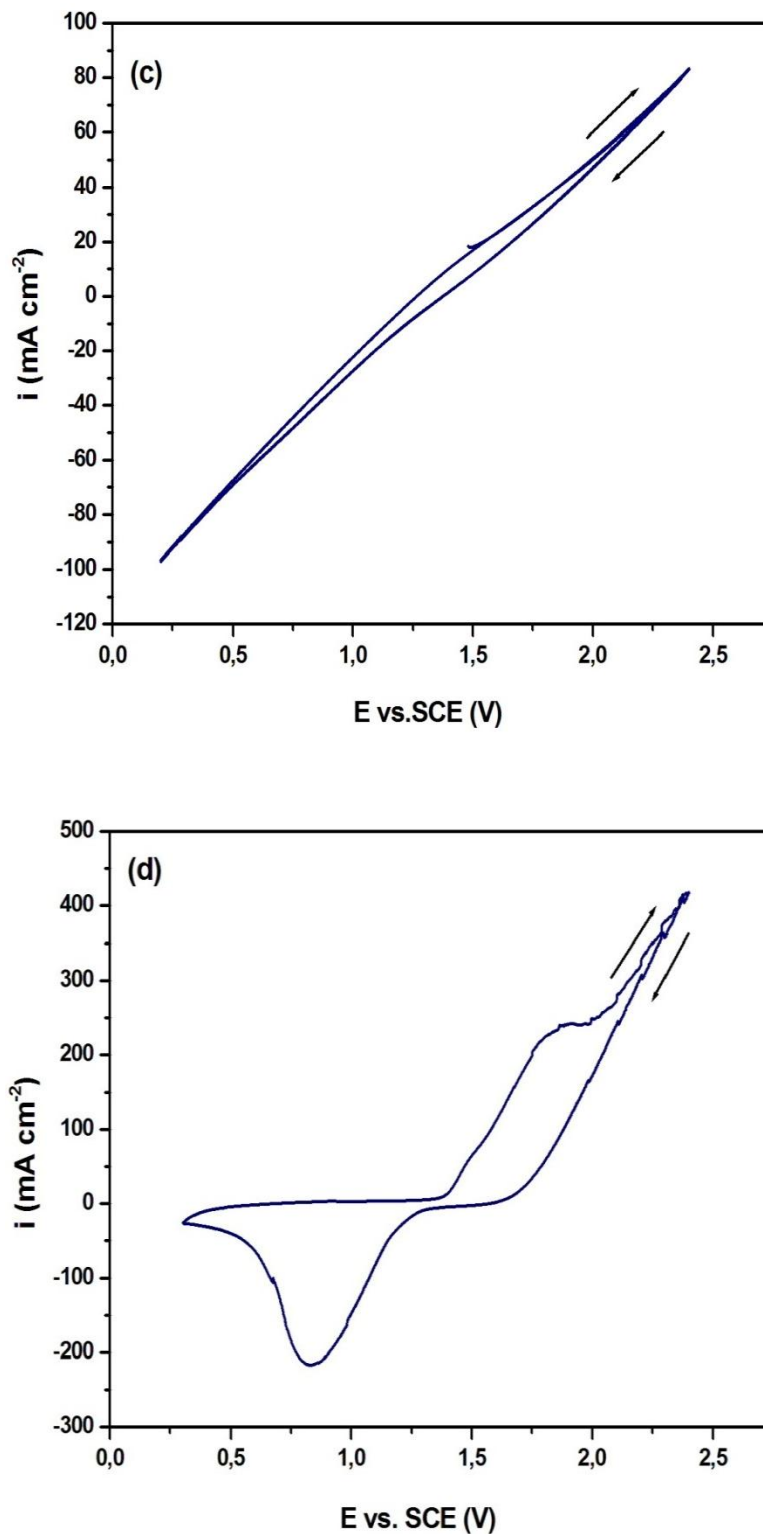
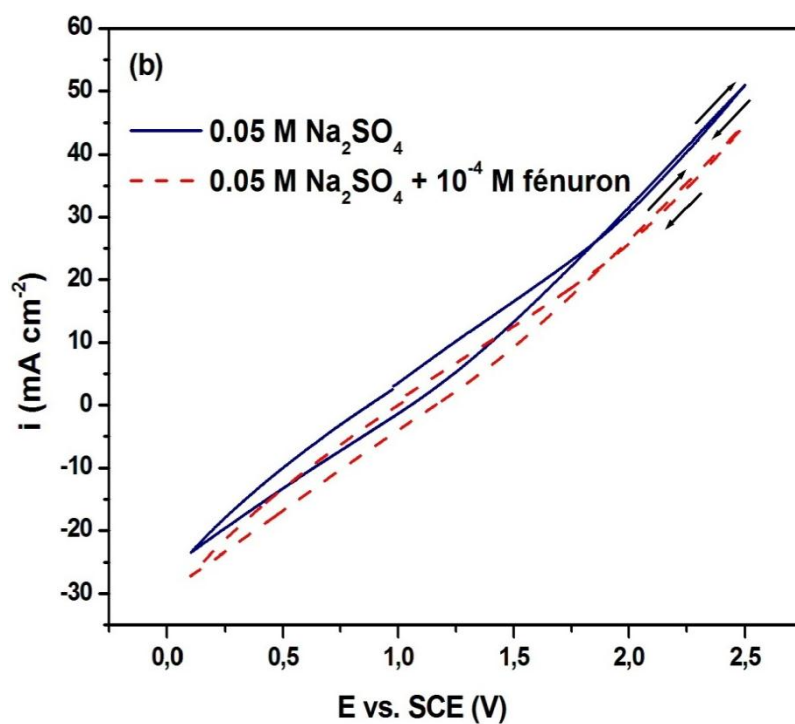
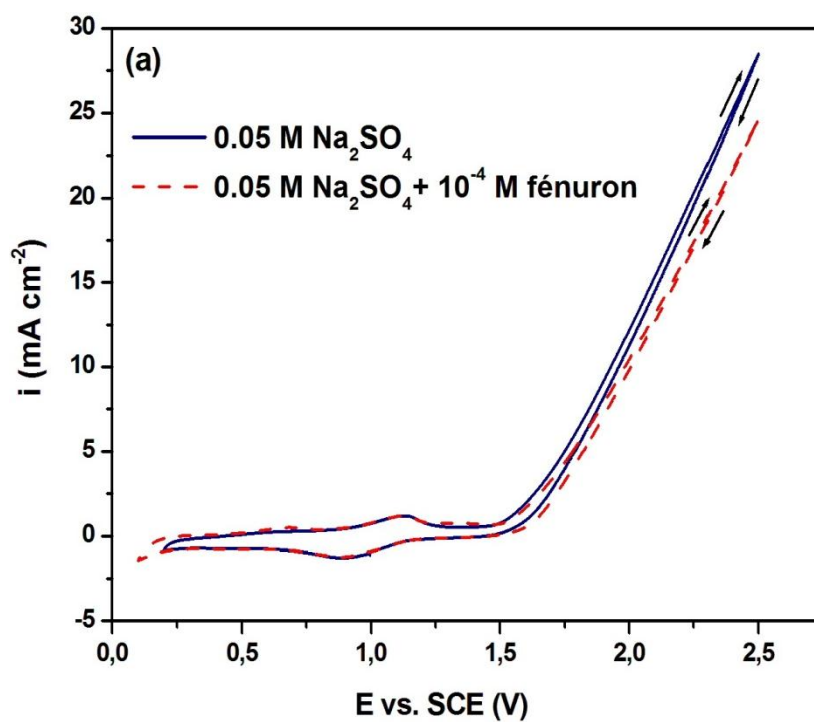


Figure IV.5 : Voltampérogrammes cycliques des électrodes de PbO₂ préparées dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 M, (a) Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂, (b) EP-PbO₂-BAP, (c) FC/ PbO₂ et (d) Pb/ PbO₂ à une vitesse de balayage de 20 mV s⁻¹ et T = 25 ° C.

Les voltammogrammes obtenus dans 0,05 M de Na₂SO₄ en l'absence et en présence de 10⁻⁴ M de féuron sont présentés dans la (figure IV.6).



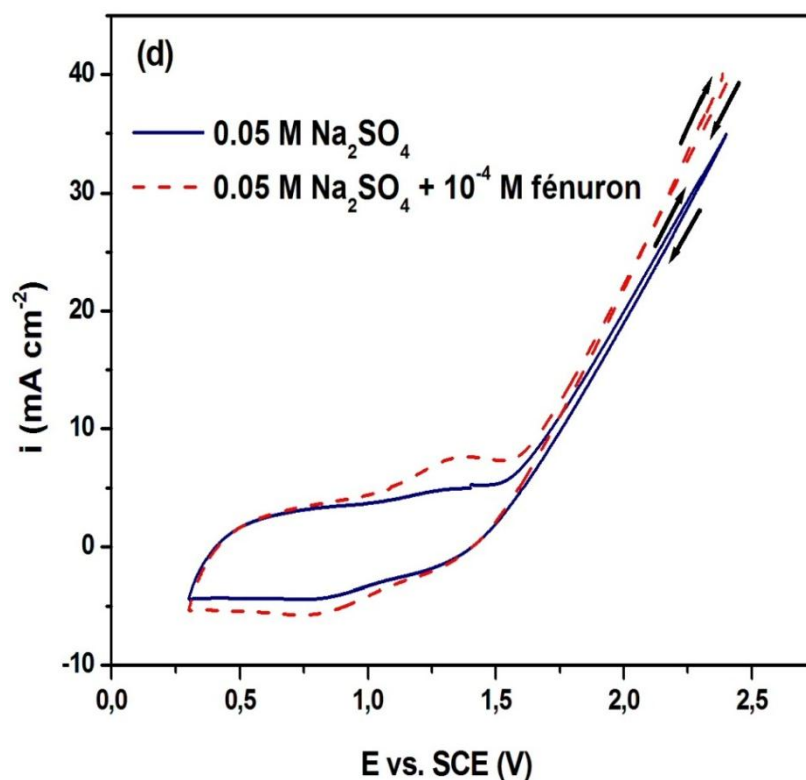
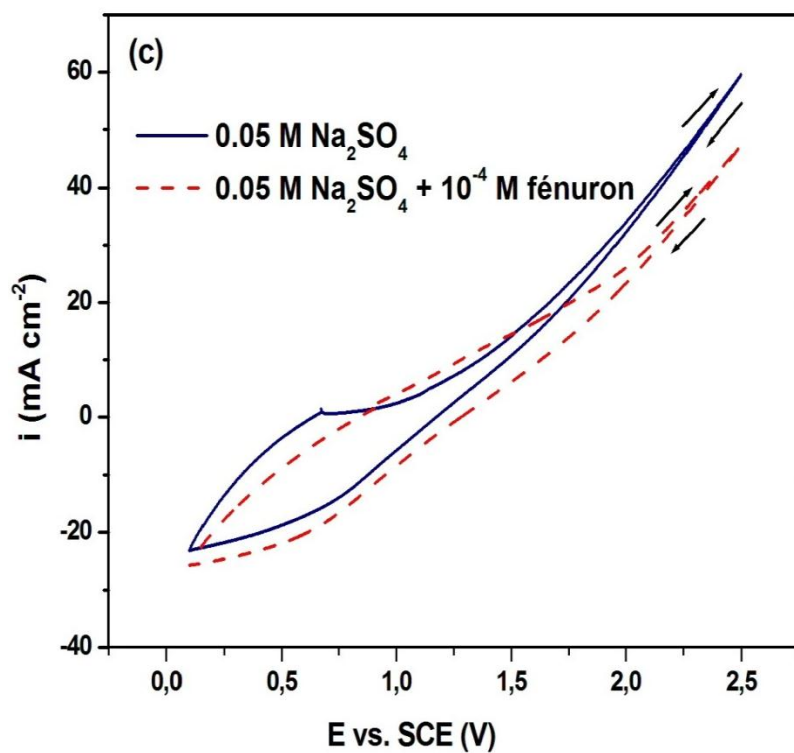


Figure IV.6 : Voltampérogrammes cycliques des électrodes de PbO₂ préparées dans une solution 0,05 M de Na₂SO₄ et 0,05 M de Na₂SO₄+10⁻⁴ M de fénuuron (a) Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂, (b) EP-PbO₂-BAP, (c) FC/ PbO₂ et (d) Pb/ PbO₂ à une vitesse de balayage de 20 mV s⁻¹ et T = 25 ° C.

Les voltammogrammes de l'électrode Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ (figure IV.6a) obtenus dans du Na₂SO₄ 0,05 M en présence et en l'absence du fénuron 10⁻⁴ M présentent deux pics. Au cours du premier cycle, lors du balayage du potentiel anodique, un pic centré autour de 1,1 V est observé. Ce pic est attribué à l'oxydation du Pb (II) en Pb (IV). Dans le balayage de potentiel cathodique du voltammogramme, il apparaît un pic centré à environ 0,9 V qui est affecté à la réduction de Pb (IV) en Pb (II). On a également constaté qu'aucun autre pic n'a été observé en présence du fénuron. De même pour les électrodes EP-PbO₂-BAP et FC/ PbO₂ (figure IV.6b et IV.6c) la présence du fénuron n'engendre pas de nouveaux pics par rapport à celui observé avec l'électrolyte support seul. Ce qui suggère que la dégradation du fénuron se produit exclusivement par oxydation électrochimique indirecte, qui est médiée par des radicaux [•]OH, plutôt que par un transfert direct d'électrons. De plus on observe que la densité de courant diminue par rapport à celui de l'électrolyte support Na₂SO₄ seul.

Par contre pour l'électrode Pb/PbO₂ (figure IV.6d) on peut remarquer qu'en présence du fénuron il y'a l'apparition d'un nouveau pic à environ 1,35 V qui correspond à l'oxydation du fénuron. Ce pic ne pourrait pas être attribué à l'oxydation du Pb (II) en Pb (IV), sinon on l'aurait observé avec l'électrolyte support seul.

IV.4 Caractérisation du photocatalyseur TiO₂

IV.4.1 Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X du photocatalyseur TiO₂ synthétisé ainsi que celui de TiO₂ commercial sont présentés dans la figure IV.7. Le diffractogramme de l'électrode Ti/TiO₂ (figure IV.7a) montre la présence des pics à $2\theta = 35.1^\circ, 38.4^\circ, 40.2^\circ, 53.2^\circ, 63.04^\circ$ et 70.7° qu'on attribue au substrat de Ti (JCPDS 65-6231) et les pics de diffraction à $2\theta = 25.4^\circ, 48.0^\circ$ et 54.3° ont été assignés à TiO₂ et révèlent que le film de TiO₂ formé consiste en une phase anatase (JCPDS NO.21-1272). Le film de TiO₂ déposé sur la plaque de titane était très fin et par conséquent l'intensité pics correspondant au TiO₂ (anatase) était très faible.

Le diagramme de diffraction des rayons X de TiO₂ P25 commercial (figure IV.7b) présente des pics aux valeurs de $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 53.9^\circ, 55.1^\circ, 62.7^\circ, 68.8^\circ, 70.3^\circ$ et 75.0° qui correspondaient aux faces (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) et (215) des plans cristallins de la phase anatase respectivement. De plus, des pics caractéristiques de diffraction à $2\theta = 27,4^\circ, 36,1^\circ$ et $41,2^\circ$ sont également observés, lesquels sont attribués aux faces (110), (101) et (111) de la phase rutile.

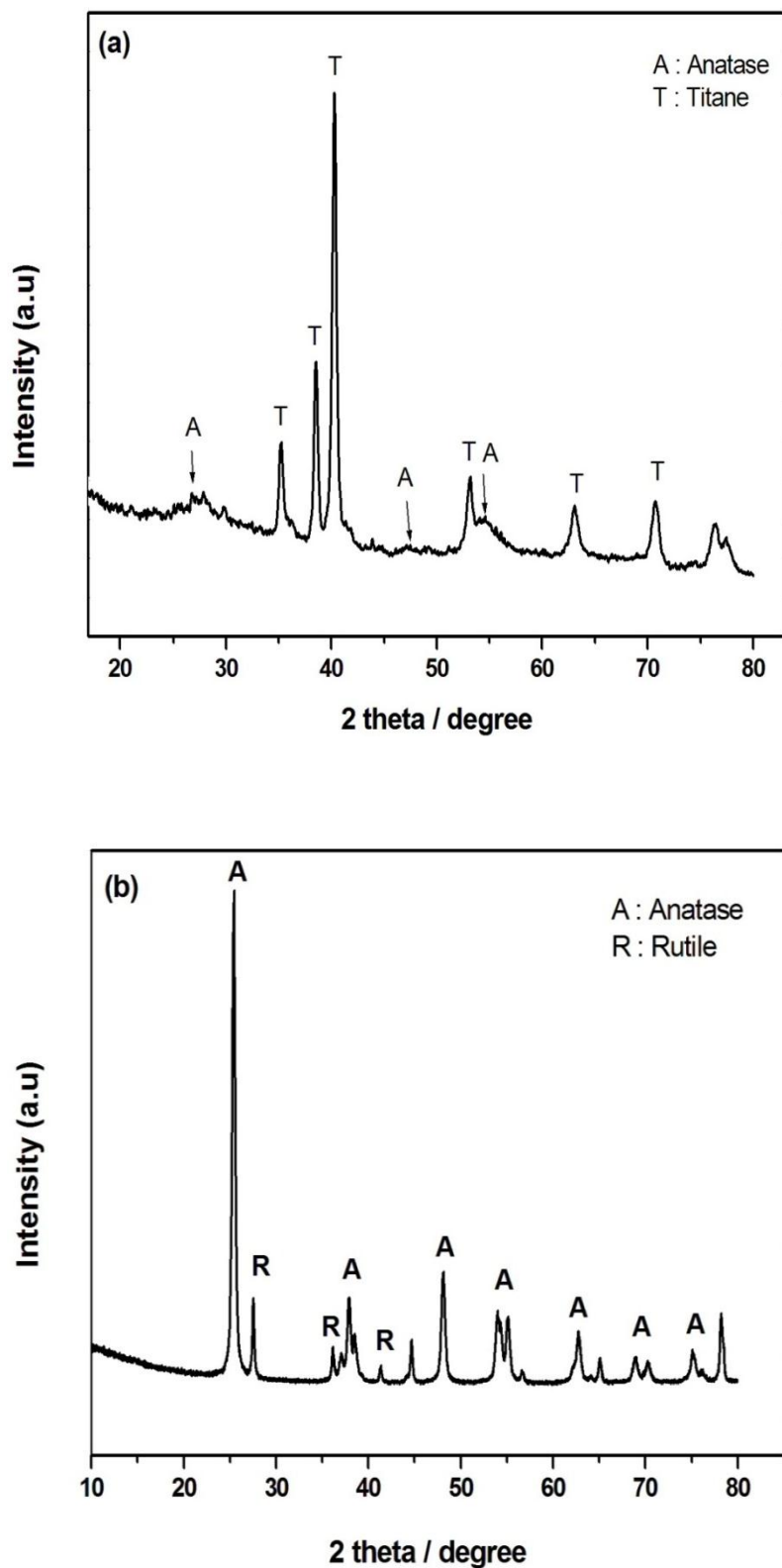


Figure IV.7 : Spectres DRX de TiO₂ (a) TiO₂ synthétisé et (b) TiO₂ P25 commercial.

IV.4.2 Microscopie électronique à balayage

La morphologie de TiO₂ synthétisé (Ti/TiO₂) est représentée dans la figure IV.8. La comparaison des images de l'électrode avant (substrat) et après l'électrodéposition (figure IV.8a et IV.8b) fait ressortir un changement significatif de l'aspect de la surface de l'électrode après l'électrodéposition de TiO₂. La nouvelle couche consistait en un film de grains de TiO₂ distribués à la surface du titane d'une manière relativement uniforme.

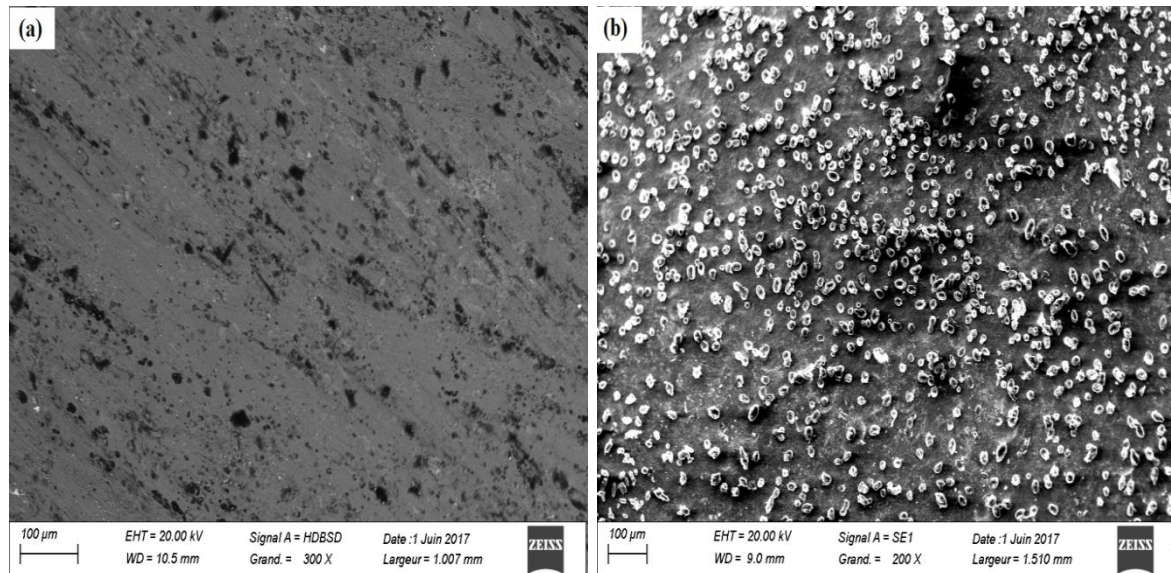
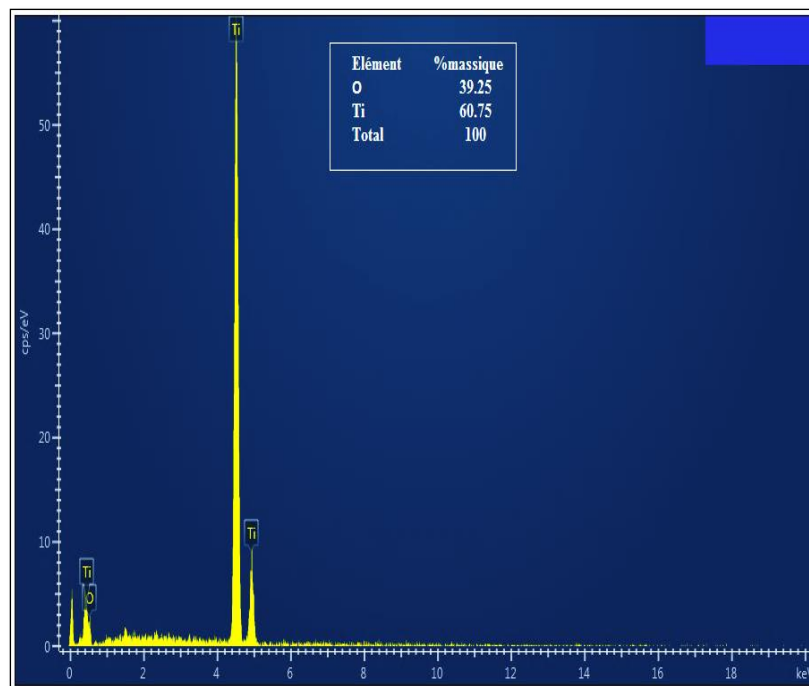


Figure IV.8 : Images MEB (a) Ti brute, (b) l'électrode Ti/TiO₂

L'analyse de TiO₂ synthétisé par EDS (figure IV.9) nous a permis de confirmer la formation de TiO₂ à la surface de Ti. En effet l'analyse élémentaire par EDS montre des pourcentages atomiques de Ti et O égaux à 60.75 et 39.25 % respectivement. La valeur du rapport des pourcentages des masses atomiques (Ti/O) dans l'électrode préparée est comparée à celle du rapport dans la molécule TiO₂ (tableau IV.2). L'approximation de la valeur du rapport des pourcentages des masses atomiques de la couche à la valeur théorique signifie que la couche d'électrode est bien constituée de dioxyde de titane.

Tableau IV.2 : Valeurs du rapport des pourcentages des masses atomiques (Ti/O).

	Molécule de TiO ₂	Ti/TiO ₂
Valeur du rapport (Ti/O)	1.54	1.49

**Figure IV.9 :** Spectre EDS de l'électrode Ti/TiO₂.

IV.5 Conclusion

Les résultats de l'étude de caractérisation des différentes électrodes peuvent être résumés dans les points suivants :

- L'électrode en diamant dopé au bore (BDD) possède un potentiel de dégagement d'oxygène très élevé (2 V par rapport à l'électrode standard au calomel saturé) et que l'oxydation des molécules de fénuron se produit exclusivement par les radicaux [•]OH.

- Les analyses par DRX et EDS ont confirmé la formation de la couche de PbO₂ sur la surface de différents substrats et l'existence des phases α -PbO₂ et β -PbO₂.
- L'analyse morphologique par MEB des surfaces des différentes électrodes de PbO₂ de cristaux orthogonaux, octaédrique et d'autres sous forme de chou-fleur.
- La caractérisation par voltamétrie cyclique a révélé que l'électrode Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ se distingue des autres électrodes de PbO₂ par son potentiel de dégagement d'oxygène qui est relativement élevé.
- L'analyse par DRX a montré que le film de TiO₂ formé électrochimiquement est constitué de la phase anatase.
- L'analyse par MEB présente l'électrode Ti/TiO₂ comme un film de grains de TiO₂ distribués à la surface du titane d'une manière relativement uniforme.

Chapitre V

Étude de la dégradation du fénuron par électro- oxydation

V. Etude de la dégradation du fénuron par électro-oxydation

V.1 Introduction

Ces dernières années, l'application de la technique d'électro-oxydation comme une méthode de traitement des eaux usées contenant des polluants organiques toxiques ou réfractaires a attiré de plus en plus d'attention en raison de son efficacité, de sa compatibilité environnementale et de son application facile. L'efficacité d'un processus d'électro-oxydation dépend principalement des conditions opératoires de l'électrolyse. Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de certains facteurs sur la dégradation du fénuron par électro-oxydation à savoir : la nature de l'électrode, la densité de courant, le pH, la nature et la concentration de l'électrolyte support, et la température.

V.2 Influence de certains paramètres sur l'élimination du fénuron par électro-oxydation

V.2.1 Effet de la nature du matériau d'anode

Dans le traitement des eaux par électro-oxydation le matériau d'anode joue un rôle essentiel dans la dégradation des polluants organiques en raison de son impact sur le mécanisme de dégradation puisque les réactions de décomposition du polluant se produisent à la surface de l'anode. Dans ce travail deux types d'électrodes (une électrode de diamant dopé au bore BDD et une électrode à base d'oxyde métallique PbO_2) ont été testées pour comparer leurs performances en électro-oxydation du fénuron. L'électrode de PbO_2 a été considérée comme une excellente anode d'oxyde métallique en raison de sa facilité de préparation, de son coût peu élevé, de sa stabilité chimique et de sa surtension de dégagement d'oxygène (η_{O_2}) élevée. Afin, d'améliorer encore les performances de l'électrode de PbO_2 , nous avons préparé plusieurs électrodes de PbO_2 sous forme de dépôts sur différents substrats (Pb, Ti, feutre de carbone (FC) et acier inoxydable (Inox)) et nous avons également utilisé de nouvelles méthodes de préparation telles que l'ajout d'une nouvelle couche intermédiaire ($SnO_2-Sb_2O_3$), le dopage par des ions non métallique (F⁻) et des tensioactifs (SDS). Les efficacités de diverses électrodes de PbO_2 ont été comparées entre elles et avec celle du diamant dopé au bore (BDD) dans la figure V.1. L'électrode BDD est considérée par les chercheurs comme l'anode la plus efficace dans l'électro-oxydation des composés organiques.

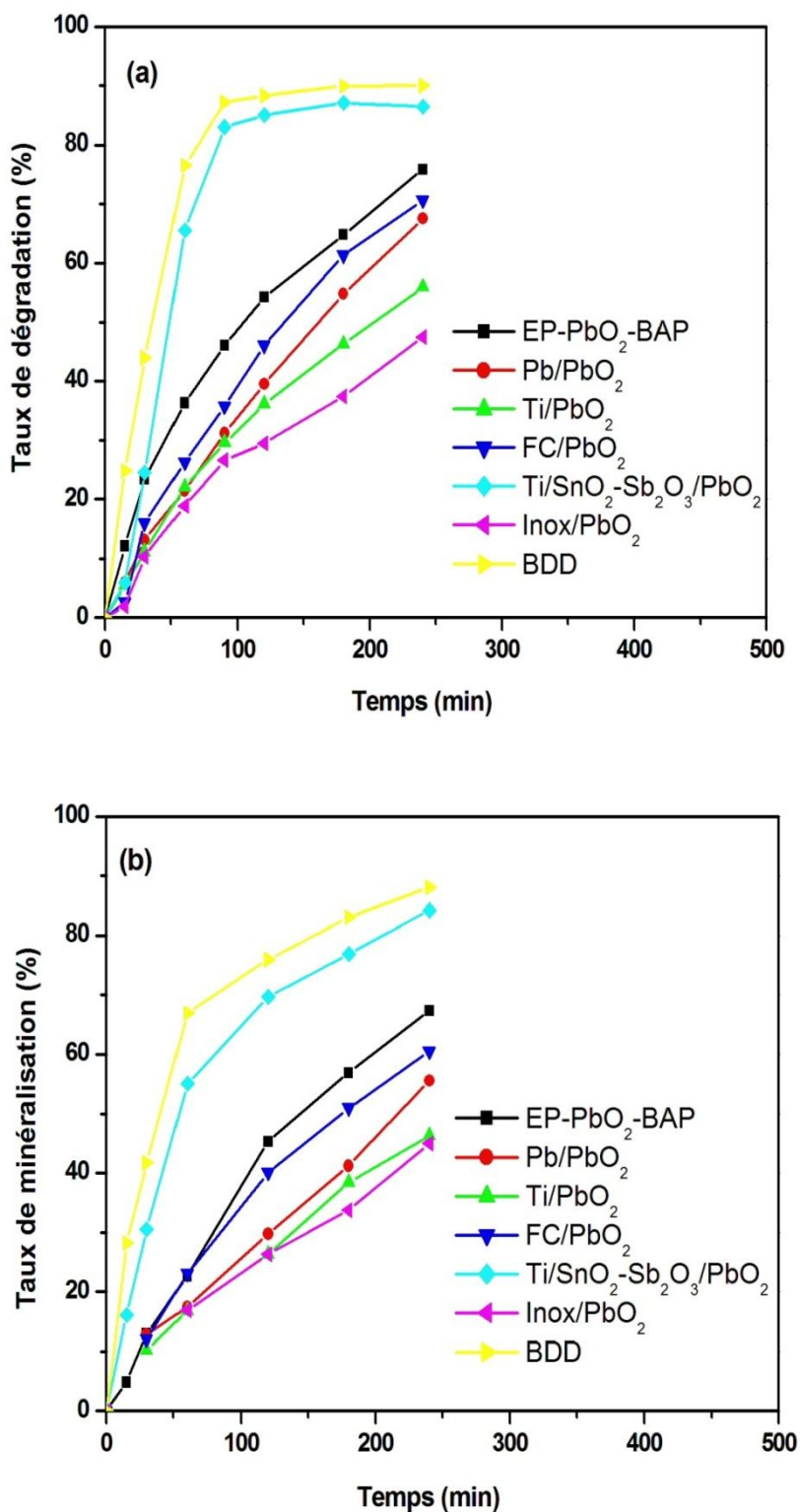
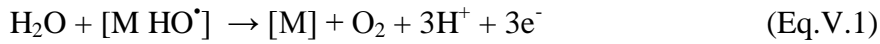


Figure.V.1 : Comparaison de l'efficacité de différentes électrodes de PbO₂ et de l'électrode de BDD en terme (a) de taux de dégradation du fénuron et (b) en terme de taux de minéralisation par électro-oxydation ([fénuron] = 10⁻⁴ M, [Na₂SO₄] = 0,05 M, pH naturel, i= 30 mAcm⁻² et température ambiante).

Les résultats de l'élimination du fénuron par électro-oxydation sur différentes anodes ont été obtenus avec une solution aqueuse contenant le pesticide à 10^{-4} M et l'électrolyte support Na_2SO_4 à 0,05 M. La figure.V.1 montre, qu'avec toutes les électrodes étudiées, on a une augmentation du taux de dégradation (Fig.V.1a) et du taux de minéralisation (Fig.V.1b) avec le temps d'électrolyse. En général, les courbes obtenues, notamment celles de BDD et $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$, sont composées de deux branches dont la première correspond à une cinétique initiale très rapide et la seconde à une cinétique relativement faible avec tendance vers un palier. Le ralentissement de la cinétique de dégradation est probablement dû à l'oxydation difficile des acides carboxyliques produits généralement en dernière étape avant la minéralisation. Comme on peut le voir sur la figure.V.1, il y'a une forte influence de la nature du matériau de l'anode sur le taux d'oxydation du fénuron. On constate que l'anode BDD a une capacité de dégradation du fénuron plus grande que celles de toutes les autres électrodes de PbO_2 . En fait, après 90 min d'électrolyse le taux de dégradation atteint 87,1% ; 82,9% ; 46,0% ; 35,7% ; 31,1% ; 29,5% et 26,5% avec les électrodes BDD, $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$, EP- PbO_2 -BAP, FC/ PbO_2 , Pb/PbO_2 , Ti/PbO_2 et Inox/PbO_2 respectivement. Comme le montre la figure.V.1b le taux de minéralisation présente le même ordre d'efficacité avec un taux de minéralisation maximal de 88,0% obtenu avec BDD suivi de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ (84,1%), EP- PbO_2 -BAP (75,3%), FC/ PbO_2 (69,5%), Pb/PbO_2 (65,5%), Ti/PbO_2 (46,2%) et Inox/PbO_2 (44,9%) pour un temps de traitement de 240 min. Les résultats obtenus révèlent également que l'électrode $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ se distingue nettement des autres électrodes de PbO_2 et que son efficacité est très proche de celle de l'électrode BDD. D'après ces résultats expérimentaux on présenter l'ordre d'efficacité des électrodes comme suit: BDD > $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ > EP- PbO_2 -BAP > FC/ PbO_2 > Pb/PbO_2 > Ti/PbO_2 > Inox/PbO_2 . Il faut signaler que cet ordre de classement est en accord avec celui des η_{O_2} (Chapitre IV). Donc la différence entre les efficacités des électrodes dans la dégradation et la minéralisation peut être expliquée par la différence des valeurs de la η_{O_2} des différentes électrodes utilisées. De plus on note que les deux électrodes BDD et $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ ont les valeurs de η_{O_2} les plus élevées ($\eta_{\text{O}_2}(\text{BDD}) = 2$ V et $\eta_{\text{O}_2}(\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2) = 1,7$ V). De nombreuses études ont révélé que la destruction complète des composés organiques par oxydation anodique ne peut être réalisée efficacement que sur des anodes à η_{O_2} élevée (**Comninellis et Pulgarin, 1993 ; Polcaro et al., 1999 ; Panizza et Cerisola, 2008**), car lors de l'utilisation des anodes à faible η_{O_2} , une grande partie de la capacité électrique est consommée dans la réaction parasite de production de O_2 (Eq.V.1).



C'est pour cette raison que les deux électrodes (BDD et Ti /SnO₂-Sb₂O₃/ PbO₂) ont une capacité de dégradation et de minéralisation du fénuron supérieure à celles des autres électrodes. Suite à ces résultats, nous avons choisi ces deux électrodes pour l'étude de l'influence des paramètres (densité de courant, pH, la nature et la concentration de l'électrolyte support et la température) sur l'efficacité de l'élimination du fénuron par électro-oxydation.

V.2.2 Effet de la densité de courant

Le courant d'électrolyse est l'un des paramètres opératoires les plus importants dans le processus d'électro-oxydation. Pour étudier l'influence de la densité de courant sur l'efficacité de l'élimination du fénuron par électro-oxydation, nous avons effectué des expériences d'électrolyse d'une solution de fénuron à 10⁻⁴ M, à différentes densités de courants (5, 10, 20, 30 et 50 mA cm⁻²), à pH libre et à température 30°C. Les résultats obtenus permettent de constater que le taux de dégradation (figure V.2) et le taux de minéralisation (figure V.3) augmentent avec l'augmentation de la densité de courant appliquée pour les deux électrodes étudiées (BDD et Ti/SnO₂-Sb₂O₃/ PbO₂). Après 120 min d'électrolyse à 5, 10, 20,30 et 50 mA cm⁻², le taux de dégradation atteint 60,9%; 81,5% ; 85,6% ; 88,3% et 90,5% pour l'électrode BDD (figure V.2a), et 41,8% ; 63,3% ; 81,9% ; 86,3% et 88,0% pour l'électrode Ti /SnO₂-Sb₂O₃/ PbO₂ respectivement (figure V.2b). Pour la même durée de traitement et les mêmes densités de courants, les valeurs de taux de minéralisation sont: 37,6% ; 58,7% ; 67,1% ; 72,9% et 78,0% pour l'électrode BDD (figure V.3a) et 27,1%, 39,2%, 61,4% ; 69,6% et 75,2% pour l'électrode Ti /SnO₂-Sb₂O₃/ PbO₂ (figure V.3b). Ces résultats sont en accord avec ceux de **Yao et al., 2013; Chen et al., 2014**, obtenus lors de l'étude de l'influence de la densité de courant sur le taux d'élimination et l'abatement de la DCO. Ceci peut être expliqué par le fait qu'avec l'augmentation de la densité de courant, la vitesse de formation du radical hydroxyle augmente, ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité de l'élimination du polluant. Cependant, lorsque la densité de courant augmente encore, les radicaux hydroxyle formés sont également consommés simultanément par des intermédiaires (**Song et al., 2010**).

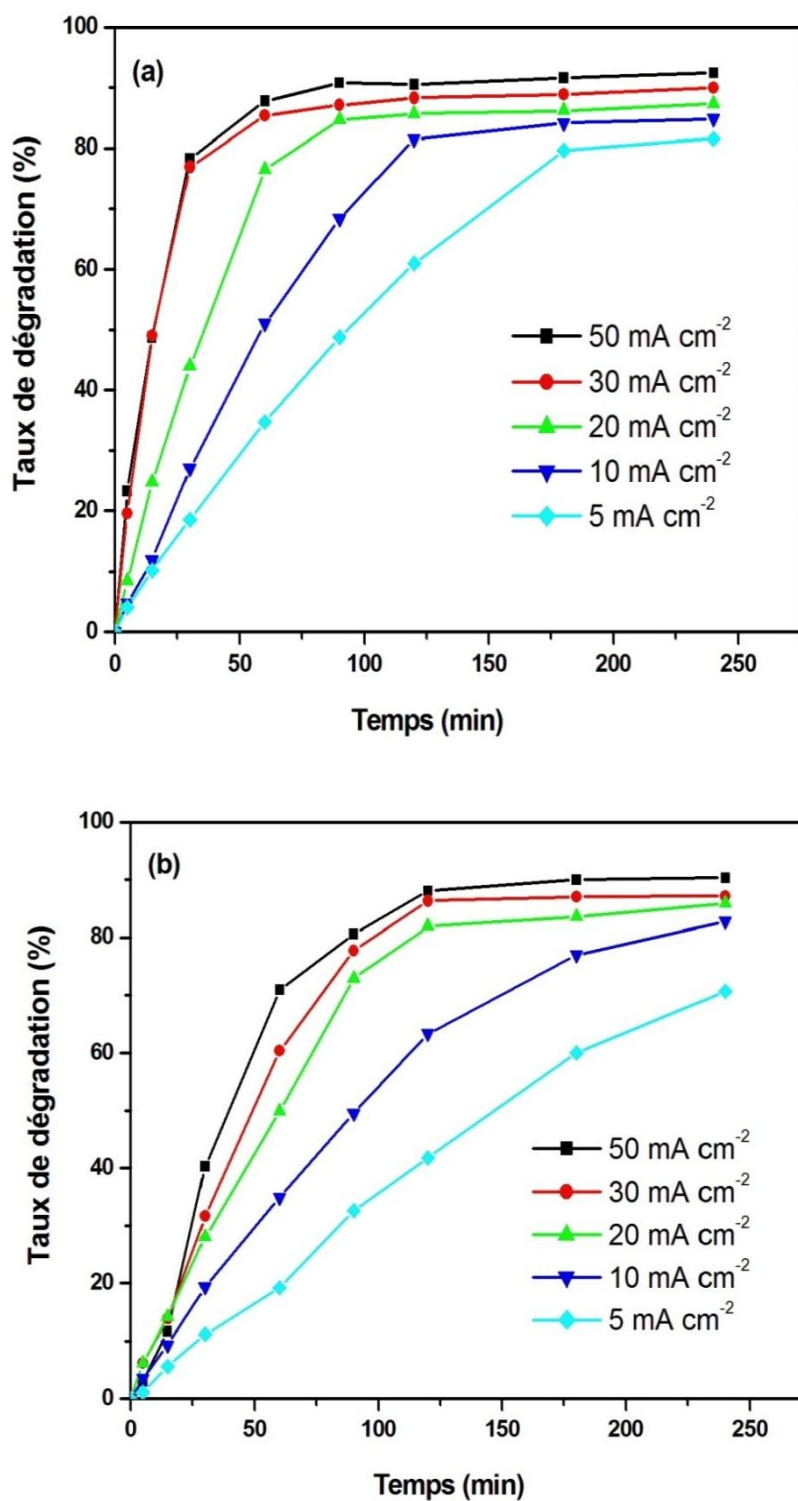


Figure.V.2 : Effet de la densité de courant sur le taux de dégradation (a) électrode BDD et (b) électrode Ti /SnO₂-Sb₂O₃/ PbO₂ lors de l'électro-oxydation d'une solution de fénuron ([fénuron] = 10⁻⁴ M, [Na₂SO₄] = 0,05 M, pH naturel, et température 30°C).

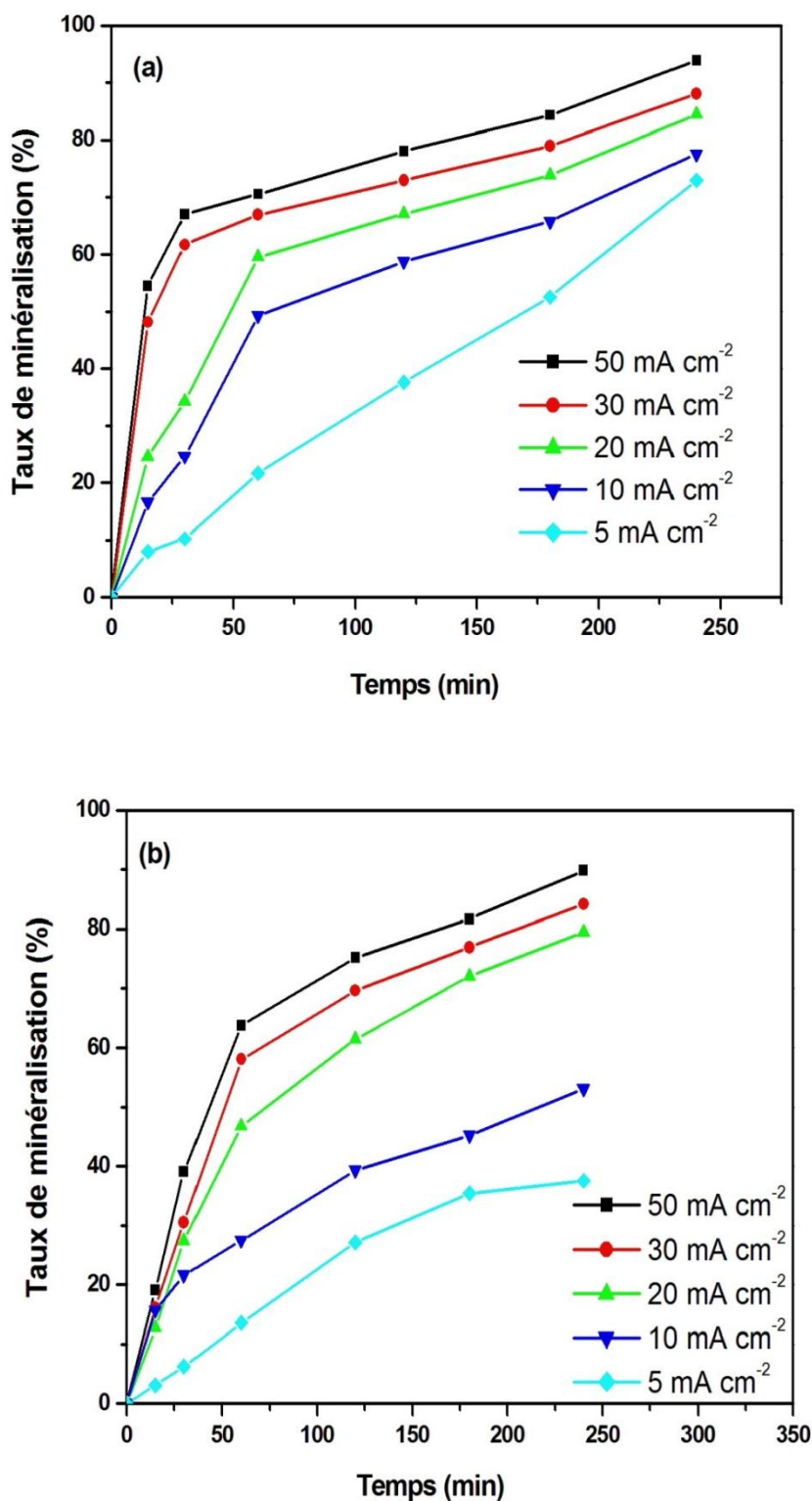


Figure.V.3 : Effet de la densité de courant sur le taux de minéralisation (a) électrode BDD et (b) électrode Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ lors de l'électro-oxydation d'une solution de fénuron ([fénuron] = 10⁻⁴ M, [Na₂SO₄] = 0,05 M, pH naturel et température 30°C).

Le choix de la densité de courant optimale doit tenir compte non seulement de l'efficacité d'élimination de la matière organique, mais aussi de la quantité d'énergie consommée. Pour cela, on a calculé, à l'aide de la relation V.2, la consommation d'énergie (CE) pour les différentes densités de courant appliquées.

$$CE = IUt / (\Delta DCO) V_s \quad (\text{Eq. V.2})$$

Où

I : l'intensité du courant appliqué (A)

U : la tension de la cellule (V)

t : le temps d'électrolyse (h)

V_s : le volume de la solution (L)

ΔDCO : la décroissance de la DCO (g/dm^3)

Le tableau (V.1) résume les valeurs de consommation d'énergie à différentes densités de courant. On remarque que lors du traitement, la consommation d'énergie augmente avec l'augmentation de la densité de courant appliquée. Elle passe de 0,33 KWh m^{-3} pour 5 mA cm^{-2} à 9,15 KWh m^{-3} pour 50 mA cm^{-2} . On a pu constater que l'application d'une densité de courant égale à 30 mA cm^{-2} permet d'atteindre un taux de minéralisation de 84,18% avec une consommation d'énergie (3,22 KWh m^{-3}) beaucoup moindre que celle observée avec 50 mA cm^{-2} .

Tableau.V.1 : les valeurs de consommation d'énergie à différentes densités de courant.

Densité de courant (mA cm^{-2})	5	10	20	30	50
CE (KWh m^{-3})	0,33	0,61	1,61	3,22	9,15

De plus, les résultats de calcul de l'efficacité instantané du courant (EIC) (figure V.4) montrent que inversement de taux de minéralisation, l'EIC diminue avec l'augmentation de la densité de courant ce qui implique qu'une augmentation de la densité de courant entraîne une diminution de l'efficacité de courant.

En se basant sur les résultats obtenus précédemment (CE, EIC, taux de dégradation et de minéralisation à différentes densité de courant) nous avons choisi la densité de courant 30 mA cm^{-2} pour des études ultérieures vu que la différence entre le pourcentage de dégradation et de minéralisation obtenus à 30 et 50 mA cm^{-2} est faible. De plus à 30 mA cm^{-2} la consommation d'énergie est moins importante par rapport à celle de 50 mA cm^{-2} .

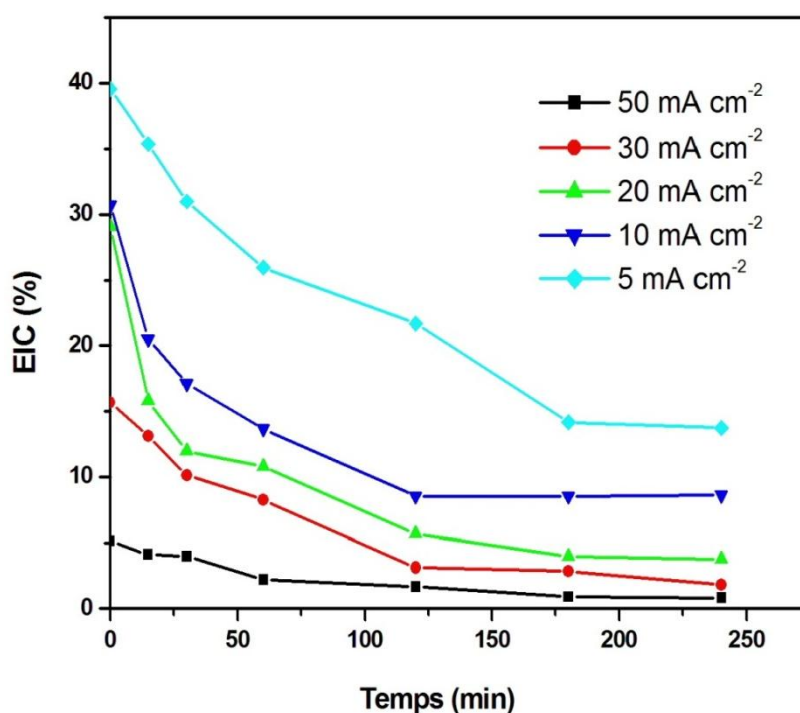
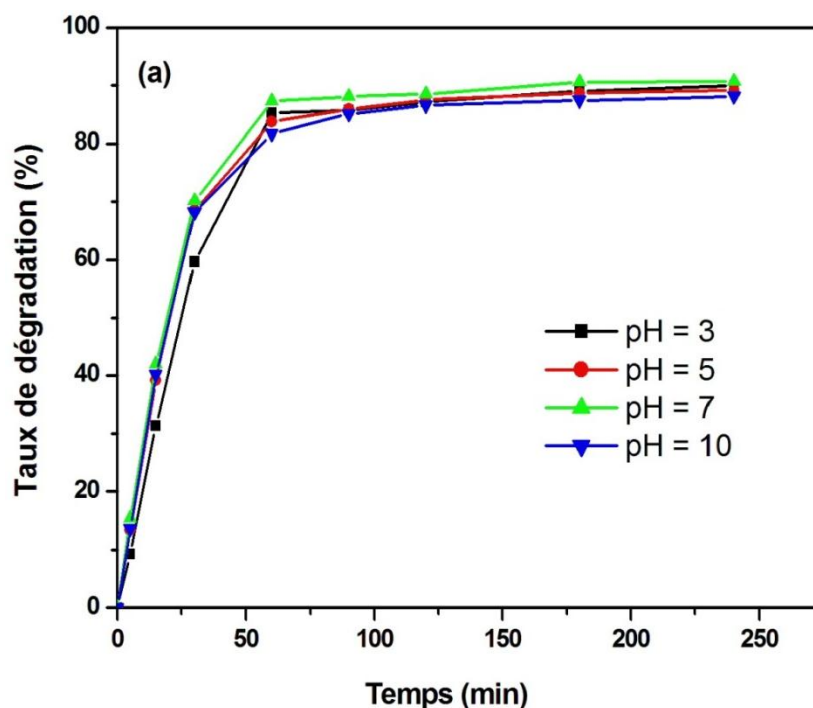


Figure V.4 : Evolution de l'efficacité instantanée du courant lors de l'électrolyse d'une solution de fénuron à différentes densité de courant.

V.2.3 Effet du pH

De nombreuses études ont prouvé que l'oxydation électrochimique des composés organiques peut dépendre du pH de la solution. Cependant, les résultats ne sont pas cohérents, de nombreux rapports ont montré que l'oxydation anodique des composés organiques est favorisée en milieu acide (Maharana et al., 2015, Saaidia et al., 2017), tandis que d'autres ont montré que l'efficacité de l'oxydation est meilleure en milieu alcalin (Chen et Chen,

2006). Certains chercheurs ont constaté que l'oxydation anodique n'était pratiquement pas affectée par le pH de la solution (Xu et al., 2013). Des résultats contradictoires peuvent être attribués aux différentes structures organiques, aux matériaux des électrodes et au type de l'électrolyte support. Afin d'étudier l'influence du pH sur l'oxydation du fénuron, des expériences d'électrolyse ont été réalisées à différentes valeurs de pH initiales comprises entre 3,0 et 10. Le pH a été ajusté avec des solutions de H_2SO_4 et de $NaOH$. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures V.5. et V.6. Sur les figures IVa et IV b on remarque une légère augmentation du taux de dégradation lorsqu'on augmente le pH de 3 à 7. Cependant, l'augmentation du pH à 10 entraîne une régression du taux de dégradation. En général, on peut dire que la différence observée entre les taux de dégradation obtenus à des pH différents n'est pas significative et ceci est pour les deux électrodes étudiées, BDD (figure V.5a) et $Ti/SnO_2-Sb_2O_3/PbO_2$ (figure V.5b).



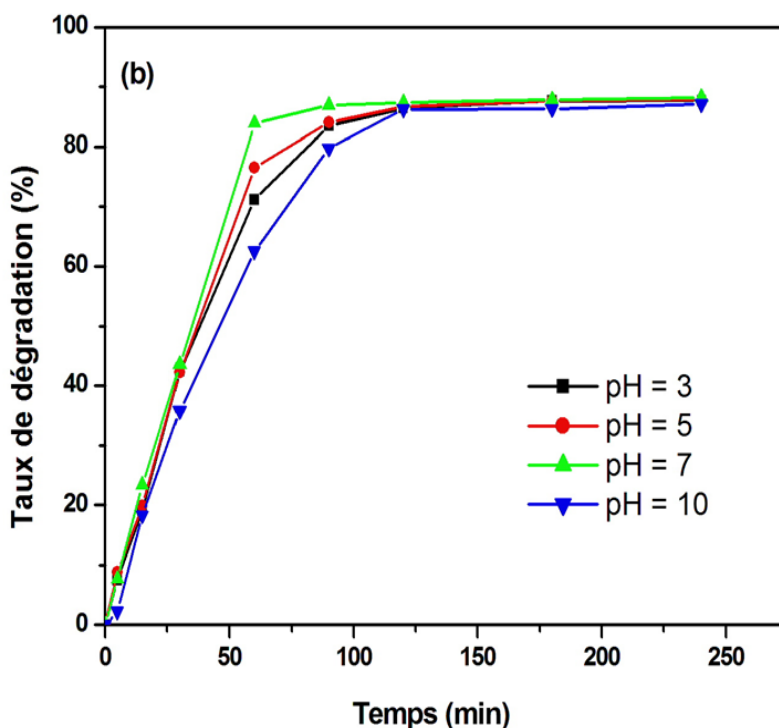


Figure.V.5 : Effet du pH sur le taux de dégradation d'une solution de 10^{-4} M de fénuron par oxydation anodique sur (a) électrode BDD et (b) électrode Ti /SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ ([fénuron] = 10^{-4} M, [Na₂SO₄] = 0,05 M, $i = 30 \text{ mAcm}^{-2}$ et température ambiante).

L'effet du pH sur le taux de minéralisation (figure. V.6) est similaire à celui sur le taux de dégradation, cependant, il est plus claire. L'augmentation du pH de 3 à 7 entraîne une augmentation du taux de dégradation, mais l'augmentation davantage du pH jusqu'à 10 conduit à une régression du taux de minéralisation. En effet, après 120 min de traitement, les taux de minéralisation obtenus aux valeurs de pH 3, 5, 7 et 10 sont de 67,9%, 74,4%, 86,3% et 80,2% pour l'électrode BDD (figure. V.6a) et de 63,0%, 73,6%, 85,8% et 54,1% pour l'électrode Ti /SnO₂-Sb₂O₃/ PbO₂ (figure. V.6b) respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par **Hmani et al. (2012)** lors de l'étude de la dégradation électrochimique du colorant auramine-O sur une électrode BDD. Par ailleurs, la diminution de la minéralisation à pH 10 peut s'expliquer par les réactions de dégagement d'O₂ (Eq.V.3 et Eq.V.4) qui sont favorisées en milieu alcalin, ce qui diminue l'efficacité du courant et ralentit le taux de diffusion des substances de la solution vers l'électrode (**Song et al., 2010**).



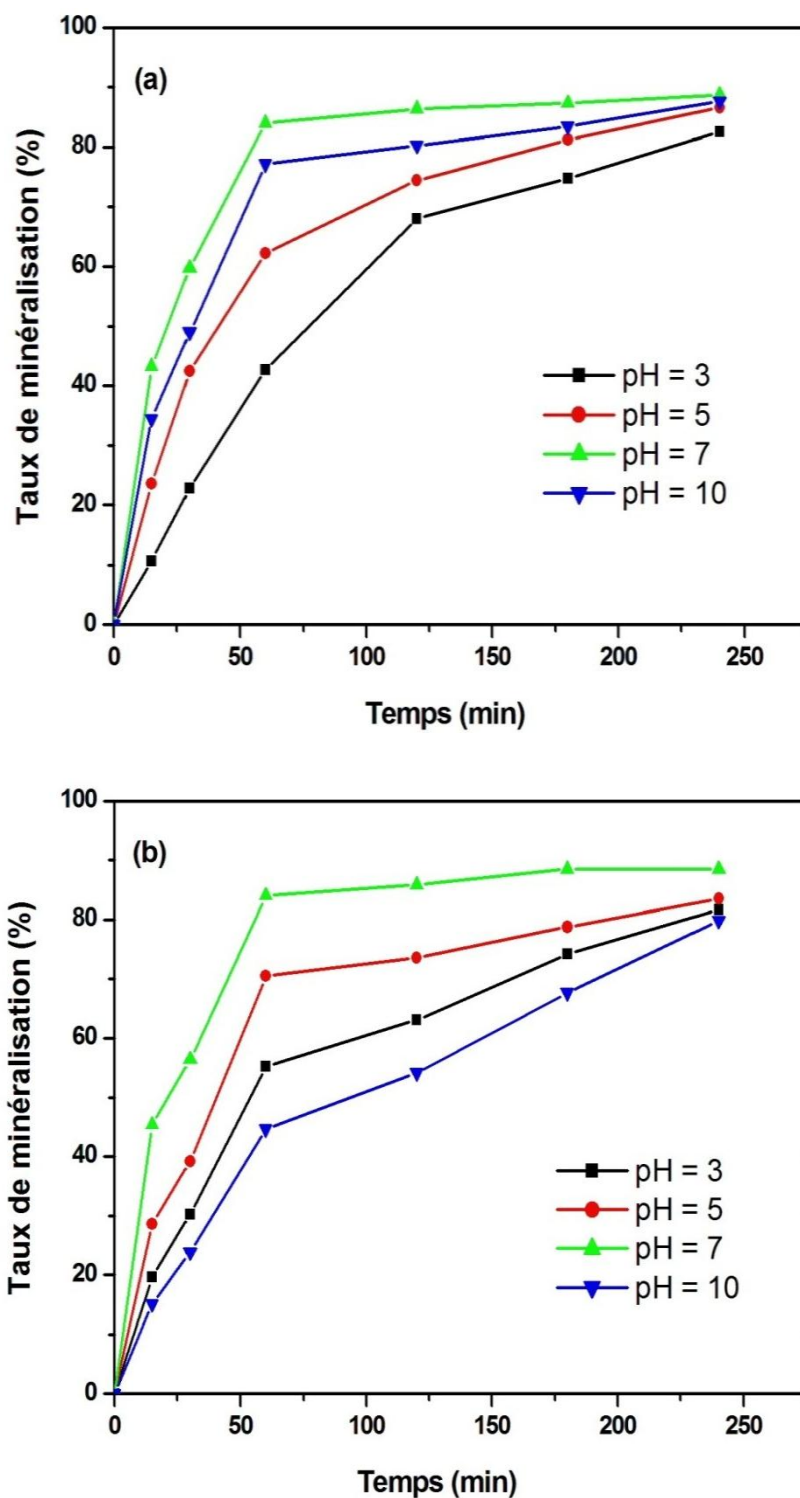
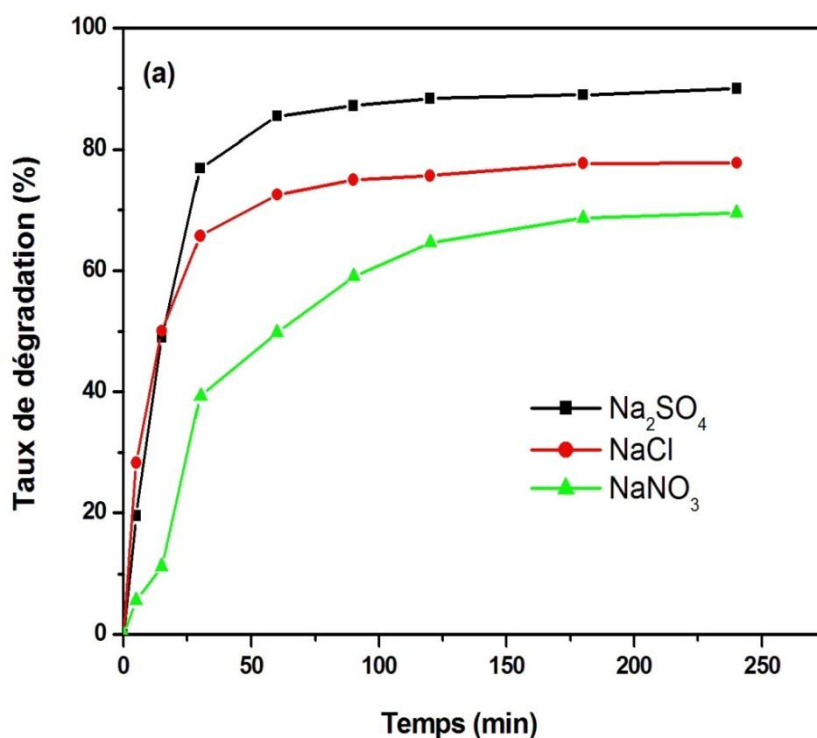
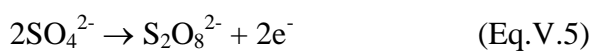


Figure.V.6 : Effet du pH sur le taux de minéralisation d'une solution de fénuron avec (a) l'électrode BDD et (b) l'électrode Ti /SnO₂-Sb₂O₃/ PbO₂ ([fénuron] = 10⁻⁴ M, [Na₂SO₄] = 0,05 M, $i = 30 \text{ mAcm}^{-2}$ et température ambiante).

V.2.4 Effet de la nature de l'électrolyte support

La nature de l'électrolyte support joue un rôle essentiel dans le passage de courant à travers la cellule électrochimique. Afin d'étudier l'effet de la nature de l'électrolyte support sur l'efficacité de l'électro-oxydation du fénuron, nous avons étudié trois types d'électrolyte support: le sulfate de sodium (Na_2SO_4), le chlorure de sodium (NaCl) et le nitrate de sodium (NaNO_3) dans les mêmes conditions opératoires ($[\text{fénuron}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{électrolyte}] = 0,1 \text{ N}$, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ et $\text{pH} = 7$). L'effet de la nature de l'électrolyte support sur la dégradation et la minéralisation de la solution du fénuron, en utilisant les électrodes BDD et $\text{Ti /SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$ comme anode, est exprimé par les figures V.7-V8.

Les résultats obtenus (Figures V.7 et V.8) montrent que les meilleurs taux de dégradation et de minéralisation sont obtenus avec l'électrolyte support Na_2SO_4 . L'ordre d'efficacité de dégradation et de minéralisation des électrolytes étudiés est comme suit : $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{NaNO}_3$. Des résultats similaires ont été trouvés par **Souza et al. (2014)**. Il est bien connu que les ions sulfate favorisent la formation des ions peroxydisulfate (Eq.V.5) qui est un oxydant fort et qui contribue à l'oxydation du fénuron.



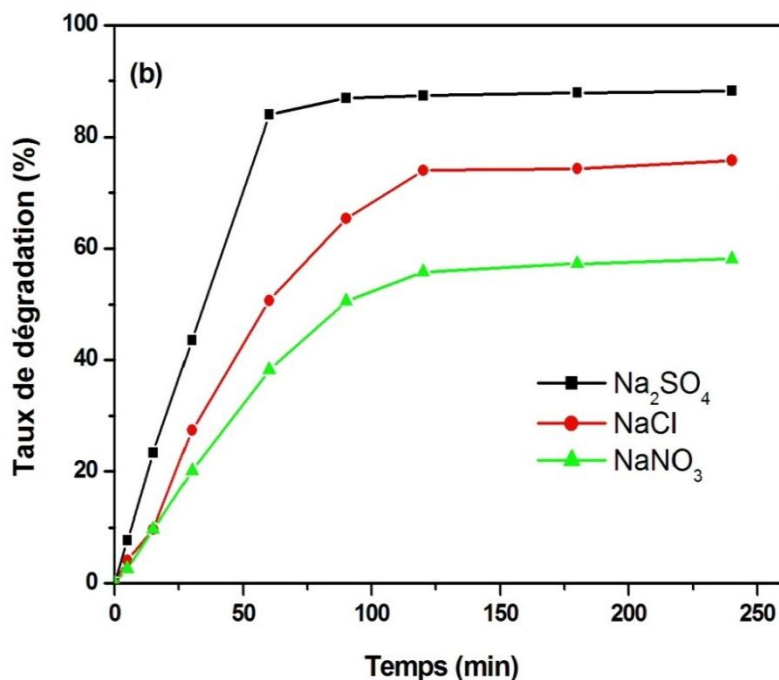


Figure.V.7 : Effet de la nature de l'électrolyte support sur le taux de dégradation d'une solution de 10^{-4} M de fénuron avec (a) l'électrode BDD et (b) l'électrode Ti /SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ ([fénuron] = 10^{-4} M, [électrolyte] = 0,1 N, pH naturel, $i = 30 \text{ mAcm}^{-2}$ et température ambiante).

Le taux de dégradation du fénuron avec NaCl comme électrolyte support est plus faible par rapport à celui du Na₂SO₄ cela peut être lié au fait que NaCl se comporte de manière à piéger le radical $\cdot\text{OH}$ (Eq.V.6) et son oxydation à l'anode (Eq.V.7) consomme une partie de l'énergie électrique fournie pour l'oxydation du fénuron ce qui conduit à la diminution de l'efficacité du procédé. L'espèce de chlore actif formée (HOCl) (Eq.V.8) peut entreprendre une oxydation intermédiaire dans la solution, mais son pouvoir d'oxydation est nettement inférieur à celui de l'ion peroxodisulfate (Panizza et Cerisola, 2009; Grebel et al., 2010; Sirés et al., 2014). ($E^\circ_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = 2,00 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{HOCl}} = 1,45$). Par contre, le NaNO₃ est un électrolyte inerte ne générant aucun oxydant mais permet d'améliorer la conductivité de la solution.



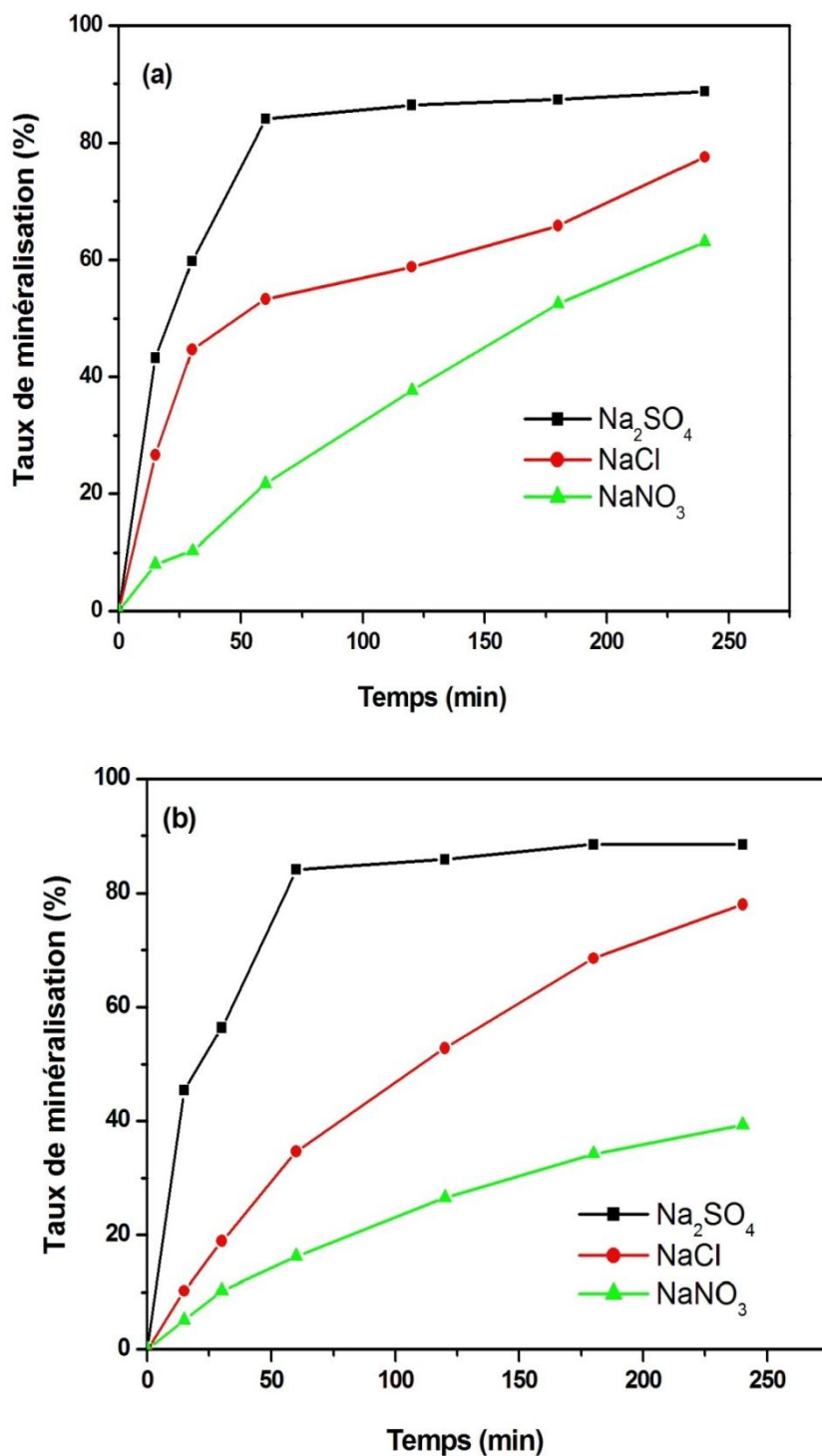
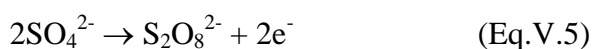


Figure.V.8 : Effet de la nature de l'électrolyte support sur le taux de minéralisation d'une solution de de fénuron avec (a) l'électrode BDD et (b) l'électrode $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ ($[\text{fénuron}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{électrolyte}] = 0,1 \text{ N}$, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{pH} = 7$ et à température ambiante).

V.2.5 Effet de la concentration de l'électrolyte support

Dans les procédés d'oxydation avancée électrochimiques le sulfate de sodium (Na_2SO_4) est l'électrolyte support le plus communément utilisé (Turro et al., 2012 ; FaridaYunus et al., 2009). En général, l'augmentation de la concentration de l'électrolyte support augmente la conductivité de la solution et par voie de conséquence une diminution de la consommation d'énergie électrique. Cependant, il est intéressant de voir l'effet de la variation de la concentration de l'électrolyte support sur l'efficacité du procédé. Pour cela, on a effectué des expériences d'électrolyse d'une solution à différentes concentrations de Na_2SO_4 (0,01 ; 0,02 ; 0,05 et 0,08 M). Les résultats obtenus sont présentés dans les figures V.9 et V.10.

Comme le montre la figure V.9, l'efficacité d'élimination du fénuron augmente tout d'abord avec l'augmentation de la concentration de Na_2SO_4 de 0,01 à 0,05 M. En effet, l'augmentation de la concentration de Na_2SO_4 de 0,01 à 0,05 M conduit à une augmentation du taux de dégradation enregistré après 60 min de traitement de 65% à 85,4% pour l'électrode BDD (figure V.9a) et de 47,2% à 60,3% pour l'électrode $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ (figure V.9b) respectivement. De même cette augmentation concentration conduit à une augmentation du taux de minéralisation de 41,6% à 66,9% pour l'électrode BDD (figure V.10a) et de 37,5% à 58,05% pour l'électrode $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ (figure V.10b). Par contre l'augmentation de la concentration de l'électrolyte support de 0,05 à 0,08 M pour la même durée de traitement (60 min) entraîne une diminution de taux de dégradation et de minéralisation de 85,4% à 72,3% et 66,9% à 55,7% respectivement pour l'électrode BDD et de 60,3% à 55,3% et de 58,0% à 51,2% pour l'électrode $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$. Ces résultats sont en accord avec les études réalisées par Zhao et al., 2017 ; Yang et al., 2016 ; Weng et al., 2013. Yang et al., 2016 ont trouvé des résultats similaires et ont donné une explication logique. L'efficacité de l'élimination du polluant augmente initialement avec l'augmentation de la concentration de Na_2SO_4 , en raison de la génération de peroxydisulfate. Les ions SO_4^{2-} sont facilement oxydés à l'anode PbO_2 pour former du persulfate (Eq. V.5). Ce sont tous des oxydants très puissants pouvant fortement oxyder les matières organiques et augmenter l'efficacité d'élimination du polluant.



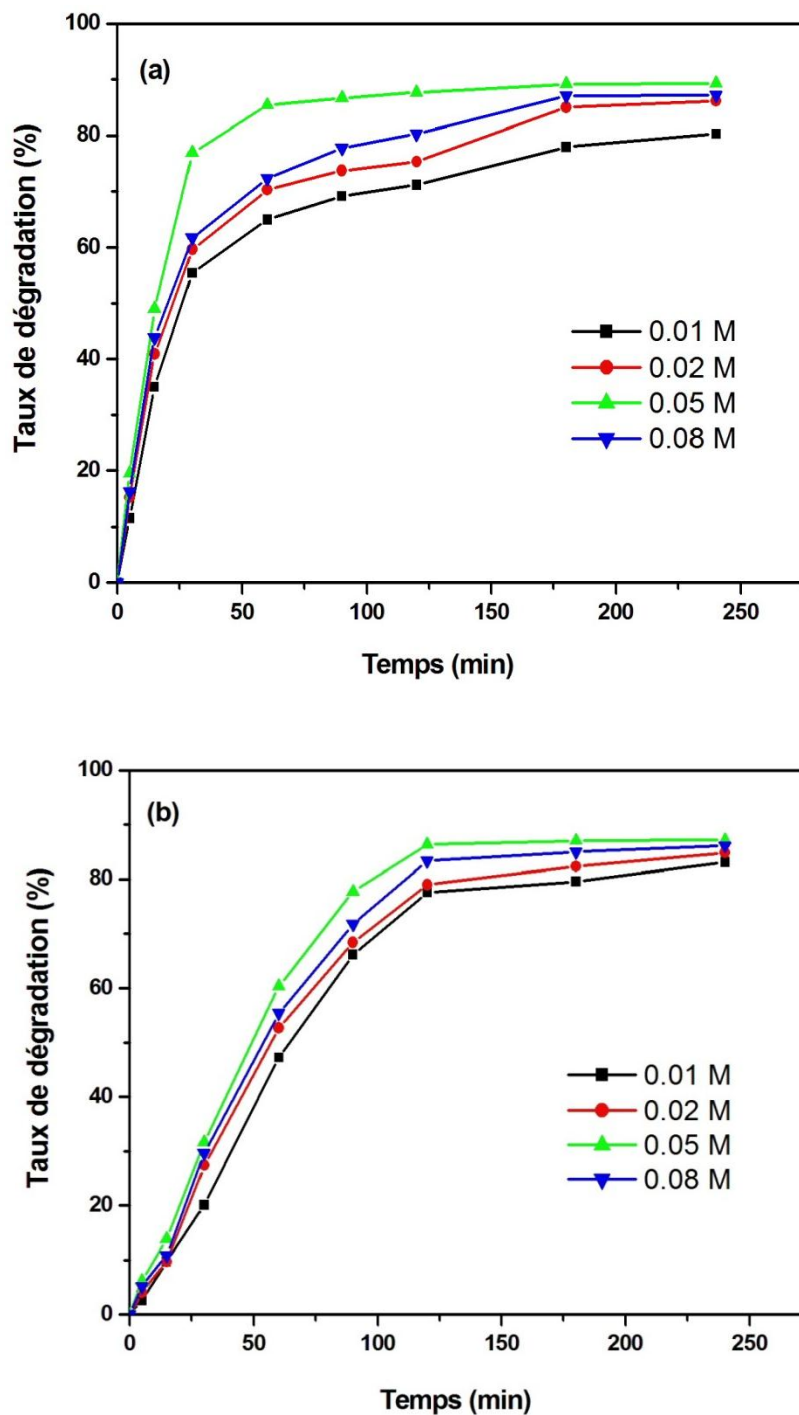
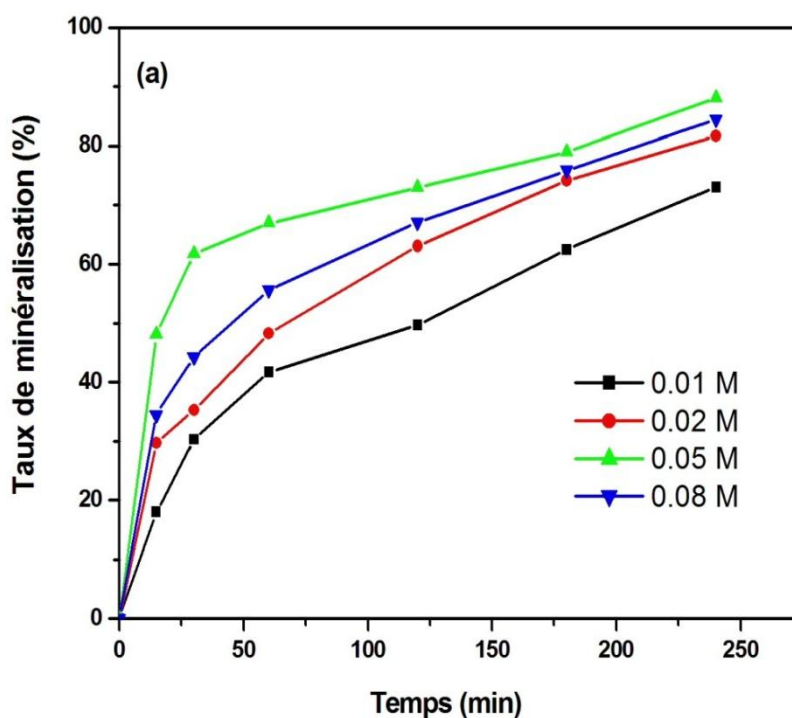
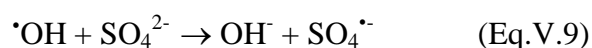


Figure.V.9 : Effet de la concentration de l'électrolyte support (Na₂SO₄) sur le taux de dégradation d'une solution de fénuron (a) l'électrode BDD et (b) l'électrode Ti /SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ ([fénuron] = 10⁻⁴ M, i = 30 mA cm⁻², pH = 7 et température ambiante).

La diminution de l'efficacité de dégradation observée avec les concentrations relativement élevées de Na_2SO_4 a été également rapportée par d'autres chercheurs. Une concentration optimale de Na_2SO_4 égale à la nôtre (0.05 M) a été rapportée par **Ghoneim et al., (2011)** dans leur étude sur la dégradation du jaune orangé. Cependant, pour la dégradation du rouge de méthyle, **Zhou et al., 2007** ont trouvé qu'elle est égale à 0.1M. Les auteurs ont constaté une chute de l'efficacité lorsque la concentration de Na_2SO_4 est augmentée à 0.2 M et ont attribué cette diminution à la consommation des radicaux hydroxyle générés par les ions sulfate selon la réaction suivante :



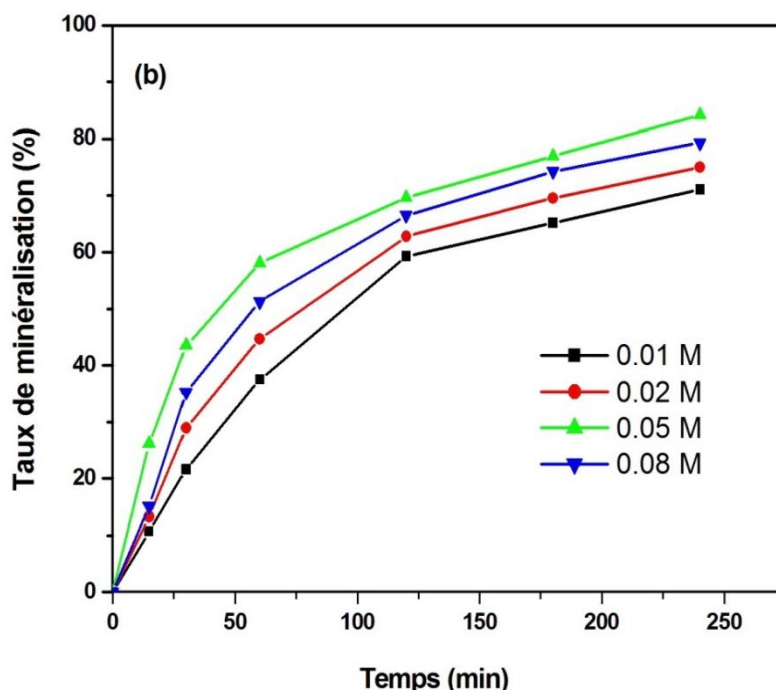


Figure.V.10 : Effet de la concentration de l'électrolyte support (Na_2SO_4) sur le taux de minéralisation d'une solution de fénuron (a) l'électrode BDD et (b) l'électrode $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ ($[\text{fénuron}] = 10^{-4} \text{ M}$, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, $\text{pH} = 7$ et à température ambiante).

V.2.6 Effet de la température

La température est l'un des paramètres opératoires les plus importants dans le processus d'électro-oxydation. Nous avons étudié l'influence de ce paramètre sur la dégradation du fénuron à 10^{-4} M sur les deux anodes BDD et $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$, à une densité de courant de 30 mA cm^{-2} , $\text{pH} = 7$ et à différentes températures dans l'intervalle $30\text{--}50^\circ\text{C}$.

Comme on peut le voir sur les figures V.11 et V.12, le taux de dégradation (figure V.11) et de minéralisation (figure V.12) augmente légèrement avec l'augmentation de la température ($30\text{--}50^\circ\text{C}$) et cela pour les deux électrodes étudiées. De même **Chen et Huang, 2013** ont observé que la dégradation de l'estriol (E3) sur l'anode BDD s'est légèrement améliorée avec l'augmentation de la température de 30 à 70°C à une densité de courant de 20 mA.cm^{-2} .

Chen et al., 2013 ont également constaté que le taux de dégradation de l'ofloxacin a augmenté avec l'augmentation de la température de 30 à 70°C . Ils ont interprété ce résultat par l'amélioration du transfert de masse d'espèces actives à la surface de l'anode et la cinétique de dégradation du polluant par $\cdot\text{OH}$ par l'augmentation de la température.

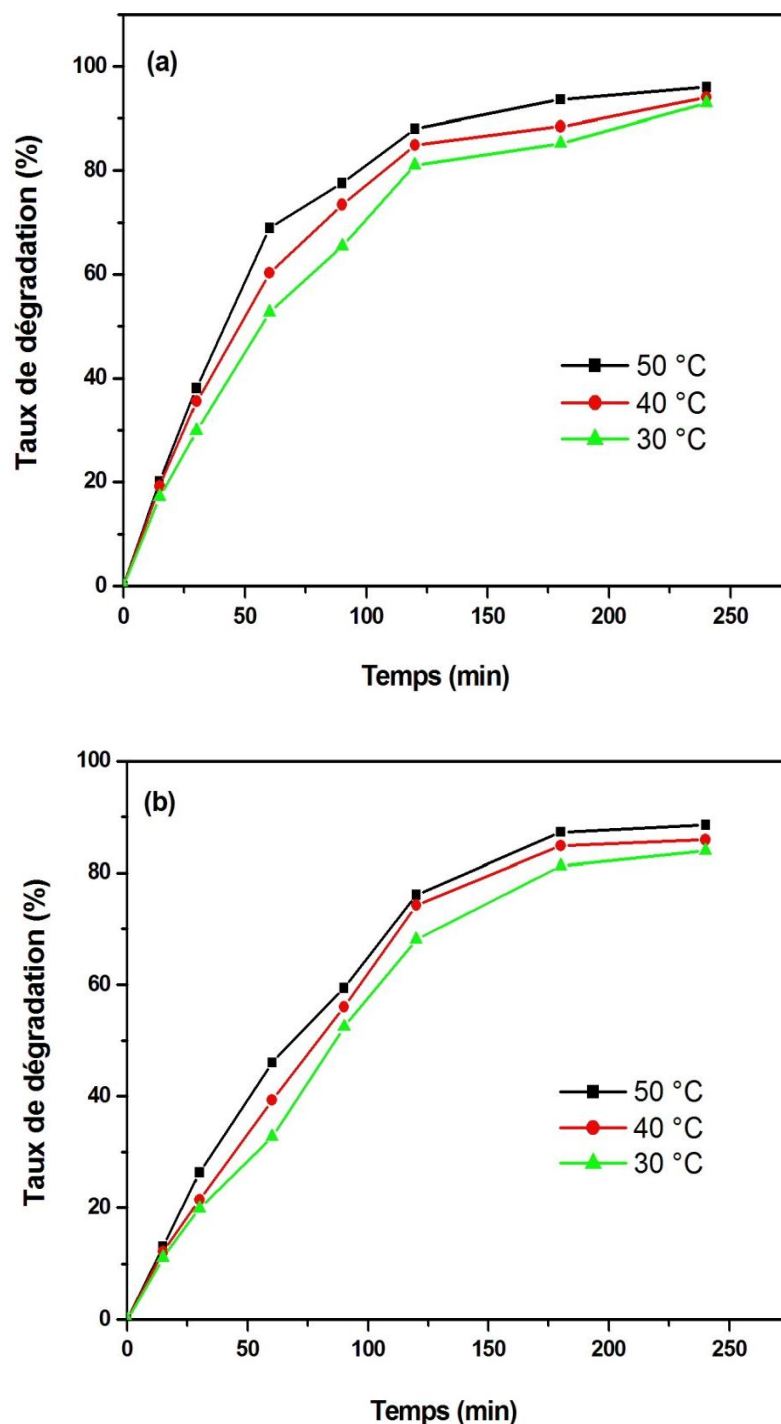


Figure.V.11 : Effet de la température sur le taux de dégradation d'une solution de fénuron (a) l'électrode BDD et (b) l'électrode Ti /SnO₂-Sb₂O₃/ PbO₂ ([fénuron] = 10⁻⁴ M, densité de courant = 30 mA cm⁻², [Na₂SO₄] =0,05 M et pH =7).

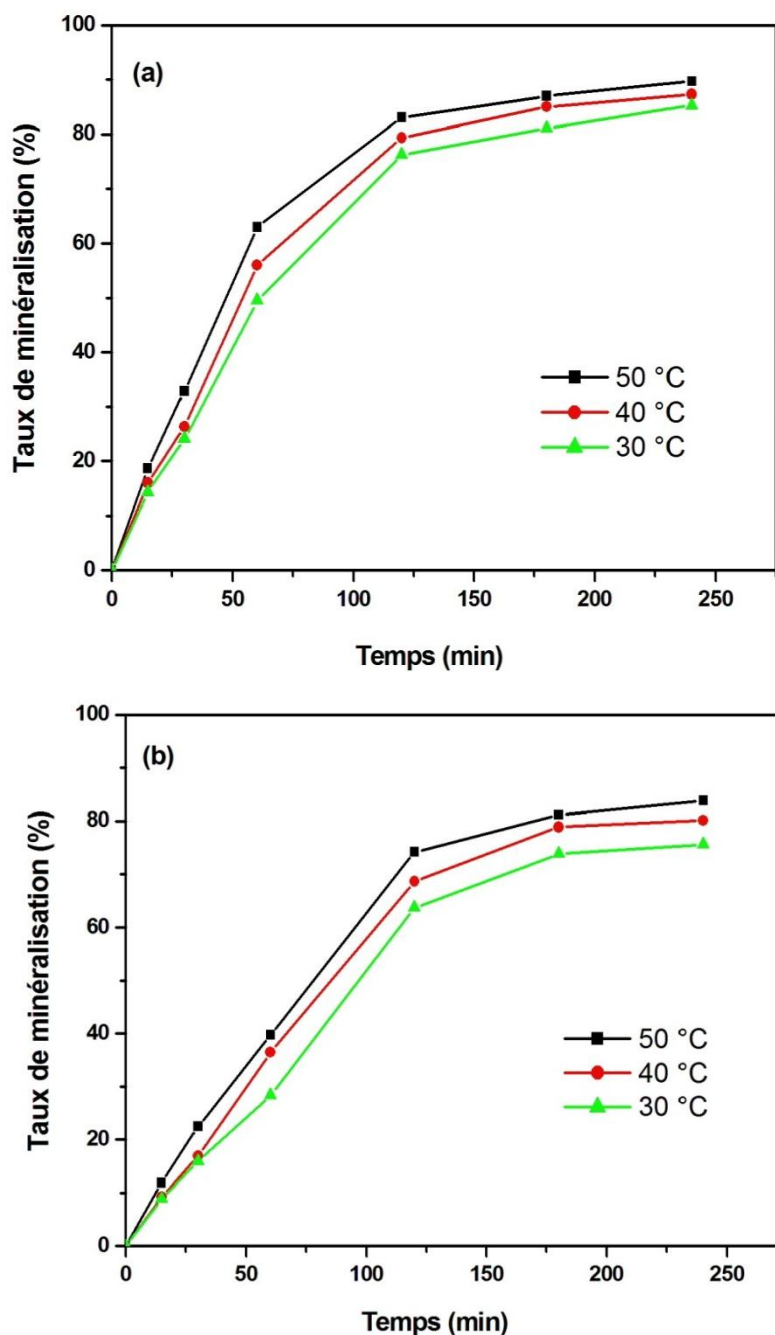


Figure.V.12 : Effet de la température sur le taux de minéralisation d'une solution de fénuron (a) l'électrode BDD et (b) l'électrode Ti /SnO₂-Sb₂O₃/ PbO₂ ([fénuron] = 10⁻⁴ M, $i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$, [Na₂SO₄] = 0,05 M et pH = 7).

D'après **Chen et Chen, 2006**, l'augmentation de la température a permis de diminuer le temps nécessaire pour l'élimination complète du colorant. Ils ont interprété ce résultat par la diminution de la viscosité de la solution et de l'augmentation du taux de transfert de masse des composés organiques de la solution à la surface de l'électrode avec l'augmentation de la

température. L'augmentation de l'efficacité du procédé d'oxydation électrochimique avec la température pourrait également être attribuée à l'électro-génération d'agents oxydants inorganiques (par exemple, le persulfate). De plus, des peroxodisulfates peuvent être formés dans des solutions contenant des sulfates au cours de l'électrolyse (**Muruganathan et al., 2011**). Ces réactifs sont des oxydants très puissants et qu'ils peuvent jouer un rôle de médiateur dans l'oxydation des polluants organiques; de plus, la vitesse de réaction entre les ions peroxodisulfate et les composés organiques augmente avec la température (**Chen et al., 2014**).

Chapitre VI

Etude de la
dégradation du
fénuron par
photocatalyse

VI. Etude de la dégradation du fénuron par photocatalyse

VI.1 Introduction

La photocatalyse hétérogène, comme moyen de traitement des eaux usées, notamment avec le dioxyde de titane, est une méthode prometteuse. Néanmoins, elle reste très peu employée à l'échelle industrielle. En effet, l'utilisation du TiO_2 en suspension dans l'eau présente un inconvénient majeur : une fois la solution est dépolluée, le catalyseur doit en être éliminé par filtration. Cette opération augmente la durée globale du traitement. En outre, la taille des particules de TiO_2 étant de l'ordre de 50 nm, le prix requis pour la séparation rend le procédé difficilement rentable à grande échelle. Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. Des travaux ont été réalisés ces dernières années entraînant d'une part l'utilisation de supports très variés (gel de silice (**López-Muñoz et al., 2005**), fibres optiques en quartz (**Pozzo et al., 2000**), fibre de verre (**Sarantopoulos et al., 2007**), charbon active (**El-Sheikh et al., 2007**), acier inoxydable (**Zhu et al., 2001**), ...) et d'autre part le développement des méthodes de dépôt du catalyseur.

Dans ce travail, nous avons formé du TiO_2 sur du titane par oxydation anodique de ce dernier. Dans ce chapitre, dans le but d'améliorer l'efficacité photocatalytique du dépôt de TiO_2 nous avons essayé d'optimiser les conditions opératoires de sa synthèse telles que la tension d'anodisation et la température de calcination. Ensuite, nous avons effectué une étude de l'adsorption du fénuron sur le TiO_2 supporté sur une plaque de titane. Le dépôt de TiO_2 préparé a été testé dans l'étude de la photodégradation du pesticide (fénuron) par photocatalyse.

VI.2 Influence des conditions opératoires de préparation sur la nature et l'activité photocatalytique du TiO_2 électro-déposé sur un substrat en titane

VI.2.1 Influence de la tension appliquée

Il est bien connu que l'activité photocatalytique des couches minces de TiO_2 dépend fortement des conditions de préparation. La tension d'anodisation est un paramètre qui pourrait influencer la structure de la couche TiO_2 électro-déposée. La méthode de synthèse du film de TiO_2 par anodisation de titane est décrite dans le chapitre III section (III.2.8). La cellule électrochimique utilisée à cette fin est constitué de deux électrodes sous forme de plaque, l'anode en titane et la cathode en acier inoxydable. L'oxydation anodique est réalisée à une tension constante (U) et à température ambiante pendant 2 h avec les deux électrodes

immergées dans une solution contenant 0,5% de fluorure d'ammonium (NH_4F) et 0,5 M de sulfate de sodium (Na_2SO_4) et ajustée à $\text{pH} = 3$. Après l'anodisation l'électrode est traitée thermiquement dans un four à moufle à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h. Afin de voir l'effet de la tension d'oxydation anodique sur le film de TiO_2 dépôt et son efficacité dans la dégradation photocatalytique du pesticide nous avons effectué l'anodisation de la plaque de titane à différentes tensions ($U = 5, 10, 20$ et 30 V). Les résultats obtenus en termes de taux de dégradation et de minéralisation sont présentés dans la figure VI.1.

D'après les résultats obtenus, l'efficacité du photocatalyseur synthétisé, en terme de dégradation et de minéralisation, augmente lorsqu'on augmente la valeur de la tension appliquée de 5 à 20 V. L'augmentation de la tension jusqu'à 30 V conduit à une régression des taux de dégradation et de minéralisation par rapport à ceux obtenus à 20 V.

L'épaisseur et la structure des couches d'oxyde formées (amorphes ou cristallines) dépendent de la différence de potentiel appliqué entre les électrodes au cours du processus d'anodisation. La structure du film d'oxyde formé sur titane peut être anatase, un mélange d'anatase et de rutile, ou de rutile (**Escada et al., 2017**). Diverses études ont montré que dans le cas de l'anodisation du titane, l'oxyde de titane subit une transition de phase avec l'augmentation de la tension appliquée d'une phase amorphe à une phase cristalline telle que l'anatase ou le rutile (**Marino et al., 2001**). Par exemple, **Arsov et al. 1975** ont rapporté que lors de l'anodisation du titane dans l'acide sulfurique, se forment des oxydes amorphes quand la tension est en dessous de 20 V et des oxydes mixtes quand la tension est entre 20 et 50 V. L'analyse des plaques de Ti, anodisées à 5 V et à 10 V par microscopie électronique à balayage à émission de champ a révélé que la taille de pores de la couche d'oxyde de titane augmente légèrement avec la tension d'anodisation (**Chin et al., 2016**). Les auteurs ont observé la formation de nanotubes bien alignés d'oxyde de titane seulement lorsque la tension d'anodisation a été augmentée à 20 V. Cependant, à une tension plus élevée (30 V), les nanotubes se sont désintégrés, ce qui fait que peu de nanotubes ont été observés parmi les structures de type éponge.

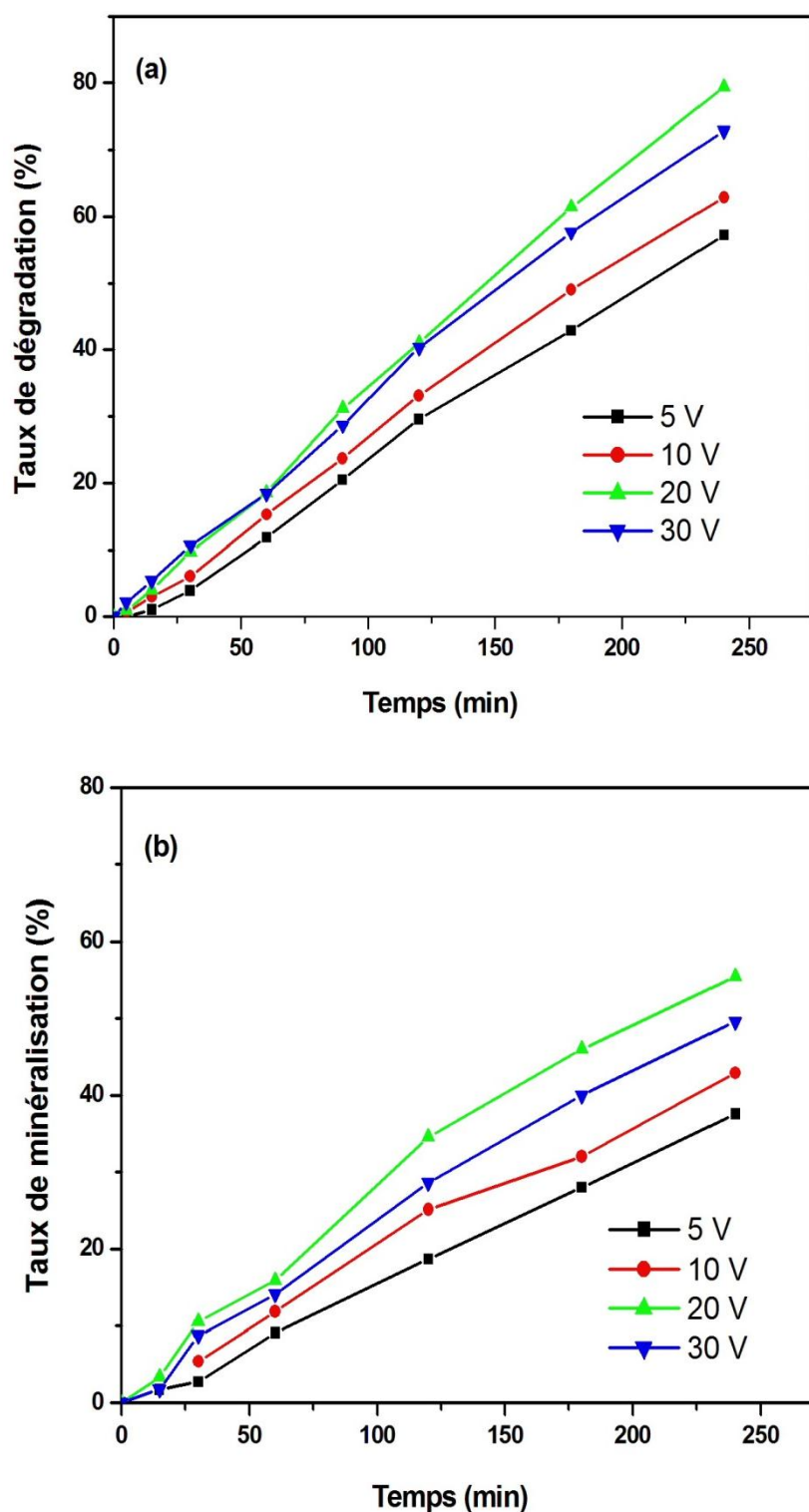


Figure VI.1 : Influence de la tension d'électro-déposition de TiO₂ sur le taux (a) de dégradation et (b) de minéralisation: ($C = 10^{-4}$ M, pH libre et température ambiante).

VI.2.2 Influence de la température de calcination

La température de calcination (T_c) est autre paramètre qui pourrait avoir une influence significative sur les propriétés photo-électrochimiques de dioxyde de titane déposé électrochimiquement sur un substrat de titane. Il est donc nécessaire d'examiner l'effet de ce paramètre sur l'efficacité du photocatalyseur TiO_2 supporté dans la dégradation de fénuron par photocatalyse. Pour cela, la couche de TiO_2 formée par oxydation anodique d'une plaque de titane a été calcinée à différentes températures dans l'intervalle 300-700 °C.

On remarque que lorsqu'on augmente la température de calcination de 300 à 500 °C les efficacités de la dégradation et de minéralisation, mesurées après 2 h de traitement, augmentent sensiblement. En effet, lorsqu'on élève la température de calcination de 300 à 500 °C, les taux de dégradation et de minéralisation varient respectivement de 42% à 74% et de 28% à 52 % (Figure IV.2). Cependant, on a constaté que l'augmentation de la température de calcination jusqu'à 700 °C conduit à une régression significative l'efficacité de TiO_2 formé. Les taux de dégradation et de minéralisation obtenus avec le TiO_2 calciné à 700 °C sont égaux à 51% et 33% respectivement. Ce résultat peut être expliqué par la transformation de la phase de TiO_2 de l'anatase au rutile avec l'augmentation de la température de calcination. Plusieurs chercheurs ont étudié la stabilité structurelle de TiO_2 , préparé par oxydation anodique, en fonction de la température de calcination. **Yang et al., 2008** ont obtenu un simple mélange d'anatase et de rutile après une calcination à 400 °C pendant 3 h. Dans un travail similaire, **Li et al., 2009** ont examiné la stabilité à 300, 400, 500, 600 et 700 °C durant une calcination de 2 h. Seuls des pics de Ti ont été observés pour les échantillons calcinés à 300 °C, démontrant que les réseaux de nanotubes étaient amorphes à une température de traitement thermique inférieure à 300 °C. Cependant, à 400 °C, quelques pics distincts se sont produits, à l'exception des pics de Ti, qui ont été bien indexés sur la phase anatase, ce qui suggère que la température de transformation de phase d'amorphe à anatase était d'environ 400 °C. A 500 °C l'intensité maximale de la phase anatase est la plus forte. Lorsque la température a atteint 600 °C, la phase rutile est apparue. En augmentant encore la température jusqu'à 700 °C, les phases rutile et anatase coexistent avec une prédominance de la phase rutile. Nos résultats sont en accord avec ceux de **Fang et al., 2011** qui ont trouvé que la calcination de TiO_2 à 450 °C produit un cristal d'anatase pure présentant une meilleure activité photocatalytique par rapport aux structures mixtes d'anatase et de rutile (600 °C ou 750 °C).

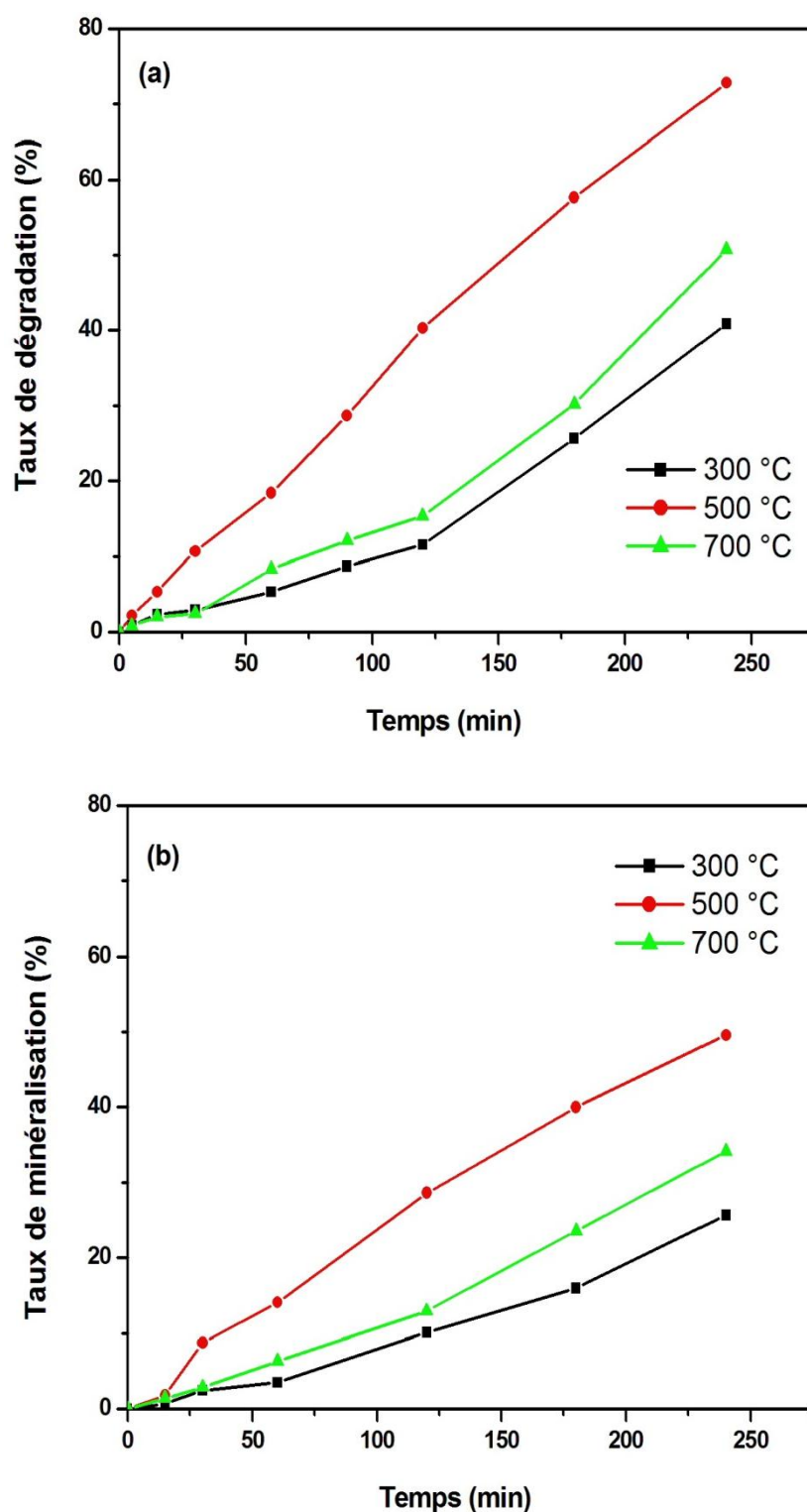


Figure VI.2 : Influence de la température de calcination de TiO₂ sur le taux (a) de dégradation et (b) de minéralisation: ($C = 10^{-4}$ M, pH libre et $U = 20$ V).

De l'étude de l'influence des conditions opératoires de préparation sur l'efficacité photocatalytique de la couche de TiO₂ synthétisé, il ressort que les conditions opératoires optimales sont une tension de 20 V et une température de calcination de 500 °C. La suite des

études de dégradation photocatalytique du fénuron nous utiliserons le dépôt de TiO_2 préparé à $U = 20 \text{ V}$ et $T_c = 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Ainsi on désigne le TiO_2 préparé dans ces conditions par $\text{TiO}_2 (T_c = 500 \text{ }^\circ\text{C}, U = 20\text{V})$.

VI.3 Adsorption du fénuron sur TiO_2 -supporté à l'obscurité

L'adsorption est une étape primordiale en photocatalyse hétérogène. Afin de vérifier dans quelle mesure le phénomène d'adsorption peut contribuer à l'élimination du pesticide, nous avons étudié l'adsorption du fénuron sur la couche du photocatalyseur préparé. Toutes les expériences d'équilibres d'adsorption ont été effectuées à l'obscurité en mettant la solution du fénuron ($C_0 = 10^{-4} \text{ M}$) en contact avec TiO_2 -supporté sous agitation pendant 240 minutes à différents pH et à température ambiante. Les résultats de l'évolution de l'adsorption du fénuron sur TiO_2 -supporté avec le temps de contact, sont présentés dans la figure VI.3

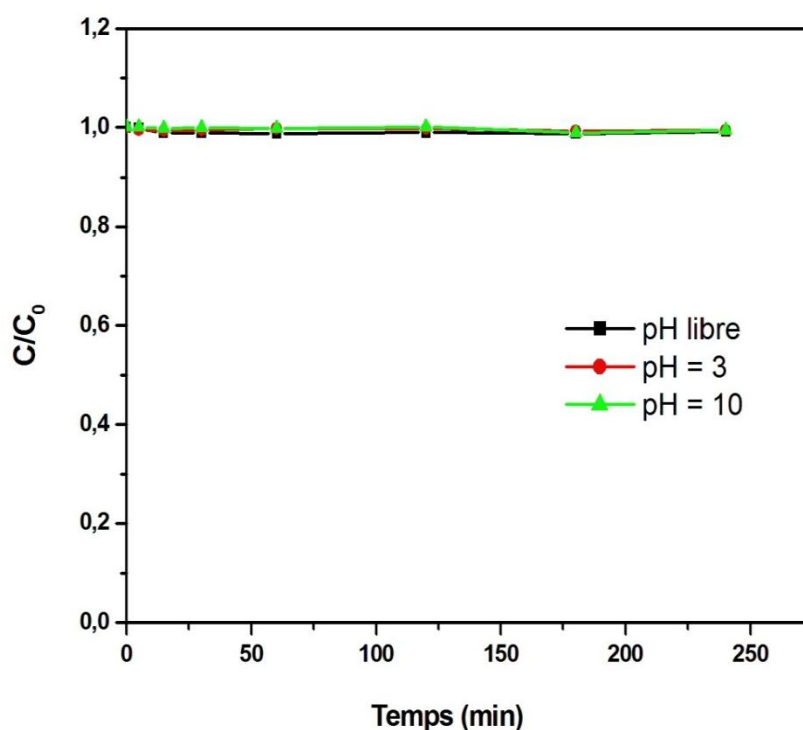


Figure VI.3 : Cinétique d'adsorption du fénuron sur TiO_2 -supporté ($C_0 = 10^{-4} \text{ M}$, température ambiante, $\text{TiO}_2 (T_c = 500 \text{ }^\circ\text{C}, U = 20\text{V})$),

L'étude de l'adsorption du fénuron (figure VI.3) à différents pH montre que le pesticide est très faiblement adsorbé par le catalyseur TiO_2 -supporté. Ce résultat peut être expliqué par le fait que quel que soit le pH de la solution, le fénuron ne possède qu'une seule forme moléculaire et qu'il est peu polaire (par rapport aux autres phénylurées : monuron et diuron)

(Kribéche, 2016). On peut s'attendre à ce que la dégradation du fénuron par la photocatalyse en utilisant le catalyseur TiO_2 -supporté serait seulement due à l'oxydation de l'herbicide par les radicaux hydroxyle et non pas à son élimination par adsorption.

VI.4 Photolyse directe et photocatalyse sur TiO_2 d'une solution de fénuron

Pour mettre en évidence l'efficacité du processus photocatalytique étudié, il est nécessaire de vérifier la contribution de la photolyse directe à la dégradation de notre molécule dans nos conditions expérimentales. Pour ce faire, des expériences de photolyse directe et de photocatalyse hétérogène ont été réalisées sous irradiation d'une lampe UV stylo à une longueur d'onde ($\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$) sur une solution de fénuron de concentration initiale 10^{-4} M . Les résultats obtenus sont représentés par les courbes données dans la figure VI.4.

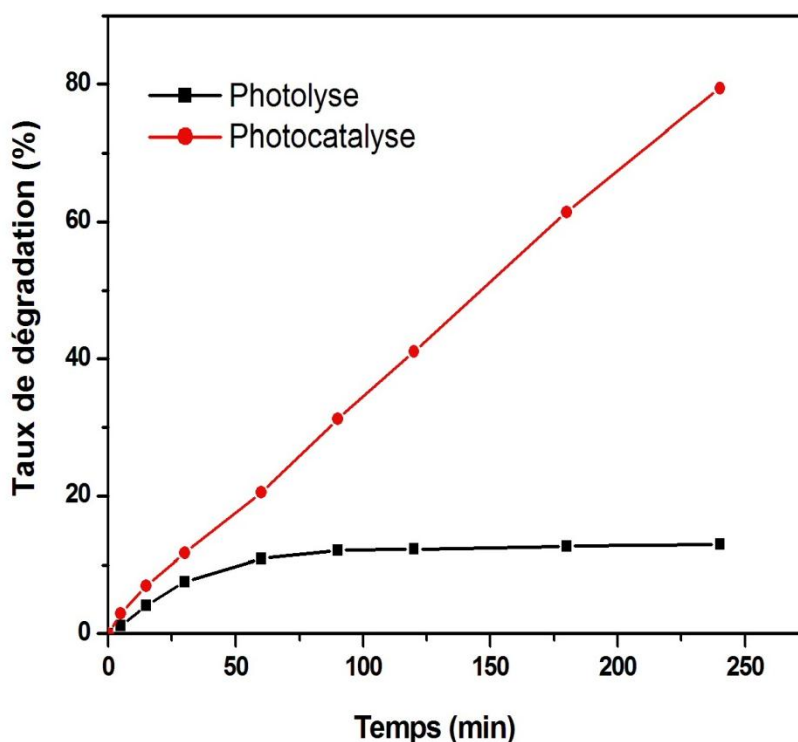


Figure.VI.4 : Cinétiques de photodégradation du fénuron par photolyse directe et photocatalyse hétérogène à 254 nm ($C = 10^{-4} \text{ M}$, pH libre, température ambiante, TiO_2 ($T_c = 500$ °C, $U = 20\text{V}$))

La figure VI.4 montre que la photolyse (sous irradiation à 254 nm en absence de photocatalyseur TiO_2 -supporté) conduit à une légère dégradation correspondant à une diminution de 10% de la concentration du fénuron après 4 heures d'irradiation. Cependant, en présence du TiO_2 -supporté et sous irradiation à 254 nm (photocatalyse hétérogène) le taux de

dégradation est plus élevée et il est égal à 79,4%. D'après ces résultats on peut conclure que la présence de TiO_2 améliore fortement le taux de dégradation du pesticide.

VI.5 Influence de quelques paramètres sur la dégradation photocatalytique du fénuron

VI.5.1 Influence de la concentration du fénuron

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration initiale du fénuron sur la cinétique de dégradation photocatalytique, nous avons réalisé quatre expériences avec des concentrations initiales en fénuron comprises entre $5 \cdot 10^{-5}$ et $5 \cdot 10^{-4}$ M. Les résultats sont présentés sur la figure VI.5.

Les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation est plus rapide pour les concentrations les plus faibles (figure IV.5a). En d'autres termes, plus la concentration initiale de pesticide est importante, plus le temps nécessaire à sa dégradation est long. Après quatre heures d'irradiation en présence du photocatalyseur TiO_2 -supporté le taux de dégradation diminue de 88,0% à 10,6% lorsque la concentration initiale augmente de $5 \cdot 10^{-5}$ M à $5 \cdot 10^{-4}$ M. D'une manière analogue, le taux de minéralisation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du fénuron (figure IV.5b). Ainsi, pour les concentrations initiales $5 \cdot 10^{-5}$ M et $5 \cdot 10^{-4}$ M en fénuron les taux de réduction de la DCO sont 64,9% et 6,9% respectivement. **Sakthivel et al., 2003 ; Fangfei et Yinshan 2005** ont obtenus des résultats similaires aux nôtres. La diminution de l'efficacité avec la concentration peut être attribuée à la formation de plusieurs couches de polluant adsorbé sur la surface du photocatalyseur rendant ainsi les sites de TiO_2 inaccessibles aux photons. **Atheba (2009)** a expliqué ce phénomène par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la concurrence entre elles pour les espèces réactives photogénérées (HO^\bullet , h^+ , e^- , ...) est naturellement plus faible et la disponibilité de ces dernières devient relativement plus grande. La photocatalyse est donc une méthode plus adaptée à la dégradation des polluants en faible concentration. Plus la concentration initiale en polluant est grande, plus la surface du catalyseur disponible pour absorber des radiations est faible. En photocatalyse, il est admis que les réactions se produisent essentiellement entre le substrat et les radicaux hydroxyle générés dans le milieu (**Cunningham et al., 1999**). La réaction peut avoir lieu entre :

- Les deux substances adsorbées, qui sont le radical et le polluant
- Le radical en solution et le polluant adsorbé
- Le radical à la surface et le polluant en solution
- Le polluant et le radical en solution

Dans notre cas le photocatalyseur est supporté sur titane c'est-à-dire les radicaux hydroxyle se produisent à la surface de la plaque Ti-TiO₂ par conséquent la réaction est entre le radical à la surface et le polluant en solution, plus la concentration du fénuron est grande plus la formation des couches à la surface de la plaque ce qui empêche le contact entre les sites actifs et les molécules du polluant.

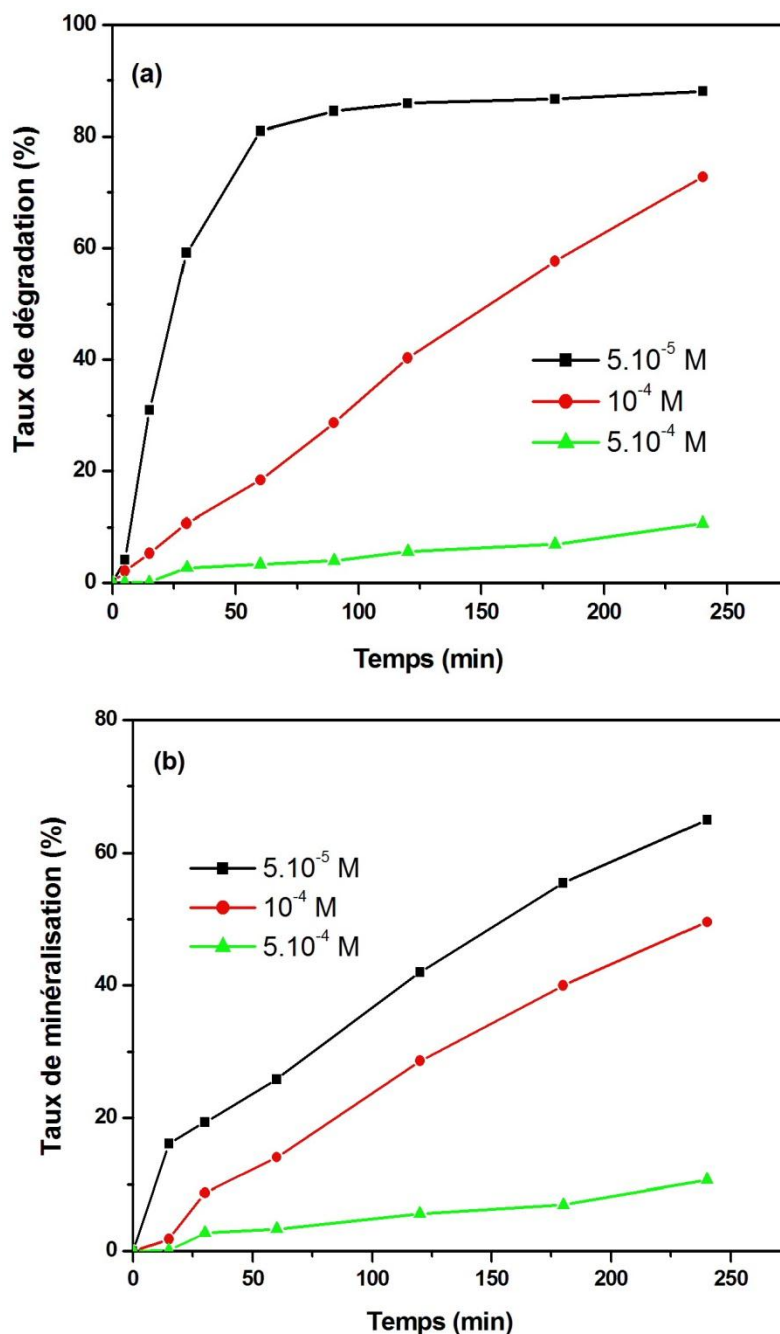
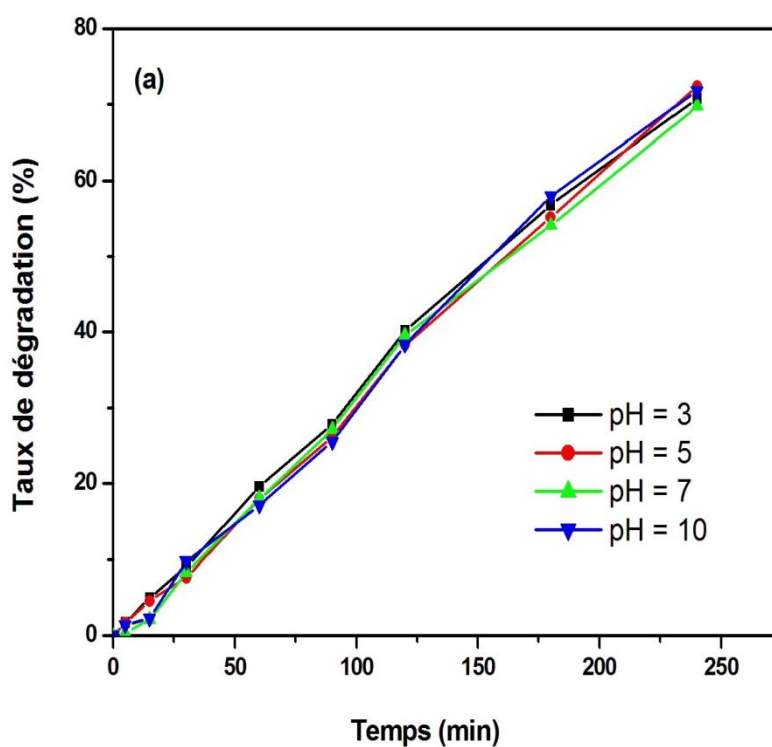


Figure VI.5 : Influence de la concentration du fénuron sur le taux (a) de dégradation et (b) de minéralisation: (pH libre, température ambiante, TiO₂ (T_c = 500 °C, U = 20V)).

VI.5.2 Influence du pH

Le pH est un paramètre très important dans le processus de photocatalyse. Il peut avoir une influence sur la charge de la surface du photocatalyseur et sur la structure de la molécule du polluant (forme anionique et forme moléculaire). Pour connaître l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du fénuron, des expériences ont été réalisées à différents pH, allant de 3 à 10 pour une concentration initiale en pesticide de 10^{-4} M. Le pH est ajusté avec l'acide sulfurique (0,1M) ou l'hydroxyde de sodium (0,1M). Les résultats de l'efficacité de dégradation et de minéralisation à différents pH sont exprimés par les figures VI a et VI b respectivement.



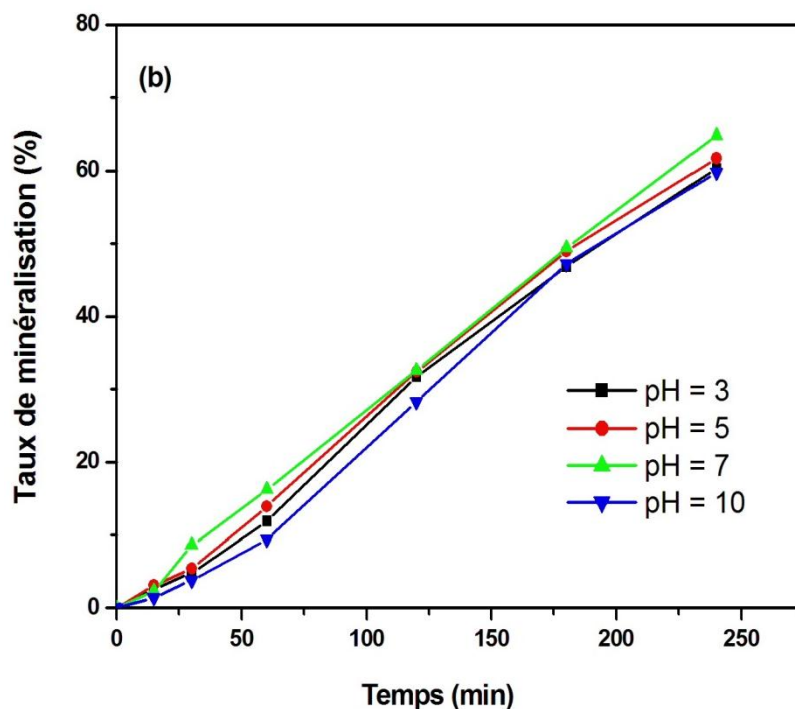


Figure VI.6 : Influence du pH sur le taux (a) de dégradation et (b) de minéralisation ($C = 10^{-4}$ M, température ambiante, TiO_2 ($T_c = 500$ °C, $U = 20$ V)).

Les résultats obtenus ne montrent pas une influence significative du pH sur la vitesse et le rendement de la réaction de dégradation photocatalytique. Malgré que, la variation du pH de part et d'autre de la valeur du PCN (6,2) de TiO_2 (Gumy et al., 2006 ; Aguedach et al., 2008) entraîne une variation de la charge de la surface (Figure VI.7), la différence entre les valeurs des taux de dégradation et de minéralisation obtenus est très faible. Ces résultats peuvent être interprétés par les résultats de l'adsorption obtenus précédemment qui ont montré que l'adsorption du fénuron par le TiO_2 est très faible et ceci à tous les pH étudiés. Il est logique que l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du fénuron soit faible puisque l'adsorption de ce dernier sur le photocatalyseur est très faible.

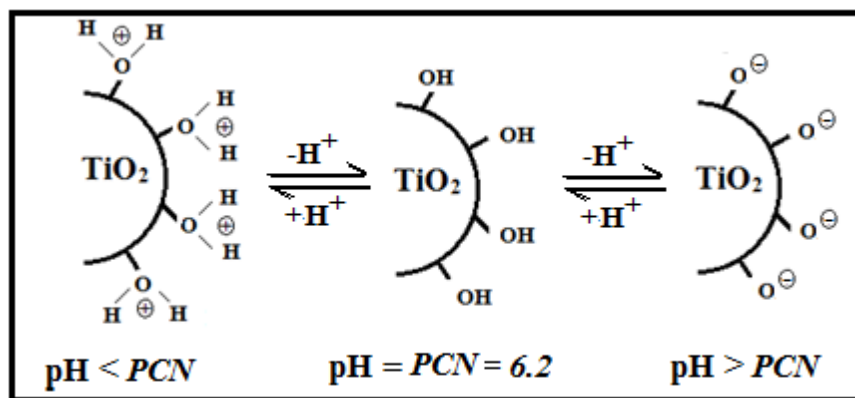


Figure VI.7 : Variation de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH

VI. 5.3 Influence de la présence des sels et la nature de leurs anions

Les anions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et CO_3^{2-} sont habituellement présents dans les eaux usées et les rejets industriels, avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements. Certains de ces ions exercent un effet inhibiteur sur la dégradation des composés organiques, alors que d'autres n'ont pratiquement aucun effet (Abdullah et al., 1990). L'influence des sels Na_2SO_4 , NaNO_3 , Na_2CO_3 et NaCl sur la dégradation et la minéralisation d'une solution de fénuron par photocatalyse hétérogène a été étudiée. Les sels ont été introduits à une concentration de 0,05M. Les résultats de l'étude de l'influence de plusieurs types d'anions sur la photodégradation de fénuron sur TiO_2 ($T_c = 500^\circ\text{C}$) et sous irradiation à 254 nm sont décrits sur la figure VI.8.

On remarque que la présence des différents sels affecte les taux de dégradation et de minéralisation du fénuron mais selon des degrés différents, par exemple l'effet de la présence des carbonates sur l'efficacité de photodégradation est plus important que ceux observés avec les autres anions. L'ordre décroissant de l'effet d'inhibition, dû à la présence des anions, sur la dégradation et la minéralisation est comme suit : $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$.

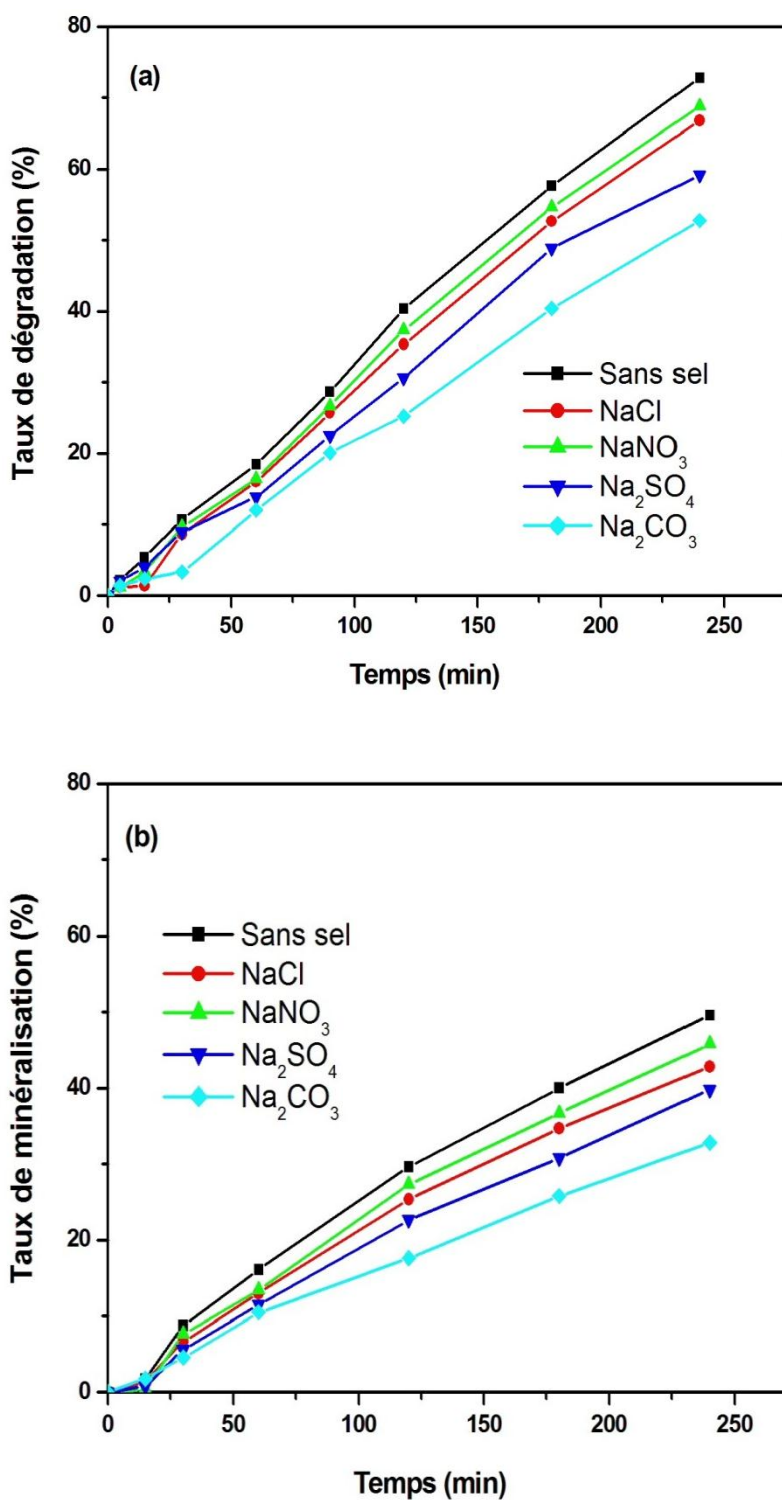


Figure VI.8 : Influence de la présence des sels sur le taux (a) de dégradation et (b) de minéralisation ($C = 10^{-4}$ M et $[\text{sel}] = 0,05\text{M}$, pH libre, TiO_2 ($T_c = 500^\circ\text{C}$, $U = 20\text{V}$)).

On peut conclure que la présence des sels influe négativement l'efficacité de la photocatalyse du fénuron. Selon la littérature la diminution des taux de dégradation et de minéralisation peut être interprétée par:

-l'oxydation directe au sein de la solution, des ions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} et CO_3^{2-} par des radicaux hydroxyle, trous ou autres espèces oxydantes (**Assabbane et al., 2000**).

- l'adsorption de ces ions sur la surface de TiO_2 , diminue la surface utile pour la dégradation du polluant. Ceci est en particulier observé pour les pH acides, domaine dans lequel nous avons effectué l'étude de dégradations (pH libre= 5,8). Le dioxyde de titane présente une surface de charge nulle (PCN) vers pH = 6,2 et pour pH < PCN, sa surface est chargée positivement (Eq.VI.1) :



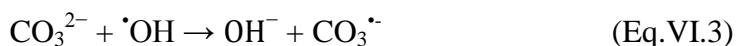
Donc les anions présents dans la solution peuvent être adsorbés sur la surface de TiO_2 et par voie de conséquence empêche l'accès aux sites actifs de la surface, désactivant ainsi le catalyseur vis à vis des molécules organiques selon l'équation (Eq.VI.2) ci-dessous:



D'autre part, il faut noter que les anions précédents ne présentent pas la même réponse d'adsorption sur TiO_2 (**Abdullah et al., 1990**).

Lorsque les sels ne sont pas adsorbés, l'inhibition est alors dite chimique, les sels vont piéger des $\cdot\text{OH}$ en solution ou des trous d'électrons selon leur nature chimique.

L'ion CO_3^{2-} est par exemple susceptible de piéger un radical $\cdot\text{OH}$ pour former $\text{CO}_3^{\cdot-}$.



Dans le cas NaCl l'inhibition de la réaction de dégradation peut être due à un blocage de sites actifs du photocatalyseur et/ou leur compétition avec le polluant à réagir avec les radicaux générés. En fait, Il a été rapporté que les ions chlorure piègent les espèces radicalaires oxydantes, ce phénomène est expliqué par la réaction des radicaux hydroxyle avec les ions chlorure



Les radicaux Cl^\cdot sont, en principe aussi, capables d'oxyder des polluants et participent au processus de dégradation. Cependant, la génération des radicaux Cl^\cdot joue un rôle principal

dans la formation des composés organiques chlorés dans le milieu réactionnel qui sont reconnues comme substances très nuisibles.

La cinétique de minéralisation est très peu sensible à la présence des ions nitrate, puisque, selon certains auteurs (**Deister et al., 1990**), ces ions génèrent des radicaux $\cdot\text{OH}$ en présence de la lumière selon les équations suivantes :



Dans notre cas nous interprétons l'effet de la présence des sels étudiés par l'adsorption des anions à la surface du photocatalyseur bloquant ainsi l'accès aux molécules du fénuron et également par la compétition de ces anions avec les molécules du fénuron à réagir avec les radicaux hydroxyle.

VI.6 Ordre cinétique de dégradation photocatalytique du fénuron

La cinétique d'oxydation photocatalytique de nombreux composés organiques a été modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle s'exprime par l'équation suivante :

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_{app} \cdot t \quad (\text{Eq. VI.7})$$

Où

V : vitesse de dégradation photocatalytique ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$).

k_{app} : constante apparente de dégradation (min^{-1}).

C : concentration en solution du polluant (mg L^{-1}).

t : temps d'irradiation (min).

L'intégration de cette équation (avec la limitation : $C = C_0$ quand $t = 0$) aboutit à l'équation suivante :

$$\text{Ln}(C_0/C_t) = k_{app} \cdot t \quad (\text{Eq.VI.8})$$

Pour modéliser la cinétique de dégradation du fénuron, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature, ce qui nous a permis de comparer les résultats de ce travail

avec les données de la littérature, la cinétique de dégradation photocatalytique du fénuron est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un

La figure VI.9 illustre le tracé de $\text{Ln}(C_0/C_t)$ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales.

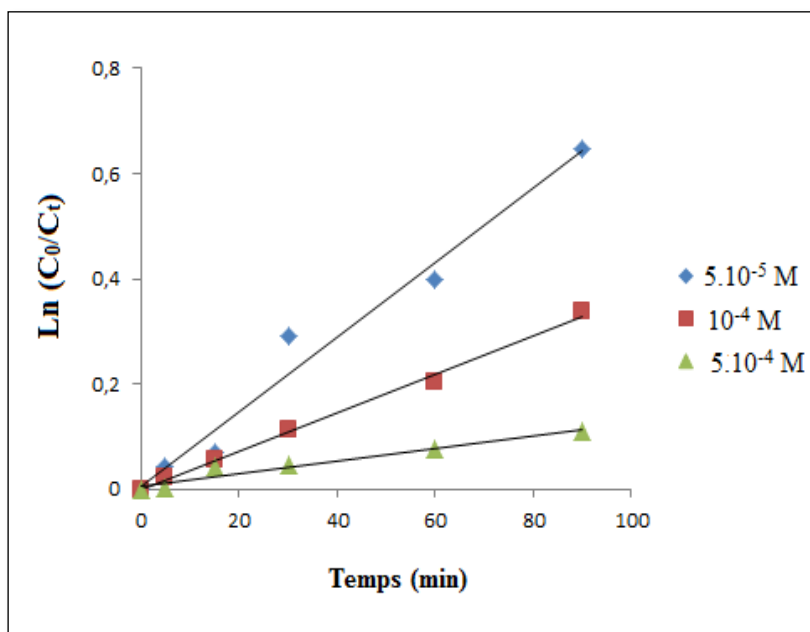


Figure VI.9: Représentation de $\text{Ln}(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation pour fénuron

La figure VI.9 montre la cinétique de la réaction de dégradation du fénuron en solution. Comme on peut le voir, la dégradation de notre pesticide suit parfaitement une cinétique de premier ordre. Les constantes apparentes de vitesse et les coefficients de détermination obtenues à partir des lignes de régression de (figure VI.9) sont résumées dans le tableau VI.1

Tableau VI.1 : Constantes de vitesse apparente de dégradation du fénuron par photocatalyse, TiO_2 ($T_c = 500^\circ\text{C}$, $U = 20\text{V}$), $[\text{fénuron}]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-4}$ M.

Concentration du fénuron (M)	k_{app} (min^{-1})	R^2
$5 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	0,975
10^{-4}	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,995
$5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,950

D'après le tableau (VI.1), nous remarquons que la constante de vitesse (k_{app}) diminue avec l'augmentation de la concentration du polluant. Ce fait s'explique par une plus faible participation des photons lorsque la concentration de la solution augmente et par conséquent une faible production des radicaux $\cdot\text{OH}$. De plus, les coefficients de détermination calculés sont très proches de 1. Ces résultats, confirme que la dégradation du fénuron sur le TiO_2 -supporté suit le model cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

Chapitre VII

Couplage entre l'électro-oxydation et la photocatalyse

VII. Couplage entre l'électro-oxydation et la photocatalyse

VII.1 Introduction

Dans la dégradation photocatalytique hétérogène, le TiO_2 est considéré comme l'un des photocatalyseurs les plus prometteurs en raison de sa nature non toxique, de son rendement élevé et de son faible coût. Cependant, les photocatalyseurs à base de TiO_2 sont confrontés au problème de la recombinaison rapide des électrons photo-générés (e^-) et les trous (h^+), ce qui réduit l'efficacité. La méthode photo-électro-catalyse (PEC) est la solution la plus prometteuse dans laquelle un potentiel de polarisation est appliqué à l'électrode en TiO_2 qui est capable de réduire la recombinaison entre les e^- et les trous. De plus l'utilisation d'une électrode de TiO_2 résout les problèmes de séparation et de récupération de TiO_2 lorsqu'il est utilisé en suspension dans une solution aqueuse. Afin de surpasser les problèmes (recombinaison d'électron-trou et la filtration) inhérents à la photocatalyse hétérogène conventionnelle, dans ce travail, nous avons envisagé de coupler l'électro-oxydation et la photocatalyse en utilisant une électrode bifonctionnelle. Deux d'électrodes bifonctionnelles différentes (BDD//TiO_2 et $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti//Ti-TiO}_2$) seront testées. Dans ces électrodes bifonctionnelles, le photocatalyseur TiO_2 est supporté par l'une des deux faces de l'électrode et l'autre face jouera le rôle d'anode à laquelle s'oxydent également les composés organiques. Dans ce chapitre, nous comparerons tout d'abord les efficacités d'élimination du fénuron par électro-oxydation et par photocatalyse sur TiO_2 supporté avec celle obtenue avec leur couplage. Ensuite nous tenterons d'optimiser les conditions opératoires du procédé qui se révèle plus efficace.

VII.2 Comparaison des performances des procédés : électro-oxydation, photocatalyse et leur couplage

La comparaison des performances des processus (photocatalyse et électro-oxydation) et celle de leur couplage (électro-photocatalyse) en terme de taux de dégradation et de minéralisation est décrite dans les figures VII.1 et VII.2 respectivement. Les résultats montrent que le rendement le plus élevé est obtenu avec le couplage de techniques (électro-photocatalyse) et ceci est observé avec les deux électrodes bifonctionnelles étudiées BDD//TiO_2 et $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti//Ti-TiO}_2$. En effet, les taux de dégradation du fénuron obtenus avec l'électro-photocatalyse, l'électro-oxydation et la photocatalyse sur TiO_2 supporté sont 99,67%, 89,96% et 62,30% pour l'électrode BDD (Figure VII.1a), 97,5%, 87,8% et 59,2% pour l'électrode $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{PbO}_2$ (Figure VII.1b) respectivement.

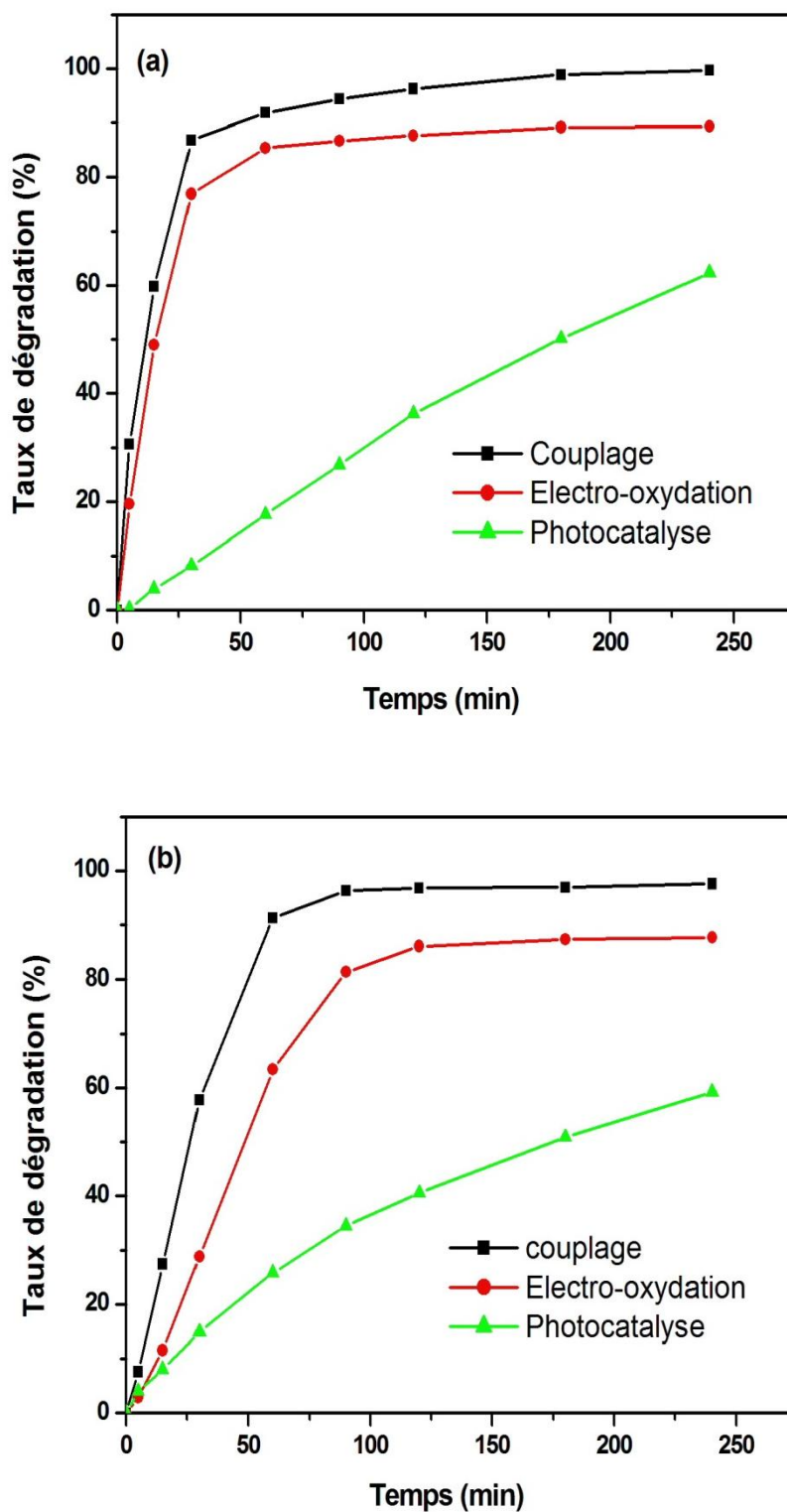
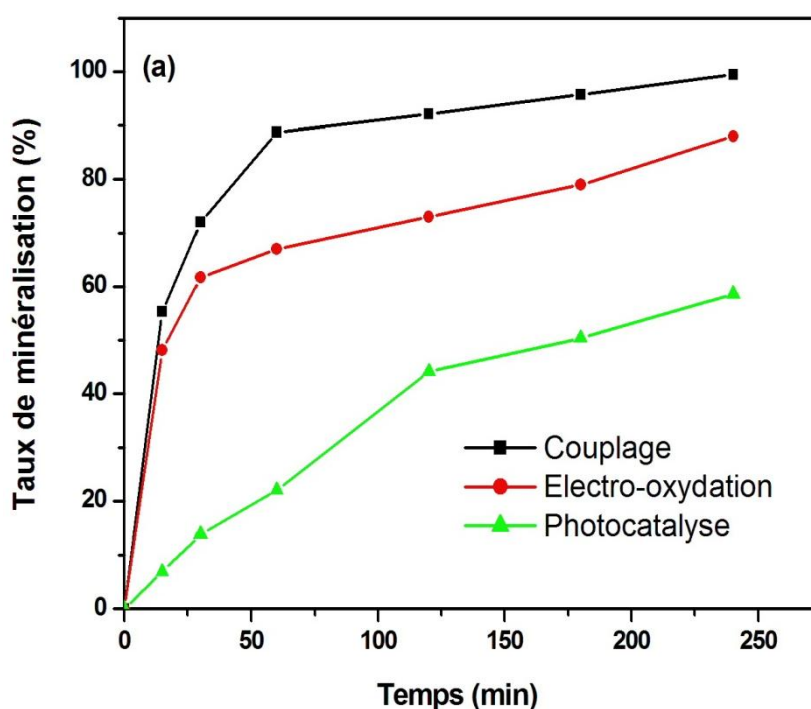


Figure VII.1 : Comparaison des taux de dégradation du fénuron par électro-oxydation, par photocatalyse sur TiO₂ supporté et par leur couplage. Electrode bifonctionnelle (a) BDD//TiO₂ et (b) PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti//Ti-TiO₂. (fénuron 10⁻⁴ M, Na₂SO₄ 0,05 M, densité de courant = 30 mA cm⁻², pH libre et température ambiante).

Les résultats de l'étude de minéralisation de la solution du fénuron par différents procédés présentent la même tendance que celle de l'étude de dégradation. En effet, les taux de minéralisation obtenus avec la photocatalyse sur TiO_2 supporté, l'électro-oxydation et leur couplage sont 58,6%, 88,0% et 99,4%, en utilisant l'électrode bifonctionnelle BDD// TiO_2 (Fig. VII. 2a) et 39,7%, 84,1% et 97,4% en utilisant l'électrode bifonctionnelle $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Ti-TiO}_2$ (Fig. VII. 2b).

On remarque, que ce soit pour la dégradation ou la minéralisation de la solution du fénuron l'ordre d'efficacité est comme suit : couplage de techniques > l'électro-oxydation > la photocatalyse sur TiO_2 supporté. La supériorité de l'efficacité du couplage par rapport à l'électro-oxydation seule ou la photocatalyse seule est due d'une part à la contribution simultanée à la dégradation du fénuron par électro-oxydation (sur la face BDD ou $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ de l'électrode bifonctionnelle) et par photocatalyse (sur la face TiO_2 de l'électrode bifonctionnelle) et d'autre part à l'amélioration de l'efficacité de la photocatalyse par l'empêchement de la recombinaison électron-trou en présence d'électricité. A partir des figures VII.1 et VII.2 on constate que le couplage utilisant l'électrode bifonctionnelle BDD// TiO_2 est plus efficace que celui utilisant l'électrode bifonctionnelle $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Ti-TiO}_2$. L'analyse des résultats (figures VII. 1 et VII.2) permet de conclure que la photocatalyse sur TiO_2 supporté par BDD est plus efficace que celle utilisant Ti comme substrat pour le TiO_2 .



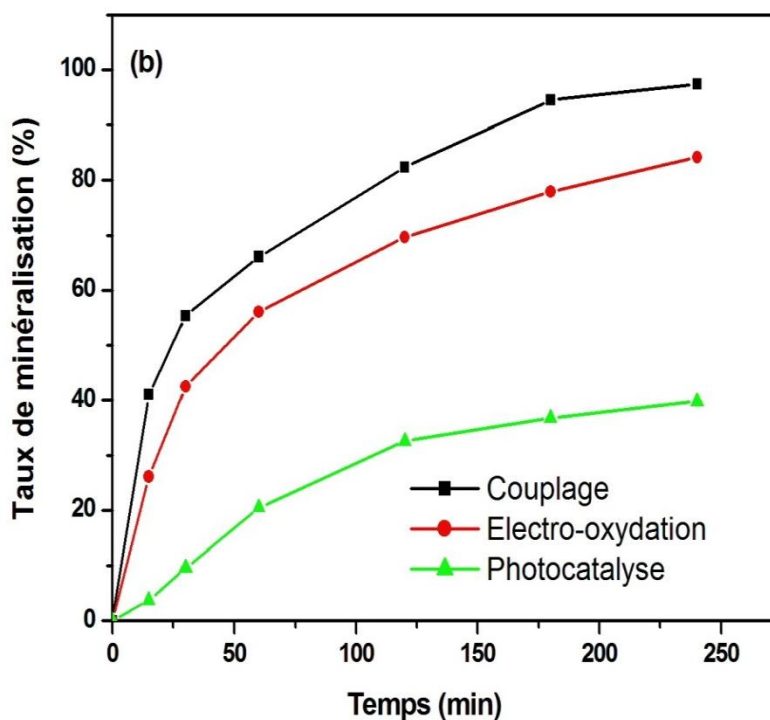


Figure VII.2 : Comparaison des taux de minéralisation du fénuron par électro-oxydation, par photocatalyse sur TiO_2 supporté et par leur couplage. Electrode bifonctionnelle (a) BDD/TiO_2 et (b) $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Ti-TiO}_2$. (fénuron 10^{-4} M, Na_2SO_4 0,05 M, densité de courant = 30 mA cm^{-2} , pH libre et température ambiante).

VII.3. Effet de quelques paramètres expérimentaux sur l'élimination du fénuron par le couplage de l'électro-oxydation et la photocatalyse

VII.3.1 Effet de la densité de courant

L'effet de la densité de courant sur l'efficacité de la dégradation et de la minéralisation de la solution de fénuron par couplage de l'électro-oxydation et la photocatalyse a été étudié dans la gamme $5\text{-}30 \text{ mAcm}^{-2}$. Les résultats présentés dans les figures VII.3 et VII.4 montrent que les taux de dégradation et de minéralisation augmentent avec la densité de courant. Après 60 minutes de traitement, les taux de dégradation sont égaux à 41,7%, 58,9%, 81,5% et 93,2% pour l'électrode bifonctionnelle BDD/TiO_2 (figure VII.3a) et à 42,4%, 50,9%, 76,7% et 92,8% pour l'électrode bifonctionnelle $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti}/\text{Ti-TiO}_2$ (figure VII.3b) aux densités de courant 5, 10, 20 et 30 mAcm^{-2} , respectivement.

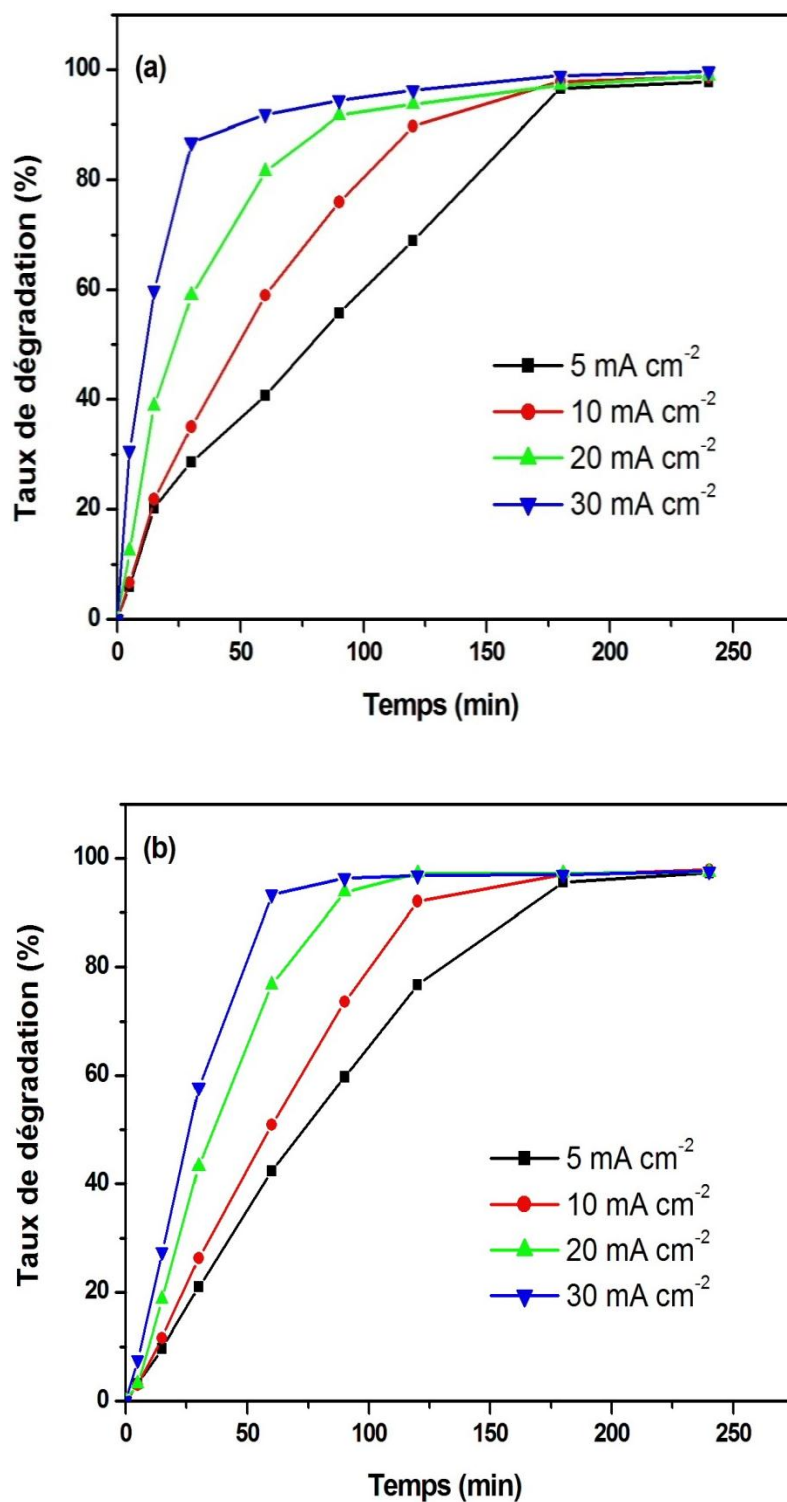


Figure VII.3 : Effet de la densité de courant sur le taux de dégradation de la solution de féuron par couplage de procédés. Electrode bifonctionnelle (a) BDD//TiO₂ et (b) PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti//Ti-TiO₂ (solution de féuron 10⁻⁴ M, Na₂SO₄ à 0,05 M, pH libre et température ambiante).

Aussi, l'effet de la densité de courant sur la minéralisation (figure VII.4) est similaire à celui de la dégradation. En effet, après 240 min de traitement les taux de minéralisation correspondant aux valeurs de densité de courant de 5, 10, 20 et 30 mAcm⁻² sont 84,9%, 91,6%, 94,8% et 98,9 (figure VII.4a) pour l'électrode BDD//TiO₂ et 72,5%, 90,8%, 93,8% et 97,4% (figure VII.4b) pour l'électrode PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti//Ti-TiO₂ respectivement.

D'après les résultats de cette étude on peut conclure que l'efficacité du procédé augmente avec la densité de courant. Ceci peut être expliqué par le fait que la densité de courant appliquée influe sur le taux de formation des radicaux hydroxyle par conséquent sur la vitesse de dégradation et de minéralisation. En effet, la comparaison des deux figures VII.3 et VII.4 nous permet de dire que pendant le processus d'électrolyse, la dégradation et la minéralisation se produisent simultanément, cependant le processus de dégradation est plus rapide que celui de la minéralisation. Ce résultat est probablement dû au fait que l'oxydation des acides carboxyliques (obtenus dans la dernière étape précédant la minéralisation) est plus lente que l'oxydation de la molécule mère et de ses dérivés. De plus, si on compare l'effet de la densité de courant sur l'électro-oxydation seule avec celui du couplage (tableau VII.1), on observe que l'efficacité du couplage est plus élevée par rapport à l'électro-oxydation ce qui confirme la présence de l'effet synergique entre la photocatalyse et l'électro-oxydation.

Tableau VII.1 : Comparaison de taux de dégradation de l'électro-oxydation et du couplage après 60 min de traitement.

Densité de courant (mA cm ⁻²)	Electro-oxydation (BDD)	Couplage (BDD//TiO ₂)	Electro-oxydation (Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ /PbO ₂)	Couplage
5	34,7%	41,7%	19,2%	42,4%
10	50,9%	58,9%	34,8%	50,9%
20	76,5%	81,5%	49,8%	76,7%
30	85,4%	93,2%	60,3%	91,8%

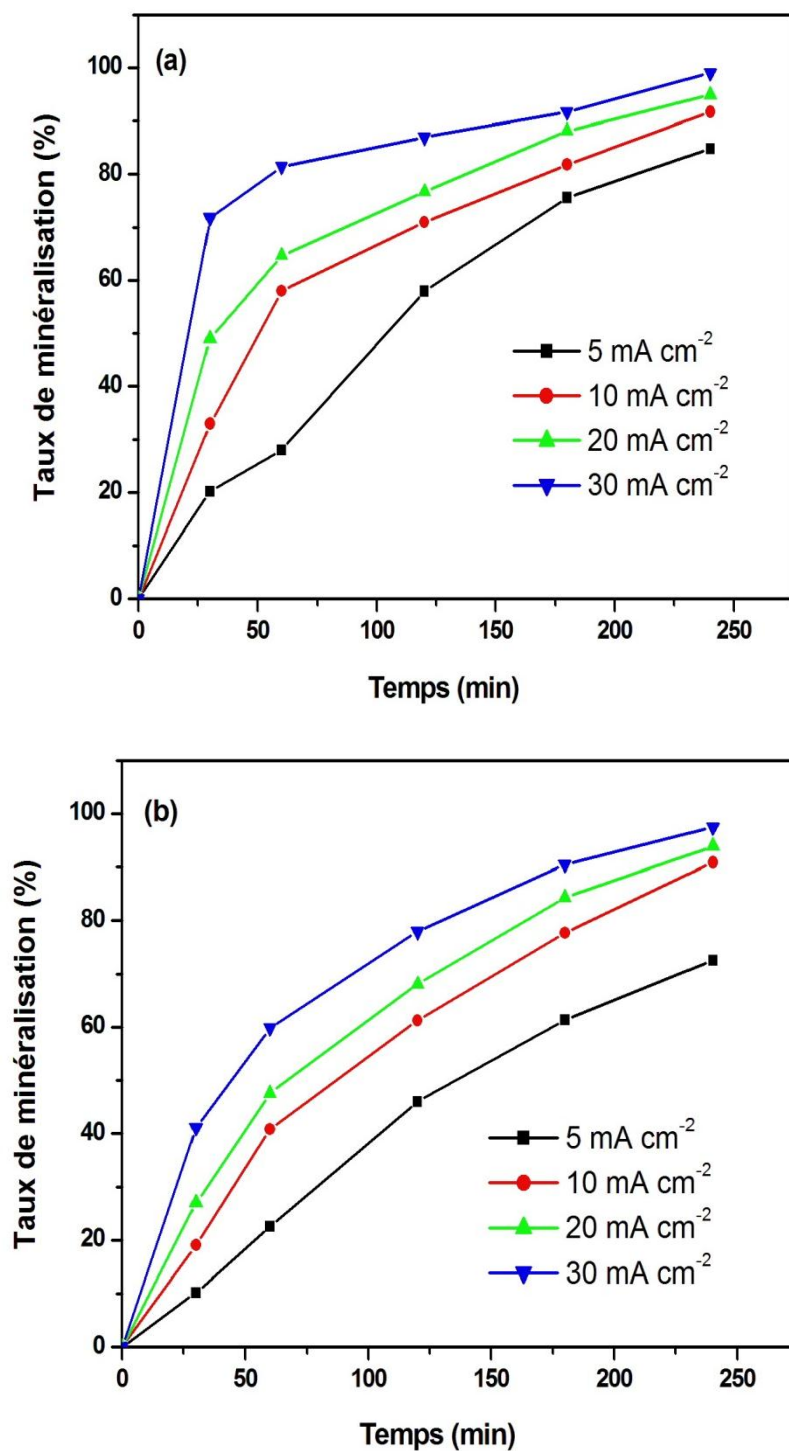
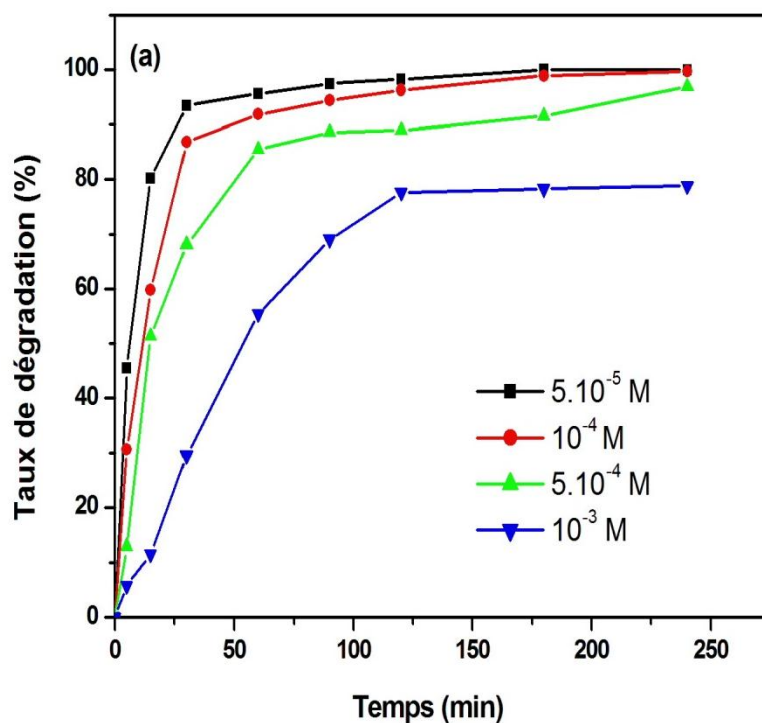


Figure VII.4 : Effet de la densité de courant sur le taux de minéralisation par couplage. Electrode bifonctionnelle (a) BDD//TiO₂ et (b) PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti//Ti-TiO₂ (Fénuron 10⁻⁴ M, Na₂SO₄ 0,05 M, pH libre et température ambiante).

VII.3.2 Effet de la concentration initiale de fénuron

La concentration initiale du polluant organique à étudier est un facteur important. Dans ce travail, nous avons essayé d'étudier l'influence de ce facteur sur l'élimination du fénuron par couplage de l'électro-oxydation et la photocatalyse. Pour cela, nous avons choisi quatre différentes concentrations de fénuron : $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} M. La figure VII.5 montre que, pour toutes les concentrations étudiées, la décroissance de la concentration de fénuron augmente avec le temps jusqu'à sa disparition presque totale et ceci pour les deux électrodes bifonctionnelles étudiées. Les taux de dégradation obtenus après une durée de traitement de 120 minutes, pour les concentrations initiales de $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} M, sont de 98,2%, 96,2%, 88,9% et 77,4% (figure VII.5a) avec l'électrode BDD//TiO₂ et 96,8%, 96,4%, 82,0% et 69,4% (figure VII.5b) avec l'électrode PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti//Ti-TiO₂ respectivement.

Par ailleurs, pour une durée de traitement de 240 minutes, les taux de minéralisation pour les solutions de fénuron à $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} M atteignent 99,9%, 98,9%, 95,3% et 77,9% pour l'électrode BDD//TiO₂ (figure VII.6a) et 98,3%; 97,4%; 80,2% et 76,0% pour l'électrode PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti//Ti-TiO₂ (figure VII.6b) respectivement.



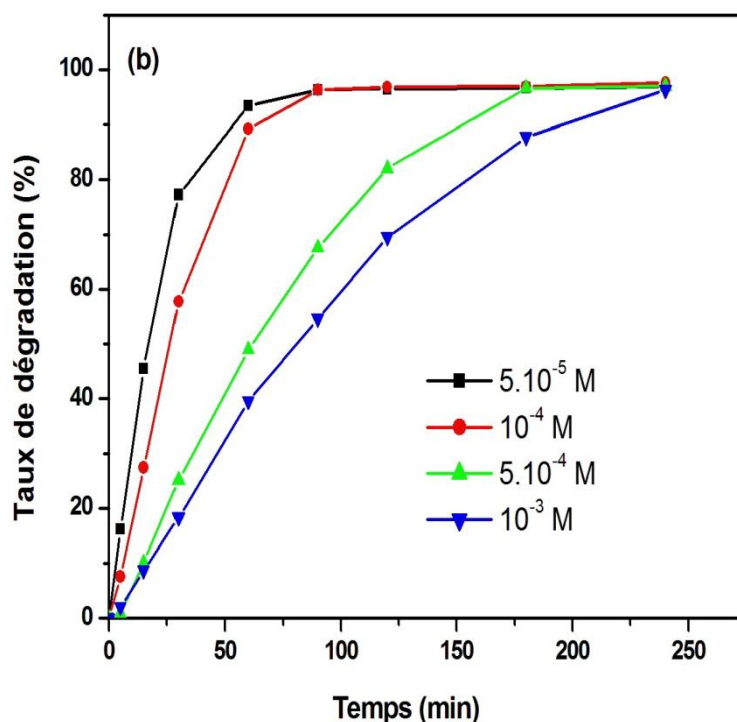


Figure VII.5 : Effet de la concentration initiale du fénuron sur le taux de dégradation par couplage. Electrode bifonctionnelle (a) BDD//TiO₂ et (b) PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti//Ti-TiO₂ (Fénuron 5.10⁻⁵-10⁻³ M, Na₂SO₄ 0,05 M, densité de courant = 30 mA cm⁻², pH libre et température ambiante).

On constate que le taux de dégradation à une concentration de 5.10⁻⁵ M est supérieur à celui de 10⁻³ M. **Song et al. (2010)** ont trouvé une tendance similaire. Les résultats peuvent être expliqués en supposant que la dégradation des molécules de fénuron survienne à la surface de l'électrode où se trouvent les radicaux hydroxyle. La quantité de ces derniers est déterminée par la surface de l'électrode utilisée. Plus la concentration du fénuron est grande plus le nombre de molécules du fénuron non dégradées est grand. **Qizhou et al., (2014)** interprète la diminution du taux de dégradation avec la concentration des substances organiques par le fait suivant : plus la concentration des substances organiques est grande plus la quantité des sous-produits à la surface de l'électrode est grande. Plus la présence de ces sous-produits est forte plus le contact entre les substances organiques et les sites actifs est empêché.

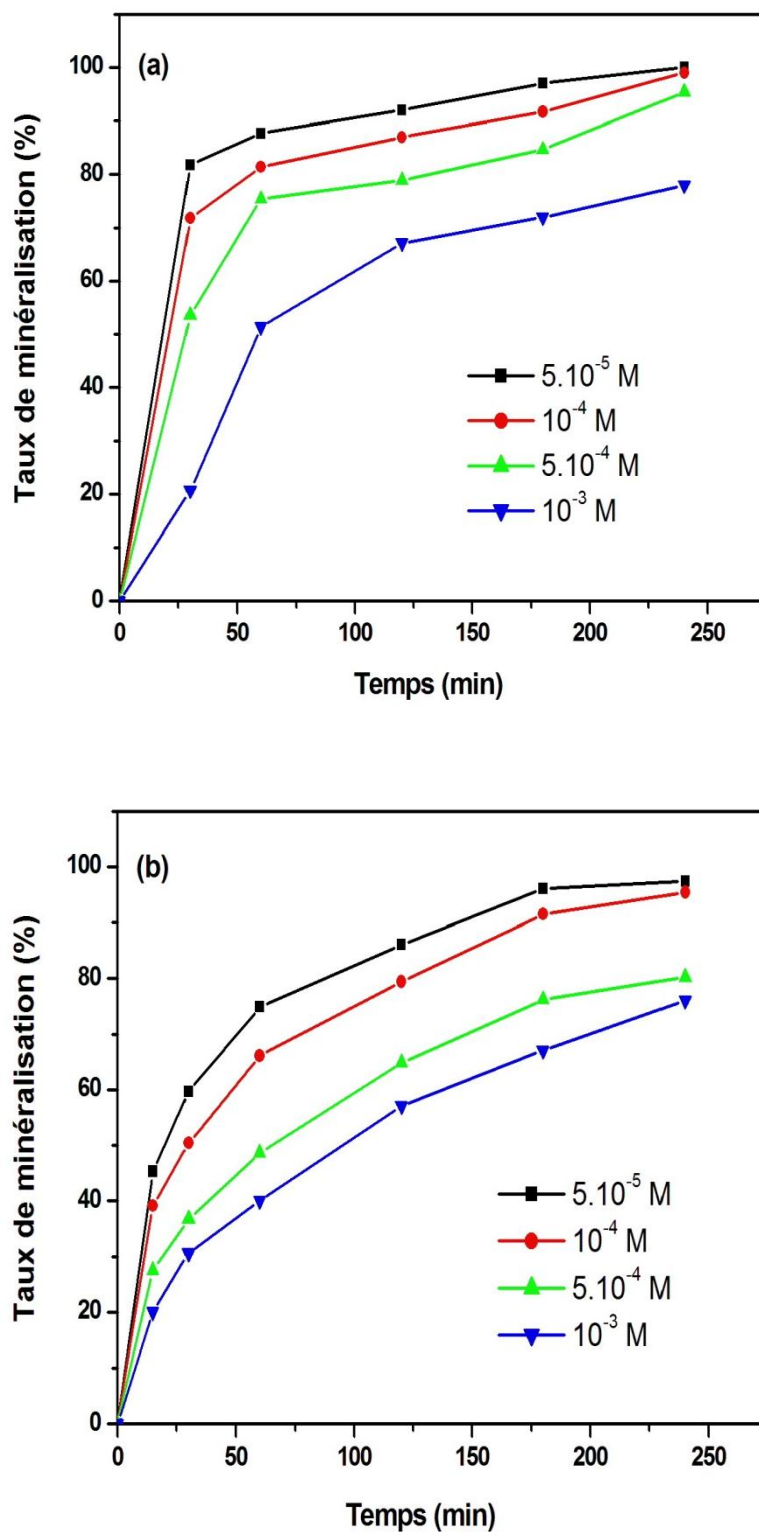


Figure VII.6 : Effet de la concentration initiale du fénuron sur le taux de minéralisation par couplage. Electrode bifonctionnelle (a) BDD//TiO₂ et (b) PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti//Ti-TiO₂ (Fénuron $5 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-3} M, Na₂SO₄ 0,05 M, densité de courant = 30 mA cm⁻², pH libre et température ambiante).

VII.3.3 Effet du pH de la solution

Pour étudier l'effet du pH de la solution sur la dégradation du fénuron par le couplage électro-oxydation et photocatalyse, une série d'expériences avec des solutions de fénuron à différents pH (3, 5, 7 et 10) ont été réalisées.

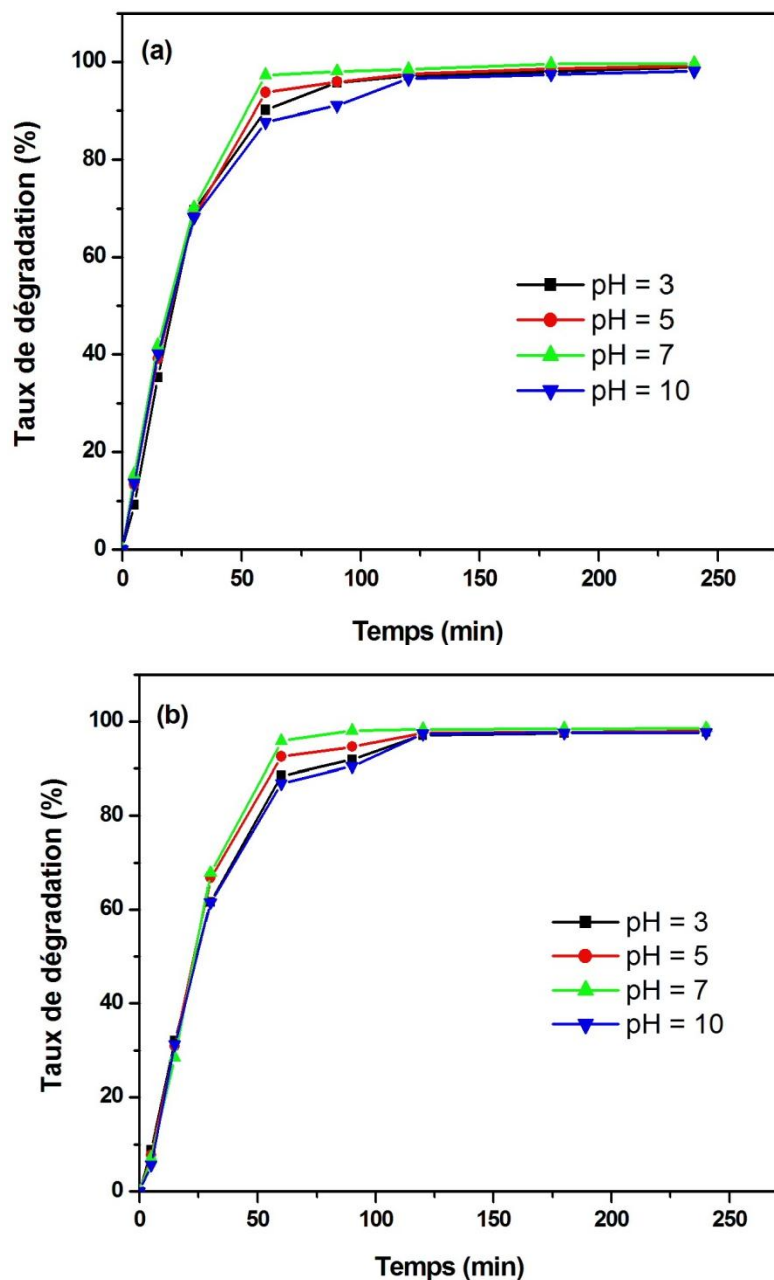
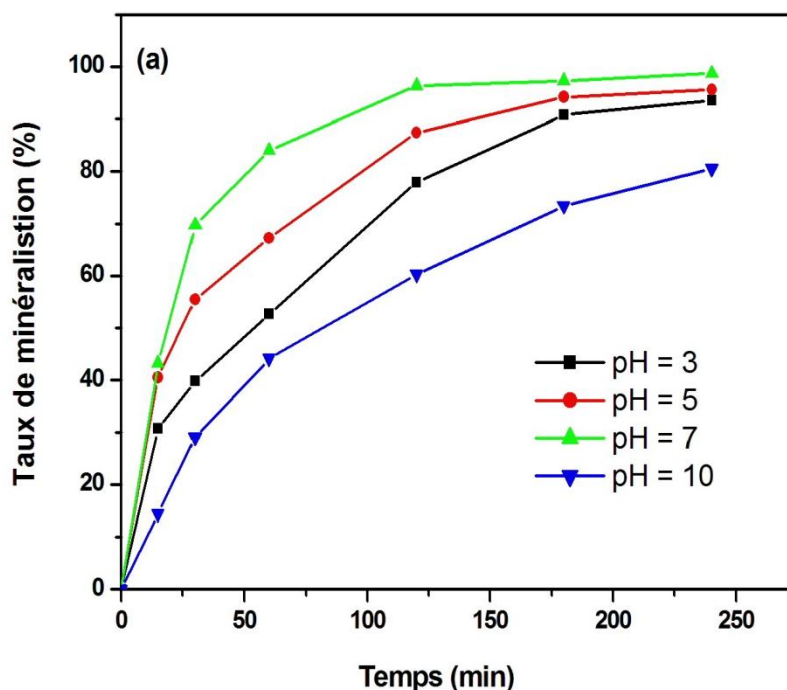


Figure VII.7 : Effet du pH sur le taux de dégradation d'une solution de 10^{-4} M de fénuron par couplage sur (a) électrode BDD//TiO₂ et (b) électrode PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti//Ti-TiO₂ (en présence de Na₂SO₄ à 0,05 M, sous une densité de courant = 30 mA cm⁻² et à température ambiante).

Les résultats expérimentaux obtenus des deux électrodes bifonctionnelles BDD//TiO₂ et PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti//Ti-TiO₂ (figure VII.7), montrent que le pH a le même effet que celui obtenu par électro-oxydation, mais cet effet est plus net lors de la minéralisation (figure VII.8). **Richard et Bengana (1996)** ont observé une tendance similaire dans l'étude de l'influence du pH sur la dégradation du fénuron par photocatalyse sur TiO₂ au point zéro de la charge = 6,3. Il a été constaté qu'en augmentant le pH de 2 à 7, le taux d'oxydation du fénuron augmente. L'identification des sous-produits à différents pH leur a permis de conclure que dans un milieu neutre le cycle aromatique et les groupes méthyle de la molécule de fénuron sont oxydés. Cependant, en milieu acide, la réaction essentielle est l'oxydation des groupes méthyle et l'attaque du cycle aromatique est un processus très mineur. Ils ajoutent que l'oxydation spécifique des groupes méthyle en milieu acide peut s'expliquer par la position dans laquelle le fénuron est adsorbé à la surface du TiO₂. Dans notre cas, nous attribuons la diminution de l'efficacité du couplage électro-oxydation et photocatalyse dans le milieu basique (pH = 10) qui est exprimée principalement par la diminution du taux de minéralisation à la faible contribution de l'électro-oxydation. L'effet négatif du milieu alcalin sur l'efficacité de l'électro-oxydation a été observé dans chapitre V la sous-section V.2.3



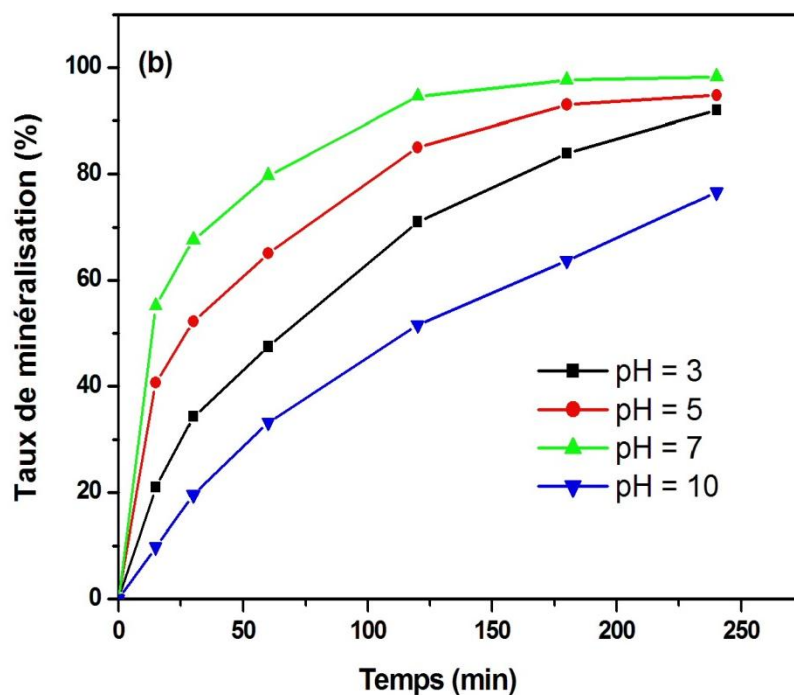


Figure VII.8 : Effet du pH sur le taux de minéralisation d'une solution de 10^{-4} M de fénuron par couplage sur (a) électrode BDD// TiO_2 et (b) électrode $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3/\text{Ti//Ti-TiO}_2$ (en présence de Na_2SO_4 à 0,05 M, sous une densité de courant = 30 mA cm^{-2} et à température ambiante).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux par les procédés d'oxydation avancée. Cette étude a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances de deux différents procédés d'oxydation avancée et leur couplage à savoir : un procédé électrochimique (électro-oxydation) et un procédé photochimique (photocatalyse hétérogène en utilisant un photocatalyseur TiO_2 supporté sur titane) et le couplage de ces deux procédés dans une électrode bifonctionnelle synthétisée dans notre laboratoire. Ces procédés ont été appliqués à la dégradation et à la minéralisation des solutions aqueuses contaminée par un herbicide de la famille phénylurées qui est le fénuron.

Cette conclusion comprend quatre ensembles de résultats essentiels correspondants à l'étude de caractérisation des électrodes préparées et aux études d'élimination du fénuron par électro-oxydation, par photocatalyse hétérogène et par leur couplage.

■ Dans un premier temps, afin de déterminer l'influence de la nature de matériau d'anode sur la dégradation de fénuron par électro-oxydation différentes électrodes de dioxyde de plomb ont été testées et comparées à électrode BDD. Parmi les différentes électrodes de dioxyde de plomb utilisées cinq ont été préparées dans notre laboratoire (Pb/PbO_2 ; FC/PbO_2 ; Inox/PbO_2 ; Ti/PbO_2 ; $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{/PbO}_2$) et une sixième ($\text{EP-PbO}_2\text{-BAP}$) a été fournie par l'entreprise nationale des produits de l'électrochimie (*E.N.P.E.C*). L'étude de dégradation du fénuron par photocatalyse hétérogène a été réalisée avec photocatalyseur TiO_2 supporté sur titane (Ti/TiO_2) synthétisé également dans notre laboratoire.

Les résultats de l'étude de caractérisation se résument en les points suivants :

- La caractérisation par DRX a montré que : la présence de la structure cristalline de PbO_2 à la surface de toutes les électrodes sous forme de mélange de $\beta\text{-PbO}_2$ et de $\alpha\text{-PbO}_2$; le dioxyde de titane TiO_2 synthétisé est sous forme d'anatase.
- L'analyse des électrodes par MEB a révélé que la morphologie de PbO_2 change selon les conditions, la méthode de préparation et la nature du substrat de dépôt.
- L'analyse élémentaire par EDS a montré que les échantillons sont composés essentiellement de C, O et Pb pour les électrodes d'oxyde de plomb et de Ti et de O pour le support en titane ; ceci signifie que la surface des électrodes est bien recouverte d'une couche de PbO_2 et le support de Ti est recouvert de TiO_2 .

- Les voltammogrammes cycliques enregistrés ont révélé que les électrodes de BDD et Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ se distinguent des autres électrodes par des potentiels de dégagement d'oxygène relativement élevés 2 et 1,7 V respectivement.

■ L'étude de l'influence de quelques paramètres sur l'efficacité de dégradation et de minéralisation du fénuron par électro-oxydation a mis en évidence l'effet de la nature de l'anode correspondant à l'ordre décroissant de l'efficacité : BDD > Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ > EP-PbO₂-BAP > FC/PbO₂, Pb/PbO₂ > Ti/PbO₂ > inox/PbO₂. La suite de l'étude a porté sur les deux électrodes les plus efficaces. L'augmentation de la densité de courant a un effet positif sur la cinétique de dégradation et de minéralisation. Par contre, l'effet de la variation du pH est faible et l'efficacité d'élimination du fénuron la plus élevée a été observée en milieu neutre. L'étude de l'effet de la nature de l'électrolyte support (Na₂SO₄, NaCl et NaNO₃) a fait ressortir que les meilleurs résultats sont obtenus avec de Na₂SO₄.

■ Pour l'étude de la dégradation et la minéralisation photocatalytique du fénuron nous avons préparé, par anodisation, un film TiO₂ sur un substrat en titane. Nous avons recherché les conditions optimales de préparation qui permettent de maximiser l'activité photocatalytique du film de TiO₂. Les meilleurs taux de dégradation et de minéralisation photocatalytiques ont été obtenus avec les films de TiO₂ préparés avec une tension d'anodisation de 20 V et une température de calcination de 500 °C. Les résultats de l'étude l'influence de quelques paramètres sur l'élimination photocatalytique du fénuron avec le TiO₂-supporté se résument dans les points suivants :

- Les taux de dégradation et de minéralisation diminuent avec l'augmentation de la concentration du fénuron.

- L'influence du pH sur l'efficacité photocatalytique est non significative.

- La présence de sels inorganiques inhibe les réactions photocatalytiques et l'effet d'inhibition croissant dû à la présence des anions est comme suit : Cl⁻ < NO₃⁻ < SO₄²⁻ < CO₃²⁻.

■ Le couplage de l'électro-oxydation et de la photocatalyse en utilisant une électrode bifonctionnelle (BDD/TiO₂ ou PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti/TiO₂) a donné des performances, pour la dégradation et la minéralisation du fénuron, meilleures que celles de l'électro-oxydation ou de la photocatalyse appliquée seule, en raison du déploiement simultané des deux phénomènes des deux côtés de la surface de l'électrode bifonctionnelle. Les résultats de l'influence de certains paramètres expérimentaux, sur l'efficacité de l'électro-oxydation assistée de la photocatalyse, peuvent être relatés dans les points suivants:

-Les taux de dégradation et d'abattement de la DCO augmentent lorsque la concentration initiale du fénuron diminue.

- l'efficacité de dégradation et de minéralisation du fénuron augmente avec l'augmentation de la densité de courant.

- L'efficacité de minéralisation est fortement influencée par la variation du pH, elle augmente pour atteindre un maximum lorsque le pH augmente de 3 à 7 et ensuite elle chute sensiblement lorsque le pH est augmenté à 10.

-Le couplage a amélioré nettement les taux de dégradation et de minéralisation observés avec l'électro-oxydation et la photocatalyse.

On conclue que le couplage des deux procédés peut être utilisé pour traiter efficacement un effluent contaminé par un polluant organique en l'occurrence un herbicide.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- Abdullah M., Low G .K .C., Matthews R. W., 1990, Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *J. Phys. Chem.*, 94,6820–6825.
- Adams, B., Tian, M., Chen, A.C., 2009. Design and electrochemical study of SnO₂-based mixed oxide electrodes. *Electrochim. Acta.* 54, 1491–1498.
- Aguedach, A., Stephan, B., Jean, M., El kbir, L., 2008. Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO₂ coated on non woven paper with SiO₂ as a binder. *J. Hazard. Mater.*, 150, 250–256.
- Alahiane, S., Qourzal, S., El Ouardi, M., Belmouden, M., Assabbane, A., Ait-Ichou Y., 2013. Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV/O₂ (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂). *J. Mater. Environ. Sci.*, 4, 239-250.
- Allegre, C., Maisseu, M., Charbit, F., Moulin, P., 2004. Coagulation–flocculation–decantation of dye house effluents: concentrated effluents. *J. Hazard. Mater.* B116, 57–64.
- Alvarino, T., Suarez, S., Lema, J., Omil, F., 2018. Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment
- Amat, A.M., Arques A., Beneyto, H., Garcia, A., Miranda, M. A., Segui, S., 2003. Ozonisation coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study. *Chemosphere.* 53, 79-86.
- Anandan, S., Vinu, A., Venkatachalam, N., Arabindoo, B., Murugesan, V., 2006. Photocatalytic activity of ZnO impregnated H β and mechanical mix of ZnO/H β in the degradation of monocrotophos in aqueous solution. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 256, 312-320.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta R., 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today.* 53, 51-59.
- Aparna, R., Hament, K. R., Rakesh, K. S., 2003. Photodegradation of Direct Yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺. *J. Hazard. Mater.* 102, 231–241.
- Aquino, J.M., Irikura, K., Rocha-Filho, R.C., Bocchi, N., Biaggio, S.R., 2010. A comparison of electrodeposited Ti/PbO₂ and Ti-Pt/PbO₂ anodes in the electrochemical degradation of the Direct Yellow 86, *Quimica Nova.* 33, 2124–2129.

- Arsov, L., Froelicher, M., Froment, M., Goff, A.H.-L., 1975. Oxydation anodique du titane en solution sulfurique : nature, épaisseur et indice de réfraction des films formés J. Chim. Phys. 72, 275-279.
- Assabbane, A., Albourine, A., Ait ichou, Y., Petit-Ramel, M., 2000. Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la minéralisation photocatalytique, en présence de TiO₂, de l'acide 1,2,4-benzènetricarboxylique. Ann. Chim. Sci. Mat. 5, 143-151.
- Atheba, G.P., 2009. Traitement des eaux par action combine de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé, Thèse de doctorat de université Paul Verlaine Metz.
- Aubertot, J.N., Barbier, J.M., Carpentier, A., Gril, J.J., Guichard, L., Lucas, P., Savary, S., Savini, I., Voltz, M. 2005. Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Rapport d'expertise scientifique collective, INRA et Cemagref (France).
- Awad, H.S., Abo Galwa, N., 2005. Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. Chemosphere 61, 1327–1335.
- Bandara, J., Morrison, C., Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P., 1996. Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II – Kinetics and quantum yield for sunlight-induced reactions via Fenton type reagents. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 99, 57-66.
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Rodriguez, J.J., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. J. Hazard. Mater. 143, 128-134.
- Bauer, R., 1994. Applicability of solar irradiation for photochemical wastewater treatment. Chemosphere. 29, 1225–1233
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Shokri, M., 2004. Photodestruction of Acid Orange 7 (AO 7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters. Chemosphere. 55, 129–134.
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Ghanbary, F., 2007. A kinetic model for the decolorization of C.I Acid Yellow by Fenton process, J. Harazd. Mater. 148, 98-102.
- Blake, D.M., 1999. Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air. NREL. Update number 3 to January.

- Blake, D.M., Maness, P.C., Huang, Z., Jacoby, W. A., 1999. Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. *Sep. Purif. Methods*. 28, 1-50.
- Boye, B., Morième Dieng, M., Brillas, E., 2003. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. *J. Electroanal. Chem.*, 557, 135-146.
- Boland, J., Koomen, I., Vanlidth, J., Jeude, D.E., Oudejans, J., 2004. Les pesticides : composition, utilisation et risques. Editions Agrodok.
- Braun, A.M., Maurette, M.T., Oliveros, E., 1994. "Photochimie 94", Supplément à l'Actualité Chimique 7.
- Bray, W.G., Gorin, M., 1932. Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 2124-2125.
- Brillas, E., Banos, M.A., Skoumal, M., Cabot, P.L., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., 2007. Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere* 68, 199–209.
- Brillas, E., Boye, B., Dieng, M.M., 2003. Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicides 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode. *J. Electrochem. Soc.* 150, 148-154.
- Brillas, E., Boye, B., Sirès, I., Garrido, J.A., Rodriguez, R.M., Arias, C., Cabot, P-L., Comninellis, C., 2004. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochim. Acta* 49, 4487-4496.
- Brillas, E., Casado, J., 2002. Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere*. 47, 241–248.
- Brillas, E., Garcia-Segura, S., Skoumal, M., Arias. C., 2010. Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*. 79, 605-612.
- Brillas, E., Sires, I., Oturan, M.A., 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* 109, 6570–6631.
- Bulletin de l'Organisation mondiale de la Santé volume 86 mars 2008 ,161-240
- Buxton, G.U., Greenstock, C.L., Helman, W.C., Ross, A.B., 1988. Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O⁻) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 17, 513-759.

- Calderon, E.H., Hahladakis, J., Foti, G., Katsaounis A., 2010. Effectiveness factor for isopropanol oxidation on IrO₂ based electrodes of different loading. *Electrochimica Acta*. 55, 8215-8219.
- Carsel, R.F., Mulkey, L.A., Lorber, M.N., Baskin, L.B., 1985. The Pesticide Root Zone Model (PRZM): a procedure for evaluating leaching threats to groundwater. *Ecol. Model.*, 30: 49--69.
- Cernigoj, U., Lavrencic, U.S., Trebse, P., 2007. Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis. *Appl.Catal. B: Environ.* 75, 229-238.
- Chatterjee, S., Sarkar, S., Bhattacharyya, S.N., 1994. Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe₂O₃. *J. Photochem. Photobiol. A*. 81, 199-203.
- Chen, G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 38, 11–41.
- Chen, T.S, Huang, K.L., 2013. Effect of Operating Parameters on Electrochemical Degradation of Estriol (E3). *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 6343 – 6353.
- Chen, T.S, Kuo, Y-M, Chen, J.L, Huang, K.L., 2013. Anodic Degradation of Ofloxacin on a Boron-Doped Diamond Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 7625 – 7633.
- Chen, T.S., Tsai, R.W., Chen, Y.S., Huang, K.L., 2014. Electrochemical Degradation of Tetracycline on BDD in Aqueous Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9, 8422 – 8434.
- Chen, X., Chen, G., 2006. Anodic oxidation of orange II on Ti/BDD electrode: variable effects. *Sep. Purif. Technol.* 48,45–49.
- Chin, L.Y, Zainal, Z, Khusaimi, Z., Ismail, S.S., 2016. electrochemical synthesis of ordered titania nanotubes in mixture of ethylene glycol and glycerol electrolyte. *MJAS*, 20, 373 – 381.
- Choi, J.Y., Lee, Y.J., Shin, J., Yang, J.W., 2010. Anodic oxidation of 1,4-dioxane on boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 179, 762–768.
- Cluzeau, S., 1997. *Index phytosanitaire*. 33 ed. Paris: ACTA. 602 pp.
- Cominellis, C., 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*. 39, 1857-1862.
- Cominellis, C., Pulgarin, C., 1993. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. *J. Appl. Electrochem.*, 23, 108-112.
- CPP, Comité de la Prévention et de la Précaution, Risques sanitaires liés à l'utilisation de produits phytosanitaires, (2002)

- Crissot F. 1996. Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France.
- Cunningham, J., Al-Sayyed, G., Sedlak, P., Caffrey, J., 1999. Aerobic and anaerobic TiO₂-photocatalysed purifications of waters containing organic pollutants. *Catal. Today.* 53, 145–158.
- Da Silva, R. G., Aquino Neto, S., De Andrade, A. R., 2011. Electrochemical degradation of reactive dyes at different DSA compositions. *J. Braz. Chem. Soc.* 22, 126-133.
- De Francesco, M., Costamagna, P., 2004. On the design of electrochemical reactors for the treatment of polluted water. *J. Cleaner Production.* 12, 159-163.
- De Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Peres J.A., 2001. Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters, *Wat. Res.* 35, 1077-1085.
- Deister, U., Warneck, P., Wmzinger, C., Bungenges, B., 1990. OH Radicals Generated by NO₃⁻ Photolysis in Aqueous Solution: Competition Kinetics and a Study of the Reaction OH + CH₂(OH) SO₃⁻ *Phys.Chem.*94, 594-599.
- Devipriya, S.P., Yesodharan, S., 2010. Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂ and ZnO. *J. Environ. Biol.* 31, 247-249.
- Directive n° 91/414/CEE : Directive européenne du conseil du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits phytosanitaires.
- Do, J.S., Chen, P., 1994. In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on modified graphite. *J. Appl. Electrochem.* 24, 936–942.
- Downing, A.L., DeVanna, K.M., Rubeck-Schurtz, C.N., Tuhela, L., Grunkemeyer, H., 2008. Community and ecosystem responses to a pulsed pesticide disturbance in freshwater ecosystems. *Ecotoxicology.*17, 539-548.
- Dubus, I., Barriuso, E., Calvet, R., 2001. Sorption of weak organic acids in soils: clofencet, 2,4-D and salicylic acid. *Chemosphere,* 45, 767-774.
- Edelahi, M.C., 2004. Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Thèse de doctorat .Université de Marne-La-Vallée.
- El Azzouzi, M., 1999. Persistance, mobilité et photodegradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des sciences de Rabat.
- El-Bakouri, H., 2006. Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par l'utilisation des

- substances organiques naturelles. Thèse de Doctorat, Université Abdelmalak Essaadi, Facultés des sciences & techniques, Tanger, 200 p.
- El-Sheikh, A. H., Al-Degs, Y.S., Newman, A. P., Lynch, D.E., 2007. Oxidized activated carbon as support for titanium dioxide in UV-assisted degradation of 3-chlorophenol. *Sep. Purif. Technol.* 54, 117–123.
- Escadaa, A. L., Nakazatoa R. Z., Alves Claro, A. P. R., 2017. Influence of Anodization Parameters in the TiO₂ Nanotubes Formation on Ti-7.5Mo Alloy Surface for Biomedical Application. *Mat. Res.* 20,1282-1290.
- Fang, D., Luo, Z., Huang, K., Lagoudas, D. C., 2011. Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO₂ nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane. *Appl Surf Sci.* 257, 6451–6461.
- Fangfei, L., Yinshan, J., 2005. Surface effect of natural zeolite (clinoptilolite) on the Photocatalytic activity of TiO₂. *Applied Surface Science.* 252, 1410–1416.
- FaridaYunus, R., Zheng Y.M., Nanayakkara, K. G. N., Chen J. P., 2009. Electrochemical Removal of Rhodamine 6G by Using RuO₂ Coated Ti DSA. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 7466-7473.
- Faust, B.C., Hoigne, J., 1990. Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of [•]OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environ.* 24, 79-89.
- Fdil, F., Aaron, J.J., Oturan, N., Chaouch, A., Oturan, M.A., 2003. Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux. *Rev. Sci. Eau.* 16, 123-142.
- Feng, S., Zhao, J., Zhu, Z., 2008. Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis. *Mater. Sci. Eng., B.* 150, 116-120.
- Fenton, H.J.H., 1894. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *J. Chem. Soc.* 65, 899-910.
- Feng, L., Van Hullebusch, E. D., Rodrigo, M. A., Esposito, G., Oturan, M. A., 2013. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review, *Chem. Eng. J.* 228, 944-964.
- Fogarty, A.M., Tuovinen, O.H., 1991. Microbiological degradation of pesticides in yard waste composting. *Microbiol. Rev.* 55, 225-233.
- Frenich, A.G., Martínez Vidal J.L., López, T.L., Aguado, S.C., Salvador, I.M., 2004. Monitoring multi-class pesticide residues in fresh fruits and vegetables by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *J. Chrom. A.* 1048, 199-206.

- Fryda, M., Matthée, Th., Mulcahy, S., Hampel, A., Schafer, L., Troster, I., 2003. Fabrication and application of Diachem electrodes. *Diam. Rel. Mater.* 12, 1950–1956.
- Gernak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., Bauer, R., Fernandez-Alba, A. R., 2003. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere.* 50, 71-78.
- Ghoneim, M.M., El-Desoky, H.S., Zidan, N.M., 2011. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. *Desalination* 274, 22–30.
- Grafton-Cardwell, E.E. and Gu, P., 2003. Conserving vedalia beetle, *Rodolia cardinalis* (Mulsant) (Coleoptera: Coccinellidae), in citrus: a continuing challenge as new insecticides gain registration. *J. Econ. Entomol.* 96, 1388
- Grebel, J., Pignatello, J.J., Mitch, W.A., 2010. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6822–6828.
- Grimm, J., Bessarabov, D., Sanderson, R., 1998. Electro-assisted methods for water purification. *Desalination.* 115, 285-294.
- Gulkaya, I., Surucu, G.A., Dilek, F.B., 2006. Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton treatment of a carpet dyeing wastewater, *J. Hazard. Mater. B.* 136, 763-769.
- Gumy, D., Morais, C., Bowen, P., Pulgarin, C., Giraldo, S., Hajdu, R., Kiwi, J., 2006. Catalytic activity of commercial TiO_2 powders for the abatement of the bacteria (e.Coli) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point. *Appl. Catal., A.*, 63: 76–84.
- Gupta, S.M., Tripathi, M., 2011. A review of TiO_2 nanoparticles. *Sci. Bull.* 56, 1639–1657
- Haag, R.W., David Yao, C.C., 1992. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1005-1013.
- Haber, F., Weiss, J., 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salt. *Proc. Royal Soc. A.* 147, 332-351.
- Haib J., Hofer I., Renaud J. M., 2003. Analysis of multiple pesticide residues in tobacco using pressurized liquid extraction, automated solid-phase extraction clean-up and gas chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chrom. A*, 1020, 173-187.
- Hamaker J.W. and Thompson J.M., 1972. *Organic chemicals in the soil environment.* edited by Cleve A. I. and Hamaker J. W.
- Hammami, S., Oturan, N., Bellakhal, N., Dachraoui, M., Oturan, M. A., 2007. Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology. *J. Electroanal. Chem.* 610, 75-84.

- Hammami, S., 2008. Etude de la dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat en cotutelle, Université Paris Est Marne la Vallée (France) et Faculté des Sciences de Tunis (Tunisie).
- Herrmann, J.M., Guillard, C., Arguello, M., Agüera, A., Tejedor, A., Piedra, L., Fernández-Alba, A., 1999. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catal. Today*. 54, 353-367.
- Herrmann, J.M., Mozzanega, M.N.I., Pichat, P., 1983. Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light. *J. Photochem.* 22, 333-343.
- Herrmann, J.M., Guillard, C., Arguello, M., Agüera, A., Tejedor, A., Piedra, L., Fernández-Alba, A., 1999. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catal. Today* 54, 353-367.
- Hernandez, R., Zappi, M., Colucci, J., Jones, R., 2002. Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mat.*, 92, 33-50.
- Hmani, E., Samet, Y., Abdelhédi, R., 2012. Electrochemical degradation of auramine-O dye at boron-doped diamond and lead dioxide electrodes. *Diam. Relat. Mater.* 30, 1-8.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, X., Bahnemann, W.D., 1995. Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95, 69-75.
- Journal officiel de la république algérienne n° 09 18 safar 1431 3 février 2010.
- Kinght, R.J., Sylva, R.N., 1975. Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25 °C. I. *Inorg. Nucl. Chem.* 37, 779-783.
- Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P., 1994. Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradation of 2-Nitrophenols in water treatment. *Appl. Catal. B: Environ.* 3, 335-350.
- Konstantinou, K.I., Albanis, A.T., 2003. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways. *Appl Catal B : Environ.* 42, 319-335.

- Kong, H., Lu, H., Zhang, W., Lin, H., Huang, W., 2012. Performance characterization of Ti substrate lead dioxide electrode with different solid solution interlayers, *J. Mater. Sci.* 47, 6709-6715.
- Kremer, M.L., Stein, G., 1959. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric perchlorate. *Trans. Faraday Soc.*, 55, 959-973.
- Kribéche, M.A. 2016. Dégradation photocatalytique des composés organiques en solution aqueuse en présence de TiO₂ et des oxydes de fer. Influence des acides carboxyliques. Thèse Université des frères Mentouri Constantine.p24.
- Krutzler, T., Bauer, K., 1999. Optimization of a photo-Fenton prototype reactor, *Chemosphere.* 38, 2517-2532.
- Kuramitz, H., Saitoh, J., Hattori, T., Tanaka, S., 2002. Electrochemical removal of p-nonylphenol from dilute solutions using a carbon fiber anode. *Water Res.* 36,3323–3329.
- Laughling, M., Mineau, P., 1995. The impact of agricultural practices on biodiversity. *Agric. Ecosyst. Environ.*55, 201-212.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698.
- Levine S.L., Oris J.T. 1999. Enhancement of Acute Parathion Toxicity to Fathead Minnows Following Pre-exposure to Propiconazole. *Pest Biochem Physiol.* 65, 102-109.
- Li, G., Liu, Z.Q., Lu, J., Wang, L, Zhang, Z., 2009. Effect of calcination temperature on the morphology and surface properties of TiO₂ nanotube arrays. *Appl Surf Sci.* 255, 7323–7328.
- Lopez-Cueto, G., Ostra, M., Ubide, C., Zuriarrain, J., 2004. Fenton's reagent for kinetic determinations, *Anal. Chim. Acta.* 515, 109–116
- López-Muñoz, M.J, Grieken, R.V, Aguado,J., Marugán, J., 2005. Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts. *Catal. Today.* 101, 307–314.
- Maharana, D., Xu, Z., Niu, J., Rao, N.N., 2015. Electrochemical oxidation of 2,4,5 trichlorophenoxyacetic acid by metal-oxide-coated Ti electrodes. *Chemosphere* 136, 145-152
- Maitha, M.A., Rauf, M.A., Ashraf, S.S., 2008. A comparative study of Neutral Red decoloration by photo-Fenton and photocatalytic processes. *Dyes Pigm.* 76, 332-337.
- Malato, S., 1999. Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water, Editorial CIEMAT, Madrid, Spain.

- Maldonado, M.I., 2000. Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatalisis solar, in Departamento de Ingeniería Química., Universidad de Almeria:Almeria, Spain.
- Mallakin, A., Dixon, D.G., Greenberg, B.M., 2000. Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation. *Chemosphere*. 40, 1435-1441.
- Marino, C.E.B., De Oliveira, E.M., Rocha-Filho, R.C., Biaggio S.R., 2001. On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media. *Corros. Sci.* 43 1465-1476.
- Martinez-Huitle, C.A., Brillas, E., 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A General Review. *Appl. Catal. B: Environ.* 87, 105-145.
- Martinez-Huitle, C. A., Ferro, S., De Battisti, A., 2004. Electrochemical incineration of oxalic acid: Role of electrode material. *Electrochimica Acta*, 49, 4027-4034.
- Martínez-Huitle, C.A., Rodrigo, M.A., Sirés, I., Scialdone, O., 2015. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. *Chem. Rev.* 115, 13362-13407.
- Masten, S.J., Galbraith, M.J., Davies, S.H.R., 1997. Oxidation of 1,3,5-trichlorobenzene using advanced oxidation processes. *Ozone : Sci. Eng.*, 18, 535-547.
- Matatov-Meytal, Y.I., Sheintuch, M., 1998. Catalytic Abatement of Water Pollutants. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 309-326.
- Mazellier, P., Jirkovsky, J., Bolte, M., 1997. Degradation of diuron photoinduced by iron (III) in aqueous solution. *Pestic. Sci.* 49, 259-267.
- Mazellier, P., Busset, C., Delmont, A., De Laat, J., 2007. A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution. *Water Res.* 41, 4585 – 4594.
- Menou, S., 1995. Comparaison de méthodes d'analyses de traces de pesticides organiques dans les productions végétales par chromatographie et immunodosages (ELISA). Thèse de doctorat, Université d'Angers.
- Mekaoui M., 2001. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse de doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des sciences-Rabat.
- Miller, B., Chen, A.C., 2005. Effect of concentration and temperature on electrochemical oscillations during sulfide oxidation on Ti/Ta₂O₅-IrO₂ electrodes. *Electrochim. Acta* 50, 2203-2212.

- Millet, M., 1992. L'oxygène et les radicaux libres (1^{re} partie). *Bios.* 23, 67-70.
- Mo, H., Tang, Y., Wang, X., Liu, J., Kong, D., Chen, Y., Wan, P., Cheng, H., Sun T., Zhang L., Zhang, M., Liu, S., Sun, Y., Wang, N., Xing, L., Wang, L., Jiang, Y., Xu, X., Zhang, Y., Meng, X., 2015. Development of a Three-Dimensional Structured Carbon Fiber Felt/ β -PbO₂ Electrode and Its Application in Chemical Oxygen Demand Determination. *Electrochim. Acta* 176, 1100–1107
- Moussaoui, K.M., Boussahel, R., Tchoulak, Y., Haouchine, O., Benmami M. Dalachi, N. 2001. Utilisation, évaluation et impacts des pesticides en Algérie. Ecole Nationale Polytechnique, Alger, Algérie, 31p.
- Munnia A., Puntoni R., Merlo F. Parodi S., Peluso M. 1999. Exposure to Agrochemical sand DNA Adducts in Western Liguria, Italy. *Environ. Mol. Mutagen.* 34, 52-56.
- Muruganathan, M., Latha, S.S., Raju G.B, Yoshihara, S., 2011. Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 79, 56-62.
- Neppolian, B., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., 1999. Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts. *J. Environ. Sci. Health., Part A.* 34, 1829-1838.
- Observatoire des résidus de pesticides <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr>."
- Ollis, D.F., Pelizzetti, E., Serpone, N., 1991. Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Envir. Sci. Technol.* 25, 1522-1529.
- Olvera-Vargas, H., Oturan, N., Brillas, E., Buisson, D., Esposito, G., Oturan, M.A., 2014. Electrochemical advanced oxidation for cold incineration of the pharmaceutical ranitidine: Mineralization pathway and toxicity evolution. *Chemosphere.* 117, 644-651.
- Onil, S., Gaétan, C., Lyse L., 2007. Document d'appui à la définition nosologique atteinte de systèmes consécutive à une exposition aux insecticides organophosphorés ou carbamates, direction de la toxicologie humaine. Institut national de santé publique du Québec.
- Ormad, M.P., Mosteo, R., Ibarz, C., Ovelleiro, J.L., 2006. Multivariate approach to the photo-Fenton process applied t the degradation of winery wastewaters. *Appl. Catal. B: Environ.* 66, 58-63.
- Ormad, M.P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J.M., Ovelleiro, J.L., 2008. Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere* 71, 97–106.
- technologies. *Sci. Total Environ.* 615, 297-306.

- Oturan, M.A., 2000. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D. *J. Appl. Electrochem.* 30, 477-478.
- Oturan, M.A., Brillas, E., 2007. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. *Portugaliae Electrochemica Acta* 25 1-18.
- Oturan, M.A., Edelahe M.C., Oturan, N., El kacemi, K., Aaron J.J., 2010. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. *Appl. Catal. B: Environ.* 97, 82–89.
- Oturan, M.A., Pinson, J., 1992. Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated HO[•] radicals, *New J. Chem.* 16, 705-710.
- Oturan, M.A., Pinson, J., 1995. Hydroxylation by electrochemically generated [•]OH radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution. *J. Phys. Chem.* 99, 13948-13954.
- Oturan, N., Panizza, M., Oturan, M. A., 2009. Cold incineration of chlorophenols in aqueous solution by advanced electrochemical process electro-Fenton. Effect of number and position of chlorine atoms on the degradation kinetics. *J. Phys. Chem. A.* 113, 10988-10993.
- Panizza, M., Cerisola, G., 2008. Electrochemical Degradation of Methyl Red Using BDD and PbO₂ Anodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 6816- 6820.
- Panizza, M., Cerisola, G., 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.* 109, 6541-6569.
- Panizza, M., Cerisola, G., 2006. Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water Res.* 40, 1179 – 1184.
- Panizza, M., Sires, I., Cerisola. G., 2008. Anodic oxidation of mecoprop herbicide at lead. *J. Appl. Electrochem.* 38, 923-929.
- Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin V., Pramauro, E., Zerbini, O., 1990. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides, *Environ. Sci. Technol.* 24, 1559-1565.
- Peyton, G.R., Glaze, W.H., 1986. Mechanism of photolytic ozonation In *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems*, Eds. R.G. Zika and W.J. Cooper. ACS Symposium Series 327. Am. Chem. Soc. Washington DC 76-88.

- PNUE, Programme des Nations Unies pour l'Environnement, Débarrasser le monde des pop : visite guidée de la convention de stockholm sur les polluants organiques persistants (2005a). <http://chm.pops.int/>.
- PNUE, Programme des Nations Unies pour l'environnement, Proposition concernant le chlordécone, (2005b).
- Polcaro, A.M., Palmas, S., Renoldi, F., Mascia, M., 1999. On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 29, 147-151.
- Poulopoulos, S.G., Nikolaki, M., Karampetsos, D., Philippopoulos, C.J., 2008. Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction. *J. Hazard. Mater.* 153, 582–587.
- Pozzo, R.L., Giombi, J.L., Baltanas, M.A., Cassano A.E., 2000. The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports *Catal. Today.* 62, 175–187.
- Prairie, R.M., Evans, R.L., Stange, M.B., Martinez, S.L., 1993. An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1776-1782.
- Pulgarin, C., Adler, N., Peringer, P., Comninellis, C., 1994. Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Res.* 28, 887-893.
- Qamar, M., Gondal, M.A., Yamani, Z.H., 2009. Synthesis of highly active nanocrystalline WO₃ and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water. *Catal. Commun.* 10, 1980-1984.
- Qizhou D., Yijing X., Sun C., Weng M., Chen J., Wang J., Jianmeng C., 2014. Electrochemical degradation of levodopa with modified PbO₂ electrode: Parameter optimization and degradation mechanism, *Chem. Ing. J.*, 245: 359–366.
- Quiroz, M.A., Reyna, S., Martinez-Huitle, C.A., Ferro, S., De Battisti, A., 2005. Electrocatalytic oxidation of p-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO₂ anodes. *Appl. Catal. B: Environ.*, 59, 259-266.
- Rajeshwar. K., 1995. Photoelectrochemistry and the environment. *J. Appl. Electrochem.* 25, 1067-1082.
- Richard, C., Bengana, S., 1996. PH effect in the photocatalytic transformation of a phenyl-urea herbicide. *Chemosphere* 33, 635-641.

- Rodriguez, M., Abderrazik, N., Contreras, S., Chamarro, E., Jiménez, J., Esplugas, S., 2002. Iron (III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions, *Appl. Catal. B: Environ.* 37, 131-137.
- Rodrigo, M.A., Cañizares, P., Sánchez-Carretero, A., Sáez, C., 2010. Use of conductive diamond electrochemical oxidation for wastewater treatment. *Catal. Today* 151, 173-177.
- Rodrigo, M.A., Oturan, N., Oturan, M.A., 2014. Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: A review. *Chem. Rev.* 114, 8720-8745.
- Roques H. 1990. *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux. Technique et Documentation-Lavoisier, Paris.* 2,715-758.
- Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G., Canonica, S., Von-Gunten, U., 2006. Comparison of the efficiency of $\cdot\text{OH}$ radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. *Water Res.* 40, 3695-3704.
- Rupert, G., Bauer, R., Heisler, G., 1993. The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process. *J. Photochem. Photobio. A.* 73, 75-78.
- Saaidia, S., Delimi, R., Benredjem, Z., Mehellou, A., Djemel, A., Barbari, K., 2017. Use of a PbO_2 electrode of a lead-acid battery for the electrochemical degradation of methylene blue. *J. Sep. Sci. Technol.* 52, 1602-1614.
- Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., Simon, E., Garcia-Ochoa, F., 2007. Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pre-treatment: Effect of H_2O_2 dosage and temperature, *J. Hazard. Mater.* 146, 595-601.
- Sarantopoulos, C., Gleizes, A.N., Maury F., 2007. Chemical vapor infiltration of photocatalytically active TiO_2 thin films on glass microfibers. *Surf. Coatings Technol.* 201, 9354-9358.
- Sauleda, R., Brillas, E., 2001. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe^{2+} and UVA light, *Appl. Catal. B: Environ.* 29 135-145.
- Schäfer, R.B., Caquet, T., Siimes, K., Mueller, R., Lagadic, L., Liess, M., 2007. Effects of pesticides on community structure and ecosystem functions in agricultural streams of three biogeographical regions in Europe. *Sci. Total Environ.* 382, 272-285.
- Scott, M.A., Hickey, W.J., Harris, R.F., 1995. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product qualification, *Environ. Sci. Technol.* 29, 2083-2089.
- Senhaji, S., 1996. Etude de la libération, de la photodégradation et l'adsorption des pesticides en utilisant des systèmes de libération contrôlée. Thèse de doctorat de 3ème cycle, Univ. Hassan II, Faculté des sciences Ain Chock-Casablanca.

- Severin F., 2002. Risques écotoxicologiques des pesticides-dynamique des produits dans les agrosystèmes. In Pesticides et protection phytosanitaire dans une agriculture en mouvement. Edition ACTA, Paris, 976 p.
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M.A., Rodrigo, M.A., Panizza, M., 2014. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 8336-8367.
- Sirés, I., Oturan, N., Oturan, M.A., Rodríguez, R.M., Garrido, J.A., Brillas, E., 2007. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban, Electrochim. Acta. 52, 5493-5503.
- Song, S., Fan J.Q., He, Z.Q., Zhan, L.Y., Liu, Z.W., Chen, J.M., Xu, X.H., 2010. Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes, Electrochim. Acta. 55, 3606–3613.
- Sopaj, F., Rodrigo, M A., Oturan, N., Podvorica, F.I., Pinson, J., Oturan, M.A., 2015. Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. Chem. Eng. J. 262, 286–294
- Souza, F. L., Aquino, J. M., Miwa, D. W., Rodrigo, M. A., Motheo, A. J., 2014. Electrochemical degradation of dimethyl phthalate ester on a DSA electrode. J. Braz. Chem. Soc. 25, 492-501.
- Song, S., Fan, J., He, Z., Zhan, L., Liu, Z., Chen, J., Xu, X., 2010. Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes. Electrochim. Acta 55 3606–361.
- Staehelin, J., Bühler, R.E., Hoigne, J., 1984. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis II, HO[•] and HO₄[•] as chain intermediate. J. Phys. Chem. 88, 5999-6004.
- Sun, J.H., Sun, S.P., Fan, M.H., Guo, H.Q., Qiau, L.P., Sun, R.X., 2007. A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process, J. Hazard. Mater. 148, 172-177.
- Suppan. P., Royal Society of Chemistry, Cambridge; 5, (1994).
- Tahar, N.B., Savall A., 1999. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations. J. Appl. Electrochem. 29, 277-283.
- Tanaka, K., Abe, K., Sheng, C. Y., Hisanaga, T., 1992. Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment. Environ. Sci. Technol. 26, 2534-2536.

- Thundiyil, J.G., Stober, J., Besbelli, N., Pronczuk, J., 2008. Acute pesticide poisoning: a proposed classification tool. *Bull World Health Organ.* 86,205–209.
- Trillas, M., Peral, J., Donèch, X., 1996. Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in a flow system. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 67, 237-242.
- Turro, E., Giannis, A., Cossu, R., Gidaracos E., Mantzavinos D., Katsaounis, A., 2012. Reprint of: Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes. *J. Hazard. Mater.* 207, 73–78.
- UIPP (2011). L'utilité des produits phytopharmaceutiques. Union des Industries de la Protection des Plantes 6 p.
- Unsworth, J.B., Wauchope, R.D., Klein, A.W., Dorn, E., Zeeh, E., Yeh, S.M., Akerblom, M., Racke, K.D., Rubin B., 1999. Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere. *Pure Appl. Chem.* 71, 1359-1383.
- Van Der Werf, H.M.G., 1996. Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agric. Ecosyst. Environ.* 60, 81-96.
- Van Straalen, N.M. and Van Gestel, C.A.M., 1999. Ecotoxicological risk assessment of pesticides subject to long-range transport. *Water Air Soil Pollut.* 115, 71-81.
- Vlyssides A.G., Loizidou M, Karlis P.K., Zorpas A.A., Papaioannou D., 1999,. Electrochemical oxidation of a textile dye waste water using a Pt/Ti electrode, *J. Hazard. Mater.* 70, 41–52.
- Wang, Y.Q., Gu, B., Xu, W.L., Lu, L.D., 2007. Electrochemical oxidation of phenol on Ti based PbO₂ electrodes, *Rare Metal Materials and Engineering.* 36, 874–878.
- Weng, M., Zhou, Z, Zhang, Q., 2013. Electrochemical Degradation of Typical Dyeing Wastewater in Aqueous Solution: Performance and Mechanism. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, 290 – 296.
- Wu, J., Zhang, H., H. Oturan, H., Wang, Y., Chen, L., et Oturan, M. A., 2012. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂–IrO₂) anode. *Chemosphere.* 87, 614-620.
- Xie, Y.B., Li, X.Z., 2006. Preparation and characterization of TiO₂/Ti film electrodes by anodization at low voltage for photoelectrocatalytic application. *J. Appl. Electrochem.* 36, 663–668.

- Xu, L., Guo, Z., Du, L., He, J., 2013. Decolourization and degradation of C.I. Acid Red 73 by anodic oxidation and the synergy technology of anodic oxidation coupling nanofiltration. *Electrochim. Acta* 97,150–159.
- Yang, H, Liang, J, Zhang, L, Liang, Z., 2016. Electrochemical Oxidation Degradation of Methyl Orange Wastewater by Nb/PbO₂ Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 1121 – 1134.
- Yang, Y., Wang, X.H., Li, L.T., 2008. Synthesis and photovoltaic application of high aspect ratio TiO₂ nanotube arrays by anodization, *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 632–635.
- Yao, Y., Zhao, C., Zhao, M., Wang, X., 2013. Electrocatalytic degradation of methylene blue on PbO₂-ZrO₂ nanocomposite electrodes prepared by pulse electrodeposition. *Journal of Hazardous Materials.* 263, 726–734.
- Zhang, A., Zhou, M., Liu, L., Wang, W., Jiao, Y., Zhou, Q., 2010. A novel photoelectrocatalytic system for organic contaminant degradation on a TiO₂ nanotube (TNT)/Ti electrode. *Electrochim. Acta* 55 5091–5099.
- Zhang, F., Li, M., Li, W., Feng, C., Jinb, Y., Guo, X., Cui, J., 2011. Degradation of phenol by a combined independent photocatalytic and electrochemical process. *Chem. Eng. J.* 175, 349– 355
- Zhang, J., Wei, Y., Jin, G., Wei, G., 2010. Active stainless steel/SnO₂-CeO₂ anodes for pollutants oxidation prepared by thermal decomposition. *J. Mater. Sci. Technol.* 26, 187-192.
- Zhao, B., Zhu, W., Mu, T., Hu, Z, Duan, T., 2017. Electrochemical Oxidation of EDTA in Nuclear Wastewater Using Platinum Supported on Activated Carbon Fibers. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 14, 819
- Zhao, H., Xu, S., Zhong, J., Bao, X., 2004. Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO₂ suspension systems. *Catal. Today* 93-95, 857-861
- Zhao, X.K., Yang, G.P., Wang, Y.J., Gao, X.C., 2004. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. *J. Photochem. Photobiol.* 161, 215-220.
- Zhou, M., Yu, Q., Lei, L., Barton, G., 2007. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Sep. Purif. Technol.* 573, 380–387.
- Zhou, W.P., Axnada, S., White, M.G., Adzic, R.R, Hrbek, J., 2011. Enhancement in Ethanol Electrooxidation by SnO_x Nanoislands Grown on Pt(111): Effect of Metal Oxide–Metal Interface Sites *J. Phys. Chem.C.* 115, 16467-16473.

Zhu, Y., Zhang, L., Wang, L., Fu, Y., Cao, L., 2001. The preparation and chemical structure of TiO₂ film photocatalysts supported on stainless steel substrates via the sol-gel method. *J. Mater. Chem.* 11, 1864-1868.