

**Université du Québec  
Institut National de la Recherche Scientifique  
Centre Eau Terre Environnement**

**MODÉLISATION DU TRAITEMENT DE MICROPOLLUANTS  
ORGANIQUES PAR OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE**

**Par  
François ZAVISKA**

Thèse présentée pour l'obtention du grade de  
philosophiae doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau

**Jury d'évaluation**

<b>Examineur externe</b>	<b>Peter Jones Université de Sherbrooke</b>
<b>Examineur externe</b>	<b>Maria Elektorowicz Université de Concordia</b>
<b>Examineur interne</b>	<b>Simon Barnabé UQTR</b>
<b>Directeur de recherche</b>	<b>Patrick Drogui INRS-ETE</b>
<b>Codirecteurs de recherche</b>	<b>Guy Mercier INRS-ETE Jean-François Blais INRS-ETE</b>



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Électro-technologies Environnementales et Procédés Oxydatifs (LEEPO) de l'INRS-ETE. Je tiens à exprimer, en tout premier lieu, à Monsieur le Professeur Patrick Drogui, mon directeur, ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères pour son encadrement infallible et stimulant, pour ses conseils mais également pour la confiance qu'il m'a donnée et le soutien moral qu'il m'a apporté.

Je souhaite également remercier mes deux co-directeurs de recherche, Messieurs les Professeurs Jean-François Blais et Guy Mercier, pour m'avoir accompagné tout au long de ce projet, pour leurs disponibilités et leurs conseils avisés.

Je suis particulièrement reconnaissant et honoré de l'intérêt qu'ont porté à cette thèse en acceptant d'en être les rapporteurs, Messieurs les Professeurs Peter Jones de l'Université de Sherbrooke, Simon Barnabé de l'Université de Trois Rivières et Madame le professeur Maria Elektorowicz de l'Université de Concordia. .

Je remercie du fond du cœur mes parents, Christian et Joelle Zaviska, pour leur soutien infallible et grâce à qui j'ai pu me rendre jusqu'ici. Merci également à mes deux frères Guillaume et Xavier, qui ont toujours été présents malgré la distance et qui ont su me supporter pendant toute ces années d'études.

Mes remerciements s'adressent également aux employés de l'INRS-ETE, qui de près ou de loin m'ont aidé dans mes démarches administratives, techniques et analytiques. Un remerciement particulier s'adresse à Mesdames Suzanne Dussault et Pauline Fournier pour leur aide et leur gentillesse.

Je profite également de cette occasion pour remercier Charlotte Leyre et Erika Miatti pour leur contribution et leur investissement dans ce projet de recherche.

Enfin, je remercie tous les membres du Laboratoire d'Électro-technologies Environnementales et Procédés Oxydatifs (LEEPO), mes collègues de bureau ainsi que mes amis pour l'atmosphère conviviale que j'ai connue tout au long de mon séjour.

## AVANT-PROPOS

Cette étude a pour but de développer et optimiser par une méthode statistique un procédé de traitement par électrooxydation d'effluents contaminés par des micropolluants organiques en utilisant différents types d'électrodes catalytiques. Cette étude se compose de six chapitres.

Le premier chapitre correspond à la synthèse de ce travail, laquelle comprend, la revue de littérature relative à la problématique des polluants organiques réfractaires et des différents procédés de traitement existants afin d'y remédier, ainsi que les objectifs et la démarche méthodologique employée et, enfin un bilan général des résultats obtenus.

Le second chapitre traite des procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents, lequel a fait l'objet d'un article publié dans la *Revue des Sciences de l'Eau*, 22(4) 535-564 : **François Zaviska, Patrick Drogui, Jean-François Blais and Guy Mercier (2009)**

**Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires.**

Le troisième chapitre concerne l'étude relative à la dégradation par électrooxydation de divers types de colorants organiques de synthèse par génération *in-situ* de chlore actif, lequel a fait l'objet d'un article publié dans *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 :2397-2408 : **François Zaviska, Patrick Drogui, Jean-François Blais and Guy Mercier (2009). In situ active chlorine generation for the treatment of dye-containing effluents.**

Le quatrième chapitre correspond à l'étude portant sur le processus de dégradation de l'atrazine par électrooxydation, lequel a été optimisé par la méthodologie des plans d'expériences pour deux types d'électrodes anodiques : Ti/SnO<sub>2</sub> et Ti/IrO<sub>2</sub>. Ces résultats ont fait l'objet d'un article

publié dans *Journal of Hazardous Materials* 185(2011)1499-1507 : **François Zaviska, Patrick Drogui, Jean-François Blais, Guy Mercier and Pierre Lafrance (2010). Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> circular anode electrodes.**

Le cinquième chapitre fait référence à l'étude sur la dégradation d'un antibiotique, la chlortétracycline (CTC), par le procédé d'électrooxydation en utilisant Ti/IrO<sub>2</sub> et Ti/PbO<sub>2</sub> comme électrodes anodiques. Cette étude a fait l'objet d'un article soumis à la revue *Journal of Environmental Engineering-EENG-1250* (soumis le 10 mars 2011) : **François Zaviska, Patrick Drogui, Jean-François Blais, Guy Mercier and Samuel De La Rochebrochard d'Auzay (2011) Electrochemical oxidation of chlortetracycline using Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> anode electrodes: Application of the experimental design methodology.**

Enfin le dernier chapitre correspond à l'étude sur la dégradation électrochimique en solution synthétique du bisphenol-A (BPA) par oxydation directe du courant électrique. Ce processus a été optimisé par la méthodologie des plans d'expériences utilisant la matrice Box-Behnken. Ces conditions optimales ont été par la suite appliquées pour le traitement tertiaire d'un effluent de type municipal artificiellement contaminé par le BPA. Cette étude a fait l'objet d'un article soumis à la revue *Journal of Applied Electrochemistry* : **François Zaviska, Patrick Drogui, Jean-François Blais and Guy Mercier (2011) Electrochemical treatment of bisphenol A using response surface methodology.**

## RÉSUMÉ

La pollution de l'environnement par des contaminants organiques réfractaires d'origine urbaine ou industrielle (résidus médicamenteux, pesticides, etc.) est un défi majeur que doivent relever les scientifiques et les responsables de l'écologie et du développement durable. Ces composés ne sont généralement pas éliminés dans les filières habituelles de traitement des eaux usées et s'accumulent dans le milieu récepteur provoquant, en raison de leur persistance et de leur toxicité, des bouleversements significatifs sur la faune aquatique et, par conséquent, se révèlent potentiellement préjudiciables aux êtres humains. Les recherches actuelles s'orientent vers des techniques plus efficaces pour le traitement de ces nouveaux polluants organiques faisant ainsi appel aux procédés d'oxydation avancée parmi lesquels le traitement électrolytique se révèle particulièrement prometteur.

L'objectif de ce projet est d'évaluer l'efficacité de l'électro-oxydation en utilisant la méthodologie de réponse en surface dans le traitement d'effluents urbains et industriels contenant divers types de composés organiques persistants. La complémentarité entre l'effet direct et indirect du courant électrique constitue un atout majeur de cette technologie susceptible d'agir sur les polluants organiques de deux manières différentes. L'effet direct permet, par décharge anodique sur la molécule d'eau, de générer sur les sites actifs des anodes, des radicaux hydroxyles capables de dégrader efficacement et de manière non sélective n'importe quel composé organique jusqu'à sa minéralisation. Tandis que l'effet indirect permet de produire *in-situ* des oxydants certes moins puissants que les radicaux hydroxyles, mais plus aptes à réagir avec ces polluants en solution. Le matériel électrolytique utilisé afin de réaliser cette étude est composé d'une cellule cylindrique à électrodes circulaires, ce qui a permis, à l'échelle du laboratoire, d'évaluer et d'optimiser le procédé.

Dans un premier temps, la cellule électrochimique a été caractérisée en termes de production d'intermédiaires oxydants, tel que le chlore actif. La meilleure efficacité de courant a été enregistrée lors de l'électrolyse d'une solution à  $1.0 \text{ g.L}^{-1}$  de chlorure de sodium avec une densité de courant de  $15 \text{ mA.cm}^{-2}$  conduisant à un taux de production de chlore actif d'environ  $6 \text{ mg.min}^{-1}$ .

Par la suite, ce procédé d'électrooxydation a été appliqué pour le traitement d'effluents synthétiques contenant divers types de polluants organiques réfractaires. Les premiers polluants étudiés ont été des colorants organiques de synthèse, puis l'atrazine, la chlortétracycline et enfin le bisphénol A. Les différents paramètres inhérents à ce procédé tels que l'intensité de courant, le temps d'électrolyse, le type d'électrode, la température, le débit de recirculation, le type et la concentration en électrolyte ont été évalués et optimisés en termes d'efficacité de dégradation et de coût énergétique. Parmi les différentes électrodes anodiques ( $\text{Ti/IrO}_2$ ,  $\text{Ti/SnO}_2$  et  $\text{Ti/PbO}_2$ ) mises à disposition pour cette étude,  $\text{Ti/PbO}_2$  apparaît comme étant l'électrode la plus efficace pour dégrader les divers polluants organiques étudiés permettant ainsi d'obtenir des rendements d'abattement supérieurs à 90%, quelque soit le polluant. L'utilisation d'un logiciel de plan d'expérience a permis de décrire les différents processus de dégradation et d'évaluer les effets propres à chaque paramètre ainsi que leur interactions éventuelles. De plus, à partir des modèles mathématiques issus des plans d'expériences réalisés, une optimisation précise du procédé a été effectuée afin de déterminer les conditions opératoires optimales. Cette étude a permis également, au cours de la dégradation de la chlortétracycline, de mettre en évidence la part de l'effet direct et indirect du courant électrique et ainsi de mieux comprendre les mécanismes de dégradation mis en jeu. L'analyse des sous-produits de dégradation du BPA a permis de proposer un mécanisme réactionnel de dégradation. Enfin, une fois les conditions optimales de



dégradation de BPA déterminées, celles-ci ont été appliquées pour le traitement d'effluents réels issus de stations d'épuration et contaminées artificiellement par ce polluant.



# TABLE DES MATIÈRES

<b>CHAPITRE 1</b> .....	<b>1</b>
<b>SYNTHÈSE</b> .....	<b>1</b>
<b>1 SYNTHÈSE</b> .....	<b>3</b>
1.1 <i>Introduction</i> .....	3
1.2 <i>Revue de la littérature</i> .....	4
1.2.1 Propriétés physico-chimiques et impacts environnementaux des eaux usées résiduaire.....	4
1.2.2 Stratégies de traitement des eaux résiduaire contenant des polluants organiques réfractaires .....	22
1.2.3 Procédés d'oxydation électrochimique .....	29
1.3 <i>Hypothèses de travail et objectifs de recherche</i> .....	44
1.3.1 Hypothèses .....	44
1.3.2 Objectifs de recherche.....	45
1.3.3 Originalité de l'étude.....	46
1.4 <i>Démarche méthodologique</i> .....	49
1.4.1 Préparation de solutions synthétiques .....	55
1.4.2 Montage et caractéristiques des cellules d'électro-oxydation .....	57
1.4.3 Fonctionnement de l'unité expérimentale .....	59
1.4.4 Méthodologie de plan d'expérience .....	59
1.4.5 Méthodes analytiques.....	67
1.5 <i>Principaux résultats et discussion générale</i> .....	74
1.5.1 Production in-situ de chlore actif pour le traitement d'effluents colorés .....	74
1.5.2 Méthodologie de plans d'expériences appliquée à l'oxydation électrochimique de l'herbicide atrazine utilisant Ti/IrO <sub>2</sub> et Ti/SnO <sub>2</sub> comme matériau d'anode. ....	78
1.5.3 Oxydation électrochimique de la chlortétracycline utilisant Ti/IrO <sub>2</sub> et Ti/PbO <sub>2</sub> comme électrodes anodiques : Application de la méthodologie de plans d'expériences.....	82

1.5.4	Oxydation électrochimique bisphenol-A : Application du Plan Box-Behnken .....	86
1.6	<i>Conclusions et recommandations</i> .....	90
1.7	<i>Bibliographie</i> .....	92
<b>CHAPITRE 2</b>	.....	<b>117</b>
<b>2</b>	<b>PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX ET DES EFFLUENTS INDUSTRIELS : APPLICATION À LA DÉGRADATION DES POLLUANTS RÉFRACTAIRES</b> .....	<b>119</b>
2.1	<i>Résumé</i> .....	119
2.2	<i>Mots-clés</i> .....	120
2.3	<i>Introduction</i> .....	120
2.4	<i>Radicaux hydroxyles</i> .....	123
2.4.1	Description et caractéristiques de OH <sup>°</sup> .....	123
2.4.2	Réactivité des radicaux hydroxyles .....	124
2.4.3	Cinétiques de réaction avec les composés organiques .....	127
2.4.4	Inhibiteurs et promoteurs de radicaux libres .....	130
2.4.5	Méthodes de détection des radicaux libres .....	131
2.5	<i>Procédés d'oxydation chimique en phase homogène</i> .....	131
2.5.1	Réactif de Fenton : couplage H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> .....	131
2.5.2	Procédé de peroxonation H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> .....	136
2.6	<i>Procédés photocatalytiques en phases homogène</i> .....	139
2.6.1	Couplage peroxyde/ultraviolet (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) .....	139
2.6.2	Couplage ozone/ultraviolet (O <sub>3</sub> /UV) .....	141
2.6.3	Couplage réactif de Fenton/ultraviolet (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) .....	142
2.6.4	Application des procédés photocatalytiques en phase homogène .....	143
2.7	<i>Procédés photocatalytiques en phases hétérogène</i> .....	144
2.7.1	Réactivité des procédés photocatalytiques .....	144

2.7.2	Application au traitement d'effluents.....	147
2.8	<i>Procédés d'oxydation sonochimique</i> .....	149
2.8.1	Mécanisme réactionnel des ultrasons en milieu aqueux .....	149
2.8.2	Application des ultrasons au traitement d'effluents .....	150
2.9	<i>Procédés d'oxydation électrochimique</i> .....	152
2.9.1	Oxydation anodique directe .....	153
2.9.2	Oxydation anodique indirecte .....	154
2.9.3	Application et intégration des systèmes d'oxydation électrochimique dans les usines de traitement des eaux et d'effluents.....	155
2.10	<i>Comparaison quantitative chiffrée des performances des POA</i> .....	160
2.11	<i>Développements actuels et futurs des POA</i> .....	166
2.12	<i>Conclusions</i> .....	168
2.13	<i>References</i> .....	170
<b>CHAPITRE 3</b>	.....	<b>185</b>
<b>3</b>	<b><i>IN SITU ACTIVE CHLORINE GENERATION FOR THE TREATMENT OF DYE-CONTAINING EFFLUENTS</i></b> .....	<b>187</b>
3.1	<i>Abstract</i> .....	187
3.2	<i>Keywords</i> .....	187
3.3	<i>Introduction</i> .....	188
3.4	<i>Materials and methods</i> .....	191
3.4.1	Electrolytic reactor set-up .....	191
3.4.2	Experimental unit.....	192
3.4.3	Process and treatment description .....	194
3.4.4	Analytical details.....	196
3.5	<i>Results and discussion</i> .....	197
3.5.1	Active chlorine production.....	197

3.5.2	Electrochemical oxidation of methyl violet (MV2B) dye-containing solution.....	202
3.5.3	Application to the treatment of other synthetic dyes effluents.....	216
3.6	<i>Conclusion</i> .....	219
3.7	<i>Acknowledgements</i> .....	220
3.8	<i>Nomenclature</i> .....	220
3.9	<i>References</i> .....	221
<b>CHAPITRE 4</b>	.....	<b>227</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTAL DESIGN METHODOLOGY APPLIED TO ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF THE HERBICIDE ATRAZINE USING Ti/RO<sub>2</sub> AND Ti/SNO<sub>2</sub> CIRCULAR ANODE ELECTRODES .....</b>	<b>229</b>
4.1	<i>Abstract</i> .....	229
4.2	<i>Keywords</i> .....	230
4.3	<i>Introduction</i> .....	230
4.4	<i>Materials and methods</i> .....	232
4.4.1	Preparation of the synthetic solution.....	232
4.4.2	Electrolytic reactor set-up .....	233
4.4.3	Experimental unit.....	233
4.4.4	Experimental design.....	235
4.4.5	Analytical details.....	237
4.5	<i>Results and discussion</i> .....	239
4.5.1	Effect of type of supporting electrolyte on electrochemical degradation of atrazine.....	239
4.5.2	Effect of the experiment parameters on the atrazine degradation using the experimental factorial design methodology .....	241
4.5.3	Optimization conditions for atrazine degradation using central composite design (CCD) methodology.....	250
4.6	<i>Conclusion</i> .....	258
4.7	<i>Acknowledgements</i> .....	259

4.8	<i>Nomenclature</i> .....	260
4.9	<i>References</i> .....	261
<b>CHAPITRE 5</b> .....		<b>267</b>
<b>5 ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF CHLORTETRACYCLINE USING TI/RO2 AND TI/PBO2 ANODE ELECTRODES: APPLICATION OF THE EXPERIMENTAL DESIGN METHODOLOGY</b> .....		<b>269</b>
5.1	<i>Abstract</i> .....	269
5.2	<i>Keywords</i> .....	269
5.3	<i>Introduction</i> .....	270
5.4	<i>Materials and methods</i> .....	273
5.4.1	Chemicals .....	273
5.4.2	Preparation of the CTC synthetic solution .....	273
5.4.3	Electrolytic reactor set-up .....	274
5.4.4	Experimental unit .....	275
5.4.5	Experimental design.....	276
5.4.6	Analytical details.....	277
5.5	<i>Results and discussion</i> .....	280
5.5.1	Effect of the experimental parameters on the kinetic degradation of CTC by means of the experimental FD methodology .....	280
5.5.2	Optimization of electrochemical oxidation process for CTC degradation.....	286
5.5.3	Contribution to direct and indirect effects during electrochemical oxidation of CTC .....	298
5.6	<i>Conclusion</i> .....	304
5.7	<i>Acknowledgements</i> .....	304
5.8	<i>Nomenclature</i> .....	305
5.9	<i>References</i> .....	306

<b>CHAPITRE 6 .....</b>	<b>311</b>
<b>6 ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF BISPHENOL A USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY .....</b>	<b>313</b>
6.1 <i>Abstract</i> .....	313
6.2 <i>Keywords</i> .....	314
6.3 <i>Introduction</i> .....	315
6.4 <i>Materials and methods</i> .....	317
6.4.1 Cyclic voltametric and chronopotentiometric study .....	317
6.4.2 Preparation of the synthetic solution.....	317
6.4.3 Wastewater BPA-spiking .....	318
6.4.4 Electrolytic reactor set-up .....	319
6.4.5 Experimental unit.....	319
6.4.6 Experimental design.....	321
6.4.7 Analytical details.....	322
6.4.8 Economic.....	324
6.5 <i>Results and discussion</i> .....	324
6.5.1 Electrochemical behavior of bisphenol A on different anode electrodes.....	324
6.5.2 A Box-Behnken design for optimizing BPA degradation during electrooxidation .....	330
6.5.3 By-products formation and proposed mechanism of BPA degradation.....	337
6.5.4 Application to wastewater treatment contaminated by BPA.....	343
6.6 <i>Conclusion</i> .....	348
6.7 <i>Acknowledgements</i> .....	349
6.8 <i>Nomenclature</i> .....	349
6.9 <i>References</i> .....	351



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1	Composition typique des eaux usées résidentielles au Québec.....	6
Tableau 1-2	Principaux groupes chromophores et auxochromes (Perrin et Scharff, 2002; Zawlotzki Guivarch, 2004).....	16
Tableau 1-3	Réglementation concernant la qualité des rejets d'eaux résiduares urbaines: exigences annuelles, quadrimensuelles, mensuelles et hebdomadaires pour les rejets en DBO <sub>5</sub> et MES selon la technologie (Dartois, 1992; Laurin, 2006).....	21
Tableau 2-1	Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux.....	124
Tableau 2-2	Oxydabilité des composés organiques par les radicaux hydroxyles (Mertz et Waters, 1949).....	126
Tableau 2-3	Comparaison des constantes de vitesse pour l'ozone et les radicaux hydroxyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques (Parsons, 2004).....	128
Tableau 2-4	Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieu aqueux sur les composés aliphatiques.....	129
Tableau 2-5	Composés aromatiques monosubstitués (Buxton <i>et al.</i> , 1988) et polysubstitués (Haag et Yao, 1992).....	129
Tableau 2-6	Exemples de composés organiques pouvant être photominéralisés par le TiO <sub>2</sub> (Mills et Le Hunte, 1997).....	148
Tableau 2-7	Résultats expérimentaux des essais préindustriels effectués par Mendia (1982).....	158
Tableau 2-8	Performance des POAs Pour la dégradation des polluants organiques réfractaires.....	163
Tableau 2-9	Comparaison des différents POAs.....	167
Tableau 3-1	Comparison of different dye solution degradation after 20 min of electrolysis in optimal conditions.....	218
Tableau 4-1	Data for optimization operation: experimental range and levels of independent process variables.....	237
Tableau 4-2	Experimental factorial matrix in the 2 <sup>4</sup> design for calculation of effects for different anode materials (Ti/IrO <sub>2</sub> and Ti/SnO <sub>2</sub> ) and experimental results.....	244

Tableau 4-3	Central composite matrix and experimental results .....	253
Tableau 4-4	ANOVA results for the response surface quadratic model for atrazine removal .....	255
Tableau 4-5	Determination of optimal condition in terms of cost/effectiveness proposed by Design-Expert ® Program Software .....	256
Tableau 5-1	Characteristics of the CTC antibiotic .....	274
Tableau 5-2	Data for optimization operation: experimental range and levels of independent process variables .....	278
Tableau 5-3	Experimental factorial matrix in the 2 <sup>4</sup> design for calculation of effects for different anode materials (Ti/IrO <sub>2</sub> and Ti/PbO <sub>2</sub> ) and comparison of actual and predicted values.....	283
Tableau 5-4	Central composite matrix and experimental results .....	289
Tableau 5-5	ANOVA results for the response surface quadratic model for CTC removal and for energy consumption .....	290
Tableau 5-6	Comparison between theoretical and experimental results while applying the optimal conditions proposed by the Design-Expert® Program Software .....	296
Tableau 5-7	Residual concentrations of antibiotics and pharmaceuticals in untreated and treated solutions measured while applying the optimal conditions determined using response surface methodology (Anode = Ti/PbO <sub>2</sub> ; Current intensity =2.0 A; time = 49 min; Temperature =14°C) .....	297
Tableau 6-1	Characteristics of the BPA .....	318
Tableau 6-2	Preliminary electrooxidation tests to define the experimental region for response surface methodology (RSM); I = 2.0A; treatment time = 40 min; [BPA] <sub>0</sub> = 10 mg.L <sup>-1</sup> .....	329
Tableau 6-3	Data for optimization operation: experimental range and levels of independent process variables using Box-Behnken design .....	330
Tableau 6-4	Experimental Box-Behnken design and experimental results.....	331
Tableau 6-5	ANOVA results for the response surface quadratic model for BPA removal and energy consumption .....	333

Tableau 6-6	Determination of optimal condition in terms of cost/effectiveness proposed by Design-Expert ® Program Software .....	336
Tableau 6-7	By-products of BPA electrooxidation identified by GC-MS .....	340
Tableau 6-8	Application to municipal wastewater effluent contaminated by BPA (1.0 µg.L <sup>-1</sup> ).....	344
Tableau 6-9	Concentration (µg.L <sup>-1</sup> ) of trihalomethanes (THMs), Aliphatic halogenated hydrocarbon (AHH), monocyclic aromatic hydrocarbons (AMHs) in the effluent samples from untreated and treated municipal effluent measured during the application of optimal conditions .....	347



## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1	Différentes pollutions et traitement adaptés.....	9
Figure 1-2	Organigramme des différentes techniques pouvant être utilisées pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux industrielles et urbaines.....	25
Figure 1-3	Schéma descriptif de l'oxydation anodique de composés organiques.....	33
Figure 1-4	Cellule cylindrique à électrodes circulaires.....	57
Figure 1-5	Unité expérimentale, photo et structure schématique du montage.....	58
Figure 1-6	Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan factoriel pour k=3.....	61
Figure 1-7	Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan central composite pour k=3.....	63
Figure 1-8	Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation correspondant à un plan Box-Behnken (k=3).....	64
Figure 1-9	Spectromètre UV/visible modèle Carry UV 50 utilisé pour l'analyse des colorants.....	69
Figure 1-10	Appareil GC-MS utilisé pour l'analyse de l'atrazine et de ses métabolites.....	70
Figure 1-11	Système d'extraction solide liquide utilisé lors de l'analyse de l'atrazine.....	71
Figure 2-1	Différents procédés d'oxydation avancée.....	122
Figure 2-2	Oxydation du phénol par les radicaux hydroxyles (Doré 1989).....	127
Figure 2-3	Traitement d'effluent par le procédé Fenton (Gogate et Padit, 2004).....	134
Figure 2-4	Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone (Doré, 1989).....	137
Figure 2-5	Photo-excitation d'un semi-conducteur.....	145
Figure 3-1	Molecular structure of methyl violet 2B dye (MV2B).....	189
Figure 3-2	Configuration of electrolytic cells using circular electrodes.....	192
Figure 3-3	Schematic view of the electro-oxidation cell with a recirculation loop.....	194
Figure 3-4	Effect of initial chloride ion concentration on active chlorine production during electrolysis (current density: 15 mA.cm <sup>-2</sup> ; recycling flow rate: 2 L.min <sup>-1</sup> ).....	198

Figure 3-5	Influence of the current density on active chlorine production (recycling flow rate: 2 L.min <sup>-1</sup> ; chloride ion concentration: 17.1 mM).....	200
Figure 3-6	Variation of current efficiency in relation to current density for different retention times (recycling flow rate: 2 L.min <sup>-1</sup> ; chloride ion concentration: 17.1 mM).....	201
Figure 3-7	Influence of the current density on MV2B dye degradation during electrolysis (recycling flow rate: 2 L.min <sup>-1</sup> ; chloride ion concentration: 17.1 mM) .....	203
Figure 3-8	First-order relationship of MV2B degradation by electrochemical oxidation (current density: 15 mA.cm <sup>-2</sup> ; recycling flow rate: 2 L.min <sup>-1</sup> ; chloride ion concentration: 17.1 mM).....	204
Figure 3-9	Effect of current density on reaction rate constants of MV2B dye removal and power consumption (recycling flow rate: 2.0 L.min <sup>-1</sup> ; chloride ion concentration: 17.1 mM; initial MV2B concentration: 50 mg.L <sup>-1</sup> ).....	206
Figure 3-10	Effect of chloride concentration on reaction rate constants of MV2B degradation and power consumption (current density: 15 mA.cm <sup>-2</sup> , recycling flow rate: 2.0 L.min <sup>-1</sup> ; initial MV2B concentration: 50 mg.L <sup>-1</sup> ).....	208
Figure 3-11	Influence of anode material and supporting electrolyte on the degradation rate of MV2B (current density: 15 mA.cm <sup>-2</sup> , recycling flow rate: 2.0 L.min <sup>-1</sup> ; chloride concentration: 17.1 mM; initial MV2B concentration: 50 mg.L <sup>-1</sup> ).....	210
Figure 3-12	Variation of normalized dye concentration with reaction time for different initial MV2B concentrations and effect of MV2B dye concentration on reaction rate constants of MV2B degradation (current density: 15 mA.cm <sup>-2</sup> ; recycling flow rate: 2.0 L.min <sup>-1</sup> ; chloride concentration: 3.42 mM).....	212
Figure 3-13	Variation of normalized dye concentration with reaction time for different recycling flow rates and effect of recycling flow rate on reaction rate constants of MV2B degradation (current density: 15 mA.cm <sup>-2</sup> ; chloride concentration: 3.42 mM; initial MV2B concentration: 50 mg.L <sup>-1</sup> ).....	213
Figure 3-14	Analogy between MV2B degradation and active chlorine consumption during electrolysis of MV2B solution (current density: 15 mA.cm <sup>-2</sup> , recycling flow rate: 2.0 L.min <sup>-1</sup> ; chloride concentration: 3.42 mM; initial MV2B concentration: 50 mg.L <sup>-1</sup> ).....	215
Figure 4-1	Schematic view of the electrooxidation cell with a recirculation loop.....	235

Figure 4-2	Influence of anode material and supporting electrolyte on the degradation rate of atrazine (current intensity: 2A; recycling flow rate: 2.0 L.min <sup>-1</sup> ; NaCl concentration: 0.5 g.L <sup>-1</sup> ; sodium sulphate: 0.5 g.L <sup>-1</sup> ; initial atrazine concentration: 100 µg.L <sup>-1</sup> ).....	240
Figure 4-3	Graphical Pareto analysis of the effect of current intensity, electrolysis time, electrolyte concentration and type of anode material.....	245
Figure 4-4	Interaction $b_{14}$ between current intensity and type of anode material .....	247
Figure 4-5	Interaction $b_{34}$ between electrolyte concentration and type of anode material.....	248
Figure 4-6	Atrazine degradation as a function of electrolyte concentration (g.L <sup>-1</sup> ) and current intensity (A); three-dimensional plot; results obtained from central composite matrix .....	254
Figure 4-7	Comparison of actual and predicted values for atrazine degradation.....	255
Figure 5-1	Schematic view of the electrooxidation cell with a recirculation loop.....	276
Figure 5-2	UV-Visible absorption spectrum of CTC in water ( $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , optical path $l = 1 \text{ cm}$ ) and calibration curve of known CTC concentration versus absorbance measured at 370 nm) .....	279
Figure 5-3	Graphical Pareto analysis.....	285
Figure 5-4	The effect of the applied electric current and application time on CTC removal (temperature kept constant at 13.5°C at the center of the experimental region investigated).....	292
Figure 5-5	The effect of the applied electric current and application time on CTC removal (temperature kept constant at 13.5°C at the center of the experimental region investigated).....	294
Figure 5-6	Comparison between degradation of CTC with electrolysis (current intensity = 2.0 A; electrolyte = NaCl (100 mg.L <sup>-1</sup> ) + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100 mg.L <sup>-1</sup> ); temperature = 13.5°C; Anode = Ti/PbO <sub>2</sub> ) and chemical oxidation.....	300
Figure 5-7	Active chlorine consumption during electrolysis of CTC solution (current intensity = 2.0 A; electrolyte = NaCl (100 mg.L <sup>-1</sup> ) + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100 mg.L <sup>-1</sup> ); temperature = 13.5°C; Anode = Ti/PbO <sub>2</sub> ).....	301

Figure 5-8	Anodic oxidation of CTC using $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ( $200 \text{ mg.L}^{-1}$ ) as supporting electrolyte (current intensity = $2.0 \text{ A}$ ; temperature = $13.5^\circ\text{C}$ ; Anode = $\text{Ti/PbO}_2$ ) ..... 303
Figure 6-1	Schematic view of the electro-oxidation cell with a recirculation loop ..... 321
Figure 6-2	Cyclic voltammograms for the oxidation of BPA using different anode electrodes ( $\text{Ti/IrO}_2$ , $\text{Ti/SnO}_2$ and $\text{Ti/PbO}_2$ ); $[\text{BPA}] = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ ; electrolyte $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$ ; Scan rate = $50 \text{ mV.s}^{-1}$ ; Rotating speed = $1000 \text{ tr/min}$ . ..... 326
Figure 6-3	Chrono potentiometry for the anodic potentials at the current density of $2 \text{ mA.cm}^{-2}$ using different anode electrodes ( $\text{Ti/IrO}_2$ , $\text{Ti/SnO}_2$ and $\text{Ti/PbO}_2$ ); $[\text{BPA}] = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ ; electrolyte $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$ ; Scan rate = $50 \text{ mV.s}^{-1}$ ; Rotating speed = $1000 \text{ tr.min}^{-1}$ ..... 327
Figure 6-4	Contour plots of BPA degradation: (a) electrolyte addition $X_3 = +1$ ; (b) electrolyte addition $X_3 = 0$ ; (c) electrolyte addition $X_3 = -1$ ..... 335
Figure 6-5	Chromatograph extracts obtained after 100 min of BPA electrooxidation. Current intensity = $2.0 \text{ A}$ ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ ; anode electrode $\text{Ti/PbO}_2$ ..... 338
Figure 6-6	Mass spectra of components (A), (B), (C), (D), (E) and (F) produced by BPA electrooxidation ..... 339
Figure 6-7	Proposed reaction mechanisms for the anodic oxidation of BPA with $\text{Ti/PbO}_2$ electrode ..... 342



## LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1-1	$H_2O + M \rightarrow M [OH^\ominus] + H^+ + e^-$ .....	30
Équation 1-2	$M(HO^*) \rightarrow MO + H^+ + e^-$ .....	30
Équation 1-3	$MO + R \rightarrow M + RO$ .....	31
Équation 1-4	$MO \rightarrow M + \frac{1}{2}O_2$ .....	31
Équation 1-5	$R_{(aq)} + xM(HO^*)_{ads} \rightarrow xM + Mineralization(products) + yH^+ + ye^-$ .....	31
Équation 1-6	$M(HO^*)_{ads} \rightarrow M + \frac{1}{2}O_2 + H^+ + e^-$ .....	31
Équation 1-7	$2SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S_2O_8 + 2e^-$ .....	32
Équation 1-8	$Cl^- + 2H_2O \rightarrow HClO + H_3O^+ + 2e^-$ .....	32
Équation 1-9	$O_{2(dissous)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ .....	33
Équation 1-10	$\eta_t = \frac{Q_{O_2} - (Q_{O_2})_{orga}^t}{Q_{O_2}}$ .....	34
Équation 1-11	$\eta = \frac{[(DCO)_t - (DCO)_{t+\Delta t}]}{8I \cdot \Delta t} FV$ .....	34
Équation 1-12	$\eta m = DCO_0 - DCO_{t.F.V8.I.t}$ .....	35
Équation 1-13	$\eta_m = \frac{q_r}{q_t}$ .....	35
Équation 1-14	$I_{lim} = nFK_S AC$ .....	36
Équation 1-15	$I_{lim}(t) = 4FAK_S DCO(t)$ .....	37
Équation 1-16	$DEO = \eta_m \cdot \frac{32.I.\tau}{4.F.V}$ .....	37
Équation 1-17	$X(\%) = \frac{DEO}{(DCO)_0} \cdot 100$ .....	37

Équation 1-18	$\frac{1}{\eta} = 1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{C_{org}}$ .....	43
Équation 1-19	$y = b_0 + j = 1kbj \cdot x_j + j = 1kbjj \cdot x_j^2 + ij = 2kbij \cdot x_i \cdot x_j + ei$ .....	65
Équation 1-20	$R^2 = 1 - \left[ \frac{SS_{résidus}}{(SS_{résidus} + SS_{modèle})} \right]$ .....	66
Équation 1-21	$R^2_{prédit} = 1 - \left[ \frac{PRESS}{SS_{résidus} + SS_{modèle}} \right]$ .....	66
Équation 1-22	$PRESS = \sum_{i=1}^n \left( \frac{e_i}{1 - h_{ii}} \right)^2$ .....	66
Équation 1-23	$ECI = DCOt + \Delta t - DCOt \cdot F \cdot V8 \cdot I \cdot \Delta t$ .....	68
Équation 1-24	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ .....	68
Équation 1-25	$2I^- + 2HClO + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2Cl^- + 2H_2O$ .....	73
Équation 1-26	$[Cl_2] = 0,355 \cdot N \cdot k$ .....	73
Équation 2-1	$R + OH^\circ \rightarrow (ROH^\circ) \rightarrow$ produits hydroxylés .....	125
Équation 2-2	$RH_2 + OH^\circ \rightarrow (RH^\circ) + H_2O \rightarrow$ produits oxydés .....	125
Équation 2-3	$HCO_3^- + OH^\circ \rightarrow OH^- + HCO_3^\circ$ .....	130
Équation 2-4	$CO_3^{2-} + OH^\circ \rightarrow OH^- + CO_3^{\circ-}$ .....	130
Équation 2-5	$HPO_4^{2-} + HO^\circ \rightarrow OH^- + HPO_4^\circ$ .....	130
Équation 2-6	$(HS)_{promoteur} + OH^\circ \rightarrow (HS)_{oxydé} + (O_2^{\circ-} + HO_2^\circ)$ .....	130
Équation 2-7	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\circ$ : Initiation .....	132
Équation 2-8	$H_2O_2 + OH^\circ \rightarrow H_2O + HO_2^\circ$ : Propagation .....	132
Équation 2-9	$Fe^{2+} + OH^\circ \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ : Terminaison .....	132
Équation 2-10	$Fe^{2+} + HO_2^\circ \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^-$ .....	132
Équation 2-11	$Fe^{3+} + HO_2^\circ + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H_3O^+$ .....	132

Équation 2-12	$Fe^{3+} + H_2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\circ + H_3O^+$ .....	132
Équation 2-13	$M^{n+} + H_2O_2 \rightarrow M^{(n+1)} + OH^- + OH^\circ$ .....	133
Équation 2-14	$O_3 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + OH^\circ + HO_2^\circ$ .....	136
Équation 2-15	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH^\circ$ : Initiation .....	140
Équation 2-16	$OH^\circ + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^\circ$ : Propagation .....	140
Équation 2-17	$HO_2^\circ + H_2O_2 \rightarrow OH^\circ + H_2O + O_2$ .....	140
Équation 2-18	$OH^\circ + HO_2^- \rightarrow HO_2^\circ + OH^-$ .....	140
Équation 2-19	$2HO_2^\circ \rightarrow H_2O_2 + O_2$ : Terminaison .....	140
Équation 2-20	$OH^\circ + HO_2^\circ \rightarrow H_2O + O_2$ .....	140
Équation 2-21	$2OH^\circ \rightarrow H_2O_2$ .....	140
Équation 2-22	$O_3 + H_2O \xrightarrow{h\nu} 2OH^\circ + O_2$ : Initiation .....	141
Équation 2-23	$O_3 + OH^\circ \rightarrow HO_2^\circ + O_2$ : Propagation .....	141
Équation 2-24	$O_3 + HO_2^\circ \rightarrow OH^\circ + 2O_2$ .....	141
Équation 2-25	$OH^\circ + HO_2^\circ \rightarrow H_2O + O_2$ : Terminaison .....	141
Équation 2-26	$OH^\circ + OH^\circ \rightarrow H_2O_2$ .....	141
Équation 2-27	$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + OH^\circ$ .....	142
Équation 2-28	$R \xrightarrow{h\nu} R^*$ .....	147
Équation 2-29	$R^* + O_2 \rightarrow R^{+\circ} + O_2^{-\circ}$ .....	147
Équation 2-30	$R^{+\circ} \rightarrow produit$ .....	147
Équation 2-31	$H_2O + M \rightarrow M[OH^\circ] + H^+ + e^-$ .....	154
Équation 2-32	$R + M[OH^\circ] \rightarrow M + RO + H^+ + e^-$ .....	154

Équation 2-33	$2SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S_2O_8 + 2e^-$ .....	155
Équation 2-34	$Cl^- + 2H_2O \rightarrow HClO + H_3O^+ + 2e^-$ .....	155
Équation 2-35	$O_{2(dissous)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ .....	155
Équation 3-1	$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^-$ .....	194
Équation 3-2	$ICE = \frac{(COD_{t+\Delta t} - COD_t)F.V}{8.I.\Delta t}$ .....	196
Équation 3-3	$\eta = \frac{n_e.F.C_{Cl_2}.V}{M_{Cl_2}.I.t}$ .....	200
Équation 3-4	$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k.t$ .....	205
Équation 4-1	$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4$ .....	242
Équation 4-2	$Y = 43.38 + 14.38X_1 + 13.75X_2 + 7.38X_3 + 10X_4 + 2X_1X_2 - 1.38X_1X_3 + 4.5X_1X_4 + 1.5X_2X_3 - 2.38X_2X_4 + 3.5X_3X_4$ .....	242
Équation 4-3	$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum b_i^2}\right) * 100 \quad (i \neq 0)$ .....	246
Équation 4-4	$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i.X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii}.X_i^2 + \sum_j \sum_{i=2}^k b_{ij}.X_iX_j + e_i$ .....	251
Équation 4-5	$B = (X^T X)^{-1} X^T Y$ .....	251
Équation 4-6	$X_i = \frac{U_i - U_{i,0}}{\Delta U_i}$ .....	251
Équation 4-7	For $IrO_2$ : $y_1 = -29.375 + 49.761X_1 + 0.567X_2 + 54.838X_3 + 0.178X_1X_2 + 4.583X_1X_3 + 0.250X_2X_3 + 8.598X_{12} - 0.002X_{22} - 23.912X_{32}$ .....	252
Équation 4-8	For $SnO_2$ : $y_2 = -21.260 + 34.208X_1 + 0.75X_2 + 43.343X_3 + 0.178X_1X_2 + 4.583X_1X_3 + 0.250X_2X_3 + 8.598X_{12} - 0.002X_{22} - 23.912X_{32}$ .....	252

Équation 5-1  $Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4$  ..... 281

Équation 5-2  $Y = 73.9 + 12.3X_1 + 9.60X_2 - 1.73X_3 + 2.29X_4 + 0.41X_1X_2 + 0.71X_1X_3 + 0.35X_1X_4 + 0.87X_2X_3 - 0.89X_2X_4 - 0.26X_3X_4$  ..... 282

Équation 5-3  $P_i = \left( \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) * 100 \quad (i \neq 0)$ ..... 285

Équation 5-4  $Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot X_i^2 + \sum_j \sum_{i=2}^k b_{ij} \cdot X_i X_j$  ..... 286

Équation 5-5  $B = (X^T X)^{-1} X^T Y$  ..... 287

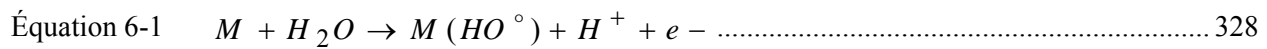
Équation 5-6  $X_i = \frac{U_i - U_{i,0}}{\Delta U_i}$  ..... 287

Équation 5-7  $Y_1 = 86.58 + 11.93X_1 + 10.57X_2 - 1.23X_3 + 4.30X_4 - 3.59X_1^2 - 5.03X_2^2 - 3.24X_3^2 + 3.24X_4^2 + 0.41X_{12} + 0.71X_{13} + 0.44X_{14} + 0.88X_{23} + 0.19X_{24} - 0.17X_{34}$  ..... 288

Équation 5-8 For IrO<sub>2</sub>:  $Y_{IrO_2}^1 = +4.24 + 23.89U_1 + 0.41U_2 + 0.71U_3 + 0.02 \cdot U_1U_2 + 0.08U_1U_3 + 0.005U_2U_3 - 3.59U_1^2 - 0.01U_2^2 - 0.04U_3^2$  ..... 288

Équation 5-9 For PbO<sub>2</sub>:  $Y_{PbO_2}^1 = +10.85 + 24.78U_1 + 1.43U_2 + 0.67U_3 + 0.02U_1U_2 + 0.08U_1U_3 + 0.005U_2U_3 - 3.59U_1^2 - 0.01 \cdot U_2^2 - 0.04U_3^2$  ..... 288

Équation 5-10  $Y_2 = 3.71 + 3.28X_1 + 2.04X_2 - 0.68X_3 + 0.12X_4 + 0.65X_1^2 - 0.01X_2^2 + 0.03X_3^2 + 1.69X_{12} - 0.59X_{13} + 0.094X_{14} - 0.41X_{23} + 0.06X_{24} + 0.047X_{34}$  ..... 291



Équation 6-2  $Y_1 = 71.74 + 20.20X_1 + 15.15X_2 - 0.52X_3 - 0.35X_1X_2 + 6.35X_1X_3 - 0.25X_2X_3 - 10.42X_1^2 - 1.17X_2^2 + 6.9X_3^2$  ..... 332

Équation 6-3  $Y_1 = 107.75 + 37.30U_1 + 0.74U_2 - 1.36U_3 - 0.012U_1U_2 + 0.127U_1U_3 - 0.0002U_2U_3 - 10.42U_1^2 - 0.001U_2^2 + 0.003U_3^2$  ..... 332

Équation 6-4  $Y_2 = 0.77 + 0.61X_1 + 0.34X_2 - 0.12X_3 + 0.25X_1X_2$   
 $- 0.09X_1X_3 - 0.043X_2X_3 + 0.073X_1^2 - 0.011X_2^2 + 0.02X_3^2$  ..... 333

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

BPA	Bisphenol A;
DBO5	Demande Biologique en Oxygène;
MES	Matière en suspension;
NTK	Azote total ammoniacal (quejdal);
PE	perturbateur endocrinien;
USEPA	United States Environmental Protection Agency;
COD	Carbone Organique Dissous;
PPSP	Produits pharmaceutiques et de soins personnels;
E1	Estrone;
$\beta$ E2	17 $\beta$ -estradiol;
E3	estriol;
EE2	17 $\alpha$ - ethinylestradiol;
EDC	endocrine disrupting compounds;
BPC	biphenylpolychlorés;
THM	Trihalométhanes;
DDT	dichlorodiphényltrichloroéthane;
OMS	Organisation Mondiale de la Santé;
HCB	Hexachlorobenzène;
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique;
DCO	Demande chimique en oxygène;
OECD	Organisation for Economic Co-Operation ;
POA	Procédés d'oxydation Avancés;
OH°	radical hydroxyle;
EDTA	éthylènediaminetétraacétique;

COT	Carbone Organique Total;
$\eta_m$	Efficacité moyenne du courant électrique;
QO2	Débit d'oxygène;
q	quantité d'électricité;
Ks	coefficient apparent de transfert de matière;
DEO	Demande électrochimique en oxygène;
BDD	Boron Doped Diamond;
HAM	Hydrocarbure Aromatique Monocyclique;
CTC	chlortétracycline;
PVC	Polyvinyl chloride;
POR	Potentiel d'oxydoréduction;
CEAEQ	Centre d'expertise en Analyse Environnemental du Quebec;
ECI	Efficacité de courant instantanée;
GC-MS	Gas chromatography-Mass spectroscopy;
MV2B	methylviolet 2B;
TRB	Trypan Bleu;
ACO	acridine orange;
EOY	eosin Yellowish;
FI	Factor Interaction;
PRESS	Predicted Residual Error Sum of Squares;
PSR	Plan en Surface de Réponse.



# **CHAPITRE 1**

## **SYNTHÈSE**



# **1 SYNTHÈSE**

## **1.1 Introduction**

Les eaux usées urbaines sont des eaux altérées principalement par l'activité humaine (domestique et commerciale) et par le ruissellement des eaux pluviales. Ces eaux dites polluées contiennent de nombreuses substances organiques et inorganiques susceptibles de nuire gravement à l'environnement. Le rejet des eaux usées urbaines dans le milieu récepteur est ainsi à l'origine de multiples problèmes environnementaux, tels que l'eutrophisation et la sous-oxygénation des lacs et des rivières; leur toxicité potentielle ayant souvent un impact direct sur la population aquatique. De plus, en raison de l'industrialisation qui s'est développée de façon intensive au cours des siècles derniers, la composition des effluents traités dans les stations d'épuration des eaux usées a évolué de manière significative surtout depuis ces dernières décennies. Cela résulte de l'apparition de produits nouveaux et des nombreux composés issus de la chimie de synthèse et largement utilisés dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et autres industries para chimiques (plus de 1000 nouveaux composés chimiques sont commercialisés chaque année).

Du fait de leur complexité structurale et de leur toxicité, la plupart de ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont donc pas éliminés dans les filières classiques de traitement des eaux. Ces substances dites bio-récalcitrantes se retrouvent dans l'environnement et peuvent ainsi contaminer les organismes vivants. En outre, certains de ces composés ont été reconnus pour les effets cancérigènes, mutagènes ou susceptibles d'interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

La présence de ces polluants émergents dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation majeure de ces dernières années en raison des perturbations importantes constatées sur la faune aquatique. L'apparition anarchique de ces composés émergents et persistants en dépit d'une réglementation de plus en plus contraignante, rendent nécessaire le développement de nouveaux procédés de traitement dédiés plus particulièrement à ces effluents réfractaires tout en restant financièrement acceptables.

Depuis ces dernières années, les procédés d'oxydation électrochimique ont suscité beaucoup d'intérêt, principalement grâce à leur faible coût, leur simplicité de mise en œuvre, leur faible production de boues, mais surtout en raison de leur grande efficacité. Ils semblent, à ce titre, être une alternative intéressante pour le traitement de composés réfractaires.

## **1.2 Revue de la littérature**

### **1.2.1 Propriétés physico-chimiques et impacts environnementaux des eaux usées résiduaires**

#### ***1.2.1.1 Généralités***

La question du traitement et du devenir des eaux usées a revêtu une importance croissante au début des années 1970, compte tenu de la préoccupation mondiale face au problème de plus en plus important de la pollution de l'environnement humain, de l'atmosphère, des lacs, des rivières, des océans et des eaux souterraines. Les eaux usées sont des eaux altérées par les activités humaines à la suite d'un usage domestique, industriel, artisanal, agricole ou autre. Ces eaux sont considérées comme polluées et ne peuvent être rejetées dans les eaux réceptrices sans traitement préalable. En effet, les cours d'eau ont une capacité naturelle d'épuration, mais cette capacité a pour effet de consommer l'oxygène de la rivière et n'est pas sans conséquences sur la

faune et la flore aquatique. Lorsque l'importance du rejet excède la capacité d'auto-épuration de la rivière, la détérioration de l'environnement peut être durable. Les zones privées d'oxygène par la pollution entraînent la mort de la faune et de la flore ou créent des barrières infranchissables empêchant notamment la migration des poissons. Pour protéger la santé publique et l'environnement, il est nécessaire de connaître (1) les constituants qui composent les eaux usées, (2) les impacts de ces constituants quand les eaux usées sont dispersées dans l'environnement, (3) la transformation et le cheminement (la destination) à long terme de ces constituants dans les processus de traitement, (4) les méthodes de traitement qui peuvent être utilisées pour enlever ou modifier les constituants trouvés dans les eaux usées.

Les effluents résiduels peuvent se classer en effluents domestiques, effluents industriels et effluents urbains.

#### ***1.2.1.2 Eaux résiduelles domestiques***

Dans les pays dits développés, un ménage aisé, moyen, logé dans un appartement correct, utilise une centaine de litres d'eau par personne et par jour. Cette eau après emploi va constituer l'eau usée domestique (De Cuiper et Lutz, 1992). La moitié ou les trois quart des eaux usées domestiques sont des eaux dites ménagères que l'on peut subdiviser en: *i*) eaux de cuisine; *ii*) eaux de blanchissage et de salles de bain; et *iii*) eau de lavage des locaux. Les *eaux de cuisine* sont riches en matières en suspensions (terre, sable provenant du lavage des légumes et des fruits) et des matières organiques constituées par les déchets végétaux et animaux.

**Tableau 1-1 Composition typique des eaux usées résidentielles au Québec**

Paramètres	Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )
DBO <sub>5</sub>	290
MES	350
NTK	60
NH <sub>4</sub>	30

Elles renferment des matières grasses plus ou moins émulsionnées et des sels divers introduits par le lavage ou la cuisson (Mauvieux, 2001). Les *eaux de blanchissage et de salles de bain* sont particulières. Mis à part des matières en suspension, elles renferment les détergents. Dans les détergents aux tensioactifs, sont associés phosphates, polyphosphates perborate, carboxyméthylcelluloses, enzymes divers, etc. Les *eaux de lavage des locaux* renferment des détergents et des hypochlorites. Les eaux de lavage des locaux ont la particularité d'être riches en matière en suspension (terre, sable, fragments provenant des murailles et du sol, etc.) (Tableau 1.1).

### **1.2.1.3 Eaux résiduelles industrielles**

Les effluents industriels sont diversifiés. Ils s'opposent en cela aux rejets domestiques dont la composition est relativement constante. L'appréciation de la pollution par ces rejets est donc difficile parce que chaque type d'industrie pose un cas particulier. Étant donné la complexité des eaux industrielles, une systématique et une classification des effluents doivent être pris menée pour assurer un traitement efficace. Même si toute classification de ces effluents paraît arbitraire, il est tout de même possible de distinguer ces effluents de par leur caractère minéral ou organique. Il est classique, par exemple, de distinguer (Doré, 1989): *i*) les eaux usées à caractère minéral dominant; *ii*) les eaux usées à caractère organique dominant et; *iii*) les eaux usées mixtes.

Dans la première catégorie (*eaux usées à caractère minéral dominant*), on trouve les exploitations de mines, les traitements de minerais et de terre, les industries métallurgiques et les industries chimiques minérales. Dans la deuxième catégorie, celle des eaux usées à *caractère organique dominant*, on peut placer les abattoirs et les ateliers de traitement des os et des déchets animaux, les industries alimentaires en général (laiterie, sucreries, distilleries, brasserie, fabrique de conserve). Les principales composantes de ces eaux usées sont: les matières solides de lavage (terre, sable, argile) ; des déchets végétaux ou animaux (souvent fermentescibles), des enzymes divers et des sels dissouts. Dans *les eaux dites mixtes*, on situera les industries textiles, les industries de produits forestiers (papetières), les industries de caoutchouc, les industries de cuir et les distilleries de bois et de charbon. On trouvera dans ces eaux, à divers degrés, les apports que venons de citer pour les deux catégories précédentes.

Cette première classification et l'énumération qu'elle entraîne comporte certains problèmes. Elle montre par exemple que toute une catégorie d'eaux usées, pauvres en matières organiques, échappera à la dégradation biologique, que ce soit dans le cadre de l'autoépuration (bio-épuration des eaux naturelles) ou d'une station de traitement. Par contre, cette classification ne montre pas que certaines pollutions organiques ou micropolluants organiques ne sont pas biodégradables, ou bien que certaines pollutions minérales inhiberont les processus biologiques de dégradation couramment rencontrés dans les stations d'épuration des eaux (Matin, 1982). Une certaine discrimination entre les effluents industriels doit être établie en effet selon qu'ils renferment ou non des substances capables d'arrêter la prolifération des microorganismes ou l'activité biologique.

Sucreries, distillerie, malteries, brasseries, cartonneries, conserveries, abattoirs, laiteries, fromageries donnent souvent des eaux résiduelles dépourvues de toute substance ayant une

activité bactériostatique tout au moins si l'on exclut les produits de nettoyage de cuves, et de récipients divers, ainsi que des sols. Par contre, bien d'autres eaux usées industrielles contiennent des substances toxiques ou susceptibles d'inhiber l'activité biologique de dégradation des polluants organiques dans les stations d'épuration des eaux usées résiduaires. Citons-en quelques unes:

- Les industries pharmaceutiques déverseront des produits chimiques divers, des solvants, des antibiotiques ou des substances bactéricides, etc. (Adams *et al.*, 2002; Snyder *et al.*, 2007);
- Les ateliers de petite mécanique rejettent des antioxydants, des anticorrosifs, des huiles minérales etc. (Calvo *et al.*, 2003; Kheims *et al.*, 2005);
- Les industries textiles et les teintureries, des composés phénoliques, des solvants, des détergents, des oxydants, etc. (Bell, 1998; Carliell *et al.*, 1995);
- Les tanneries: des sels de chrome, des tannins, etc.

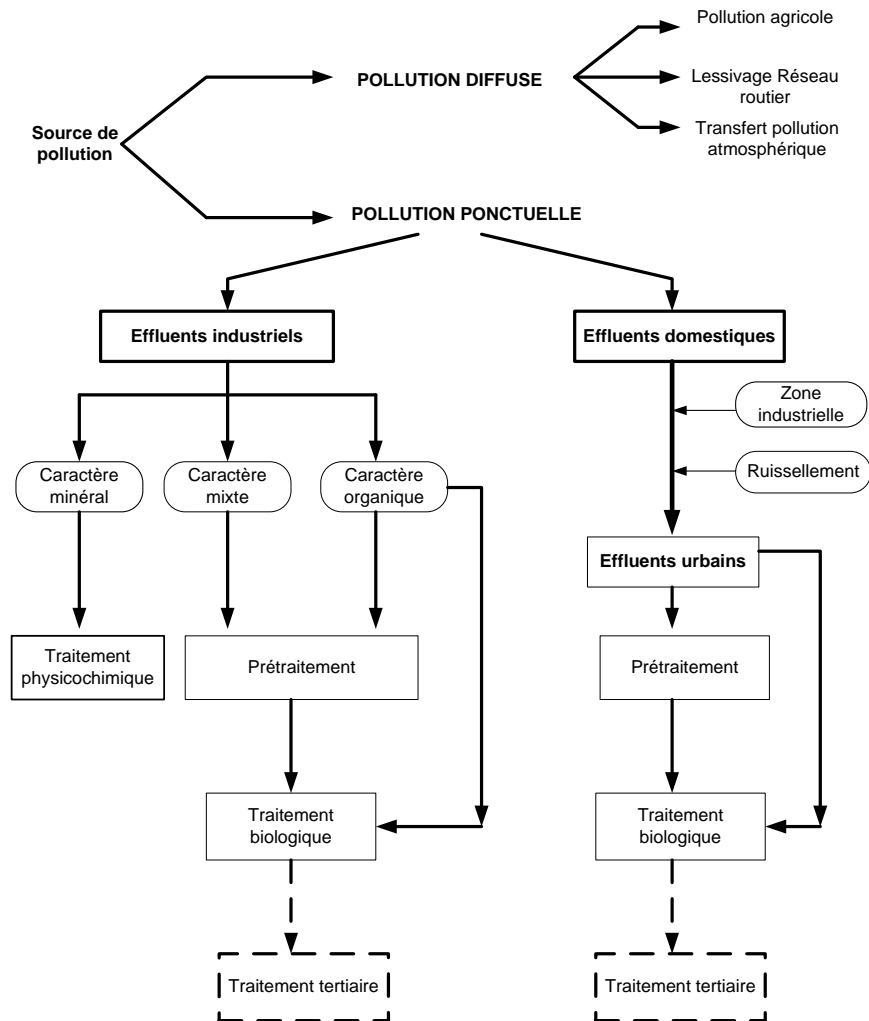
Cette dernière classification basée sur l'aptitude à la biodégradation des effluents industriels est celle qui a certainement le plus d'intérêt pratique puisqu'elle débouche sur la question de la récalcitrance des composés et sur les procédés d'épuration des eaux usées.

#### **1.2.1.4 Eaux résiduaires urbaines**

Les effluents résiduaires urbains résultent de l'association en proportion diverse d'effluents domestiques et d'effluents industriels, auxquels il faut ajouter les effluents qui résultent



d'activités collectives tels que commerces, écoles, casernes, hôpitaux, ainsi que les eaux servant aux lavages des rues. C'est un mélange complexe qui lui aussi va varier en concentration et en débit en fonction du rythme de vie de la cité ou de la ville.



**Figure 1-1 Différentes pollutions et traitement adaptés**

La Figure 1.1 montre que les effluents urbains et les effluents industriels à caractère organique peuvent être traités directement par épuration biologique tandis que les effluents industriels à caractère minéral sont traités par épuration physicochimique. Les effluents industriels à caractère mixte, quant à eux, ne peuvent généralement pas être traités directement par voie biologique et, très souvent, cette voie ne devient possible qu'après traitement physicochimique préalable.

#### ***1.2.1.5 Polluants émergents, récalcitrance et toxicité des effluents résiduaire***

Depuis le 20<sup>e</sup> siècle, une industrialisation intense et incontrôlable se développe dans plusieurs pays du monde (dont le Canada) et ce, dans divers secteurs d'activités: industries chimiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, cosmétiques, pétrolières, etc. Cette industrialisation intense entraîne dans l'environnement l'apparition de polluants émergents réfractaires. Au nombre de ces polluants couramment décelés dans les rejets industriels et urbains, se trouvent des *hormones et dérivés hormonaux, des pesticides, des colorants, des composés phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés, des produits cosmétiques* etc., lesquels composés rentrent pour la plupart dans la catégorie des polluants émergents appelés perturbateurs endocriniens (PE) (Crittenden *et al.*, 2005; Falconer *et al.*, 2006; Ternes *et al.*, 2002). Ces substances ont la capacité d'altérer le bon fonctionnement du système hormonal humain ou animal (USEPA, 1997; Jürgen *et al.*, 2002). Elles sont à l'origine des nombreuses perturbations de la faune aquatique (féminisation des populations et disparition de la faune aquatique, etc.) et constituent également un risque pour la santé humaine (naissance prématurée, malformation des organes génitaux, baisse du quotient intellectuel, etc.) (Carpenter, 2003; Yoon *et al.*, 2007). Tel que mentionné par plusieurs auteurs (Hartmann *et al.*, 2007; Kolpin *et al.*, 2002; Ternes *et al.*, 2002), les rejets issus des stations d'épuration sont l'une des causes principales de l'apport des composés perturbateurs endocriniens dans l'environnement. Des concentrations allant jusqu'à 100 ng.L<sup>-1</sup> peuvent être

décelées dans les eaux usées résiduaires (Auriol *et al.*, 2007; Servos *et al.*, 2005), alors que des concentrations aussi faibles que  $0.1 \text{ ng.L}^{-1}$  peuvent entraîner des effets oestrogéniques chez les organismes aquatiques (Auriol *et al.*, 2007; Purdom *et al.*, 1994; Routledge *et al.*, 1998; Sumpter *et al.*, 1996). Ces composés sont souvent présents à l'état de trace, c'est à dire à des niveaux de concentrations allant du  $\text{ng.L}^{-1}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , dépendamment du type de pollution (pollution diffuse ou ponctuelle). Ces composés ne participent globalement qu'à une très faible proportion de la matière organique dissoute ( $< 1\%$  du COD), mais leur présence dans les eaux est à prendre en considération en raison de la toxicité potentielle pour l'homme. La présence de ces composés organiques persistants dans l'environnement constitue ainsi une des problématiques émergentes associées aux traitements des eaux usées. Ces composés réfractaires sont nombreux et échappent pour la plupart à l'épuration classique des eaux usées comprenant un prétraitement physico-chimique suivi d'un traitement biologique par biomasse libre (boue activée) ou fixée (bio-filtration). Quelques familles de micropolluants couramment décelés dans les effluents résiduaires de type industriel et urbain sont présentés dans les prochaines sections.

#### **1.2.1.6 Composés pharmaceutiques**

Les composés pharmaceutiques appelés également PPSP (Produits Pharmaceutiques et de Soins Personnels) sont des substances issues de la chimie fine de synthèse, regroupant une très grande variété de produits telle que les médicaments, les compléments nutritionnels, les parfums, les cosmétiques, les déodorants, du savon, de la crème solaire et d'autres produits consommés par les humains à des buts personnels ou cosmétiques. La pollution de l'environnement par des composés pharmaceutiques est une problématique émergente car en plus de leur caractère très persistant, la production ainsi que la consommation de ce type de composés devient de plus en plus importante. Cela fait plus de 20 ans que ces produits sont rejetés dans l'environnement

toutefois c'est seulement depuis une dizaine d'années que les méthodes analytiques sont assez sensibles afin de pouvoir les identifier et les quantifier dans les effluents issus des stations d'épuration, dans l'eau potable ainsi que dans l'environnement (eaux souterraines, eaux de surface, les sols, etc.). Les PPSP sont introduits dans l'environnement via les effluents issus des industries pharmaceutiques, cosmétiques, des effluents issus des stations d'épuration des eaux usées, de l'épandage de biosolides et de fumier sur le sol et du rejet de ces PPSP inutilisés dans les eaux usées urbaines (domestiques et hôpitaux) et ou dans les lixiviats de décharges. La source la plus importante d'œstrogène dans l'environnement aquatique est la décharge d'effluents municipaux (Jürgens *et al.*, 2002) ainsi que le ruissellement urbain et agricole (Layton *et al.*, 2000). Les PPSP sont des substances très stables et très solubles dans l'eau comparés aux autres composés organiques. Étant donné la grande diversité de ce type de composés, il est difficile d'établir clairement et spécifiquement leur toxicité associée. De manière générale, les effets à long terme d'exposition à des doses infimes de ces composés entraînent des effets cancérigènes, des atteintes à la fertilité, des perturbations des systèmes nerveux et immunitaire et des perturbations du système endocrinien. Une multitude de PPSP possèdent des propriétés perturbatrices endocriniennes, plus particulièrement les hormones synthétiques. Lorsque ces substances sont ingérées, elles se heurtent aux processus hormonaux naturels des êtres vivants et peuvent engendrer une multitude de dysfonctionnements du système endocrinien (perturbation endocrinienne). Parmi ces composés, on peut citer: la caféine, l'ibuprofène, le naproxène, l'oxytétracycline, la novobiocine, la carbamazépine, le gemfibrozil, le bézafibrate, le triméthoprime, le sulfaméthoxazole et la sulfapyridine.

### **1.2.1.7 Hormones et dérivés hormonaux**

La présence de ces composés dans l'environnement est principalement attribuée aux rejets des stations d'épuration qui n'en permettent qu'une élimination partielle (Desbrow *et al.*, 1998). Les hormones stéroïdiennes naturelles (estrone - E1, 17 $\beta$ -estradiol -  $\beta$ E2, estriol - E3, testostérone, progestérone, etc.) et synthétiques (17 $\alpha$ - ethinylestradiol - EE2) correspondent aux EDCs, qui contribuent le plus à l'activité oestrogénique observée dans les effluents domestiques (Aerni *et al.*, 2004; Leusch *et al.*, 2005; Rodgers-Gray *et al.*, 2000) et les eaux réceptrices (Belfroid *et al.*, 1999; Ternes *et al.*, 1999a).

### **1.2.1.8 Biphenylpolychlorés (BPC)**

Les BPC sont une classe de produits chimiques constituée de 209 composés. Ces composés sont constitués d'une molécule de biphenyle et diffèrent les uns des autres par leur degré de chlorination et par la position des sites chlorés. La présence des 2 cycles aromatiques ainsi que les fortes liaisons carbone-chlore font que ces composés sont extrêmement stables et donc récalcitrants et rendent compte du caractère lipophile de ces molécules. Peu solubles dans l'eau, ces composés sont par contre très solubles dans les graisses, et ont donc une grande capacité de bioaccumulation le long des chaînes alimentaires. Les BPC ont été largement utilisés depuis les années 30 dans de multiples applications telle que la fabrication de pesticides et de plastifiants, comme solvant de colorants, lubrifiant, fluide hydraulique mais également comme isolant électrique dans la production de transformateur et divers autres équipements électriques nécessitant une huile stable, résistante au feu et non conductrice (Baker et Eisenreich, 1990; Kaneko *et al.*, 1976; Sedlak et Andren, 1991).

Quelles que soit les voies d'exposition, les BPC ne sont que faiblement toxiques et ne présentent pas de potentiel cancérigène, mutagène ou de caractéristique perturbatrice endocrinienne. Les

BPC ont été interdit pour deux raisons. Premièrement, du fait de leur forte stabilité, ces composés sont pratiquement indestructibles en milieu naturel et sont donc extrêmement persistant. En effet, la chloration des cycles biphenyliques produit une structure chimique d'une exceptionnelle stabilité, hautement résistante aux réactions physico-chimiques. Ainsi, les BPC produits dans les années 30 existent encore aujourd'hui et continueront de persister pendant des siècles (excepté par élimination par traitement thermique ou autres).

La seconde caractéristique problématique des BPC est leur liposolubilité élevée et, réciproquement, leur faible hydrosolubilité. Ces composés peuvent donc s'accumuler dans les tissus adipeux des êtres vivants et se retrouver ainsi dans la chaîne alimentaire (gouvernement Canada). On peut citer comme exemple, le bi, tri ou tétrachlorobiphenyl.

Enfin, même si les BPC ne sont que très faiblement toxiques, ils peuvent conduire à la formation de dioxines et furannes, lesquelles sont des molécules très toxiques, cancérigènes et perturbatrices endocriniennes.

#### ***1.2.1.9 Colorants***

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores (Witt, 1876). Les chromophores sont des groupes aromatiques (système p), conjugués (liaison p), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.) (Tableau 1.2) (Zawlotzki Guivarch, 2004). Les colorants organiques synthétiques sont des composés difficiles

voir impossible à épurer par dégradation biologique naturelle (Pagga et Brown, 1986). Cette persistance est principalement liée à la présence de cycles aromatiques, de doubles liaisons, de substituants aromatiques et plus particulièrement les substituants halogénés. Ces substances colorantes, du fait de leur caractère lipophile, ont tendance à s'accumuler dans les tissus adipeux des animaux et se retrouver ainsi dans la chaîne alimentaire. Les industries qui rejettent des composés colorants sont principalement les industries textiles et les industries de pâte de papier. Si la plupart des colorants organiques ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites le sont (Ganesh, 1992). Leur effets mutagènes, tératogènes et/ou cancérogènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amines cancérogènes pour les composés azoïques et leuco-dérivés pour les triphénylméthanes. De plus certains composés organiques colorants sont précurseurs de trihalométhanes (THM) responsables de développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau (santé canada) (Mills *et al.*, 1998). Au nombre de ces composés, se trouve les colorants anthraquinoniques, indigoïdes, xanthènes, les phtalocyanines, les colorants nitrés et nitrosés, etc.

**Tableau 1-2 Principaux groupes chromophores et auxochromes (Perrin et Scharff, 2002; Zawlotzki Guivarch, 2004)**

<b>Groupes chromophores</b>			
$\text{— N = N —}$	Azo	$\text{> C = O}$	Carbonyle
$\text{— CH=}$	Méthine	$\text{> C = S}$	Thyocarbonyle
$\text{— CR=}$	Méthine	$\text{— NO}_2$	Nitro
$\text{— CH= NH}$	Azométhine	$\text{— N = N —}$ ↓ O	Azoxy
$\text{— CH= N —}$	Azométhine N substitué	$\text{— N — N —}$       O   O	Azoxy
$\text{— N = O —}$	Nitroso		
<b>Groupes auxochromes</b>			
$\text{— NR}_2$	Amine tertiaire	$\text{— OCH}_3$	Méthoxy
$\text{— NHR}$	Amine secondaire	$\text{— I}$	Iodo
$\text{— NH}_2$	Amine primaire	$\text{— Br}$	Bromo
$\text{— OH}$	Hydroxyle	$\text{— Cl}$	Chloro

### 1.2.1.10 Pesticides organochlorés

Synthétisés et utilisés à partir des années 40, les pesticides organochlorés sont aujourd'hui strictement interdits dans de nombreux pays industrialisés, certains depuis les années 70. Ces substances chimiques composées d'atomes de carbone et de chlore liés ensemble sont très toxiques, difficilement biodégradables et fortement persistants dans l'environnement, et restent à l'heure actuelle de redoutables polluants des sols et des milieux aquatiques (Langer *et al.*, 2005). Certains d'entre eux présentent une durée de vie particulièrement longue (supérieurs à 10 ans) et peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire (bioaccumulation). De plus, ils peuvent



s'évaporer dans les climats chauds, voyager à travers l'atmosphère et se déposer dans un environnement plus froid. Parmi les douze composés persistants spécifiquement identifiés par la convention de Stockholm, neuf d'entre eux sont des pesticides organochlorés (l'aldrin, le chlordane, la dieldrin, l'endrine, l'heptachlore, le mirex, l'hexachlorobenzène, le DDT, le toxaphène). Les pesticides « organochlorés » sont principalement utilisés en agriculture et sont destinés pour protéger les cultures agricoles contre les parasites (herbicides, fongicides et insecticides) mais peuvent également être utilisés à des fins domestiques. Après leur utilisation ces substances chimiques persistent et peuvent contaminer les différents compartiments de l'environnement: eau, air, sol. En effet, ces composés peuvent passer d'un compartiment à l'autre par différents mécanismes de transfert physiques (désorption, évaporation, érosion, etc.) ou biologiques (métabolisation, bioturbation, bioconcentration, etc.). Les pesticides peuvent être responsables de pollutions diffuses et chroniques et/ou aiguës et accidentelles, lors de leur fabrication, transport, utilisation ou lors de l'élimination de produits en fin de vie, dégradés, inutilisés ou interdits. L'infiltration de pesticides dans l'environnement peut causer un empoisonnement chronique affectant des communautés entières. Les pesticides peuvent être absorbés par contact avec la peau, inhalés en tant que poussière ou vapeur, ou ingérés avec de la nourriture ou de l'eau contaminée. L'intoxication aiguë avec ce type de produit est relativement rare à moins d'ingestion volontaire ou accidentelle. Les pesticides organochlorés sont des substances nocives qui sont à l'origine de nombreuses maladies. De manière générale, les composés organochlorés induisent tout d'abord des troubles digestifs suivis par des troubles neurologiques (engourdissement, faiblesse musculaire, etc.) accompagné d'une grande fatigue. A ceci, succèdent des convulsions et parfois une perte de conscience. Aussi, les organochlorés peuvent induire des troubles du système cardiovasculaire (perturbation du rythme cardiaque) et

du système hématopoïétique provoquant une diminution du taux de globules rouges et de globules blancs avec des risques de leucémie (Berryman et Giroux, 1994; Castrilli *et al.*, 1987). Un bon nombre de pesticides provoquent des atteintes du système respiratoire favorisant ainsi les surinfections pouvant être à l'origine de bronchites, rhinites et pharyngites. De plus, les pesticides sont également reconnus comme cause de cancers et peuvent être aussi à l'origine de multiples perturbations endocriniennes, affectant ainsi le système reproductif, causant infertilité, fausses couches, morts fœtales. L'impact sur la santé et l'environnement dépend autant du type de pesticides que du niveau de l'exposition. Au fur et à mesure que les pesticides augmentent dans la chaîne alimentaire, ils deviennent plus concentrés. Les niveaux les plus élevés d'organochlorés se trouvent chez les êtres humains et les oiseaux qui se nourrissent de poissons. L'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) estime à trois millions par an le nombre des personnes empoisonnées par des pesticides, la plupart dans des pays en développement.

#### ***1.2.1.11 Composés phénoliques***

La présence des composés phénoliques dans l'environnement résulte le plus souvent de pollution d'origine industrielle (industrie chimique et papetière, pétrochimie, etc.). Le phénol est à la base de la production d'un grand nombre de produits de la chimie fine; ceux-ci représentent environ 15% de la consommation du phénol (Perrin et Scharff, 2002). Ces produits sont des alkylphénols tels que le nonylphénol, les bisphénols (biphénol A et biphénol S), des diphénols (tels que hydroquinone, le pyrocatechol), les chlorophénols, etc. Par exemple, le nonylphénol sert à la fabrication des agents tensio-actifs, alors que le biphénol A, sert à la fabrication des résines époxydes, des polycarbonates et des polysulfones. Les apports de ces composés dans l'environnement proviennent également des effluents de stations d'épuration des eaux usées (industrielles et municipales) ou de rejets directs dans les milieux aquatiques (Hartmann *et al.*,

2007; Kolpin *et al.*, 2002). Les particuliers y contribuent via certains shampoings et produits d'entretien rejetés dans les égouts jusqu'aux stations d'épuration.

#### ***1.2.1.12 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)***

Les HAP sont des composés organiques constitués de deux à sept cycles fusionnés (de cinq à six atomes de carbones par cycle) ce qui leur confère une certaine stabilité et une faible solubilité en milieu aqueux. Les HAP sont largement répandus dans l'environnement et leur provenance peut être d'origine naturelle ou anthropique. Les HAP d'origine naturelle proviennent essentiellement des feux de forêts, des activités volcaniques et des processus géochimiques tandis que les HAP d'origine anthropique sont formés principalement lors des pyrolyses ou de combustions incomplètes ou soit lors de processus de carbonisation. Les HAP présentent un risque sanitaire cependant leur toxicité est très variable et dépend des propriétés physico-chimiques de ceux-ci. En effet, certains HAP sont faiblement toxiques alors que d'autres comme le benzo(a)pyrène, le benzo(a)anthracène, le chrysène, ou le benzo(b) fluoranthène, sont des cancérigènes et mutagènes reconnus depuis plusieurs années (Leoz-Garziandia, 2000).

#### ***1.2.1.13 Réglementation des micropolluants réfractaires dans les eaux usées résiduaire***

Si la réglementation relative aux micropolluants organiques (ex. composés phénoliques, pesticides, HAP, etc.) dans les eaux destinées à la consommation humaine sont bien établies par la plupart des agences environnementales des pays industrialisés (Canada, États-Unis, et Communauté Européenne, etc.), il n'en va pas de même pour les micropolluants présents dans les eaux résiduaire à la sortie des stations d'épuration. Or, ces rejets sont plus en plus problématiques par leur apport de composés perturbateurs endocriniens dans l'environnement et perturbent le fragile équilibre des systèmes biologiques dont l'homme est tributaire.

Actuellement, les niveaux d'épuration souvent imposés aux stations d'épuration municipales peuvent être scindés en trois grands groupes:

- Les niveaux de rejets pour les MES et les matières;
- Les niveaux de rejets pour les formes de composés azotés;
- Les niveaux de rejets pour le phosphore auxquels il faut ajouter les niveaux de rejets pour les qualités microbiologiques lorsque les rejets s'effectuent notamment en zones sensibles de baignades.

Les exigences annuelles, quadrimestrielles, mensuelles et hebdomadaires pour les rejets municipaux de  $\text{DBO}_5$  sont représentées dans le Tableau 1.3, selon les technologies de traitement (Dartois, 1992; Laurin, 2006).

Même si les normes relatives aux micropolluants organiques dans les eaux usées traitées ne sont pas encore clairement établies, il faut cependant noter que les réglementations associées à ces rejets deviennent de plus en plus contraignantes. Des conférences et colloques portant sur les analyses et la toxicité des polluants émergents (produits pharmaceutique et de soins personnels: PPSP) se sont multipliées à travers le monde au cours de ces dix dernières années. Par exemple, en 2004, un atelier multilatéral a été organisé par Environnement Canada, Santé Canada, le ministère de l'Environnement de l'Ontario, Agriculture et Agroalimentaire Canada et le Réseau canadien de l'eau (Ostapyk *et al.*, 2007). Cet atelier portant sur le réseau de surveillance et l'apport des PPSP dans l'environnement a permis d'examiner de manière approfondie trois domaines de recherche sur les PPSP (les méthodes d'analyse, les échantillons et les effets) et de recommander des stratégies permettant de mettre en œuvre le programme de recherche.

**Tableau 1-3 Réglementation québécoise concernant la qualité des rejets d'eaux résiduaires urbaines: exigences annuelles, quadrimensuelles, mensuelles et hebdomadaires pour les rejets en DBO<sub>5</sub> et MES selon la technologie (Dartois, 1992; Laurin, 2006).**

Types de stations	Annuelles		Quadrimensuelles		Mensuelles		Hebdomadaires	
	DBO <sub>5</sub>	MES	DBO <sub>5</sub>	MES	DBO <sub>5</sub>	MES	DBO <sub>5</sub>	MES
Boues activées	20 mg.L <sup>-1</sup> ou 90%	20 mg.L <sup>-1</sup> ou 90%	30 mg.L <sup>-1</sup> ou 85%	30 mg.L <sup>-1</sup> ou 85%	30 mg.L <sup>-1</sup> ou 85%	30 mg.L <sup>-1</sup> ou 85%	30 mg.L <sup>-1</sup> ou 85%	30 mg.L <sup>-1</sup> ou 85%
Biodisques	25 mg.L <sup>-1</sup> ou 80%	25 mg.L <sup>-1</sup> ou 80%	35 mg.L <sup>-1</sup> ou 70%	35 mg.L <sup>-1</sup> ou 70%				
Biofiltration	N/D	20 mg.L <sup>-1</sup> ou 90%	N/D	30 mg.L <sup>-1</sup> ou 85%	N/D	30 mg.L <sup>-1</sup> ou 85%	N/D	30 mg.L <sup>-1</sup> ou 85%
Étangs aérés -A	30 mg.L <sup>-1</sup> ou 65%		E: 25 mg.L <sup>-1</sup> ou 80% H: 30 mg.L <sup>-1</sup> ou 60%					
Étangs aérés -B	25 mg.L <sup>-1</sup> ou 75%		E: 20 mg.L <sup>-1</sup> ou 85% H: 25 mg.L <sup>-1</sup> ou 70%					
Étang aéré -C	20 mg.L <sup>-1</sup> ou 85%		E: 15 mg.L <sup>-1</sup> ou 90% H: 20 mg.L <sup>-1</sup> ou 80%					
Physico-chimiques		N/D		N/D		N/D		N/D

## **1.2.2 Stratégies de traitement des eaux résiduaires contenant des polluants organiques réfractaires**

Les rejets industriels et urbains présentent des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette diversité explique les efforts consentis actuellement dans la recherche de technologies de traitement adaptés à chaque situation. Pour ce faire, des méthodes chimiques, physico-chimiques, physiques et biologiques sont étudiées et leur couplage est souvent envisagé.

### **1.2.2.1 Biodégradabilité des effluents résiduaires**

Les composés organiques retrouvés dans les effluents de type industriels et urbains peuvent être scindés en deux groupes: les substances organiques *biodégradables* et les substances organiques *récalcitrantes* (ou réfractaires). Les substances biodégradables sont des substances qui peuvent être minéralisées par transformation microbienne alors que les substances dites récalcitrantes sont des composés qui restent sous forme inchangée vis à vis des microorganismes. Les composés récalcitrants qui ne sont pas biodégradables peuvent être *xénobiotiques* (molécules chimique de synthèse) ou des *biogéniques* (substance produites naturellement). Pour appréhender et estimer la traitabilité d'un effluent quelconque par voie biologique ou non, des tests de biodégradabilité sont souvent effectués. De nombreux tests concernant l'étude de la biodégradation aérobie ont été mis au point dans le but de prévoir la biodégradation des substances organiques. La biodégradabilité d'un composé est fonction de sa structure et de paramètres physico-chimiques tels que le pH, température, pression partielle. Par exemple, une des méthodes simples et rapides pour l'évaluation de la biodégradabilité d'un effluent peut consister à mesurer simultanément la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO). En général, lorsque le ratio DBO/DCO est largement inférieur

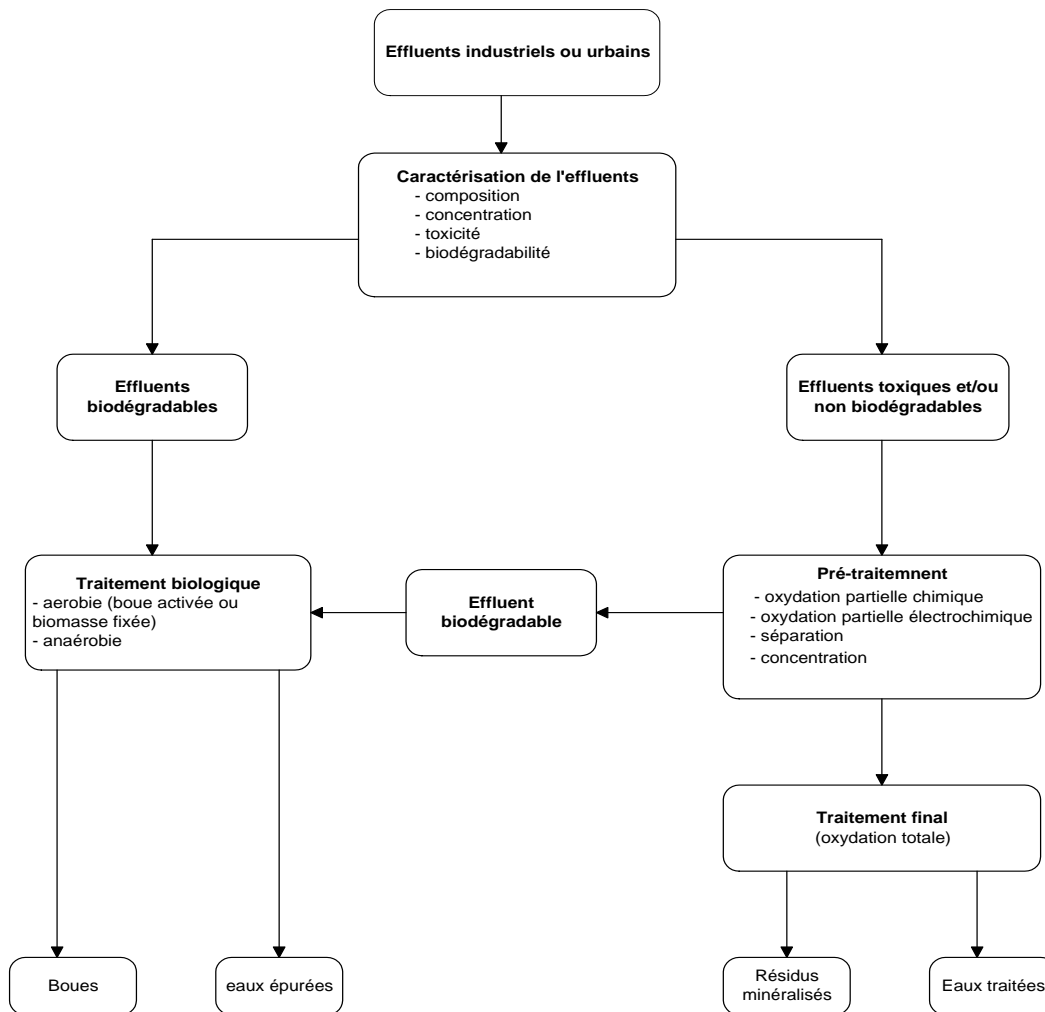
à 1, l'effluent est difficilement ou modérément biodégradable, alors que pour un ratio près de 1 indique que l'effluent peut être avantageusement traité par voie biologique (Raghavacharya, 1997). On peut également citer le test de biodégradabilité de Zhan-Wellens (OECD, 1981) qui se fait dans des conditions se rapprochant de celles d'une station d'épuration aérobie avec un rapport substance/biomasse favorisant sa dégradation. Sa durée de 28 jours permet l'adaptation des microorganismes. Le test est effectué avec des boues activées, en présence de la substance à tester comme seule source de carbone et d'énergie. Un taux de dégradation du carbone organique dissous (COD) de plus de 20% est le signe d'une dégradation intrinsèque primaire (modification de la substance de départ). Un taux de dégradation du COD de plus de 70% peut être considéré comme le signe d'une dégradation ultime ou de minéralisation complète et le composé peut être classé biodégradable. La biodégradation d'un tel composé dans l'environnement est assurée avec une grande certitude, cependant la dégradation peut être lente ou se réaliser uniquement dans des conditions favorables.

#### ***1.2.2.2 Techniques de traitement des eaux résiduaires industrielles et urbaines***

D'une façon générale, l'efficacité des traitements varie en fonction de la concentration du polluant, de la concentration des autres substances l'accompagnant et de la forme sous laquelle les composés se présentent. Le polluant organique cible peut être solidement enrobé dans une matrice minérale, adsorbé en surface ou sur des colloïdes ou combiné à une substance organique ou inorganique. C'est la raison pour laquelle, il est souhaitable de connaître au préalable et dans les détails toutes les étapes de production de l'effluent à traiter, de déterminer la concentration des réactifs, des produits et sous-produits relargués dans l'effluent. La mesure des débits et des études de toxicité et de biodégradabilité des produits purs ou en mélange sont également des paramètres importants. Le choix d'une stratégie de traitement nécessite une investigation propre

à chaque type d'effluent, concernant la nature de l'effluent et les facteurs externes qui peuvent intervenir (disposition des résidus issus du traitement, aspects économique, contexte légal, etc.). La Figure 1.2 présente un organigramme des différentes techniques pouvant être utilisées pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux industrielles et urbaines.





**Figure 1-2 Organigramme des différentes techniques pouvant être utilisées pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux industrielles et urbaines**

### **1.2.2.3 *Traitement biologique***

Les procédés de décontamination biologiques sont les plus couramment utilisés en assainissement des eaux résiduaires. En effet, ces procédés où les bactéries sont les principaux acteurs de la dégradation sont relativement peu coûteux et aisés à mettre en place. Leur efficacité pour l'élimination des polluants plus difficilement biodégradables peut être améliorée par utilisation de microorganismes spécifiques et par fixation de ceux-ci sur des supports, ce qui leur permet de mieux supporter les chocs toxiques et les débits très variables. Généralement économique, le traitement biologique est choisi lorsque l'effluent contient des composés biodégradables et non toxiques. Deux voies sont possibles pour réaliser la transformation des composés organiques: la voie aérobie si l'oxygène de l'air est associée et la voie anaérobie si la dégradation s'effectue à l'abri de l'air (en milieu réducteur).

#### **1.2.2.3.1 Traitement biologique aérobie**

Le traitement biologique aérobie est le procédé le plus adéquat pour traiter à grande échelle un effluent constitué de composés biodégradables. Parmi les composés toxiques aromatiques, le phénol est l'un des composés qui a été largement étudié par voie biologique aérobie. La biodégradation de ce composé peut être réalisée avec des boues activées de station d'épuration urbaine (Seigneur, 1992). Des taux de dégradation du phénol de plus de 98% peuvent être obtenus en moins de trois jours. En revanche, en présence d'effluent à faible concentration de composés biodégradables, le traitement biologique conventionnel n'est pas très efficace, car les vitesses de dégradation sont faibles et les substances à éliminer persistent. Les systèmes d'épuration à biomasse fixée sont particulièrement bien adaptés à l'élimination de composés difficilement biodégradables en faible concentration. La dégradation biologique du phénol en réacteur colonne à biomasse fixée a été étudiée par Tabka (1991). La vitesse de dégradation du phénol en

condition aérobie atteignait  $6.7 \text{ g.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$  avec une alimentation continue d'une solution de phénol de  $5 \text{ g.L}^{-1}$ . Zidane *et al.* (2006) ont également étudié la performance d'un biofiltre à garnissage plastique pour le traitement d'effluents fortement contaminés en phénol (300 à  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ). L'opération du système en mode continu permettait d'éliminer 98% de la DCO et un abattement total du phénol pouvait être obtenu en imposant un temps de rétention hydraulique 2.5 h (Zidane *et al.*, 2006).

#### *1.2.2.3.2 Traitement biologique anaérobie*

Le traitement anaérobie est très intéressant pour des effluents organiques à forte concentration ( $\text{DBO} > 500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) générés par exemple par des industries agroalimentaires. Il offre de nombreux avantages (comparativement au traitement aérobie): faible production de boues qui sont stabilisées, production d'un gaz combustible comme sous-produit, le méthane (Blais, 2006). La biodégradation des HAP par voie anaérobie est moins étudiée. Longtemps considérée comme irréalisable, les récents résultats montrent qu'il y a un potentiel réel des flores anaérobies à dégrader ces composés.

#### *1.2.2.4 **Traitement chimique par oxydation avancée***

Les technologies d'oxydation avancée sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\circ$ ) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels (Suty *et al.*, 2003). Par exemple, les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone ( $10^9$  fois plus élevée) (Parsons, 2004). Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi totalité des molécules organiques. Ces composés réagissent

avec les doubles liaisons  $-C=C-$  et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires (Gogate et Pandit, 2004). Ces POA (Procédé d'Oxydation Avancé) ont été appliqués la décoloration des eaux (Hsing *et al.*, 2007; Wu et Chang, 2006), la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques (Ikehata et El-Din, 2006), le traitement des eaux usées industrielles (Martinez-Huitle et Ferro, 2006), le traitement de lixiviat d'enfouissement et pour le traitement de boues municipales (Flotron *et al.*, 2003), etc. Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels (Drogui *et al.*, 2007; Panniza *et al.*, 2006; Szpyrkowicz *et al.*, 2005). La plupart de ces technologies ont été développées et appliquées qu'à l'échelle laboratoire, d'autres par contre comme le couplage  $O_3/H_2O_2$  ont fait leur preuve à l'échelle industrielle (Galey et Palawski, 1993).

Parmi ces différents POA, on retrouve notamment les procédés combinant divers réactifs chimique tel que le procédés de peroxonation, le réactif de Fenton, les procédés photochimique en phase homogène (UV/ $O_3$ ; UV/ $H_2O_2$  ; photoFenton) et en phase hétérogène (procédé photocatalytique), des procédés sonochimiques, électrochimique ainsi que des procédés utilisant la radiolyse. Ces différents procédés ont été détaillés dans le chapitre 2 relatif à l'article revu :

François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier and Jean-François Blais (2009) Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des Sciences de l'eau* 22(4) 535-564.

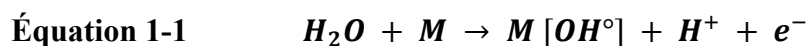
### 1.2.3 Procédés d'oxydation électrochimique

#### 1.2.3.1 Intérêts et spécificité de l'électrooxydation

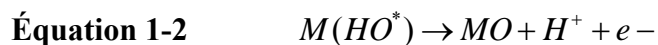
L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte. 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.

En effet, les effluents industriels et les eaux usées municipales peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet direct sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO<sub>2</sub>; Ti/RuO<sub>2</sub>; Ti/SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, Gr, etc.) sont couramment utilisées (Gandini *et al.*, 1998; Rajeshwar et Ibanez, 1997). Employées à l'anode, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées. Dans bien des cas, l'oxydation anodique de polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables (Comninellis *et al.*, 1992). Par exemple, à l'anode les phénols sont oxydés en acide maléique, les cyanures sont oxydés en cyanates, les sulfures sont oxydés en sulfates, etc. (Calvin et Poon, 1997; Comninellis, 1992). Il est important de souligner que ces électrodes dites à forte surtension d'oxygène permettent d'oxyder des composés non oxydables chimiquement ou difficilement oxydables (Pulgarin *et al.*, 1994). Des molécules réputées non oxydables ou difficilement oxydables chimiquement (acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), chlorophénol, pentachlorophénol, etc.) peuvent être oxydées par voie électrochimique

directe (Nagata *et al.*, 2006; Pillaud, 1987). Plusieurs auteurs (Bockris *et al.*, 1990; Comninellis, 1992) ont étudié les mécanismes d'oxydation électrochimique des molécules organiques. Néanmoins, la nature du matériau d'anode influence de manière significative la sélectivité et l'efficacité du processus d'oxydation directe. Basés sur le modèle de Comninellis, deux types d'électrode anodiques peuvent être distingués: les électrodes dites « actives » et celles dites « non actives » (Comninellis 1994). 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 de radicaux hydroxyles adsorbés (à la surface de l'anode) (équation 1.1).



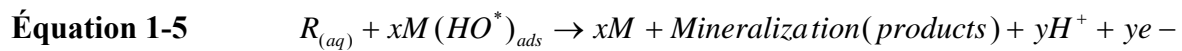
En effet, avec ce type d'électrodes actives, il y a une forte interaction entre l'électrode (M) et les radicaux hydroxyles (OH°). Ces radicaux hydroxyles peuvent interagir avec l'anode pour former un « super oxyde » (oxyde supérieur) MO (équation 1.2).



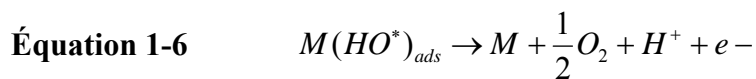
En utilisant ce type d'électrodes, le couple redox MO/M agit comme un médiateur/intermédiaire dans l'oxydation des composés organiques R (présent dans la phase aqueuse) (équation 1.3). Cette réaction est en compétition avec la réaction secondaire de formation d'oxygène, laquelle est due à la décomposition du « super oxyde » (équation 1.4).



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 hydroxyles (Martinez-Huitle et Ferro, 2006; Martinez-Huitle et Brillas, 2008). En revanche, avec les électrodes non-actives, peu d'interactions existent entre les radicaux hydroxyles et la surface, ainsi l'oxydation des composés organiques est régit par les radicaux hydroxyles et peut résulter des réactions totalement oxydantes tel que décrit dans l'équation suivante:



Où x et y sont les coefficients stœchiométriques. Cette réaction (équation 1.5) est en compétition avec la réaction secondaire de décharge anodique transformant les radicaux hydroxyles en oxygène (équation 1.6).

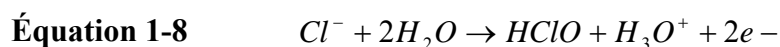
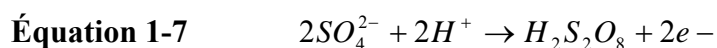


Quelques auteurs affirment que l'oxydation directe par des anodes en Ti/IrO<sub>2</sub> a lieu par la formation d'un super oxyde M-O<sub>x+1</sub> dans la structure plutôt que par les radicaux hydroxyles et cela à cause d'une enthalpie d'adsorption de M-OH supérieur (Kapalka *et al.*, 2008; Martínez-

Huitle and Brillas, 2008; Martínez-Huitle and Ferro, 2006). En comparaison, sur les anodes Ti/SnO<sub>2</sub>, les radicaux hydroxyles 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 et plus la réactivité de l'anode pour l'oxydation de 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.

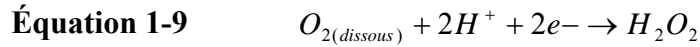
### 1.2.3.2 Oxydation indirecte

Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. Par exemple, en présence d'ions sulfates et d'ions chlorures, ceux-ci peuvent être oxydés à l'anode et formés respectivement en solution l'acide persulfurique (H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) et l'acide hypochloreux (HClO) (équation 1.7 et 1.8), des oxydant puissants capables d'oxyder ou de modifier la structure des molécules organiques réfractaires (Canizares *et al.*, 2002; 2005; Murugananthan *et al.*, 2005) et conduire ainsi à la formation de composés plus oxydés.



Aussi, lors de l'électrolyse, il est possible de générer *in situ* le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par réduction cathodique de l'oxygène dissous (Drogui *et al.*, 2001):

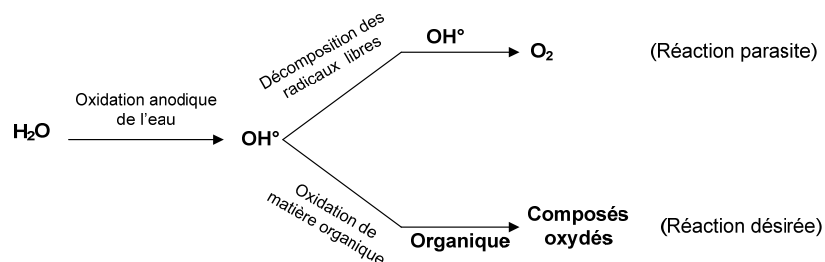




La production *in situ* d'oxydant en solution lors de l'électrolyse ainsi que la formation de radicaux libres sur des sites actifs de l'électrode n'est pas observé dans toutes les cellules électrolytiques. Ces réactions dépendent de plusieurs paramètres dont le type et la structure des électrodes. Sont proposés dans les sections suivantes, des critères globaux de mesure d'efficacité épuratoire et quelques paramètres opératoires pouvant grandement influencer l'élimination des polluants organiques.

### 1.2.3.3 Paramètres globaux de mesure d'efficacité de procédé d'oxydation électrochimique

L'action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse d'une solution aqueuse chargée en matière organique peut être résumée schématiquement (Figure 1.3) de la manière suivante :



**Figure 1-3 Schéma descriptif de l'oxydation anodique de composés organiques**

Dans un tel système, les radicaux libres ( $OH^\bullet$ ) formés électrochimiquement oxydent les molécules organiques (réaction désirée), lesquels radicaux sont également capables de se décomposer en oxygène (réaction parasite) dans un système de réaction parallèle. L'efficacité épuratoire dans un tel système dépend donc de la vitesse relative de ces deux réactions parallèles.

### 1.2.3.3.1 Rendement en courant

Le rendement de courant,  $\eta$ , est un paramètre essentiel afin d'évaluer l'efficacité de ce processus. La détermination du rendement de courant est nécessaire pour dimensionner un réacteur et pour évaluer la consommation d'énergie électrique nécessaire au traitement électrochimique; elle peut se faire selon deux méthodes différentes: soit par la méthode mesurant le débit d'oxygène, soit par la mesure de la DCO ou du COT. Dans le cadre du traitement de l'eau, l'objectif est de former des espèces oxydantes afin de dégrader des polluants organiques, la formation d'oxygène moléculaire correspond donc à une réaction parasite. Dans ce cas, le rendement de courant correspond au rapport entre la quantité de courant utilisée pour la formation de composés oxydants et la quantité de courant utilisée pour former l'oxygène moléculaire.

**Équation 1-10** 
$$\eta_t = \frac{Q_{O_2} - (Q_{O_2})_{orga}^t}{Q_{O_2}}$$

Dans cette expression  $Q_{O_2}$  représente le débit d'oxygène formé pendant un essai à blanc (en l'absence d'organique) et  $(Q_{O_2})_{orga}^t$  représente le débit d'oxygène formé pendant l'oxydation de la solution chargée en matière organique. Le rendement en courant instantané peut être également déterminé à partir de la mesure de la DCO qui s'exprime comme suit:

**Équation 1-11** 
$$\eta = \frac{[(DCO)_t - (DCO)_{t+\Delta t}] FV}{8I.\Delta t}$$

où  $(DCO)_t$  et  $(DCO)_{t+\Delta t}$  représentent respectivement la demande chimique en oxygène ( $g\ O_2\ dm^{-3}$ ) au temps  $t$  et  $t+\Delta t$ ,  $I$  l'intensité de courant électrique (A),  $F$  la constante de Faraday

(96500 C.eq<sup>-1</sup>) et V le volume de l'électrolyte (dm<sup>-3</sup>). Le choix de la méthode  $\eta$  dépend de la solubilité des sous-produits de dégradation (Comninellis, 1992). L'efficacité instantanée du courant électrique est déterminée à partir de la DCO lorsque les sous-produits issus de l'oxydation sont solubles (absence de dépôt de couche sous forme de film mince ou épais à l'électrode). En revanche, lorsque les sous-produits issus de l'électrolyse peuvent être solubles ou insolubles la méthode utilisant la mesure de l'oxygène dissous est plus appropriée à la détermination de l'efficacité instantanée du courant électrique. Il est également possible de définir l'efficacité moyenne du courant électrique ( $\eta_m$ ) lors de l'électrolyse. Il se définit comme suit:

$$\text{Équation 1-12} \quad \eta_m = \frac{[DCO_0 - DCO_t].F.V}{8.I.t}$$

Dans cette expression,  $DCO_0$  et  $DCO_t$  représentent la concentration en oxygène dissous au temps 0 et t, respectivement. Le terme  $\eta_m$  est aussi appelé rendement faradique moyen, lequel peut être exprimé comme suit:

$$\text{Équation 1-13} \quad \eta_m = \frac{q_r}{q_t}$$

$q_r$  étant la quantité d'électricité réellement utilisée pour l'oxydation de la matière organique alors que  $q_t$  représente la quantité totale d'électricité consommée lors de l'électrolyse.

D'autre part, il est important de noter que, le rendement instantané en courant électrique est en grande partie lié à l'intensité de courant limite ( $I_{lim}$ ) de diffusion des espèces électro-actives

soumises à l'électro-oxydation. Dépendamment de l'intensité de courant appliquée ( $I_{\text{appl}}$ ), deux types de régimes opératoires peuvent être identifiés:

- $I_{\text{appl}} < I_{\text{lim}}$ : l'électrolyse est contrôlée par le transfert électronique (c.a.d. le courant électrique), l'efficacité ( $\eta$ ) instantanée du courant électrique est égal à 100% et la DCO décroît linéairement avec le temps;
- $I_{\text{appl}} > I_{\text{lim}}$ : l'électrolyse est contrôlée par le transport de matière, des réactions secondaires (telle que la formation de l'oxygène) se déroulent à l'électrode, entraînant ainsi une décroissance de l'efficacité du courant électrique. Dans ce cas, l'élimination de la DCO suit une tendance exponentielle due à la cinétique électrochimique qui est limitée par le processus d'apport en espèce électro-actives de la solution vers l'électrode.

Dans un processus électrochimique contrôlé par le transport de matière, le courant limite de diffusion ( $I_{\text{lim}}$ ) est défini comme étant l'intensité de courant pour laquelle la vitesse de réaction est la plus rapide. Le courant limite de diffusion peut être exprimé comme suit:

**Équation 1-14**       $I_{\text{lim}} = nFK_SAC$

où  $n$  représente le nombre d'électrons échangés;  $F$  est la constante de Faraday ( $\text{C.mol}^{-1}$ ),  $K_S$  est le coefficient apparent de transfert de matière ( $\text{m.s}^{-1}$ );  $A$  est la surface géométrique de l'électrode ( $\text{m}^2$ );  $C$  est la concentration du polluant ( $\text{mol.L}^{-1}$ ). Le courant limite peut également être défini comme suit:

**Équation 1-15**  $I_{\text{lim}}(t) = 4FAK_s DCO(t)$

$I_{\text{lim}}(t)$  et  $DCO(t)$  représentent respectivement le courant limite (ampère) et la demande chimique en oxygène à un instant  $t$  quelconque.

#### 1.2.3.3.2 Demande électrochimique en oxygène et taux d'oxydation

La demande électrochimique en oxygène (DEO) est la quantité d'oxygène actif (exprimée en g d'oxygène par litre de solution) formée électrochimiquement et utilisée pour l'oxydation complète des composés organiques contenus dans un litre de solution (Gandini *et al.*, 1998).

**Équation 1-16**  $DEO = \eta_m \cdot \frac{32 \cdot I \cdot \tau}{4 \cdot F \cdot V}$

où  $\tau$  représente le temps d'électrolyse requis pour que  $\eta_m$  soit nul. À partir de la DEO, il est possible de déterminer le degré d'oxydation (ou taux d'oxydation) des matières organiques dans des conditions expérimentales données. Le taux (X) d'oxydation électrochimique exprimé en pourcentage se définit comme le rapport entre la demande électrochimique en oxygène (DEO) et la demande chimique en oxygène initial  $(DCO)_0$ .

**Équation 1-17**  $X(\%) = \frac{DEO}{(DCO)_0} \cdot 100$

### ***1.2.3.4 Paramètres expérimentaux affectant l'oxydation électrochimique***

L'efficacité d'un processus d'électro-oxydation est basée principalement sur la nature de l'électrode (matériau d'anode) mais également sur les conditions opératoires de l'électrolyse telle que la concentration initiale du composé organique à oxyder, la densité de courant anodique, la température et le pH.

#### ***1.2.3.4.1 Influence du type d'électrode***

Chaque matériau d'anode est le siège d'une compétition entre la physisorption de radicaux  $\text{OH}^\circ$  (processus de combustion) et la chimisorption d'atome d'oxygène (processus de conversion). Ainsi, les électrodes à faible surtension d'oxygène favorisent le processus de conversion ainsi que la formation d'oxygène moléculaire. L'objectif du procédé étant de dégrader des composés organiques persistants, il est essentiel d'utiliser des électrodes à forte surtension d'oxygène, c'est-à-dire des électrodes permettant de limiter la formation d'oxygène moléculaire et d'augmenter la formation de radicaux  $\text{OH}^\circ$  adsorbés. Il existe de nombreux types d'électrodes à surtension d'oxygène élevée susceptibles de traiter des effluents contenant divers composés organiques: Ti/Pt, Ti/Pt-Ir, Ti/IrO<sub>2</sub>, Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/PbO<sub>2</sub>, Ta/PbO<sub>2</sub>, BDD, Ti/BDD (Boron Doped Diamond), Ti/SnO<sub>2</sub>, etc. L'influence de la nature de l'électrode anodique a été clairement mise en évidence sur des effluents synthétiques contenant du phénol (Comninellis, 1994). Les électrodes anodiques utilisées pour l'étude sont des électrodes de titane recouvertes d'une couche catalytique de Pt, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub>. Le meilleur rendement d'enlèvement a été obtenu avec l'électrode Ti/SnO<sub>2</sub> avec un rendement d'efficacité de courant supérieur à 55%; tandis que pour les autres électrodes, les valeurs d'efficacité de courant obtenues se situent entre 10 et 18%. Les électrodes de diamants (Boron-doped Diamond (BDD)) et Ti/BDD sont les électrodes possédant la plus forte activité catalytique. De ce fait, ce matériau d'anode est très intéressant et

très attractif pour la dégradation de composés organiques particulièrement réfractaires. Beck *et al.* (2000), ont mis en évidence l'influence de la nature du matériau d'anode en comparant l'efficacité de différentes électrodes tels que Si/BDD, Ti/SnO<sub>2</sub>, Ta/PbO<sub>2</sub> et Pt, sur le rendement de dégradation d'une solution de phénol (Beck *et al.*, 2000). Les résultats obtenus pour les différentes électrodes sont respectivement 97%, 80%, 57% et 37% de dégradation du phénol. En plus de posséder une très forte activité catalytique, l'électrode de diamant permet de produire par oxydation indirecte du H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, un oxydant puissant capable de dégrader divers substrats organiques et ainsi augmenter l'efficacité du système. Cependant, la fragilité ainsi que la faible conductivité du système de support en Si constitue un obstacle pour les applications du BDD à plus grande échelle. Par ailleurs, l'efficacité d'un système électrolytique peut être liée à la forme et la structure des électrodes. Des électrodes rectangulaires, circulaires et concentriques sont couramment employées, dépendamment du type de réacteur et des conditions hydrodynamiques souhaitées (écoulement laminaire ou turbulent) (Chen, 2004). Le principal objectif est l'obtention de la plus grande surface d'échange possible avec une bonne tenue dans le temps. D'autres paramètres peuvent intervenir dans le choix d'une électrode tels que la tenue mécanique ou l'aptitude de l'électrode à subir un traitement de décolmatage ou de décarbonatation. Des électrodes en métal déployé sont couramment utilisées. Cette configuration offre une bonne tenue mécanique, une grande surface d'échange par rapport aux électrodes pleines et constitue de fait un bon promoteur de turbulence permettant d'accroître le coefficient de transfert à l'interface électrode-électrolyte (Coeuret et Storck, 1993).

Le choix de l'électrode anodique est essentiel pour une dégradation efficace d'effluent contenant des polluants organiques persistants. Même plusieurs études ont démontré l'efficacité de

certaines électrodes pour la dégradation de polluants organiques réfractaires, il est nécessaire pour des applications industrielles éventuelles de connaître leurs coûts et leur stabilité.

#### 1.2.3.4.2 Influence du pH

L'oxydation électrochimique des composés organiques peut fortement dépendre du pH de la solution à traiter. Des études effectuées avec quelques produits organiques tels que le phénol, la 1.4-benzoquinone, l'aniline et l'acide benzoïque ont démontré que le rendement de courant faradique augmente avec le pH de la solution (Gandini *et al.*, 1998). Cependant, d'autres études contradictoires ont montré un meilleur rendement d'oxydation de composés organiques (ex. HAP, phénol, etc.) sans ajustement préalable du pH (pH autour de la neutralité) en utilisant une électrode catalytique de titane recouverte d'oxyde de ruthénium (Tran *et al.*, 2009; Yavuz and Kaporal, 2006). Yavuz and Kaporal (2006) indiquaient que l'électro-oxydation sans ajustement initial du pH (pH autour de 7) était plus efficace lors de l'oxydation du phénol, comparativement aux rendements enregistrés en imposant des valeurs de pH de 3.0 et 11.0. Par ailleurs, une autre étude montrait que l'effet du pH était insignifiant lorsqu'une solution de colorant (colorant Orange II) a été soumise à la dégradation par voie électrochimique sur des électrodes de titane dopées en bore et en diamant (Ti/BDD) fonctionnant à une densité de courant de  $200 \text{ mA.m}^{-2}$  (Chen et Chen, 2006).

#### 1.2.3.4.3 Influence du courant d'électrolyse

Le courant d'électrolyse est l'un des paramètres opératoires les plus importants dans le processus d'électro-oxydation. Plusieurs études ont montré que plus la densité de courant augmente, et plus l'efficacité du système augmente (augmentation du rendement d'enlèvement du COD et de la biodégradabilité) (Deshpande *et al.*, 2005; Tran *et al.*, 2009). Deshpande *et al.* (2005) ont montré une efficacité optimale de traitement d'effluent pharmaceutique à  $222 \text{ A.m}^{-3}$ . Cependant, il



semblerait qu'il y aurait un seuil au-delà duquel la densité de courant aurait une influence significative sur le rendement de courant. Ce seuil dépend naturellement du type de composé organique à dégrader ainsi que de sa concentration. Dans le cas du phénol, il a été montré que pour des densités de courant inférieures à  $100 \text{ mA.cm}^{-2}$  et pour une solution aqueuse de phénol à la concentration initiale de  $2 \text{ g.L}^{-1}$  de phénol, le rendement faradique est pratiquement indépendant de la densité de courant. En revanche, pour des solutions de phénol plus concentrées ( $4$  et  $10 \text{ g.L}^{-1}$ ), le rendement faradique diminue quand la densité de courant augmente (Gandini *et al.*, 1998).

#### 1.2.3.4.4 Influence du type et de la concentration en électrolyte

Le type et la concentration en électrolyte jouent un rôle essentiel dans le passage de courant à travers la cellule électrochimique. Le passage du courant électrique à travers le milieu aqueux se fait par conductivité ionique, c'est-à-dire que sous l'action du champ électrique généré entre les 2 électrodes, les espèces ioniques présentes en solution vont donc migrer vers les électrodes et induire ainsi des réactions d'oxydo-réduction. On comprend ainsi aisément que le type et la concentration en électrolyte jouent un rôle essentiel dans le passage du courant à travers la cellule électrochimique. En effet, plus les espèces ioniques présentes en solution sont mobiles (conductivité ionique propre à chaque espèce) et nombreuses et plus cela facilitera le passage du courant électrique. A l'inverse, un effluent caractérisé par une faible conductivité va se comporter comme une résistance et va donc limiter fortement le passage du courant, se répercutant ainsi par une dissipation de l'énergie électrique dans l'effluent sous forme de chaleur. De même, la distance entre les deux électrodes influence le passage du courant, plus la distance inter-électrode est grande et plus la résistance liée à la migration des espèces ioniques sera importante, cela revient à ajouter une résistance électrique dans le circuit. La conductivité de la

solution dépend également de la température. En effet, l'activité des espèces en solution d'un point de vue thermodynamique, dépend de la température, plus celle-ci est élevée et plus l'activité est grande augmentant ainsi la conductivité de la solution.

#### 1.2.3.4.5 Influence de la nature et de la concentration du polluant organique

Le rendement de courant dépend sensiblement de la nature des composés organiques présents dans la solution à traiter. Les composés organiques aromatiques sont particulièrement intéressants à étudier en raison de leur toxicité, de leur comportement réfractaire vis-à-vis des traitements conventionnels, de leur faible biodégradabilité et de leur présence dans de multiples eaux résiduaires industrielles. Des études ont montré que les groupements donneurs d'électrons (-OH, -NH<sub>2</sub>) sur un cycle aromatique favorisent (contrairement aux groupements accepteurs -COOH, -SO<sub>3</sub>, -NH<sub>3</sub>...) la dégradation électrochimique du cycle aromatique au dépens de la réaction parasite de dégagement d'oxygène et par conséquent conduisent à des rendements faradiques plus élevés. Ceci met en évidence le caractère électrophile de l'oxydation électrochimique des composés organiques (Gandini *et al.*, 1998).

Le rendement faradique moyen augmente lorsque la concentration du composé organique augmente. En effet, des études ont montré que la vitesse de disparition de composés organiques était limitée par le transport de ceux-ci de l'électrolyte vers la surface de l'électrode. De ce fait, plus la concentration initiale du composé organique est importante dans le milieu, plus le flux de celui-ci ainsi que de ses intermédiaires réactionnels est important au voisinage de l'électrode. Un modèle théorique permettant de relier le rendement faradique à la concentration du composé organique a été développé par Gandini *et al.* (1998) :

**Équation 1-18**      
$$\frac{1}{\eta} = 1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{C_{org}}$$

Dans cette expression,  $k_1$  représente la constante de vitesse dépendant de la nature du composé organique et  $k_2$  la constante dépendant de la nature de l'électrode utilisée. Le rendement de courant diminue au cours de l'électrolyse (en mode batch) en raison de la diminution de la concentration du composé organique et de ces intermédiaires.

#### ***1.2.3.5 Application de l'électrooxydation pour le traitement de divers types d'effluents***

L'application des électrotechnologies à la protection de l'environnement a déjà montré son efficacité dans l'élimination de composés organiques (Couper *et al.*, 1990; Lin et Peng, 1994; Rajkumar *et al.*, 2001; Rajkumar et Palanivelu, 2003; Wang et Lemley, 2002). De même, l'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique (Drogui *et al.*, 2007). En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. Plusieurs études ont démontré le potentiel de l'électro-oxydation pour la dégradation de divers type de polluants présents dans divers types d'effluents à caractère organique issus d'industrie textiles (Wang *et al.*, 2004), des eaux usées urbaines, de tannerie, ainsi que des eaux usées issus d'industries de production de huile olive (Gotsi *et al.*, 2005; Moraes et Bertazzoli, 2005; Morao *et al.*, 2004; Rao et al., 2001). En particulier, Panizza *et al.* (2006) en appliquant la technique d'électro-oxydation à des eaux usées industrielles contenant des hydrocarbures poly-aromatiques (acide naphthalène sulfonique et acide anthraquinone sulfonique) obtiennent des taux

d'élimination de la DCO allant jusqu'à 94% dépendamment du type d'électrode anodique utilisée, de la densité de courant appliquée et de la concentration en électrolytes.

### **1.3 Hypothèses de travail et objectifs de recherche**

#### **1.3.1 Hypothèses**

La pollution de l'environnement par les composés organiques persistants représente de nos jours un défi majeur auquel fait face les scientifiques et les gestionnaires de l'environnement. Dans l'optique de réduire au maximum voire éliminer complètement le rejet d'effluent encore contaminé par ce type de polluants dans le milieu récepteur, il est nécessaire d'intégrer dans les filières de traitement des eaux une étape supplémentaire visant à dégrader plus efficacement ces composés persistants. Cette étape supplémentaire, indépendante ou en couplage avec d'autres étapes du traitement conventionnelles, doit répondre à certains critères en termes de faisabilité et de coûts de fonctionnement raisonnable. De ce point de vue, les techniques d'oxydation électrochimiques sont particulièrement intéressantes. L'électro-oxydation est une application des propriétés électrochimiques pouvant être utilisée pour éliminer les polluants organiques toxiques. L'oxydation électrochimique de composés organiques peut s'effectuer soit exclusivement sur l'électrode (effet direct) et/ou par génération *in situ* d'un oxydant en solution (effet indirect). L'action directe, obtenue par décharge anodique de la molécule d'eau, conduit à la génération de radicaux libres ( $\text{OH}^\circ$ ) sur l'électrode, lesquelles espèces sont capables d'oxyder plusieurs molécules organiques complexes, non oxydables chimiquement ou difficilement oxydables (HAP, HAM, hormones et dérivés hormonaux, composés phénoliques, composés organochlorés, etc.). L'action indirecte contribue également à l'oxydation de ces polluants organiques par

génération d'un oxydant ( $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) capable de modifier la structure de certaines molécules organiques et de conduire ainsi à la formation de composés plus oxydés. Cette technique électrolytique combinant à la fois l'effet direct et indirecte du courant électrique peut être ainsi mise à profit afin de soumettre divers types d'effluents à des traitements plus poussés avant leur rejet dans le milieu récepteur. L'électrooxydation permettrait soit de dégrader complètement les différents composés organiques réfractaires contenu dans les eaux usées, soit de les dégrader partiellement afin d'augmenter leur biodégradabilité et ainsi envisager éventuellement un couplage avec un traitement biologique.

### **1.3.2 Objectifs de recherche**

L'objectif général de cette étude consiste à concevoir, tester et optimiser un procédé de traitement électrochimique d'oxydation à l'échelle du banc d'essai en laboratoire pour le traitement des eaux résiduaires contenant divers types de composés organiques persistants. Les objectifs spécifiques de cette étude se traduisent comme suit :

- Évaluer et optimiser les paramètres inhérents à l'électrooxydation ;
- Évaluer l'efficacité de l'électrooxydation pour le traitement d'effluent synthétique contenant divers types de composés organiques persistants ;
- Caractériser l'effluent après traitement, c'est-à-dire déterminer les intermédiaires de dégradation et évaluer la biodégradabilité ainsi que la toxicité de l'effluent traité ;
- Mettre en place une stratégie de traitement afin d'accroître la capacité de dégradation de ces polluants organiques réfractaires à travers les stations d'épuration des eaux usées ;

- Appliquer ce traitement d'oxydation électrochimique sur des effluents réels.

### 1.3.3 Enjeux et originalité de l'étude

Le sujet proposé est d'actualité car il s'agit de faire face aux micropolluants organiques tels que les perturbateurs endocriniens (hormones et dérivés hormonaux, composés phénoliques, pesticides, etc.) qui échappent pour la plupart à l'épuration classique des eaux usées industrielles. Ces composés sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent également un risque pour la santé humaine (effets cancérigènes et effets nocifs sur le système immunitaire). Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants organiques dans l'environnement, ces eaux usées résiduares doivent être soumises à des traitements plus poussés. Plusieurs procédés tels que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été proposés. Ils sont certes efficaces, mais leur application à grande échelle est souvent limitée. Certains POA nécessitent souvent une consommation en réactifs chimiques trop importantes notamment le procédé peroxone ( $O_3/H_2O_2$ ), le procédé Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) ou le procédé UV/ $H_2O_2$ . L'emploi de réactifs chimiques représente non seulement un coût élevé mais également des contraintes liées au transport, à la gestion et à la manutention de produits souvent dangereux et pour certains cela engendrent une production de boues dont il faut disposer (transfert de pollution). D'autres POA tels que les procédés sonochimiques ou les procédés par radiolyse nécessitent une consommation énergétique trop importante. De même, les POA impliquant une source d'irradiation UV sont très sensibles aux caractéristiques de l'effluent (absorption du rayonnement UV) et nécessitent souvent un traitement préalable. Enfin, les procédés en phase hétérogène tels que les procédés photocatalytiques sont limités par le transfert de matière.

Dans le cadre de cette étude, nous proposons une autre approche de traitement d'oxydation avancée basée sur l'application des propriétés électrochimiques. Les procédés d'oxydation électrochimiques se distinguent des autres POA classiques car ils ne nécessitent pas forcément d'ajout de produits chimiques et peuvent agir sur les polluants par deux actions simultanées. L'application du procédé électrolytique permet de transformer des molécules complexes en molécules généralement moins toxiques et plus facilement biodégradables. Ce procédé d'électrooxydation peut également oxyder complètement ces composés en dioxyde de carbone, réduisant ainsi le caractère persistant de ces effluents. Comme tout procédé d'oxydation avancée, l'électrooxydation n'est pas sélective vis-à-vis des micropolluants réfractaires (réaction avec les radicaux hydroxyles) et de ce fait, ne peut être employé pour traiter des effluents trop chargés en matière organique en raison d'une demande énergétique trop importante. Un traitement préalable est souvent nécessaire (traitement primaire et secondaire) afin d'éliminer la matière organique facilement décantable et facilement biodégradable pour se focaliser ensuite sur la matière organique réfractaire.

Ainsi, la présente étude a pour but de développer et tester un procédé d'électrooxydation pour la dégradation de divers types de micropolluants organiques appartenant à différentes familles chimiques ayant différentes propriétés physico-chimiques (toxicité, persistance, polarité, etc.). Pour ce faire, une unité expérimentale de type laboratoire a été spécialement conçue pour le projet, laquelle possède une configuration hydrodynamique particulière et de multiples fonctionnalités permettant de tester divers paramètres physico-chimiques pouvant influencer le processus de dégradation.

Plusieurs études ont montré l'efficacité de l'électrooxydation pour la dégradation de polluants organiques en solution synthétique. Comninellis (1992) a notamment étudié la dégradation du

phénol en comparant différents types d'électrodes anodiques et des taux d'abattement du COT très satisfaisants (90% pour  $50 \text{ Ah.dm}^{-3}$ ) ont été enregistrés. De même, Muruganathan *et al.*, (2006 et 2007) ont étudié la dégradation du bisphenol A et de la  $17\beta$ -estradiol en solution synthétique utilisant Ti/BDD comme matériau. Ils obtinrent 100% d'abattement de ces polluants pour des densités de courant imposées de  $35.7 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $24 \text{ mA.cm}^{-2}$  respectivement. Néanmoins, la plupart des études repertoriées dans la littérature exhibent des rendements de dégradation de micropolluants très satisfaisants et ce, en imposant des conditions d'électrolyse poussées (densité de courant importante) et/ou des temps de traitement relativement longs. La prise en compte de la consommation énergétique est importante afin d'évaluer la viabilité d'un tel procédé à grande échelle. De même, peu d'études ont utilisé la méthodologie des plans d'expériences afin de modéliser et optimiser précisément les conditions opératoires. La présente étude se distingue des autres études repertoriées dans la littérature en se basant sur le développement de modèles mathématiques prédictifs pour décrire et optimiser précisément ce procédé d'électrooxydation pour la dégradation de polluants organiques ciblés.

Par ailleurs, les effets direct et indirect du courant électrique sont deux actions pouvant intervenir simultanément lors de l'électrolyse d'un effluent donné ou lors de la dégradation d'un polluant cible. Lors de l'électrolyse, il est souvent difficile de dissocier ces deux effets. En revanche, il est possible d'évaluer la contribution de chacun d'eux. La contribution de ces effets a rarement été mise en évidence dans la littérature (selon nos connaissances actuelles). Dans la présente étude, nous avons mis en place une méthodologie expérimentale nous permettant d'évaluer la contribution de chacun d'eux lors de la dégradation de polluants organiques cibles. Cette évaluation permet la compréhension des mécanismes de dégradation mis en jeu.



Enfin, une fois ce procédé d'électrooxydation optimisé en solution synthétique, celui-ci a été employé pour le traitement d'un effluents réel issu de station d'épuration d'eaux usées (après traitement secondaire) artificiellement contaminé par du BPA. L'application d'un tel procédé sur un effluent réel est nécessaire en vue d'une application à grande échelle. Il s'agit d'évaluer l'effet d'une matrice complexe et savoir si ce procédé est efficace pour la dégradation du BPA même en présence de matière organique résiduelle (DCO réfractaire). Ce travail contribuera donc à élargir les applications de l'électrochimie, une technologie propre et économiquement viable, dans l'industrie des technologies environnementales.

#### **1.4 Démarche méthodologique**

La majeure partie de cette étude a consisté à travailler sur des solutions synthétiques afin de mettre clairement en évidence l'influence des différents paramètres inhérents à l'électrooxydation (nature des électrodes, intensité de courant, temps de rétention, pH, concentration en électrolyte, conductivité, etc.). Les travaux de recherche réalisés dans le cadre de ce doctorat ont tout d'abord commencé par la caractérisation de la cellule d'électrooxydation afin d'évaluer la capacité de production d'agents intermédiaires oxydants tel que le chlore actif. Par la suite, ce procédé de décontamination a été appliqué pour le traitement d'effluents contenant divers types de micropolluants organiques, tels que des colorants de synthèse, un pesticide (l'atrazine), un antibiotique (la chlortétracycline) et enfin le Bisphénol A. L'ordre des composés étudié s'est ainsi faite en fonction de leur persistance croissante et/ou de la difficulté d'analyse croissante.

Les premiers composés organiques persistants étudiés sont les colorants du fait de leur facilité d'analyse (spectrométrie visible). La démarche méthodologique appliquée pour cette première

étude consiste à se focaliser tout d'abord sur la dégradation d'un colorant modèle, de faire varier successivement les différents paramètres d'opérations, d'évaluer les performances et déterminer les conditions optimales pour ensuite les appliquer sur d'autres types de colorant organiques.

La seconde partie repose sur la dégradation électrochimique de l'atrazine utilisant Ti/SnO<sub>2</sub> et Ti/IrO<sub>2</sub> comme matériau d'anode. Contrairement à l'étude sur les colorants, cette étude a été menée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. L'utilisation d'un logiciel de plan d'expérience et de surface de réponse (Design-Expert 7) a permis, d'évaluer clairement les effets propres à chaque paramètre, de déterminer leurs éventuelles interactions et également d'optimiser le processus d'électrooxydation. Un plan factoriel complété par un plan central composite a été employé pour ce polluant.

La troisième partie concerne le traitement électrochimique de la chlortétracycline (CTC). Cette partie a permis d'approfondir les connaissances sur la méthodologie des plans d'expériences afin de décrire plus précisément le processus électrochimique mis en jeu et d'optimiser les différents paramètres en termes d'efficacité et de coût de traitement. Une nouvelle électrode de Ti/PbO<sub>2</sub> a été mise à disposition pour la réalisation de cette étude. Enfin, il a été possible d'évaluer la part de l'effet direct et indirect du courant électrique pour la dégradation électrochimique du CTC et ainsi comprendre plus précisément les mécanismes d'oxydation mis en jeu.

Concernant l'étude du bisphenol A, trois types d'électrodes anodiques ont été utilisés, Ti/SnO<sub>2</sub>; Ti/IrO<sub>2</sub> et Ti/PbO<sub>2</sub>. Ces électrodes ont été étudiées par une analyse voltampérométrique et comparées en termes d'efficacité de dégradation. Un nouveau type de plan d'expérience a été employé pour réaliser cette étude (Box Behnken) et un mécanisme réactionnel de dégradation a été proposé pour la dégradation électrochimique du BPA en se basant sur l'analyse des sous-produits et d'informations trouvées dans la littérature. Enfin, la dernière partie de ce doctorat

s'est orienté sur la dégradation du BPA en solution réelle. Pour cela, des eaux usées issues d'une station d'épuration après traitement secondaire ont été prélevées et dopées par ce polluant réfractaire. L'efficacité de ce procédé a été évaluée en termes d'abattement du polluant organique, mais également en termes d'épuration globale de l'effluent réel.

Ces parties ont été réalisées par ordre de difficultés croissantes. L'étude successive de polluants cibles de nature différentes s'est accompagnée d'une difficulté supplémentaire, d'un aspect technique complémentaire, et/ou d'un approfondissement des connaissances et des mécanismes relatifs à ce procédé. La méthodologie employée a permis de développer un procédé d'oxydation électrochimique capable de traiter efficacement divers types de composés organiques réfractaires et ce, à un coût de traitement raisonnable.

#### **1.4.1 Polluants étudiés**

Du fait de leur facilité d'analyse, les colorants ont été la première famille de polluants étudiés, ce qui a permis de se familiariser rapidement avec l'unité expérimentale et la technologie d'électrooxydation. Le méthyl violet 2B a été choisi comme colorant modèle pour la première étude. Ce colorant est un triphényl méthane possédant des propriétés mutagènes et agit comme poison mitotique (perturbe la division cellulaire). Les tryphénylméthanes ont été largement utilisés dans les industries textiles et de pâtes et papiers pour la coloration du nylon, de la laine, de la soie et du coton (Zawlotzki Guivarch, 2004). Ce type de colorant est hydrophile et de ce fait, possède peu d'affinité avec la biomasse (faible adsorption) et passe généralement à travers les systèmes conventionnels de traitement des eaux usées (Carliell et *al.*, 1995 ; Bell 1998). Trois autres types de colorants ont également fait l'objet de cette étude : le Trypan bleu (diazotique), l'Acridine orange (amino acridine) et l'Eosin Yellowish (Xanthène). Ces colorants ont été sélectionnés car ils possèdent tous des structures chimiques complexes et différentes représentant

ainsi une très large gamme de colorants organiques de synthèse. Le Trypan Bleu est un composé très toxique utilisé pour colorer les tissus vivants, lequel présente des propriétés tératogènes, mutagènes et cancérigènes. L'acridine orange présente également des propriétés cancérigènes et est utilisé comme fluorochrome (colorant ADN) ainsi que pour la fabrication d'autres colorants. Enfin l'Eosin Yellowish est un composé moins toxique très utilisé dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et également dans les industries textiles.

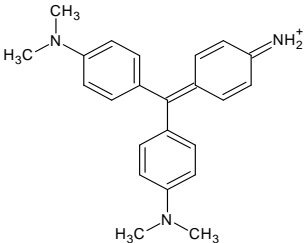
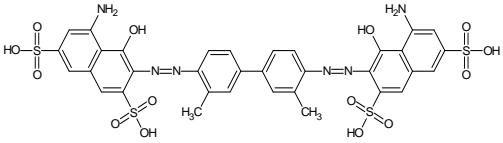
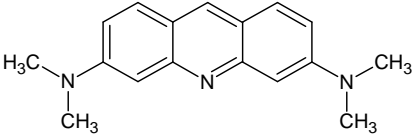
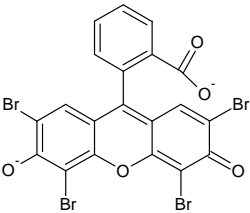
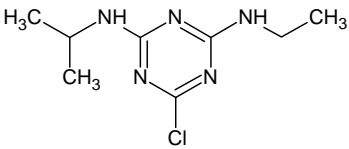
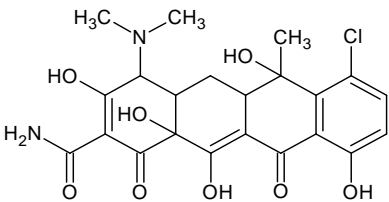
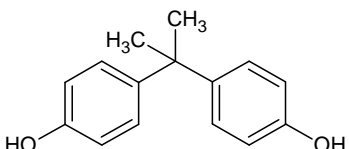
La seconde partie de cette étude s'est focalisée sur la dégradation de l'atrazine. L'atrazine est un herbicide appartenant à la famille des triazines. Ce pesticide a été largement utilisé partout dans le monde pour traiter les cultures de lin et de maïs. Ce composé a été sélectionné car en plus d'être présent en grande quantité dans l'environnement, celui-ci est très toxique, persistant et présente des propriétés perturbatrices endocriniennes. De plus, l'atrazine s'adsorbe faiblement sur les particules de sols et de ce fait, se retrouve dans les eaux de surface et les eaux souterraines.

La troisième partie de cette étude a été consacrée à la dégradation de la chlortétracycline, un antibiotique très répandu dans le monde et principalement employé dans les industries d'élevage. Le rejet d'antibiotiques dans l'environnement représente un sujet de préoccupation en raison de leur impact potentiel sur les êtres vivants. Seulement une faible proportion des antibiotiques ingérés sont métabolisés, la majorité est ainsi excrétée à travers les urines et les excréments des animaux sous forme inchangée. Les résidues des composés pharmaceutiques, telle que la chlortétracycline rejetés par le ruissellement agricole ou par les stations d'épuration des eaux usées sont fréquemment détectés dans les eaux de surface, les eaux souterraines et même dans l'eau potable. Les tétracyclines sont des molécules amphothères et possèdent de multiples groupements fonctionnels chargés (phénol, amine, alcool, etc.). De ce fait, diverses interactions

peuvent exister entre les multiples fonctionnalités et peuvent fortement influencer leur enlèvement dans les eaux usées.

Enfin, la dernière partie de cette étude correspond à la dégradation du Bisphénol A. Le Bisphénol A a été sélectionné car il s'agit d'un polluant très persistant et reconnu pour ses propriétés perturbatrices endocriniennes. Le Bisphénol A a été largement utilisé partout dans le monde pour la fabrication de plastique de type polycarbonate, résine epoxy et acrylique. Le bisphenol A ne peut être traité efficacement par les filières classiques de traitement des eaux et se retrouve ainsi dans les eaux de surface, les eaux souterraines et dans l'eau potable (Lui *et al.*, 2009 ; Suzuki *et al.*, 2004). Les différents polluants étudiés sont présentés dans le tableau 1-4.

**Tableau 1-4 : Polluants étudiés**

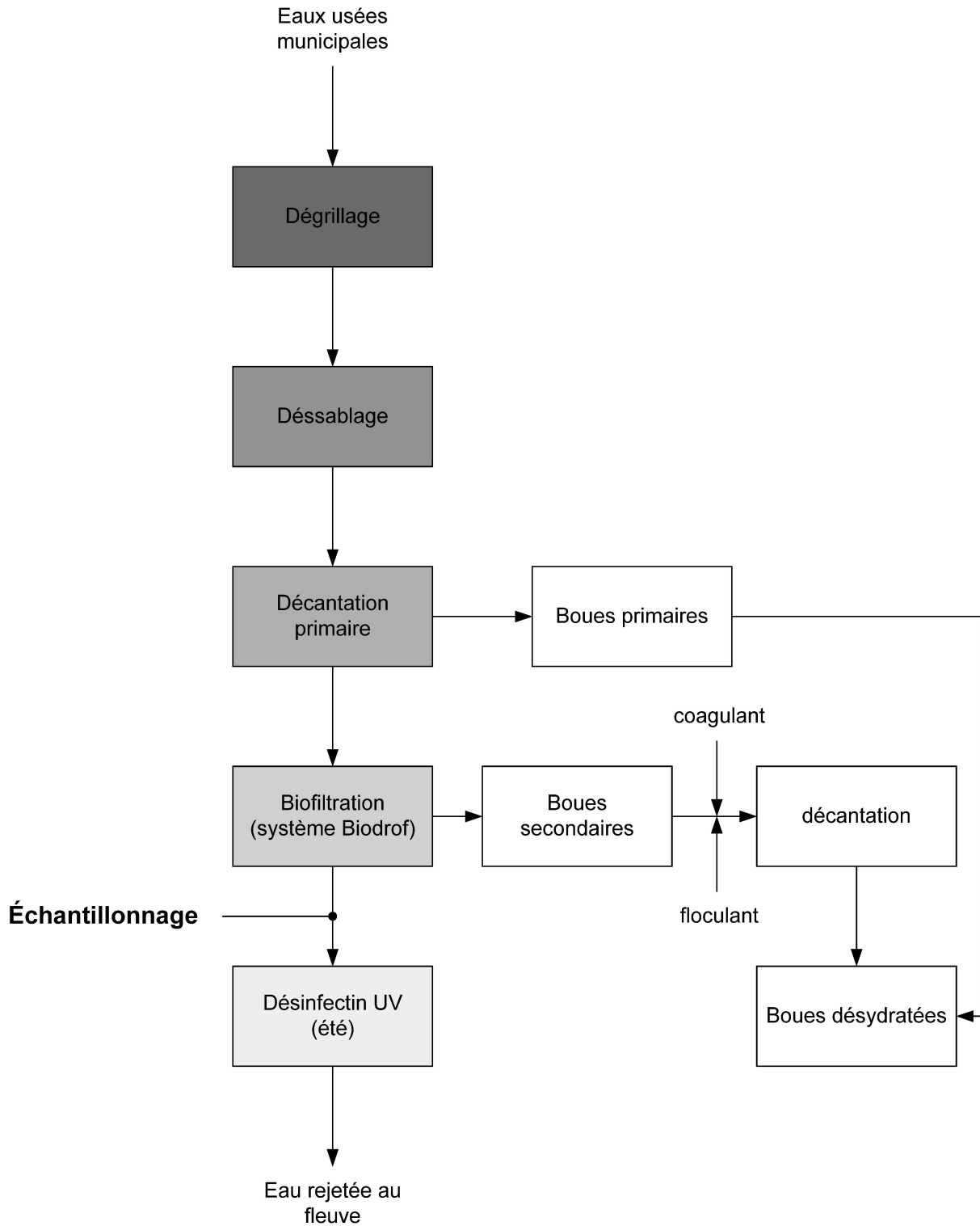
<b>Polluant</b>	<b>structure chimique</b>	<b>Formule et poids moléculaire</b>	<b>solubilité</b>
Méthyl violet 2B (MV2B) <i>Colorant</i>		$C_{24}H_{28}ClN_3$ 380 g.mol <sup>-1</sup>	23 g.L <sup>-1</sup>
Trypan Bleu (TRP) <i>Colorant</i>		$C_{34}H_{28}N_6O_{14}S_4$ 873 g.mol <sup>-1</sup>	1 g.L <sup>-1</sup>
Acridine Orange (ACR) <i>Colorant</i>		$C_{17}H_{19}N_3$ 265 g.mol <sup>-1</sup>	28 g.L <sup>-1</sup>
Eosin Yellowish (EOY) <i>Colorant</i>		$C_{20}H_6Br_4O_5$ 692 g.mol <sup>-1</sup>	-
Atrazine (ATR) <i>Pesticide</i>		$C_8H_{14}ClN_5$ 216 g.mol <sup>-1</sup>	33 mg.L <sup>-1</sup>
Chloretétracycline (CTC) <i>antibiotique</i>		$C_{22}H_{24}Cl_2N_2O_8$ 515,3 g.mol <sup>-1</sup>	8,6 g.L <sup>-1</sup>
Bisphénol A (BPA) <i>plastifiant</i>		$C_{15}H_{16}O_2$ 228.3 g.mol <sup>-1</sup>	300 mg.L <sup>-1</sup>

### **1.4.2 Préparation de solutions synthétiques**

Les solutions synthétiques ont été préparées individuellement à partir d'eau distillée et de composés organiques de grade analytique. Une conductivité minimale de la solution synthétique est nécessaire afin que le processus d'électrolyse puisse avoir lieu (transfert du courant électrique par conductivité ionique). Du chlorure de sodium et/ou du sulfate de sodium est ajouté à cette solution dans une gamme de concentration allant de  $0.1 \text{ g.L}^{-1}$  à  $1.0 \text{ g.L}^{-1}$ .

### **1.4.3 Échantillonnage et caractérisation des eaux réelles**

Dans l'optique d'évaluer l'efficacité du procédé d'électrooxydation sur des effluents réels contenant des micropolluants organiques, des échantillons d'eaux usées ont été prélevés et artificiellement contaminés par du BPA ( $1.0 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Ces effluents proviennent de la station municipale d'eaux usées de la ville de Québec. La filière de traitement de cette station se compose d'un prétraitement comprenant un dégrillage et désablage, d'un traitement primaire caractérisé par une décantation gravitaire, suivi d'un traitement secondaire par biofiltration (système BIODROF) et enfin d'un traitement de désinfection aux ultraviolets fonctionnant exclusivement en période estivale. La filière de traitement des eaux usées de la station municipale de la ville de Québec a été décrite dans la figure 1-12. Les effluents utilisés dans le cadre de cette étude ont été prélevés après traitement secondaire, à la sortie d'une unité de biofiltration. L'effluent prélevé se caractérise par une DCO =  $70 \pm 17 \text{ mg. L}^{-1}$ , un pH =  $7,74 \pm 0,13$  et un TSS =  $18 \pm 5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Les échantillons ont été collectés et stockés dans des bouteilles en polypropylène et conservés à  $4^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 1-4** Filière de traitement des eaux usées de la station d’épuration de la ville de Quebec (secteur Est), Canada.



#### 1.4.4 Montage et caractéristiques des cellules d'électro-oxydation

Le réacteur électrolytique utilisé lors de cette étude est fait en matériaux PVC et possède une capacité de 2 L avec des dimensions de 15 cm de hauteur et 14 cm de diamètre. Cette cellule électrolytique est constituée de 2 électrodes anodiques et 2 électrodes cathodiques circulaires placées horizontalement et connectées individuellement au générateur de courant. Ces électrodes, conçues en métal déployées disposent d'une surface pleine de 65 cm<sup>2</sup> et 45 cm<sup>2</sup> de surface vide (entre les mailles), celle-ci sont placées (en parallèle) de telle sorte qu'une anode soit immédiatement suivie d'une cathode avec une distance inter-électrode de 1 cm (voir la Figure 1.4). Le matériau constituant les anodes est soit du titane recouvert d'oxyde d'étain (Ti/SnO<sub>2</sub>) soit du titane recouvert d'oxyde d'irridium (Ti/IrO<sub>2</sub>) ou soit du titane recouvert d'oxyde de plomb (Ti/PbO<sub>2</sub>); tandis que le matériau constituant les cathodes est exclusivement du titane (Ti).

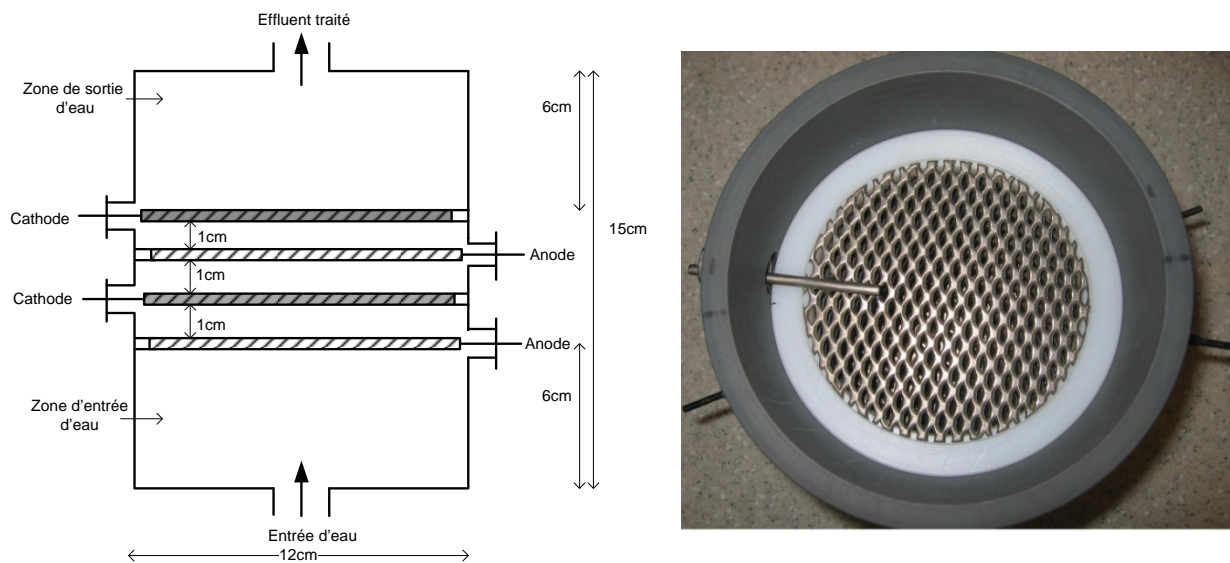
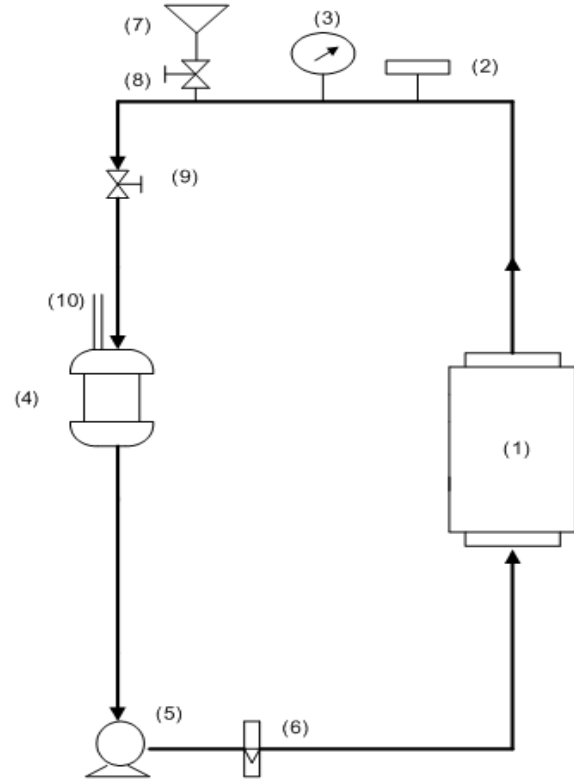


Figure 1-5 Cellule cylindrique à électrodes circulaires



- (1) Cellule électrolytique;
- (2) Valve à pointeau (0-5 bar);
- (3) Manomètre;
- (4) Réservoir PVC (1 L);
- (5) Pompe centrifuge;
- (6) Débitmètre à eau;
- (7) Entonnoir de remplissage;
- (8) et (9) Valves;
- (10) Évén.

**Figure 1-6** Unité expérimentale, photo et structure schématique du montage

#### **1.4.5 Fonctionnement de l'unité expérimentale**

L'unité expérimentale décrite schématiquement en Figure 1.5 fonctionne en circuit fermé. Ce système électrolytique est constitué d'un réservoir en PVC d'une capacité de 1 L (4), d'une pompe de recirculation (5), de la cellule électrolytique (1), d'un débitmètre (6), de valves, d'un manomètre (3), et d'un générateur de courant. La pompe à débit variable (modèle 90VDC-KB, Atlantis Pompe Ste-Foy, Québec) assure la recirculation de l'eau à travers le système. Le débit de recirculation variant entre  $2.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  est mesuré par le débitmètre à eau. Les électrodes sont connectées à un générateur de courant de modèle Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, Ontario, Canada) permettant de délivrer une intensité maximale de 70 A et une tension maximale de 40 V. Le système électrolytique est également doté d'un évent (10), caractérisé par un tube en PVC placé en haut de l'unité expérimentale, afin d'évacuer de façon sécuritaire les éventuels gaz produits durant l'électrolyse et évitant par la même occasion toute surpression du système. Au début de chaque essai, l'effluent à traiter est injecté dans l'unité expérimentale par le biais d'un entonnoir (7) précédé d'une valve (8) et installé dans le circuit hydraulique (partie supérieure du circuit). Le système fonctionnant en circuit fermé, les valves (8) et (9) restent fermées, la prise d'échantillon se fait au niveau de la valve (9).

#### **1.4.6 Méthodologie de plan d'expérience**

L'utilisation de plan d'expérience est un outil indispensable, particulièrement dans le domaine du développement de procédés afin d'appréhender correctement les différents mécanismes de fonctionnement d'un processus expérimental. En effet, la méthodologie de plan d'expérience est une démarche statistique permettant avec un minimum d'essais expérimentaux de caractériser un processus par un modèle mathématique. Cette approche statistique permet de déterminer les éventuelles interactions entre les divers paramètres régissant ce processus, d'évaluer les erreurs

expérimentales ainsi que les erreurs d'ajustement du modèle et bien sûr, dans une optique d'optimisation, de pouvoir prédire avec justesse n'importe quelle valeur comprise dans le domaine expérimental. En d'autres termes, la méthodologie de plan d'expérience permet d'extraire le maximum d'informations avec un minimum d'essais expérimentaux (l'expérience coûte cher en temps et en moyen) afin de caractériser un processus de manière la plus précise possible.

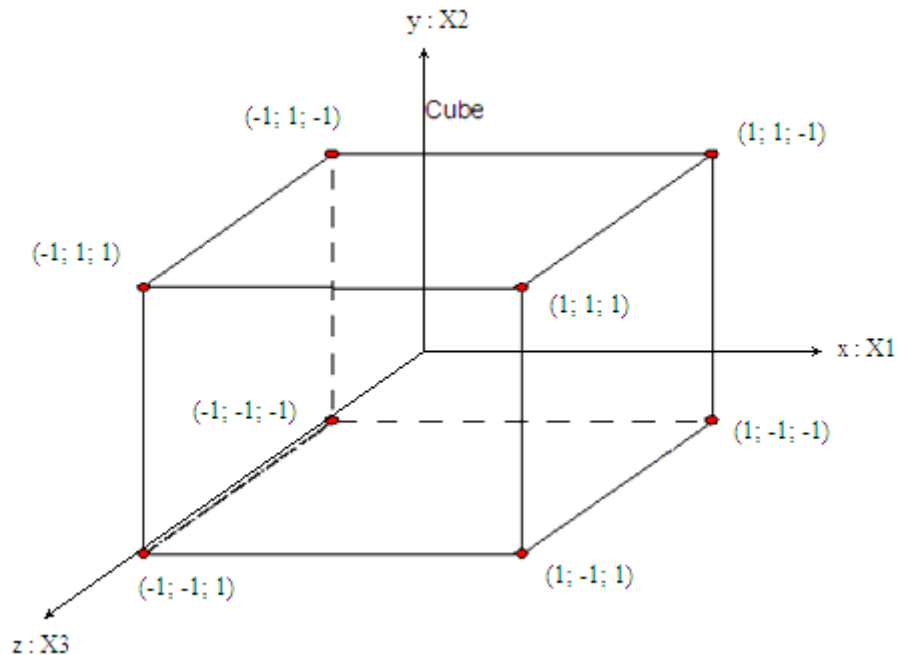
Cette méthode statistique est cependant fastidieuse et nécessite une multitude de calculs statistiques afin de trouver et de valider le modèle mathématique caractérisant le plus précisément possible le phénomène ou le processus étudié. Pour cela, un logiciel de plan d'expérience, Design-Expert version 7, offrant une multitude de possibilités a été utilisé afin de planifier les expérimentations.

#### ***1.4.6.1 Plan factoriel***

Parmi les différents plans expérimentaux, les plans factoriels sont les plus courants car ils sont simples à mettre en œuvre et ils permettent de mettre en évidence très rapidement l'existence d'interactions entre les facteurs. L'hypothèse de base est d'assigner à chaque facteur sa valeur la plus basse (-1) et sa valeur la plus haute (+1). En d'autres termes, cela revient à normaliser les facteurs afin de pouvoir les comparer entre eux. Il est donc plus aisé, à partir de cette hypothèse, de passer par une matrice d'expérience permettant de planifier les différents essais à réaliser. Les plans factoriels sont basés sur des critères d'orthogonalités c'est-à-dire que les niveaux de chaque paramètres (-1 et +1) sont combinés les uns avec les autres. Ainsi, pour  $k$  facteurs, on se retrouve avec un ensemble de  $2^k$  valeurs possibles.

Par exemple pour trois facteurs ( $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ ), le plan factoriel peut être représenté sous la forme d'un cube (Figure 1.6) dont les coordonnées spatiales correspondent aux valeurs normalisées des

différents facteurs ( $x = X_1$  ;  $y = X_2$  ;  $z = X_3$ ). Ainsi, dans le cas d'un plan factoriel, les essais à réaliser ( $N = 2^3$ ) correspondent aux sommets du cube  $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ .



**Figure 1-7 Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan factoriel pour  $k=3$ .**

Le plan factoriel est un outil de décision qui permet d'obtenir le maximum d'informations sur les effets et interactions des différents facteurs influençant la réponse, mais en aucun cas, il ne peut être utilisé exclusivement pour une optimisation d'un processus donné.

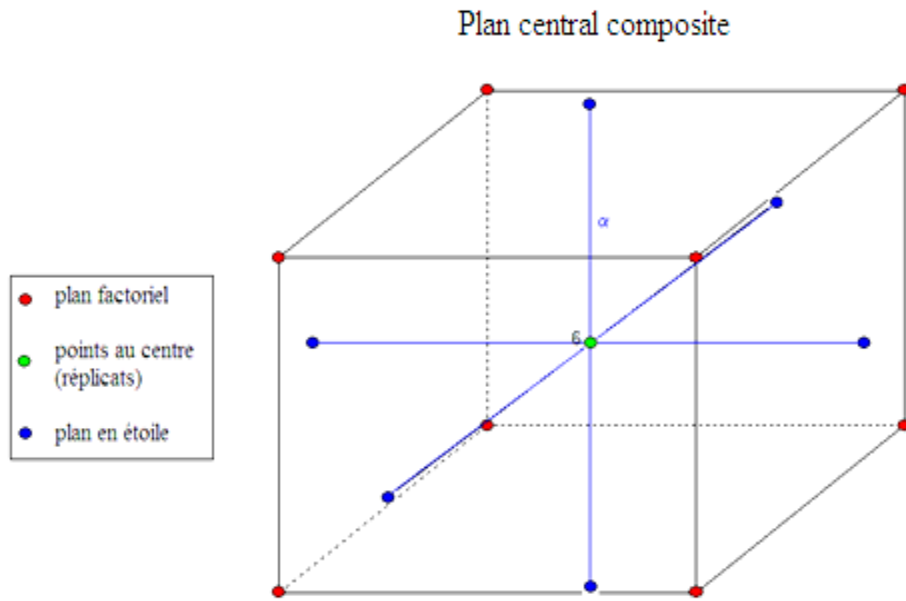
Dans le cadre d'une optimisation, il est donc nécessaire d'obtenir des informations supplémentaires à l'intérieur même du domaine expérimental. Les plans en surface de réponse (PSR) permettent de décrire le processus dans l'ensemble du domaine expérimental et ainsi de déterminer le paramétrage optimal de facteurs expérimentaux. Ces plans utilisent au minimum 3 niveaux pour les facteurs expérimentaux. Il existe plusieurs plans en surface de réponse telle

que les plans centraux composites, les plans de Box-Behnken, les plans factoriels à 3 niveaux et les plans de Draper-Lin.

#### ***1.4.6.2 Plan central composite***

Le plan central composite s'avère très intéressant d'un point de vue expérimental car celui-ci est basé sur un plan factoriel ( $2^k$ ) complété par un plan en « étoile » où chaque facteur varie un à un à une distance  $\pm \alpha$  du centre (les autres facteurs sont au centre du domaine). Il permet ainsi à partir d'un plan factoriel d'évoluer progressivement vers un plan en surface de réponse.

Cette matrice d'expériences peut être également représentée sous la forme de cube. Par exemple pour  $k=3$ , on a la représentation suivante :



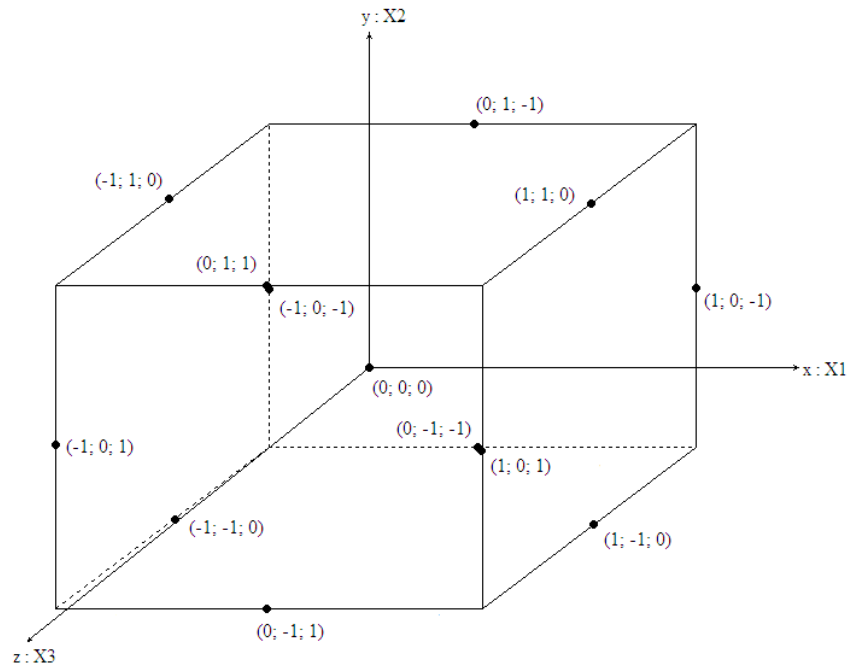
**Figure 1-8 Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan central composite pour  $k=3$ .**

Les coordonnées des points en étoiles dépendent des caractéristiques de l'étude et des objectifs à atteindre. En générale, les critères de « presque orthogonalité » ou « d'isovariance par rotation » sont retenus.

#### **1.4.6.3 Plan Box-Behnken**

Les plans Box-Behnken sont une structure symétrique dans lesquelles chaque facteur prend 3 niveaux. Dans ce type de plan, chaque paire de facteurs est lié à une matrice factorielle  $2^2$  (mise à l'échelle  $\pm 1$ ), tandis que les autres facteurs restent fixés au centre du domaine expérimental. Les plans Box-Behnken sont ainsi caractérisés par une combinaison de plan factoriel à 2 niveaux ( $k*(k-1)/2*2^2$ ) complété par des essais au centre du domaine expérimentale.

Contrairement au plan central composite, les plans Box-Behnken nécessitent moins d'expérimentation tout en conservant de bonnes propriétés statistiques (Myers & Montgomery 2002).



**Figure 1-9 Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation correspondant à un plan Box-Behnken (k=3).**

Ces deux types de plans expérimentaux ont été employés au cours de cette thèse pour décrire et optimiser les processus de dégradation électrochimique des divers polluants étudiés.

#### **1.4.6.4 Exploitation des résultats issus de la matrice expérimentale**

L'exploitation des résultats issus de la matrice d'expérimentation choisit consiste à établir par un modèle mathématique, la relation entre la réponse et les différents facteurs d'étude. Dans un procédé d'optimisation, la réponse peut être simplement reliée aux facteurs choisis par un modèle linéaire ou quadratique. Le modèle quadratique inclut le modèle linéaire et peut être décrit comme suit:



**Équation 1-19**       $y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j \cdot x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} \cdot x_j^2 + \sum_i \sum_{j=2}^k b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + e_i$

Où y est la réponse,  $x_i$  et  $x_j$  sont les variables ( $i=1-5$ ),  $b_0$  est la moyenne,  $b_j$ ,  $b_{ij}$  et  $b_{jj}$  ( $i$  et  $j = 1-5$ ) sont les coefficients d'interactions linéaire, quadratique et de second degré respectivement et  $e_i$  l'erreur. Les modèles de degré supérieur à 2 (3, 4, 5, 6) ne peuvent être retenus puisque le nombre de points du plan utilisés pour déterminer l'ensemble des termes du modèle est insuffisant.

L'étape suivante consiste à étudier les différents modèles mathématiques proposés par le logiciel, de les comparer en termes de significativité et d'ajustement pour en sélectionner un qui servira à l'optimisation et à la prédiction de valeurs expérimentales. Afin d'évaluer correctement la significativité et la pertinence d'un modèle par rapport aux données expérimentales, plusieurs éléments statistiques doivent être pris en compte tel que le test de Fisher-Snédecor et les valeurs de  $R^2$  actuel et prédit.

Le test de Fisher-Snédecor est utilisé afin d'évaluer la significativité du modèle par rapport au résidu ainsi que la significativité de l'erreur liée au manque d'ajustement du modèle par rapport à l'erreur purement expérimentale.

Le résidu  $e_i = y_i - \hat{y}_{i,-i}$  correspond à la différence entre la réponse mesurée  $y_i$  et la réponse prédite  $\hat{y}_{i,-i}$ . Ce terme comprend l'ensemble des erreurs liées au manque d'ajustement du modèle et des erreurs liées à l'expérimentation. Les coefficients de détermination  $R^2$  et  $R^2_{adj}$  expriment la qualité d'ajustement du modèle polynomial résultant.  $R^2$  se définit comme étant le carré des réponses prédites corrigé de la moyenne divisé par le carré des réponses mesurées corrigé de la

moyenne. L'inconvénient du  $R^2$  est que la qualité du modèle n'est ainsi garantie selon le nombre de résultats et le modèle choisi (Goupy 1999).

**Équation 1-20** 
$$R^2 = 1 - \left[ \frac{SS_{résidus}}{(SS_{résidus} + SS_{modèle})} \right]$$

Le terme  $R^2_{prédit}$  représente la somme des carrés des réponses prédites. Il correspond à la variation autour de la moyenne dans les données prédites.  $R^2_{prédit}$  diminue en présence de trop de termes non significatifs.

**Équation 1-21** 
$$R^2_{prédit} = 1 - \left[ \frac{PRESS}{SS_{résidus} + SS_{modèle}} \right]$$

Le terme PRESS (Predicted Residual Error Sum of Squares) mesure la qualité de l'ajustement du modèle à chaque point du plan. La position de chaque point est prédite sur la base d'un modèle contenant tous les points excepté le point en question. La somme des carrés des résidus, c'est à dire la somme des écarts entre les réponses mesurées et prédites, est réalisée.

**Équation 1-22** 
$$PRESS = \sum_{i=1}^n \left( \frac{e_i}{1 - h_{ii}} \right)^2$$

Une fois le modèle mathématique choisit et validé en terme de significativité, celui-ci peut être utilisé pour décrire le processus dans l'ensemble du domaine expérimental et ainsi pouvoir

prédire des réponses des variables dépendantes selon des valeurs de variables indépendantes déterminées.

#### **1.4.7 Méthodes analytiques**

##### ***1.4.7.1 Mesures de pH, POR et conductivité***

Lors des différentes expérimentations, le pH, le potentiel d'oxydoréduction ainsi que la conductivité sont des paramètres systématiquement analysés afin de suivre le bon fonctionnement du processus électrochimique, de comprendre les différents mécanismes mis en jeu et d'établir éventuellement certaines conclusions en termes d'efficacité. La température étant supposée constante (température ambiante), celle-ci n'a pas été mesurée au cours de cette étude même si dans le cas d'électrolyse de solutions très faiblement conductibles une élévation de température a pu être détectée (résistivité). Un pH-mètre (Fisher Acumet, modèle 915) équipé d'une électrode Cole-Palmer à double jonction (référence Ag/AgCl) pour la mesure du pH et d'une électrode à bande de platine pour le POR a été utilisé lors de cette étude. Un conductimètre (Oakton, modèle 510) a également été utilisé afin de déterminer la conductivité électrique initiale et finale de l'effluent.

##### ***1.4.7.2 Mesures de la DCO et du COT***

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) se caractérise par la consommation en oxygène induite lors de l'oxydation (oxydant fort) de substances organiques et minérales dans l'eau. Cette mesure permet d'évaluer la quantité de matière organique en solution et donc indirectement dans le cadre de notre étude, d'évaluer l'efficacité de dégradation électrochimique.

L'analyse de la demande chimique en oxygène a été effectuée selon la méthode prescrite par le ministère du Développement durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (Méthode

d'analyse – MA. 315-DCO 1.0) (CEAEQ, 2003), alors que la mesure du carbone organique total (COT) a été effectué grâce à un appareil TOC-5000A Shimadzu (Corporation Shimadzu, Japon). Les mesures de DCO sont utilisées pour déterminer l'efficacité de courant lors de l'électrooxydation de polluants organiques. Par cette méthode, la DCO a été mesurée durant l'électrolyse et l'efficacité de courant est calculée à partir de la relation suivante:

$$\text{Équation 1-23} \quad ECI = \frac{(DCO_{t+\Delta t} - DCO_t).F.V}{8.I.\Delta t}$$

Où  $DCO_t$  et  $DCO_{t+\Delta t}$  sont la Demande Chimique en Oxygène (en gramme d' $O_2$  par décimètre cube) à l'instant  $t$  et  $t+\Delta t$  (en seconde) respectivement,  $I$  est l'intensité de courant électrique (en ampère),  $F$  est la constant de Faraday ( $96487 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $V$  le volume de la solution (en décimètre cube) et  $8$  est un facteur dimensionnel correspondant au nombre d'électrons mis en jeu par mol d' $O_2$  [ $(32 \text{ g d}'O_2 \text{ mol}^{-1}) / (4 \text{ électrons échangés})$ ] d'après l'équation suivante:



L'efficacité de courant correspond au rapport du nombre d'électrons mis en jeu lors de la dégradation (oxydation) de la matière organique sur le nombre total d'électrons mis en jeu lors de l'électrolyse.

#### **1.4.7.3 Mesure de colorant et du CTC au spectrophotomètre UV (Cf. chapitre 3 § 3.4.4 et chapitre 5 § 5.4.6.2)**

En raison de leur simplicité d'analyse, les colorants ont été la première famille de micropolluants organiques à être étudiée. En effet, la spectrométrie UV/visible est une technique analytique

basée sur la loi de Lambert-Beer qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une solution contenant des espèces capables d'absorber certains rayonnements UV ou visibles. Plus cette espèce est concentrée et plus elle absorbe la lumière. La concentration d'une espèce est donc déterminée par analogie entre la mesure de la densité optique et la droite d'étalonnage effectuée préalablement au maximum d'absorbance de ce composé ( $\lambda_{\max}$ ). Le spectromètre utilisé est un modèle Carry UV 50 (Varian Canada Inc.). Les pics d'absorbance pour les différents colorants étudiés sont : 585 nm, 596 nm, 492 nm et 516 nm pour le Méthyl Violet 2b, le Trypan Bleu, l'Acridine Orange et l'Eosin Yellowish, respectivement.



**Figure 1-10 Spectromètre UV/visible modèle Carry UV 50 utilisé pour l'analyse des colorants**

La chlortétracycline (CTC) a également été analysée par spectrométrie UV/visible. Ce composé possède trois pics d'absorbance à 229 nm, 276 nm et 370 nm, respectivement. La concentration résiduelle de CTC a été évaluée à la longueur d'onde de 370 nm, car c'est à cette longueur d'onde qu'il y a le moins d'interférences avec les sous-produits de dégradation formés. Une courbe de calibration a ainsi été réalisée à cette longueur d'onde pour évaluer la concentration résiduelle de CTC.

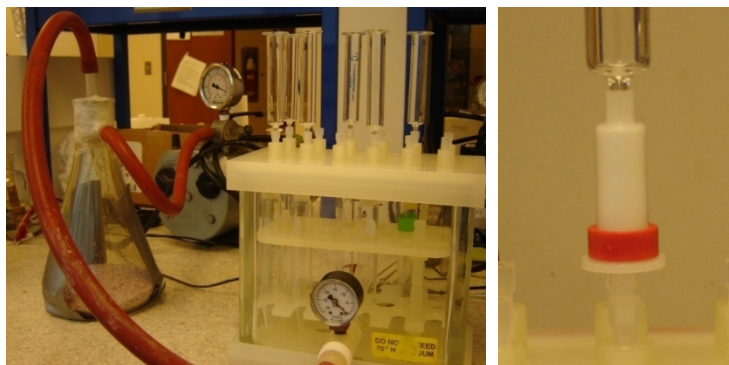
#### **1.4.7.4 Mesure de pesticide (atrazine) au GC-MS (Cf. chapitre 4 § 4.4.5.2)**

L'analyse de pesticide est beaucoup plus délicate et exigeante que l'analyse des colorants. L'analyse de l'atrazine et de ses métabolites (déisopropylatrazine et desethylatrazine) est basée sur la méthode d'analyse utilisée par le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ) en couplant la chromatographie gazeuse à un spectromètre de masse (GC-MS, Perkin Elmer, modèle Clarus 500).



**Figure 1-11 Appareil GC-MS utilisé pour l'analyse de l'atrazine et de ses métabolites**

Cette méthode nécessite au préalable d'effectuer une extraction sur phase solide (cartouche Sep-Pak plus C18, Waters, Ontario, Canada). Le système d'extraction utilisé est représenté en Figure 1.8 et se compose d'un support d'extraction, d'une pompe à vide, de plusieurs tubes coniques (5 mL), de réservoirs en verre, et de cartouche Sep-Pak C18.



**Figure 1-12** Système d'extraction solide liquide utilisé lors de l'analyse de l'atrazine

Afin d'assurer un contrôle qualité, deux étalons internes doivent être utilisés, la terbutryn (étalon d'extraction) et l'ametryn (étalon d'injection) pour corriger les erreurs liées au processus d'extraction et d'injection. De même, des contrôles qualité (solution étalon contenant les différents composés désirés à une concentration fixe, 50 ppb ou 100 ppb) ainsi que des blancs ont été ajoutés parmi les échantillons d'eau. Une quantité de 50 mL d'eau à analyser ont été prélevés au cours de l'électrolyse puis 1 mL de terbutryn à  $2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  a été ajouté. Avant toute chose, il est nécessaire de conditionner la cartouche afin de l'activer en faisant percoler 15 mL de méthanol suivit de 15 mL d'eau distillé. Une fois le conditionnement terminé, l'échantillon est transféré dans la cartouche de filtration où il est entièrement filtré goutte à goutte. Les composés non-polaires contenus dans l'échantillon dont l'atrazine et ses métabolites, sont donc adsorbés sur la phase solide de la cartouche. L'étape suivante consiste à éluer goutte à goutte ces composés adsorbés, dans les tubes coniques prévus à cet effet à l'aide de 5 mL d'un solvant d'élution (acétate d'éthyle). Ces solutions sont ensuite évaporées à environs 1 mL, puis 1 mL d'étalon interne d'injection y sont ajoutés, suivit d'une seconde évaporation (entre 500 et 900  $\mu\text{L}$ ) et complétées enfin jusqu'à 1 mL d'acétate d'éthyle. Le volume final étant de 1 mL,

l'échantillon a donc été concentré 50 fois, celui-ci est ensuite encapsulé dans un petit flacon destiné à l'analyse GC-MS.

#### ***1.4.7.5 Mesure du Bisphénol A (BPA) au LC-MS/MS***

Le suivi de la dégradation électrochimique du BPA a été réalisé par analyse au LC-MS/MS après extraction et purification préalable sur une phase solide type cartouche en polypropylène (Sep-Pak plus cartouche-C18, Waters Inc., Ontario, Canada). Les cartouches Sep-Pak-C18 ont été conditionnées successivement par 15 mL de méthanol (99,9% ACS reagent, EMD chemicals Inc., USA) et 15 mL d'eau distillée. Par la suite, 20 mL d'échantillons (solution synthétique de BPA) ont été injectés à travers la cartouche afin d'adsorber les composés les moins polaires tels que le BPA et ses dérivées. Par la suite, ces composés ont été élués avec 8.0 mL d'éluant composé de méthanol et de dichlorométhane (9:1 v/v) (99,8% reagent, LC-MS quality, Fisher Scientific, Canada). Après élution, les échantillons ont été évaporés par un flux d'azote en utilisant un bloc chauffant à 40°C pour atteindre un volume précis de 2.0 mL. L'échantillon final extrait (dix fois concentré) a été ensuite encapsulé dans un vial en verre de 2.0 mL avant analyse au LC-MS/MS. 1.0 mL de l'échantillon extrait est ensuite injecté dans le LC-MS/MS (TS Quantum Access, Thermo Scientific, Canada) pour l'analyse. Les analyses au LC ont été réalisées en utilisant une colonne Hypersil Gold en phase inversé (100 \* 2,1 mm \* 3 m). Un flux isocratic de 0.2 mL.min<sup>-1</sup> d'éluant constitué d'eau et de méthanol (5:95, v/v) a été appliqué à température ambiante pour l'élution. La détection a été conduite par un système MS/MS utilisant une interface electrospray (ESI) en mode ionisation négative.



#### 1.4.7.6 Mesure de la concentration d'acide hypochloreux

La concentration totale en chlore actif est déterminée par l'intermédiaire d'une méthode iodométrique classique (Rodier *et al.*, 1996). Le principe de cette méthode repose sur l'oxydation en milieu acide d'un excès d'iodure de potassium avec titration de l'iode libérée par du thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) à 0.1 N. Les concentrations en chlore actif des différents échantillons à analyser étant trop faible, le volume est multiplié par 5. De plus, afin d'avoir plus de précision au niveau du dosage (virage colorimétrique), la solution de thiosulfate de sodium à 0.1 N a été diluée par 10. Dans un bécher, 50 mL d'eau distillé, 5 mL d'acide acétique, environ 1 g d'iodure de potassium et 50 mL de l'échantillon y sont introduit, la présence d'iode est caractérisée par une couleur jaune. L'iode est alors titré par la solution de thiosulfate de sodium à 0.01 N jusqu'à disparition de la couleur. De l'amidon est ajouté en fin de dosage afin de d'obtenir un virage plus net (coloration bleu intense).



La teneur en gramme par litre en chlore actif est donnée par l'expression:

**Équation 1-26**       $[\text{Cl}_2] = 0,355 * N * k$

Où N est le volume en thiosulfate de sodium (en millilitre) utilisé pour le dosage et k est le facteur de dilution ou de concentration, en l'occurrence  $k=50$  dans nos conditions.

Il est possible également de déterminer la concentration en acide hypochloreux par spectrométrie UV. En effet, à partir de la même réaction (Wessler) basé sur l'oxydation des ions iodures en

diode, de mesurer l'absorption de la solution de diode formé à 353 nm (maximum d'absorbance) et de déterminer la concentration correspondante à partir du coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon I_2 = 26\ 303\ \text{mol.cm}^{-1}$ ).

## **1.5 Principaux résultats et discussion générale**

Les résultats de la présente étude ont permis d'évaluer l'efficacité d'un procédé d'oxydation électrochimique pour le traitement d'effluents chargés en micropolluants organiques. Ce chapitre consiste en une discussion générale des résultats obtenus lors de la caractérisation du procédé électrochimique en terme de production d'oxydant ainsi que ceux obtenus lors du traitement d'effluents contaminés artificiellement par différents composés micropolluants organiques. Les différents paramètres inhérents à ce procédé de traitement électrochimique ont été évalués et optimisés pour chaque type d'effluent.

### **1.5.1 Production in-situ de chlore actif pour le traitement d'effluents colorés (chapitre 3).**

Il est possible grâce à l'effet indirect du courant électrique de produire à partir d'ion chlorure, du chlore actif qui est un oxydant efficace pour dégrader la matière organique. Les premiers essais ont donc consisté à caractériser la cellule électrochimique en termes de production d'acide hypochloreux en fonction de la densité de courant et de la concentration initiale en ion chlorure. Ces essais ont été réalisés en utilisant de l'eau distillée enrichi en ion chlorure ajouté sous forme de chlorure de sodium. Les résultats ont montré une très bonne efficacité de la cellule pour produire ce type d'oxydant à partir d'ion chlorure avec des concentrations pouvant aller jusque 150 ppm (après 1 h d'électrolyse à 2 A). Le taux de production de chlore actif augmente avec la concentration initiale en ion chlorure mais également que celui-ci est proportionnelle à la densité de courant avec une production de  $2.8\ \text{mg.min}^{-1}.\text{A}^{-1}$  pour une concentration initiale en chlorure

de  $121 \text{ mg.L}^{-1}$  avec  $\text{Ti/IrO}_2$  comme matériau d'électrode anodique. La capacité de production en chlore actif de la cellule électrochimique a également été évaluée en termes d'efficacité de courant faradique, lequel représente le pourcentage de courant ayant servi uniquement à oxyder les ions chlorures. Il est d'autant plus important pour des temps d'électrolyse plus faible. Pour des temps de réaction de 20, 40 et 60 min, le rendement faradique augmente rapidement avec la densité de courant puis diminue légèrement. Le rendement faradique le plus élevé a été enregistré pour une densité de courant de  $15 \text{ mA.cm}^{-2}$  après 20 min d'électrolyse. La diminution du rendement faradique observée pour de fortes intensités de courant imposé serait due à l'apparition de réactions parasites telles que l'oxydation de l'eau en oxygène ou encore la décomposition du chlore actif formé. En effet, pour de fortes valeurs d'intensité de courant, le courant limite de diffusion correspondant à l'oxydation des ions chlorures devient inférieur au courant imposé. La réaction est alors limitée par le transport diffusionnel et les réactions parasites sont mises en jeu.

La seconde partie de cette étude a consisté à évaluer et optimiser les différents paramètres inhérents à ce procédé de traitement électrochimique d'effluent coloré. Pour cela, un colorant « modèle » a été choisit, le méthylviolet 2B (MV2B) auxquelles des conditions de traitement de bases ont été appliquées en faisant varier chaque paramètre un à un dans son domaine de définition pour en évaluer son effet et déterminer potentiellement sa valeur optimale. Évidemment, il a été observé que le taux de décoloration augmente avec la densité de courant et la concentration initiale en ion chlorure car ces paramètres influencent grandement le taux de production de chlore actif. Les constantes cinétiques de premier ordre ont été calculées obtenant des valeurs allant de  $0.039 \text{ min}^{-1}$  à  $0.255 \text{ min}^{-1}$  pour des valeurs de densité de courant allant de  $3.8$  à  $23 \text{ mA.cm}^{-2}$  avec une concentration initiale en chlorure de  $17.1 \text{ mM}$ .

Les essais relatifs à l'effet de la présence de chlorure de sodium ont été comparés avec le sulfate de sodium afin d'évaluer la possibilité de produire un oxydant à partir de cet électrolyte et de comparer l'efficacité en termes de décoloration. Les résultats ont montré qu'en présence de sulfate de sodium les rendements d'abattement de MV2B sont nettement plus faibles qu'en présence d'ions chlorure (seulement 10% d'abattement en présence de sulfates). Les mesures du potentiel d'oxydation ont montré qu'aucun oxydant n'a été produit à partir du sulfate de sodium indiquant que l'abattement de 10% serait uniquement lié à l'effet direct du courant électrique. Durant ces essais, deux types de matériau d'anode ont été comparés ( $\text{Ti/SnO}_2$  et  $\text{Ti/IrO}_2$ ). Les essais réalisés avec  $\text{Ti/IrO}_2$  étaient plus satisfaisant en termes de production de chlore actif et de dégradation du polluant MV2B.  $\text{Ti/SnO}_2$  et  $\text{Ti/IrO}_2$  ne possèdent pas les mêmes propriétés catalytiques. En présence de chlorure de sodium,  $\text{Ti/SnO}_2$  est moins efficace que  $\text{Ti/IrO}_2$ , cependant, en présence de sulfate de sodium  $\text{Ti/SnO}_2$  est plus efficace. Il semblerait ainsi que la part de l'effet direct est plus importante avec  $\text{Ti/SnO}_2$  qu'avec  $\text{Ti/IrO}_2$  et inversement pour la part de l'effet indirect.

L'effet de la concentration initiale en MV2B a été évalué pour des concentrations variant entre 25 et 150  $\text{mg.L}^{-1}$ , obtenant des constantes de vitesses apparentes variant de  $0.28 \text{ min}^{-1}$  à  $0.09 \text{ min}^{-1}$  pour cette gamme de concentration. Il a été démontré précédemment que le mécanisme réactionnel prédominant est l'effet indirect du courant électrique correspondant à l'oxydation de MV2B par le chlore actif. Cela indique que plus la concentration initiale en MV2B est importante et plus la concentration en chlore actif nécessaire devra être importante.

Enfin, l'efficacité du procédé d'électrooxydation de MV2B a été étudiée pour différents débits de recirculation (2.0; 3.0; 6.0  $\text{L.min}^{-1}$ ). Il est important de souligner que dans un tel traitement, la cinétique électrochimique peut être limitée soit par le processus d'apport en espèces

électroactives de la solution vers l'électrode (transfert de matière) ou soit par le processus de transfert électronique (réaction électrochimique).

Les constantes apparentes pour la dégradation de MV2B diminue légèrement (de  $0.18 \text{ min}^{-1}$  à  $0.13 \text{ min}^{-1}$ ) lorsque le débit de recirculation augmente de  $2.0$  à  $6.0 \text{ L.min}^{-1}$ . Cette tendance est en opposition avec celle obtenue par Nagata *et al.* (2006). Cette opposition peut s'expliquer par une différence de gamme de débit étudié et donc par une différence de limitation. En effet lors de cette présente étude, les débits de recirculation employés sont relativement élevés (environ 10 fois plus élevée que Nagata *et al.*) évitant ainsi toute limitation de transfert de matière. Néanmoins, lorsque le débit est trop important, le temps nécessaire pour que les molécules puissent s'oxyder à l'anode est trop faible se qui engendre une limitation par transfert électronique. Dans le cas de l'étude de Nagata *et al.*, le processus est limité par un transfert de matière provoqué par une accumulation des espèces ioniques au voisinage des électrodes formant ainsi une couche de diffusion.

L'ensemble de ces essais a permis de définir les conditions optimales pour la dégradation de MV2B : densité de courant à  $15 \text{ mA.cm}^{-2}$ ; concentration initiale en chlorure fixée à  $3.42 \text{ mM}$ ; pour une concentration initiale de MV2B fixé à  $50 \text{ ppm}$  avec un débit de recirculation de  $2.0 \text{ L.min}^{-1}$  et  $\text{IrO}_2$  comme matériau d'anode. Dans ces conditions, la quasi totalité de MV2B est dégradé après un temps d'électrolyse de  $20 \text{ min}$ .

Les expériences suivantes ont permis de mettre en évidence l'effet indirect du courant électrique et d'évaluer la quantité de chlore actif nécessaire à la dégradation de MV2B. Pour ce faire, un suivi de la concentration résiduelle en chlore actif a été enregistré lors de l'électrolyse dans les conditions optimales de deux essais, l'un en présence et l'autre en l'absence de MV2B. Une différence de  $26 \text{ mg.L}^{-1}$  de la concentration résiduelle en chlore actif a été enregistré au bout de

20 min d'électrolyse (dégradation totale de MV2B) entre ces deux essais correspondant à la quantité ayant été consommé pour oxyder 50 ppm de MV2B. Il est à noter qu'après la dégradation totale de MV2B, la vitesse de production de chlore actif reste plus faible que sans colorant initialement ( $0.48 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  contre  $1.81 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ). Cela s'explique par le fait que même si la molécule de MV2B est complètement dégradée, il reste néanmoins en solution de multiples sous-produits de dégradation incolores consommant eux aussi du chlore actif.

La troisième partie de cette étude a consisté à appliquer les conditions optimisées déterminées précédemment sur trois autres types de colorants appartenant à des familles chimiques différentes et ainsi évaluer l'efficacité du procédé. Le colorant modèle choisi pour cette étude est le MV2B lequel appartient à la famille des tryphenylméthane. Le second colorant est un diazoïque, le Trypan Bleu (TRB), le troisième est l'acridine orange (ACO) appartenant à la famille des aminoacridine et enfin le dernier colorant l'eosin Yellowish (EOY) qui est un xanthène. Les rendements de dégradation de ces quatre colorants au bout de 20 min d'électrolyse dans les conditions optimales sont de 98.6% pour MV2B, 92.3% pour TRB, 98.1 % pour ACO et 99.7% pour EOY. Cela suggère que ce procédé d'électrooxydation soit plus efficace pour EOY suivit de MV2B et ACO et enfin moins efficace pour TRB. Les mesures de DCO ont montré exactement la même tendance avec un abattement de 75 % pour MV2B, 24 % pour TRB, 52 % pour ACO et de 88 % pour EOY.

### **1.5.2 Méthodologie de plans d'expériences appliquée à l'oxydation électrochimique de l'herbicide atrazine utilisant Ti/IrO<sub>2</sub> et Ti/SnO<sub>2</sub> comme matériau d'anode. (Chapitre 4).**

Contrairement à l'étude effectuée sur les colorants, qui a été réalisée de manière itérative consistant à effectuer toutes les expériences possibles en faisant varier chacun des paramètres un

à un dans son domaine de définition, l'étude portant sur la dégradation de l'atrazine a été réalisée en utilisant la méthodologie de plans d'expériences à l'aide du logiciel de plan d'expérience, Design-Expert 7. L'objectif de cette étude a été de construire un plan en surface de réponse permettant de modéliser le processus d'électrooxydation de l'atrazine en termes d'efficacité de dégradation et de coût énergétique. Les paramètres étudiés sont la densité de courant, la concentration en électrolyte, le temps d'électrolyse et le type de matériau d'anode. On dispose donc 3 facteurs numériques ou quantitatifs que l'on peut faire varier dans leur domaine de définition (intensité de courant, temps d'électrolyse et concentration en ion chlorure) et un facteur catégorique ou qualitatif (Ti/SnO<sub>2</sub> ou Ti/IrO<sub>2</sub>).

La première étape a consisté tout d'abord à construire un plan factoriel afin de caractériser les effets associés aux différents paramètres inhérents à l'électrooxydation de l'atrazine ainsi que leurs éventuelles interactions. Le plan factoriel étant basé sur un critère d'orthogonalité (les 2 niveaux de chaque facteur sont combinés entre eux), on se retrouve ainsi avec un ensemble de 2<sup>4</sup> expériences possibles (4 facteurs à deux niveaux). Les valeurs de réponse enregistrées pour ce plan factoriel varient de manière relativement dispersé entre 5.8 et 95%, indiquant la pertinence des différents domaines de définition choisis pour chaque facteur. La meilleure réponse ayant été obtenue en imposant une intensité de 2.0 A, un temps d'électrolyse de 40 min, une concentration en chlorure de sodium de 1 g.L<sup>-1</sup> et en utilisant Ti/IrO<sub>2</sub> comme matériau d'anode correspondant à un rendement d'enlèvement de l'atrazine de 95%.

Étant donné la simplicité du plan factoriel, un modèle du premier degré avec interactions doubles (2FI) (Goupy, 1999) a donc été sélectionné. Il est à noter que le modèle est parfaitement significatif et que les réponses mesurées sont en parfaite adéquation avec le modèle, avec un coefficient de régression R<sup>2</sup> de 0.9961. Il est possible, à partir des coefficients du modèle, de

déterminer l'influence ou l'effet de chaque facteur et de leurs interactions sur la réponse (rendement de dégradation d'atrazine). Il a été ainsi observé que les 4 facteurs principaux ont une influence positive sur la réponse (rendement de dégradation de l'atrazine) et que globalement, les effets des interactions sont plus faibles que les effets des facteurs principaux.

L'intensité de courant est le facteur prédominant de ce procédé suivi immédiatement du temps d'électrolyse, du type de matériau d'anode et enfin de la concentration en électrolyte. En effet, une augmentation de 36% du rendement de dégradation a été enregistré lorsque l'intensité augmente de 0.5 A à 2.0 A dans les meilleures conditions de dégradation ( $\text{IrO}_2$ , temps = 40 min et concentration en électrolyte de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ), tandis que 25% et 20% ont été obtenus lorsque l'on augmente le temps d'électrolyse et la concentration en électrolyte jusqu'à leur niveau +1, respectivement. Il est à noter que les interactions les plus significatives font systématiquement intervenir le matériau d'anode, avec une prédominance pour les interactions  $X_1X_4$  (intensité et matériau d'anode) et  $X_3X_4$  (concentration en électrolyte et matériau d'anode). En effet, les électrodes anodiques utilisées pour réaliser cette étude ( $\text{Ti/IrO}_2$  et  $\text{Ti/SnO}_2$ ) sont des électrodes catalytiques à forte surtension d'oxygène. Lors de l'application d'une différence de potentiel, plusieurs mécanismes entrent en jeu tels que les processus de transformation ou de combustion de polluant, la formation d'oxygène moléculaire, la formation de médiateur oxydant. De ce fait, chaque électrode anodique réagit différemment vis-à-vis d'un même polluant organique donné à intensité égale dépendamment du ou des mécanismes réactionnels mis en jeu. On comprend ainsi aisément pourquoi l'intensité de courant imposé et le matériau d'anode peuvent être liés. De même, comme on a pu le voir avec l'étude précédente réalisée sur les colorants,  $\text{Ti/IrO}_2$  contrairement à  $\text{Ti/SnO}_2$ , semble favoriser l'effet indirecte du courant électrique, produisant ainsi à partir d'ions chlorure du chlore actif capable de dégrader certains polluants organiques. Cela



confirme ainsi l'interaction existante entre le type matériau d'anode et la concentration en chlorure de sodium pour la dégradation de l'atrazine. Le modèle construit sur la base du plan factoriel n'étant pas suffisant pour permettre la prédiction des conditions optimales, l'étape suivante s'est donc orientée vers un plan en surface de réponse.

Du fait de sa complémentarité avec le plan factoriel, un plan central composite a été choisi. Ce type de plan comprend donc un plan factoriel de 16 points expérimentaux, lesquels sont répartis au sommet du domaine (valeur  $\pm 1$  pour chaque facteur), un plan en étoile où les points sont sur les axes à une distance  $\alpha$  du centre et des points centraux (réplicats) permettant de définir l'erreur expérimental. La valeur de  $\alpha$  choisie (valeur codé pour le plan en étoile) est la valeur pratique ( $\alpha=3^{0.25}=1.32$ ). Après analyse des différents modèles mathématiques possibles afin de relier les différentes réponses obtenues avec les facteurs choisis, un modèle quadratique a été sélectionné afin de décrire ce processus de dégradation de l'atrazine. Ce modèle a été validé en termes de significativité.

La suite de cette étude a consisté à partir de ce modèle mathématique d'optimiser ce processus de dégradation électrochimique en termes d'efficacité en limitant le coût énergétique. Les critères choisis pour l'optimisation sont les suivants: le temps et l'intensité de courant ont été minimisés avec une importance 3/5 (facteur de pondération) afin de minimiser le coût du procédé. La concentration en électrolyte quant à elle est restée libre dans sa gamme de variation sans application de condition particulière. En effet, même si l'ajout de NaCl représente un coût supplémentaire, cela permet de diminuer significativement la résistivité de la solution et donc d'augmenter la conductivité électrique. Cette augmentation de la conductivité permet de majorer le rendement de dégradation de l'atrazine et de diminuer le coût énergétique du procédé. Cette tendance a déjà été observée précédemment pour la dégradation de colorant par électro-

oxydation (Zaviska *et al.*, 2008). Enfin, la réponse relative à la dégradation de l'atrazine a été maximisée avec une importance 3/5 en imposant un rendement minimal désiré de 60 %. La meilleure solution proposée par le logiciel satisfaisant au mieux les différents critères imposés consiste à employer Ti/IrO<sub>2</sub> comme matériau d'anode avec une intensité de courant de 1.4 A, une concentration en chlorure de sodium de 1.0 g.L<sup>-1</sup> et un temps d'électrolyse de 22 min. Un taux d'abattement de 73% d'atrazine pour un coût de 0.057 \$.m<sup>-3</sup> (incluant les coûts en électrolyte et en énergie) a été proposé par le logiciel de plan d'expérience.

### **1.5.3 Oxydation électrochimique de la chlortétracycline utilisant Ti/IrO<sub>2</sub> et Ti/PbO<sub>2</sub> comme électrodes anodiques : Application de la méthodologie de plans d'expériences. (Chapitre 5)**

La dégradation de la chlortétracycline en milieu aqueux synthétique a été étudiée en utilisant la même méthodologie des plans d'expérience employée pour la dégradation de l'atrazine. De même manière, un plan factoriel a tout d'abord été construit pour évaluer les effets des différents paramètres et de leurs interactions éventuelles puis complété pour s'orienter vers un plan central composite permettant de décrire le processus dans son domaine expérimental. Cependant, outre le fait que les paramètres d'études ne sont pas les mêmes, le coût du procédé a été pris en compte comme réponse d'étude, c'est-à-dire qu'un second modèle mathématique a été déterminé pour décrire le coût de traitement en fonction des différents paramètres et interactions. De plus, il a été possible à travers cette étude, d'évaluer pour ce processus de dégradation, la part de l'effet direct et indirect du courant électrique et ainsi comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu.

Concernant le choix des paramètres d'étude, une nouvelle électrode de Ti/PbO<sub>2</sub> a été utilisée, possédant d'après la littérature des propriétés électrochimiques différentes des deux autres électrodes précédentes (Ti/SnO<sub>2</sub> et Ti/IrO<sub>2</sub>). Ainsi, cette électrode de Ti/PbO<sub>2</sub> a été comparée en

termes d'efficacité à l'électrode Ti/IrO<sub>2</sub> (la plus efficace déterminé précédemment). Ensuite, la température étant un facteur influençant les réactions chimiques, ce paramètre a été choisi comme facteur quantitatif afin d'évaluer son impact sur ce procédé de dégradation électrochimique. Enfin, le temps et l'intensité de courant étant les paramètres principaux, ils ont été conservés comme paramètres d'étude. La concentration initiale en CTC a été fixée pour cette étude à 10 ppm, les concentrations en sulfate et chlorure de sodium ont été fixées à 100 ppm chacune.

Un plan factoriel (2<sup>4</sup>) a donc été réalisé pour évaluer l'effet de la densité de courant, du temps d'électrolyse, de la température et du type d'anode, en prenant en compte l'efficacité de dégradation du CTC ainsi que le coût de traitement comme réponses. Les essais ont montré que les meilleures performances en termes de dégradation du CTC ont été obtenues avec Ti/PbO<sub>2</sub> comme matériau d'anode atteignant un maximum de dégradation d'environ 98% pour une intensité de 3.0 A, après un temps d'électrolyse de 60 min quelque soit la température. Cette différence d'efficacité entre les deux électrodes étudiées peut s'expliquer par leurs différentes propriétés catalytiques. Outre le fait que ces deux électrodes soient toutes les deux à forte surtension d'oxygène permettant de produire des radicaux hydroxyles et ainsi favoriser l'effet direct du courant électrique, les mécanismes réactionnelles mis en jeu ne sont pas les mêmes. En effet, Ti/IrO<sub>2</sub> est une électrode dite active, c'est à dire que les radicaux hydroxyles formés lors de l'électrolyse interagissent avec la structure cristalline du métal pour former un métal d'oxyde supérieur type M-O<sub>x+1</sub> (Comninellis, 1994). Dans ce cas, l'oxydation s'effectue avec ce métal d'oxyde supérieur. Par comparaison, Ti/PbO<sub>2</sub> est une électrode dite inactive et donc aucune interaction entre le métal et les radicaux hydroxyles ne se produit permettant ainsi une réactivité direct et donc plus puissante entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques.

Le calcul des coefficients du modèle linéaire issu du plan factoriel indique que l'intensité et le temps d'électrolyse sont les paramètres principaux régissant le processus de dégradation électrolytique du CTC, suivit du type d'anode et enfin de la température. Concernant la consommation énergétique, l'intensité et le temps d'électrolyse sont également les facteurs principaux. Cela indique qu'ils sont directement proportionnels à la puissance électrique. La température influence très peu la consommation énergétique. Elle a une influence sur la conductivité électrique de la solution et donc sur la puissance électrique. Le type d'anode quant à lui n'influence pas la consommation énergétique.

À la suite de ce plan factoriel, un plan central composite a été effectué permettant ainsi d'obtenir deux modèles mathématiques quadratiques pour chaque réponse (efficacité de dégradation et consommation énergétique). À partir de ces modèles mathématiques, il a été possible d'optimiser le processus en termes d'efficacité de dégradation et de coût énergétique, en prenant en compte directement ces deux réponses. De ce fait, aucune condition particulière n'a été imposée sur les paramètres d'étude. L'efficacité de dégradation du CTC a été ainsi maximisée avec une importance 5/5 tandis que la consommation énergétique a été minimisée avec une importance 3/5. La meilleure solution ayant été obtenue avec Ti/PbO<sub>2</sub>, après 49 min d'électrolyse à 2.0 A avec une température de 14°C.

La suite de cette étude a consisté à évaluer la contribution de l'effet direct et indirect de l'oxydation du CTC afin de comprendre l'aspect mécanistique régissant la dégradation du CTC. Il est important de savoir si la dégradation du CTC est principalement liée à l'oxydation par les radicaux hydroxyles à la surface de l'anode (effet direct) ou si la dégradation est attribuée à l'effet indirect (génération d'un oxydant en solution). Pour cela, différentes expérimentations ont été réalisées au centre du domaine expérimental permettant d'obtenir le minimum d'incertitude.

Un premier test a été réalisé en comparant l'efficacité de dégradation du CTC à l'intérieur puis à l'extérieur de l'électrolyseur permettant ainsi de mettre en évidence l'effet indirect du courant électrique. L'essai hors électrolyseur a consisté à prélever des échantillons au cours de l'électrolyse d'une solution électrolytique (sans ajout initial CTC) puis de les doper en dehors du système par 10ppm de CTC. Après 40 min d'électrolyse, la quasi-totalité du CTC est dégradé à l'intérieur du système contre environ 70% hors système par oxydation par le chlore actif seul. Le taux d'abattement du CTC à l'intérieur de l'électrolyseur comprend à la fois l'effet direct et indirect du courant électrique mais également l'adsorption du CTC sur les parois du système. Dans ce cas, la part de l'effet direct a été estimée par soustraction des deux autres effets, laquelle est estimée à 10-15%.

Un second test permettant de mettre en évidence l'effet direct a consisté à suivre la dégradation du CTC en remplaçant les ions chlorures par des ions sulfates, lesquels sont à priori non électroactifs. Au bout de 40 min d'électrolyse, environ 50% d'abattement du CTC a été atteint prenant en compte à la fois l'effet direct et l'adsorption du CTC sur les parois de l'électrolyseur. Dans ce cas, la part de l'effet indirect est estimée à 50%. La proportion de CTC dégradé par l'attaque des radicaux hydroxyles est supérieure à celle obtenue précédemment par différence entre l'effet global et l'effet indirect. Ce constat est logique car la proportion de CTC oxydée par les radicaux hydroxyles dépend de la proportion de CTC adsorbé à la surface des 2 anodes (Ti/PbO<sub>2</sub>) et donc de ce fait dépend de la quantité de CTC disponible.

Il est impossible d'évaluer précisément la proportion de chaque effet lors du processus global (effet direct, indirect et contrôle) de dégradation. En effet, lors de ce processus, chaque effet agit simultanément sur la dégradation du CTC, tandis que si l'on étudie indépendamment ces effets, ceux-ci seront inévitablement majorés du fait qu'ils dépendent tous de la quantité de CTC

disponible (cinétique d'abattement non linéaire). Il a été tout de même possible d'estimer approximativement la part de chaque effet lors de ce processus. La proportion relative à l'effet direct se situe entre 13 et 50% tandis que la proportion de l'effet indirect se situe entre 50 et 70% et enfin celle liée à l'adsorption du CTC sur les parois de l'électrolyseur se situe entre 0 et 13% et cela au bout de 40 min d'électrolyse au centre du domaine expérimentale.

#### **1.5.4 Oxydation électrochimique bisphenol-A : Application du Plan Box-Behnken (chapitre 6).**

L'étude portant sur la dégradation du BPA a été réalisée en solution synthétique en utilisant les 3 types de matériau d'anode mis à disposition, Ti/SnO<sub>2</sub>, Ti/IrO<sub>2</sub> et Ti/PbO<sub>2</sub> et en employant uniquement du sulfate de sodium comme électrolyte. Une étude préliminaire a été réalisée et a permis de comparer le comportement électrochimique de dégradation du BPA sur ces 3 électrodes anodiques dans l'optique de sélectionner l'électrode la plus appropriée pour la réalisation d'un plan en surface de réponse. L'analyse voltampérométrique cyclique a permis de montrer qu'aucun pic d'oxydation n'a été observé sur Ti/SnO<sub>2</sub>, indiquant la difficulté d'oxydation du BPA sur cette électrode. De plus, la chronopotentiométrie ainsi que les essais préliminaires de dégradation du BPA ont montré qu'à courant fixe, Ti/SnO<sub>2</sub> exhibe une tension largement plus élevée que pour les deux autres électrodes. En effet, il a été montré que Ti/SnO<sub>2</sub> se recouvrait d'un film polymérique au fur et à mesure de l'électrolyse ayant pour effet de passiver l'électrode limitant ainsi le passage du courant (augmentation de la tension). Cette électrode a été ainsi écartée pour la suite des expérimentations. Concernant Ti/IrO<sub>2</sub> et Ti/PbO<sub>2</sub>, ces deux électrodes ne possèdent pas les mêmes propriétés électrochimiques et de ce fait aboutissent à des rendements d'abattement du BPA par effet direct très différents. En effet, Ti/PbO<sub>2</sub> s'avère nettement plus efficace que Ti/IrO<sub>2</sub>, avec des rendements d'abattement environ

quatre fois supérieur. Cela s'explique par le fait que Ti/PbO<sub>2</sub> est une électrode non active, c'est-à-dire qu'elle ne présente pas ou peu d'interactions avec les radicaux hydroxyles formés lors de l'électrolyse de l'eau conservant ainsi toute leur réactivité. Par comparaison, Ti/IrO<sub>2</sub> est une électrode dite « active » c'est-à-dire qu'elle réagit avec les radicaux hydroxyles pour former un métal d'oxyde supérieur de réactivité moindre. Cette étude préliminaire a ainsi permis de sélectionner Ti/PbO<sub>2</sub> comme matériau d'anode mais également de définir précisément le domaine expérimental pour le plan en surface de réponse.

La seconde partie de cette étude concerne l'élaboration d'un plan en surface de réponse afin de décrire et optimiser le processus de dégradation du BPA. Un plan Box Behnken a été choisi comme matrice expérimentale car il permet en minimisant le nombre d'expérimentation, de conserver de bonnes propriétés statistiques. Le plan Box Behnken se caractérise par une combinaison de plan factoriel à 2 niveaux ( $n*(n-1)/2 * 2^2$ ) complété par des essais au centre du domaine expérimentale. Les variables qui ont été pris en considération lors de cette étude sont l'intensité de courant ( $X_1$ ), le temps d'électrolyse ( $X_2$ ) et la concentration en sulfate de sodium ( $X_3$ ). La matrice d'expérimentation se compose donc de 12 essais ( $3*2/2*2^2$ ) auxquels il faut ajouter cinq réplicats au centre du domaine expérimental aboutissant à un total de 17 expérimentations. Le pourcentage de dégradation du BPA ( $Y_1$ ) ainsi que la consommation énergétique ( $Y_2$ ) ont été enregistrés comme réponse d'étude. Les résultats enregistrés pour cette matrice expérimentale ont permis d'obtenir deux modèles quadratiques et de les valider en termes de significativité. Les coefficients de ces modèles indiquent que l'intensité de courant et le temps d'électrolyse sont les paramètres principaux régissant ce processus de dégradation que ce soit en termes d'efficacité ou de coût énergétique. Concernant la concentration en sulfate de sodium, celle-ci n'a qu'un effet négligeable sur la dégradation du BPA car cet électrolyte n'est

pas électroactif sur ce type d'électrode. En revanche, du fait que ce paramètre soit directement proportionnel à la conductivité, celui-ci a un impact significatif sur la consommation énergétique.

À partir des modèles mathématiques obtenus, il a été possible d'optimiser le processus en termes d'efficacité de dégradation et de coût énergétique, en prenant en compte les deux réponses. Aucune condition particulière n'a été imposée sur les paramètres d'étude, cependant l'efficacité de dégradation du BPA a été maximisée avec une importance 5/5 tandis que la consommation énergétique a été minimisée avec une importance 3/5. La meilleure solution ayant été obtenue avec Ti/PbO<sub>2</sub>, après 100 min d'électrolyse à 1.94 A avec une concentration en électrolyte de 250 ppm.

L'analyse des sous-produits de dégradation a permis de proposer un mécanisme réactionnel de dégradation du BPA. La voie de dégradation majoritaire correspondait tout d'abord à l'attaque électrophile d'un radical hydroxyle en position para formant ainsi un dérivé hydroxylé du BPA très instable aboutissant à la rupture de la liaison entre le cycle et le groupement isopropylène pour former l'hydroquinone et le isopropenylphenol. L'oxydation continue de l'hydroquinone conduit à la formation de la benzoquinone puis à l'ouverture du cycle aromatique pour former divers acides aliphatiques de faible poids moléculaire.

Enfin, la dernière partie de cette étude a consisté à évaluer l'efficacité de ce procédé d'oxydation du BPA sur une matrice réelle issue de station d'épuration. Pour cela, des eaux usées municipales après traitement secondaire ont été dopées artificiellement par du BPA puis soumises au traitement d'oxydation électrochimique dans les conditions optimales déterminées précédemment. Un rendement total d'abattement du BPA a été obtenu et ce, après seulement 30 min de traitement.



Une différence est observée entre les résultats obtenus en solution synthétique et ceux obtenus en solution réelles. En effet, la présence d'ions chlorures dans les eaux municipales a permis de produire une quantité significative de chlore actif (0,23 mM HClO), laquelle concentration a contribué à la dégradation du BPA (contribution de l'effet indirect). Lors des études précédentes relatives à la dégradation de colorants, de l'atrazine ou du CTC, la présence de chlorure (injecté sous la forme de NaCl) dans les effluents synthétiques a avantageusement influencé l'efficacité de dégradation des polluants. Les ions chlorures s'oxydent très facilement à l'anode pour former un intermédiaire oxydant (HClO). La combinaison des deux effets (direct et indirect) a ainsi permis de majorer le taux d'abattement de ces polluants. En comparaison, lors de la modélisation du processus de dégradation électrochimique du BPA (en solution synthétique), un électrolyte support, non électroactif ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a été utilisé dans l'optique d'évaluer l'effet direct seul et éviter la formation éventuelle de sous-produits organo-halogénés. Le modèle mathématique ainsi obtenu en solution synthétique ne prend pas en compte l'effet de la matrice et de ce fait, ne peut être directement applicable sur un effluent type municipale contenant des ions chlorures. Cette étude a permis de se focaliser exclusivement sur l'effet direct du courant électrique et de pouvoir proposer un mécanisme réactionnel de dégradation du BPA à partir des radicaux hydroxyles. Ce procédé d'oxydation électrochimique peut être cependant appliqué aux effluents de type municipal et industriel. La composition des eaux industrielles est très variable et ne contient pas forcément d'ions chlorures. Dans un tel cas, s'il n'y a pas d'ajout externe d'ions chlorures, seul l'effet direct permettra d'oxyder le polluant cible. En somme, cette étude a permis, d'une part, d'évaluer l'efficacité de dégradation du BPA par voie d'oxydation électrochimique directe (en solution synthétique), et d'autre part, d'estimer le taux de dégradation du BPA grâce à l'action combinée des effets direct et indirect du courant électrique sur un effluent réel de type municipal.

## 1.6 Conclusions et recommandations

Cette étude a permis de développer et d'évaluer l'efficacité épuratoire d'un procédé d'électrooxydation pour le traitement d'effluents contaminés par des micropolluants organiques. Les résultats ont montré que ce type de traitement est efficace pour dégrader les colorants, pesticides, antibiotiques et plastifiants. Des rendements supérieurs à 95 % ont été obtenus quel que soit le type de polluants et ce, à des concentrations initiales largement supérieures ( $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  à  $20 \text{mg.L}^{-1}$ ) à celles retrouvées dans les effluents réels. La complémentarité entre l'effet direct et indirect du courant électrique confère à cette technologie un avantage certain dans le traitement des eaux usées quel que soit sa composition. L'effet direct permet à partir des radicaux hydroxyles formés à l'anode de dégrader très efficacement des molécules organiques pouvant conduire jusqu'à la minéralisation. Tandis que l'effet indirect permet de produire un intermédiaire oxydant qui est certes moins puissant que les radicaux hydroxyles, mais plus apte à entrer en contact avec le polluant organique.

La méthodologie des plans d'expériences a permis de décrire les différents processus de dégradation des polluants étudiés. Le temps d'électrolyse et l'intensité de courant déterminent la quantité d'électrons envoyée au système et donc influence le nombre de réactions électrochimiques. De ce fait, ces paramètres sont liés et représentent les principaux facteurs du processus électrochimique. Le type d'électrode anodique est également un paramètre déterminant, car suivant le type matériau utilisé, les propriétés catalytiques diffèrent favorisant ainsi l'effet direct ou indirect du courant électrique. Par exemple, la plupart des électrodes anodiques utilisées (ex.  $\text{Ti/IrO}_2$ ,  $\text{Ti/SnO}_2$  et  $\text{Ti/PbO}_2$ ) dans cette étude sont des électrodes à forte surtension d'oxygène capables de produire des radicaux hydroxyles. Cependant, les mécanismes réactionnels mis en jeu ne sont pas les mêmes. En effet,  $\text{Ti/IrO}_2$  est une électrode dite active,

c'est à dire que les radicaux hydroxyles formés lors de l'électrolyse interagissent avec la structure cristalline du métal (M) pour former un métal d'oxyde supérieur de type  $M-O_{x+1}$ . Dans ce cas, l'oxydation s'effectue avec ce métal d'oxyde supérieur. Les réactions d'oxydation avec cet oxyde supérieur sont plus sélectives que celles impliquant directement le radical hydroxyle. Par comparaison, Ti/PbO<sub>2</sub> est une électrode dite inactive, de faibles interactions existent entre les radicaux hydroxyles et la surface du métal permettant ainsi une réactivité directe et donc plus puissante entre les radicaux hydroxyles et les composés organiques. Enfin, la concentration et le type d'électrolyte sont également des facteurs importants car en plus d'influencer la conductivité de l'effluent, cela permet dans le cas où l'électrolyte est électro actif de produire un intermédiaire oxydant et ainsi favoriser l'effet indirect. Outre la possibilité d'agir sur les polluants de deux manières différentes, l'attrait de ce procédé réside, entre autre, dans sa facilité d'automatisation et son aspect non polluant en utilisant l'électricité. L'électro-oxydation se présente donc comme une technique très prometteuse susceptible d'être utilisée en tant que traitement tertiaire dans les stations d'épuration pour le traitement d'eaux usées municipales ou industrielles chargées en micropolluants organiques. Cependant, l'encrassement des électrodes ou la formation de sous-produits toxiques (en présence de chlorure) peuvent limiter l'application de ce procédé.

Cette étude de décontamination électrochimique des eaux polluées par des micropolluants organiques n'est qu'une première approche. Un travail expérimental doit être poursuivi pour :

- 1) Rechercher de nouveaux matériaux d'électrodes catalytiques afin d'obtenir en fonction du type de contaminant, le meilleur compromis en termes de coût, d'efficacité et de durabilité (stabilité).
- 2) Tester le procédé en mode d'opération continu tout en ajustant la configuration hydrodynamique de l'unité expérimentale

- 3) Tester à grande échelle le procédé d'électrooxydation afin de développer son domaine d'application.

## 1.7 Bibliographie

- Abdo M.S.E. et R.S. Al-Ameeri. 1987. Anodic oxidation of a direct dye in an electrochemical reactor. *J. Environ. Sci. Health Part A Environ. Sci. Eng.*, A22(1), 27-45.
- Adams C., Y. Wang, K. Loftin et M. Meyer. 2002. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng.*, 128(3), 253-260.
- Aerni H.R., B. Kobler, B.V. Rutishauser, F.E. Wettstein, R. Fischer, W. Giger, A. Hungerbuhler, M.D. Marazuela, A. Peter, R. Schonenberger, A.C. Vogeli, M.J.F. Suter et R.I.L. Eggen. 2004. Combined biological and chemical assessment of estrogenic activities in wastewater treatment plant effluents. *Anal. Bioanal. Chem.*, 378(3), 688–696.
- Aguiar A. 1992. Dégradation de quelques pesticides en milieux aqueux lors de l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) par le peroxyde d'hydrogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Poitiers, France, 158 p.
- Aguiar A., F. Carbonnière, H. Paillard et B. Legube. 1993. Oxydation des pesticides et coagulation des substances humiques par le peroxyde d'hydrogène à faibles doses et le fer ferreux. *Water Supply*, 11, 129-138.
- Akmehmet B.I. et M. Otker. 2004. Pre-treatment of antibiotic formulation wastewater by O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub>/UV processes. *Turkish J. Eng. Environ. Sci.*, 28(5), 325-331.

- Amata M., A. Arques, M.A. Miranda, R. Vincente et S. Segui. 2007. Degradation of two commercial anionic surfactants by means of ozone and/or UV irradiation. *Environ. Eng. Sci.*, 24(6), 790-794.
- Auriol M., Y. Filali-Meknassi et R.D. Tyagi. 2007. Occurrence and fate of steroid hormones in wastewater treatment plants. *Revue des Sciences de l'Eau*, 20(1), 89-108.
- Auriol M., Y. Filali-Meknassi, C.D. Adams et R.D. Tyagi. 2006b. Natural and synthetic hormone removal using the horseradish peroxidase enzyme: temperature and pH effects. *Water Res.* 40 (15), 2847-2856.
- Auriol M., Y. Filali-Meknassi, R.D. Tyagi, C.D. Adams et R.Y. Surampalli. 2006a. Endocrine disrupting compounds removal from the wastewater treatment plant, a new challenge. *Process Biochem.* 41(3), 525-539.
- Azabou S., W. Najjar, A. Gargoubi, A. Ghorbel et S. Sayadi. 2007. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants. Part II. Degradation and detoxification of low-molecular mass phenolic compounds in model and real effluent. *Appl. Cat. B: Environ.*, 77(1-2), 166-174.
- Baker J.E. et S. Eisenreich. 1990. Concentration and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air/water interface of Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 342-352.
- Bannoud A.H., F. Persin, M. Rumeau. 1993. A study of the perfection of an electrochemical reactor for softening water. *Water Research*, 27(8), 1385-91.
- Barb G., J. Baxendale et R. Hargrave. 1951. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Trans. Faraday Soc.*, 47, 462-500, 591-615.

- Barbeni M., C. Minero et L.Pellizzetti. 1987. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*, 16, 2225-2232.
- Baronti C., R. Curini, G. D'ascenzo, A. Dicorcia, A. Gentilli et R. Samperi. 2000. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in receiving river water. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 5059-5066.
- Beck F., W. Kaiser, H. Krohn. 2000. Boron doped diamond (BDD)-layers on titanium substrates as electrodes in applied electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 45(28), 4691-4695.
- Belfroid A.C., A. Van der horst, A.D. Vethaak, A.J. Schafer, G.B.J Rijs, J. Wegener et W.P. Cofino. 1999. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and wastewater in Netherlands. *Sci. Total Environ.*, 225, 101-108.
- Bell C.B. 1998. Biological decolourisation of textile effluent in a nutrient removal system. M.Sc. Eng. Thesis, School of Chem. Eng., Univ. of Natal, Durban, South Africa
- Berger J.A. et A.G. Marr. 1960. Sonic disruption of spores of *Bacillus cereus*. *J. Gen. Microbiol.*, 221, 147-157.
- Berlan J., F. Trabelsi, H. Delmas, A. Wilhelm et M. Pettrignani. 1994. Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound. *Ultrasonics Sonochem.*, 1(2), S97-S102.
- Berryman D. et I. Giroux 1994 *La contamination des cours d'eaux par les pesticides dans les régions de cultures intensives de maïs au Québec*. Campagne d'échantillonnage de 1992 et 1993, Ministère de l'environnement, Direction des écosystèmes aquatiques, Envirodoq EN940594, rapport n°. PES-4, 134 p.

- Best D.G., DeCasseres K.E. 1985. Stabilization of DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine sulfate) reagent for the determination of free available residual chlorine in water. *Analyst* (Cambridge, United Kingdom), 110(2), 221-2.
- Bhowmick M. et M.J. Semmens. 1994. Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air. *Water Res.*, 28, 2407-2415.
- Bielski B.H.J., D.E. Cabelli, R.J. Arudi et A.B. Ross. 1985. Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radical in aqueous solution. *J. Phys. Ref. Data*, 14, 1041-1100.
- Bockris J., L. Kaba et G. Hitchens. 1990. Electrochemical incineration of wastes. *J. Electrochem. Soc.*, 137(5), 1341-1345.
- Brillas E. et J. Casado. 2002. Aniline degradation by electro-Fenton and proxi-coagulation processes using a flow reactor wastewater treatment. *Chemosphere*, 47, 241-248.
- Brillas E., J.C. Calpe et J. Casado. 1999. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.*, 34(8), 2253-2262.
- Brillas E., R.M. Bastida, E.F. Llosa et J. Casado. 1995. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O<sub>2</sub>-Fed cathode. *Electrochem. Sci. Technol.*, 142(6), 1733-1741.
- Buisson R.S.K., P.W.W. Kirk, J.N. Lester. 1988. The behavior of selected chlorinated organic micropollutants in the activated sludge process: a pilot plant study. *Water, Air, and Soil Pollution*, 37(3-4), 419-32.
- Buxton G.U., C.L. Greenstock, W.C Helman et A.B. Ross. 1988. Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O<sup>-</sup>) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17(2), 513-759.

- Calvin P. et C. Poon. 1997. Electroflotation for groundwater decontamination. *J. Hazard. Mater.*, 55(1-3), 159-170.
- Calvo L.S., J.P. Leclerc, G. Tanguay, M.C. Cames, G. Paternotte, G. Valentin, A. Rostan et F. Lopicque. 2003. An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. *Environ. Prog.*, 22(1), 57-65.
- Canizares P., C. Martinez, M. Diaz, J. Garcia-Gomez et M. A. Rodrigo. 2002. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 149(8), 118-124.
- Canizares P., J. Lobato, R. Paz, C.J. Saez et M.A. Rodrigo. 2005. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Res*; 39, 2687-2703.
- Carliell C.M., S.J. Barclay, N. Naidoo, C.A. Buckley, D.A. Mulholland, E. Senior. 1995. Microbial decolorization of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA*, 21(1), 61-9.
- Carpenter. 2003. Endocrine disrupters as a Public Health Issue, Medical Association January Volume 86 :  
<http://www.mmaonline.net/publications/MNMed2003/January/Carpenter.html>
- Casttrilli J.F. et T Vigod 1987. Les pesticides au Canada : étude de la législation et de la politique fédérales. Serie protection de la vie. Commission de réforme du droit du Canada, Ottawa, 144p.
- Chen X., G. Chen. (2006) Anodic oxidation of orange II on Ti/BDD electrode: variable effects. *Sep. Purif. Technol.* 48, 45-49.



- Chevreuil M., L. Granier. 1990. Drinking water pollution by polychlorinated biphenyls. *Organohalogen Compounds, 1(Toxicol., Environ., Food, Exposure-Risk)*, 513-16.
- Coleman H.M., B.R. Eggins, J.A. Byrne, F.L. Palmer et E. King. 2000. Photocatalytic degradation of 17-[beta]-oestradiol on immobilised TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B Environ.*, 24, L1-L5.
- Colobert L., B. Montagnon. et C. Nofre. 1962. Effet microbicide sur Escherichia coli de systèmes chimiques générateurs du radical libre hydroxyle. Mécanisme de l'activité bactéricide du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique. *Ann. Inst. Pasteur*, 102(3), 278-291.
- Comninellis C. 1992. Electrochemical treatment of wastewater containing phenol. *Trans. Inst. Chem. Engineers*, 70(4), 219-224.
- Comninellis C. 1994 Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. *Electrochimica Acta*, 39(11-12): 1857-1862.
- Comninellis C. 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Proceedings - Electrochemical Society*, 94-119.
- Comninellis C., C. Pulgarin. 1993. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using tin dioxide anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 23(2), 108-12.
- Comninellis C., P. Seigneur, P. Péringier et E. Plattner. 1992. Dégradation des polluants organiques industriels: traitement électrochimique, biologique et leur couplage. *Swiss Chem.*, 14, 25-30.
- Couper A.M., D. Pletcher et F.C. Walsh. 1990. Electrode materials for electrosynthesis. *Chemical Reviews* 90, no. 5: 837-865.

- 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.
- D'Ascenzo G., A. Di Corcia, A. Gentili, R. Mancini, R. Mastropasqua, M. Nazzari et R. Samperi 2003. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. *Sci. Total Environ.*, 302, 199-209.
- Dartois V., A. Baulard, K. Shrank and C. Colson. 1992. Cloning, nucleotide sequence and expression in *Escherichia coli* of a lipase gene from *Bacillus subtilis* 168. *Biochimica et biophysica acta*, 1131(3), 253-60.
- De Cuyper K. 1992. Les caractéristiques des eaux usées domestiques. *Tribune de l'eau*.13 (45-46): 7-19.
- Deng Y. et J.D. Englehardt. 2006. Treatment of landfill leachate by Fenton process. *Water Res.*, 40, 3683-3694.
- DEPA (Danish Environmental Protection Agency). 2003. Evaluation of Analytical Chemical Methods for Detection of Estrogens in the Environment. Working Report No. 44, *Danish Environmental Protection Agency*, Danish Ministry of the Environment.
- Doré M. 1989. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Tec. Doc. Lav., Paris.
- Drogui P. S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard et A. Rambaud. 2001. Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell. *Water Res.*, 35(13), 3235-3241.
- Drogui P., J.F. Blais et G. Mercier. 2007. Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patent Eng.*, 1, 257-272.

- Duguet J.P. et L. Carpentier. 1989. Technique de désinfection alternative. Lyonnaise des Eaux, Veille Technologique, Novembre, 19 p.
- Duran Moreno A., B.A. Fontana-Urbe et R.M. Ramirez Zamora. 2004. Electro-Fenton as a feasible advanced treatment process to produce reclaimed water. *Water Sci. Technol.*, 50(2), 83-90.
- Eckenfelder W., A.R. BowerS et J.A. Roth. 1992. Chemical oxidation: technologies for the nineties. Dans: *Chemical oxidation: Technology for the nineties, Proceedings of the first international symposium*, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 20 au 22 février 1991, Technomic Pub. Co., Lancaster, PA.
- El-Dein A.M. 2002. Oxidation kinetics of the azo dye reactive black 5 using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and aerobic biological treatment. *Verfahrenstechnik*, 762, 1-134.
- Environnement Canada. 2003. Fiche d'information sur les activités de vérification de la conformité aux règlements sur les BPC. Substances toxiques et prévention, [http://www.qc.ec.gc.ca/dpe/Francais/dpe\\_main\\_fr.asp?prev\\_fiche\\_bpc](http://www.qc.ec.gc.ca/dpe/Francais/dpe_main_fr.asp?prev_fiche_bpc)
- Falconer I.R., H.F. Chapman, M.R. Moore, G. Ranmuthugala. 2006. Endocrine-disrupting compounds: a review of their challenge to sustainable and safe water supply and water reuse. *Environmental Toxicology*, 21(2), 181-191.
- Feng C., N. Sugiura, S. Shimada et T. Maekawa. 2003. Development of high performance electrochemical wastewater treatment system. *J. Hazard. Mater.*, B103, 65-78.
- Filali-Meknassi Y., M. Auriol, C. Adams, R.Y. Surampalli. 2004b. Endocrine Disrupters Compounds in the Livestock Dejections and Slaughterhouses Effluent. *Proceedings of*

*the International Water Association (IWA), Biennial World Water Congress, 19-24 September 2004, Marrakech, Maroc.*

Filali-Meknassi Y., R.D. Tyagi, R.Y. Surampalli, C. Barata, M.C. Riva. 2004. Endocrine disrupting compounds in wastewater, sludge treatment processes and receiving waters: overview. Practice Period. *Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage.* 8 (1), 1–18.

Flotron V., C. Delteil, A. Bermond et V. Camel. 2003. Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbon: use of Fenton's reagent. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 23, 353-376.

Galey C. et D. PaSlawski. 1993. Élimination des micropolluants par l'ozone couplé avec le peroxyde d'hydrogène dans le traitement de potabilisation des eaux. *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances*, 161, 46-49.

Gallard H., von Gunten U. 2002. Chlorination of Phenols: Kinetics and Formation of Chloroform. *Environmental Science and Technology*, 36(5), 884-890.

Gandini D., C. Comninellis, N.B. Tahar et A. Savall. 1998. Électrodépollution: traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques. *Actualité Chimique*, 10, 68-73.

Ganesh R. 1992. Fate of azo dye in sludges. Th: Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, 193 p.

Gebhardt W. et H.F. Schroeder. 2007. Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *J. Chromatography*, 1160(1-2), 34-43.

- Goel R.K., J.R.V. Flora et J. Ferry. 2003. Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Water Res.*, 37(4), 891-901.
- Gogate P.R. et A.B. Pandit. 2001. Hydrodynamic cavitation reactors: A state of the art review. *Rev. Chem. Eng.*, 17(1).1-85.
- Gogate P.R. et A.B. Pandit. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8, 501-551.
- Gogate P.R., A.B. Pandit. 2000a. Engineering design methods for cavitation reactors I: sonochemical reactors. *AIChE J.* 46 (2), 372.
- Goncharuk V.V., N.G. Potapchenko, O.S. Savluk, V.N. Kosinova et A.N. Sova. 2003. Study of various conditions for O<sub>3</sub>/UV disinfection of water. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 25(5), 487-496.
- Gotsi M., N. Kalogerakis, E. Psillakis, P. Samaras et D. Mantzavinos. 2005. Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Research* 39, no. 17: 4177-4187.
- Gözmen B., M.A. Oturan, N. Oturan et O. Erbatur. 2003. Indirect electrochemical treatment of biphenol A in water via electrochemical generated Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3716-3723.
- Grimm J., D. Bessarabov, R. Sanderson. 1998. Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination*, 115(3), 285-294.
- Haber P. et J. Weiss. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen by iron salts. *Proc. Royal Soc.*, A147, 332-351.

- Hartmann N., M. Erbs, F.E. Wettstein, R.P. Schwarzenbach, T.D. Bucheli. 2007. Quantification of estrogenic mycotoxins at the  $\text{ng.L}^{-1}$  level in aqueous environmental samples using deuterated internal standards. *Journal of chromatography. A*, 1138(1-2), 132-140.
- Havel J., W. Reineke. 1991. Total degradation of various chlorobiphenyls by cocultures and in vivo constructed hybrid pseudomonads. *FEMS microbiology letters*, 62(2-3), 163-9.
- Helmy S.M., S. El Rafie et M.Y. Ghaly. 2003. Bioremediation post-photo-oxidation and coagulation for black liquor effluent treatment. *Desalination*, 158(1-3), 331-339.
- Hernandez R., M. Zappi, J. Colluci et R. Jones. 2002. Comparing the performance of various advanced oxidation process for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mater.*, 92, 33-50.
- Hoigne, J. 1985. Organic micropollutants and treatment processes: kinetics and final effects of ozone and chlorine dioxide. *Science of the Total Environment*, 47 169-85.
- Hsing H.J., P.C. Chaing, E.E. Chang et M.Y. Chen. 2007. The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. *J. Hazard. Mater.*, 141(1), 8-16.
- Hu, J.-Y., T. Aizawa. 2003. Quantitative structure–activity relationships for estrogen receptor binding affinity of phenolic chemicals. *Water Research* 37(6), 1213–1222.
- Hua I. et M.R. Hoffmann. 1997. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2237-2243.
- Ikehata K et M.G. El-Din. 2006. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.*, 5, 81-135.

- Ikehata K, N.J. Naghashkar et M.G. El-Din. 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone Sci. Eng.*, 28, 353-414.
- Irmak S., O. Erbatur et A. Akgerman. 2005. Degradation of 17 $\beta$  -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *J. Hazard. Mater.*, 126(1-3), 54-62.
- Jiang J.Q., Q. Yin, J.L. Zhou et P. Pearce. 2005. Occurrence and treatment trials of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in wastewaters. *Chemosphere*, 61, 544-550.
- Johnson A.C., J.P. Sumpter. 2001. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environmental Science and Technology* 35(24), 4697-4703.
- Jürgens M.D., K.I.E. Holthaus, A.C. Johnson, J.J.L. Smith, M. Hetheridge et R.J. Williams. 2002. The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 480-488.
- Kaneko M., K. Morimoto et S. Nambu. 1976. The response of activated sludge to polychlorinated biphenyl (KC 500). *Water Res.*, 10, 157-163.
- Kang S.F., C.H. Liao et H.P. Hung. 1999. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewaters in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. *J. Hazard. Mater. B.*, 65, 317-333.
- Kang S.F., C.H. Liao et S.T. Po. 2000. Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere*, 41(8), 1287-1294.
- Karam L.R., D.S. Bergtolds et M.G. Simic. 1991. Biomarkers of HO radicals damage in-vivo. *Free Radical. Res.*, 12/13, 11-16.

- Karpel Vel Leitner N. et M. Doré. 1997. Mécanisme d'action des radicaux  $\text{OH}^\circ$  sur les acides glycolique, glyoxylique, acétique et oxalique en solution aqueuse: Incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les systèmes  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ . *Water Res.*, 31(6), 1383-1397.
- Khémis M., G. Tanguy, J.P. Leclerc, G. Valentin et F. Lapique. 2005. Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions: relation between the rates of electrode reactions and the efficiency of waste removal. *Process Safety Environ. Protection*, 83(B1), 50-57.
- Kim S., T. Kim, C. Park and E.B. Shin. 2003. Electrochemical oxidation of polyvinyl alcohol using a  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$  anode. *Desalination*; 155: 49-57.
- Kraft A., M. Stadelmann, M. Blaschke, D. Kreysig, B. Sandt, F. Schröder et J. Rennau. 1999. Electrochemical water disinfection, Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. *J. Appl. Electrochem.* 26, 861-868.
- Kulkarni A.G., R. Tandon et R.M. Mathur. 2006. Some chemical aspects of color removal from effluents of paper industry. *Ippta J.*, 18(4), 55-61.
- Kuo W.G. 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res.*, 26(7), 881-886.
- Lafi W.K. et Z. Al-Qodah. 2006. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 137(1), 489-497.
- Lau T.K., W. Chu et N.Graham. 2007. Degradation of the endocrine disruptor carbofuran by UV,  $\text{O}_3$  and  $\text{O}_3/\text{UV}$ . *Water Sci. Technol.*, 55(12), 275-280.



- Layton A.C., B.W. Gregory, J.R. Seward, T.W. Schultz, G.S. Sayler. 2000. Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee USA. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3925-3931.
- Leoz-Garziandia E., N. Bocquet, M. Marilere et M. Lacroix. 2000. Hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant. INERIS, Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air, Paris, France, 50 p.
- Leusch F.D.L., H.F. Chapman, W. Körner, S.R. Gooneratne, L.A. Tremblay. 2005. Efficacy of an Advanced Sewage Treatment Plant in Southeast Queensland, Australia, to Remove Estrogenic Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 39 (15), 5781-5786.
- Li Z.M., P.J. Shea et S.D. Ccomfort. 1997a. Fenton oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries. *Environ. Eng. Sci.*, 14(1), 55-66.
- Li Z.M., S.D. Comfort et P.J. Shea. 1997b. Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene by Fenton oxidation. *J. Environ. Qual.*, 26(2), 480-487.
- Lin S.H. et C.C. Lo 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.*, 31(8), 2050-2056.
- Lin S.H. et C.F. Peng. 1994. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Water Research* 28, no. 2: 277-282.
- Lorimer, J.P., T.J. Mason. 1987. Sonochemistry. Part1 – The physical aspects. *Chemical Society Reviews* 16, 239-274.
- Maestre P. 1991. Radical hydroxyle et métaux redox: application à la toxicité des quinones. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 237 p.
- Manahan S.E., Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A.: Lewis publisher, 1994.

- Martinez-Huitle C.A et S. Ferro. 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1324-1340.
- Martinez-Huitle C.A et S. Ferro. 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1324-1340.
- Martinez-Huitle C.A. et E. Brillas. 2008. Electrochemical alternatives for drinking water disinfection. *Angewandte Chemie, International Edition*, 47.
- Matin G. 1982. Point sur l'épuration et le traitement des effluents. Technique et Documentation Lavoisier, Paris.
- Mauvieux, P. 2001. "Impact, enjeu et cadre réglementaire." Colloque Pollutec sur "les déchets graisseux: quelles solutions et à quels coûts?", Paris (Fr.): 5 p.
- McIntyre A.E., J.N. Lester, R. Perry. 1981. The influence of chemical conditioning and dewatering on the distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine insecticides in sewage sludges. *Environmental Pollution, Series B: Chemical and Physical* (1981), 2(4), 309-20.
- Mertz J. et W. Waters. 1949. Some oxidation involving the free hydroxyl radical. *J. Chem. Soc.*, 15, 515-525.
- Millet M. 1992a. L'oxygène et les radicaux libres (1ère partie). *Bios*, 23(1-2), 67-70.
- Millet M. 1992b. L'oxygène et les radicaux libres (2ème partie). *Bios*, 23(3), 45-50.
- Mills A. et S. Le Hunte. 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108(1), 1-35.

- Mills C., R.J. Bull, K.P. Cantor. 1998. Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable: rapport d'un groupe d'experts. *Maladie chronique au canada*, 19, 3.
- Miranda M.A., A.M. Amat et A. Arques. 2001. Abatement of the major contaminants present in olive oil industry wastewaters by different oxidation methods: Ozone and/or UV radiation versus solar light. *Water Sci. Technol.*, 44(5), 325-330.
- Moiseev A., H. Schroeder, M. Kotsaridou-Nagel, S.U. Geissen et A. Vogelpohl. 2004. Photocatalytic polishing of paper-mill effluents. *Water Sci. Technol.*, 49(4), 325-330.
- Moraes P.B. et R. Bertazzoli. 2005. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. *Chemosphere* 58, no. 1: 41-46.
- Morao A., A. Lopes, M.T.P. De Amorim et I.C. Goncalves. 2004. Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Electrochimica Acta* 49, 1587-1595.
- Moriyama K., H. Matsufuji, M. Chino, M. Takeda. 2004. Identification and behavior of reaction products formed by chlorination of ethynylestradiol. *Chemosphere* 55(6), 839-847.
- Naffrechoux E., E Combet, B. Fanget et C. Petrier. 2003. Reduction of chloroform formation potential of humic acid by sonolys and ultraviolet irradiation. *Water Res.*, 37, 1948-1952.
- Nagata R., M. Prosnansky, Y. Sakakibara. 2006. Electrochemical treatment of trace endocrine Disrupting chemicals with a tree-dimentional electrode system, *Journal Adv. Oxid. Technol.* Vol9, n°1.
- Najjar W., S. Azabou, S. Sayadi et A. Ghorbel. 2007. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants. *Appl. Cat. B Environ.*, 74(1-2), 11-18.

- Nyholm N.1992. Environmental impact assessment and control of marine industrial wastewater discharges. *Water Science and Technology*, 25(11, Hazard Assessment and Control of Environmental Contaminants in Water), 449-56.
- Oliveira F.H., M.E. Osugi, F.M.M Paschoal, D. Profeti, P. Olivi, M.V.B. Zanoni. 2007. Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn(1-x)Ir<sub>x</sub>O<sub>2</sub> electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37(5), 583-592.
- Onda K., Y. Nakamura, A. Miya et Y. Katsu. 2003. The behavior of estrogenic substances in the biological treatment process of sewage. *Water Sci. Technol.*, 47, 109-116.
- Ostapuk K., E. Innes, M. Servos, R. Boudrias et K. Van Sickle. 2007. Vers la création d'un réseau de surveillance: un atelier technique sur les produits pharmaceutiques et de soins personnels présents dans l'environnement. Forum scientifique de Santé Canada 2007: Intégrer la science, la réglementation et l'élaboration de politiques pour améliorer la santé des Canadiens. Bureau de l'expert scientifique en chef de Santé Canada Ottawa (Ontario) 8 et 9 novembre 2007.
- Oturan M.A., N. Oturan, C. Lahitte et S. Trévin. 2001. Production of hydroxyl radical by electrochemically assisted Fenton's reagent application to the mineralization of an organic micropollutant: pentachlorophenol. *J. Electroanal. Chem.*, 507, 96-102.
- Oturan N.M et J. Pinson. 1992. Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated HO° radicals. *New J. Chem.*, 16, 705-710.
- Pagga U., D. Brown. 1986. The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15, 4, 479-491.

- Paillard H. 1994. Étude de la minéralisation de la matière organique dissoute en milieu aqueux dilué par ozonation, oxydation avancée O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et ozonation catalytique hétérogène. Thèse de Doctorat de l'université de Poitiers, Poitiers, France, 224 p.
- Panizza M. et G. Cerisola. 2007. Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 83-88.
- Panizza M., M. Zolezzi et C. Nicolella 2006. Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81: 225-232.
- Panizza M., M. Zolezzi et C. Nicolella. 2006. Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, 225-232.
- Parsons S. 2004. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *IWA Publishing*, Alliance House, Londres, Angleterre, 356 p.
- Perrin R. et J.P. Scharfft. 2002. Chimie Industrielle, 2ème édition. *Dunod*, Paris, 1136 p.
- Petrier C., Y. Jiang, A. Francony et M.F. Lamy. 1999. Aromatics and chloroaromatics sonochemical degradation. Yields and byproducts. *Hamburger Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft (Ultrasound in Environmental Engineering)*, 25, 23-37.
- Pignatello J.J. 1992. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26(5), 944-951.
- Pillaud J.L. 1987. Application de l'oxydation anodique au traitement de certains effluents industriels. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, Montpellier, France, 202 p.
- Potter F.J. et J.A. Roth. 1993. Oxidation of chlorinated phenols using Fenton's reagent. *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10(2), 157-170.

- Prakash N.S., E.T. Puttaiah, B.R. Kiran, B.K. Harish et K.M. Mahadevan. 2007. Photo oxidation of textile industrial effluent in the presence of semiconductor particles by solar exposure. *Res. J. Chem. Environment*, 11(4), 73-77.
- Pulgarin C., N. Adler, P. Peringer et C. Comninellis. 1994. Electrochemical detoxification of a 1.4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Res.*, 28(4), 887-893.
- Purdom C.E., P.A. Hardiman, V.J. Bye, N.C. Eno, C.R. Tyler and J. Sumpter. 1994. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works, *Chem Ecol*, **8**, 275–285.
- Rajeshwar K. et J.G. Ibanez. 1997. Environmental electrochemistry. Fundamentals and applications in pollution abatement. *Academic Press*, Londres, Angleterre, 776 p.
- Rajkumar D. et K. Palanivelu. 2003. Electrochemical degradation of cresols for wastewater treatment. *Industrial Engineering Chemical Research* 42, no. 9: 1833-1839.
- Rajkumar D., K. Palanivelu et N. Mohan. 2001. Electrochemical oxidation of resorcinol for wastewater treatment using Ti/TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> electrode. *Journal of Environmental Science Health. Part A Toxicology* 36, no. 10: 1997-2010.
- Rao N.N., K.M. Somasekhar, S.N. Kaul et L. Szyrkowicz. 2001. Electrochemical oxidation of tannery wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76, no. 11: 1124-1131.
- Riez P., D. Berdahl., C.L. Christman. 1985. Free radical generation by ultrasound in aquaous and nonaquaous solutions. *Environmental Health Perspectives* VOL.64.,233-252.
- Routledge E.J., D. Sheahan, C. Desbrow, G.C. Brighty, M. Waldock and J.P. Sumpter. 1998. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. In vivo responses in trout and roach, *Environ Sci Technol.* **32**, 1559–1565.

- Saleh F.Y., G.F. Lee, H.W. Wolf. 1980. Selected organic pesticides, occurrence, transformation, and removal from domestic wastewater. *Journal - Water Pollution Control Federation* (1980), 52(1), 19-28.
- Sani R.K., U.C. Banerjee. 1999. Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp. *Enzyme and microbial Tech.*, 24, 433-437.
- Santé Canada, Sous produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, Nov 1999b.
- Sauleda R. et E. Brillas. 2001. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe<sup>2+</sup> and UVA light. *Appl. Cat. B. Environ.*, 29, 135-145.
- Schaller V. 1996. Oxydation électrochimique du phénol sur des électrodes du type métal support/dépôt conducteur. Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, 250 p.
- Sedlak D.L. et A.W. Andren. 1991. Aquaeous phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxy radicals. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1419-1427.
- Seigneur C., C. Pulgarin, P. Peringer, C. Comninellis, E. Plattner. 1992. Degradation of industrial organic pollutants. Electrochemical and biological treatment and combined treatment. *Swiss Chem*, 14(1), 25-30.
- Servos M.R., D.T. Bennie, B.K. Burnison, A. Jurkovic, R. McInnis, T. Neheli, A. Schnell, P. Seto, S.A. Smyth, T.A. Ternes. 2005. Distribution of estrogens, 17 $\beta$ -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 336(1-3), 155-170.

- Shaner E.O. 1964. Augmentation of bactericidal action of germicides with ultrasound. *J. Acoust. Soc. Am.*, 36(11), 2238-2239.
- Shu H.Y. et M.C. Chang. 2004. Decolorization effects of six azo dyes by O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Dyes Pigments*, 65(1), 25-31.
- Snedeker S.M. 2001. Pesticides and breast cancer risk: a review of DDT, DDE, and dieldrin. Program on Breast Cancer and Environmental Risk Factors in New York State, *Environmental health perspectives*, 109 Suppl 1 35-47.
- Snyder S.A., S. Adham, A.M. Redding, F.S. Cannon, J. DeCarolis, J. Oppenheimer, E.C. Wert, Y. Yoon. 2007. Role of membrane and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202, 156-181.
- Snyder, Shane A.; Westerhoff, Paul; Yoon, Yeomin; Sedlak, David L. (2003). Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: Implications for the water industry. *Environmental Engineering Science*, 20(5), 449-469.
- Stachelin S. et J. Hoigne. 1985. Decomposition of ozone in water rate of initiation by hydroxide and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 16(10), 676-681.
- Striebig B.A., J.M. Schneider, T.A. Spaeder, M.R. Mallery, R.J. Heinsohn et F.S. Cannon. 1996. Analysis of advanced oxidation process in a hybrid air pollution control system. Dans: *Chemical oxidation: Technology for the nineties, Proceedings of the international chemical oxidation association symposium*, 14 au 17 avril, Nashville, TN.
- Striolo P. 1992. Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température: Procédé W.P.O. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, France.



- Sumpter J.P., S. Jobling and C.R. Tyler. 1996. Oestrogenic substances in the aquatic environment and their potential impact on animals, particularly fish. In: E.W. Taylor, Editor, *Toxicology of aquatic pollution: physiological, molecular and cellular approaches*, Cambridge University Press, 205–224.
- Sun Y. and J. J. Pignatello. 1993. Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 304-310.
- Suty H., C. De Traversay et M. Coste. 2003. Application of advanced oxidation processes: present: Present and future. Dans: *Proceedings of the 3rd conference on oxidation technologies for water and wastewater treatment*, 18 au 22 mai, Goslar, Germany, p. 8.
- Svenson A., A.S. Aillard et M. EK. 2003. Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants. *Water Res.*, 37, 4433-4443.
- Swan S.H. 2000. Intrauterine exposure to diethylstilbestrol: Long-term effects in humans. *APMIS*, 108(12), 793-804.
- Szpyrkowicz L., S.N. Kaul et R.N. Neti. 2005. Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process. *J. Appl. Electrochem.*, 35(4), 381-390.
- Tang W.Z et S. Tassos. 1997. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Water Res.*, 31(5), 1117-1125.
- Ternes T.A., M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H-J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme, N. Zulei-Seibert. 2002. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environmental Science and Technology*, 3(17), 3855-3863.

- Ternes T.A., M. Stumpf, J. Mueller, K. Haberer, R.D. Wilken, M. Servos. 1999a. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Science Total Environment* 225(1-2), 81–90.
- Ternes T.A., P. Kreckel, J. Mueller. 1999b. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Sci. Total Environ.*, 225, 91-99.
- Tong S.P., Y.Q. Chu., C.A. Ma et W.P. Liu. 2005. The degradation of acetic acid and nitrobenzene in water by O<sub>3</sub>/UV. *Zhongguo Huanjing Kexue*, 25(3), 366-369.
- Trabelsi F., H. Aït-Lyazidi, B. Ratsimba, A.M. Wilhem, H. Delmas, P-L. Fabre et J. Berlan. 1996. Oxidation of phenol in wastewater by sonoelectrochemistry. *Chem. Eng. Sci.*, 51, 1857-1865.
- Tran L-H, P. Drogui, G. Mercier, J-F Blais. 2009. Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode. *J. Hazard. Mater.*, 164, 1118-1129.
- Tucker, E.S, V.W. Saeger, O. Hicks. 1975. Activated sludge primary biodegradation of polychlorinated biphenyls. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 14(6), 705-13.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 2003. Endocrine Disruptors Research Initiative. <http://www.epa.gov/endocrine/> (May 5, 2004).
- U.S. EPA. 1997. Special report on environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis. Washington D.C., US report N° EPA/630/R-96/012.

- Van Craeynest K., H. Van Langenhove et R.M. Stuetz. 2004. AOPs for VOCs and odour treatment. Dans: *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. Parsons S. (Éditeur), IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 356 p.
- Wang A., J. Qu, H. Liu et J. Ge. 2004. Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. *Chemosphere* 55, no. 9: 1189-1196.
- Wang Q. et A.T. Lemley. 2002. Oxidation of diazinon by anodic Fenton treatment. *Water Research* 36, no. 13: 3237-3244.
- Wang T.H, S.F. Kang et Y.H. Lin. 1999. Comparison among Fenton-related processes to remove 2,4-dinitrophenol. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, A34(6), 1267-1281.
- Watts R.J., A.P. Jones, P.H. Chen et A. Kenny. 1997. Mineral-catalyzed Fenton-like oxidation of sorbed chlorobenzenes. *Water Environ. Res.*, 69(3), 269-275.
- Watts R.J., M.D. Udell et P.A. Rauch. 1990. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 7(4), 335-345.
- Wu C.H. et C.L. Chang. 2006. Decolorization of reactive red 2 by advanced oxidation processes: comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems. *J. Hazard. Mater.*, 128(2-3), 265-272.
- Xiong F. 1990. Contribution à l'étude d'ozonisation des acides fulviques aquatiques. Thèse de 3ème cycle, Université de Poitiers, Poitiers, France.
- Xu Y.L., D.J. Zhong et J.P. Jia. 2008. Electrochemical-assisted photodegradation of Allura Red and textile effluent using a half-exposed rotating TiO<sub>2</sub>/Ti disc electrode. *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 43(5), 503-510.

- Yavuz Y., A.S. Kaporal. 2006. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium metal oxide electrode. *J. Hazard. Mater.* B136, 296-302.
- Yonar T., G.K. Yonar, K. Kestioglu et N. Azbar. 2005. Decolorization of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Color. Technol.*, 121(5), 258-264.
- Yoon Y., P. Westerhoff, S.A. Snyder, E.C. Wert, J. Yoon. 2007. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*, 202(1-3), 16-23.
- Yoshida M., B.D. Lee et M. Hosomi. 2000. Decomposition of aqueous tetrachloroethylene by Fenton oxidation treatment. *Water Sci. Technol.*, 42(1-2), 203-208.
- Zawlotzki Guivarch E. 2004. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Ph.D. Thesis, Université Marne la Vallée, France.

## **CHAPITRE 2**

### **PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX ET DES EFFLUENTS INDUSTRIELS : APPLICATION À LA DÉGRADATION DES POLLUANTS RÉFRACTAIRES**

Le Chapitre 2 est constitué de l'article suivant :

François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier and Jean-François Blais (2009) Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des Sciences de l'eau* 22(4) 535-564



## **2 PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX ET DES EFFLUENTS INDUSTRIELS : APPLICATION À LA DÉGRADATION DES POLLUANTS RÉFRACTAIRES**

### **2.1 Résumé**

Cette synthèse traite des procédés d'oxydation avancée (POA) pour le traitement des eaux et des effluents industriels. Ces procédés mettent pour la plupart en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de produire des radicaux hydroxyles. Les radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels. Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes : les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ), les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ;  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimique. Le couplage  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  représente le système d'oxydation avancée le plus connu et le moins complexe, lequel est souvent employé dans le traitement des effluents industriels. Cependant, dans le domaine de la potabilisation des eaux, le système le plus utilisé et le plus éprouvé est le couplage  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  couramment employé pour l'élimination des composés phytosanitaires (pesticides). Les procédés d'oxydation électrochimiques, photocatalytiques et sonochimiques sont des technologies qui nécessitent en général moins de réactif et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres POA. Ces procédés sont présentement en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales, ceci afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou à remplacer les technologies

conventionnelles peu efficaces pour l'enlèvement de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens. De nombreuses études réalisées à l'échelle laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents. Cependant, le développement de ces procédés dans les filières de traitement des eaux reste encore limité en raison des coûts d'investissement et des coûts opératoires associés. Des solutions et stratégies sont proposées dans ce document, telles que le développement de procédés hybrides et leur couplage avec des traitements biologiques conventionnels, et ce, afin de pallier certaines contraintes spécifiques des POA et faciliter ainsi leur insertion dans les filières de traitement des eaux et des effluents industriels. Ce document a pour objectif de faire une synthèse des différents POA, d'en expliquer leur principe de fonctionnement, de déterminer les différents paramètres les gouvernant, ainsi que leurs applications dans le traitement des eaux et des effluents.

## **2.2 Mots-clés**

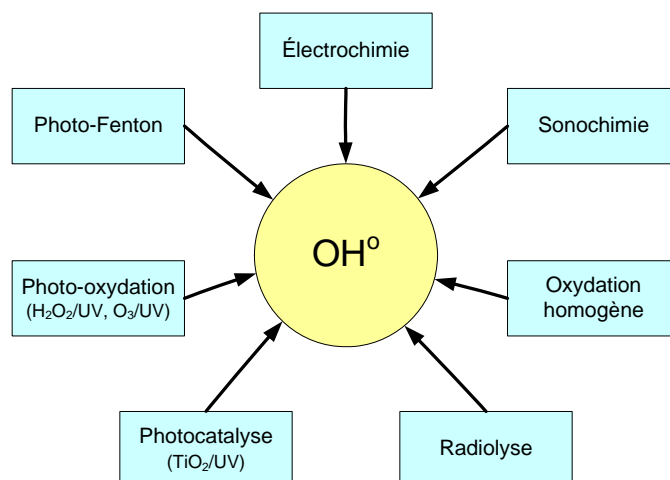
Procédé d'oxydation avancée; Radicaux hydroxyles; Composé organique réfractaire; Eau potable; Effluent industriel.

## **2.3 Introduction**

L'industrialisation intensive qui a vu le jour au cours du dernier siècle a causé l'apparition dans l'environnement de polluants émergents réfractaires. Ces substances dites biorécalcitrantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants (USEPA, 1997; Yonar *et al.*, 2005). De plus, certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérigènes et mutagènes, ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens). Au nombre de ces polluants couramment décelés dans les rejets industriels et



urbains, se trouvent des hormones et dérivés hormonaux, des composés phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés, des produits cosmétiques etc., lesquels composés sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine (Auriol *et al.*, 2007; Jürgens *et al.*, 2002; USEPA, 1997). Ces contaminants échappent pour la plupart au traitement classique des eaux usées. La présence de ces polluants émergents dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation pour la plupart des agences environnementales des pays industrialisés (Canada, États-Unis et Communauté européenne) (Servos *et al.*, 2005; Snyder *et al.*, 2003a,b; Verstraeten *et al.*, 2003). Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée POA. Il s'agit de procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories : i) Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ); ii) Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ); iii) Procédés d'oxydation sonochimique, et iv) Procédés d'oxydation électrochimique. Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels (Figure 2.1) (Suty *et al.*, 2003).



**Figure 2-1 Différents procédés d'oxydation avancée**

Par exemple, les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (109 fois plus élevée) (Parsons, 2004). Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces composés réagissent avec les doubles liaisons -C=C- et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires (Gogate et Pandit, 2004). Ces POA ont été appliqués dans plusieurs secteurs, pour le traitement des eaux de surface et souterraines (Parsons, 2004), pour l'élimination des odeurs et des composés organiques volatiles (Bhowmick et Semmens, 1994), la décoloration des eaux (Hsing *et al.*, 2007; Wu et Chang, 2006), la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques (Ikehata et El-din, 2006), le traitement des eaux de piscine (Parsons, 2004), la désinfection des eaux (Goncharuk *et al.*, 2003), la production d'eau ultra pure (Parsons, 2004), le traitement des eaux usées industrielles (Martinez-Huitle et Ferro, 2006), le traitement de lixiviat d'enfouissement et pour le traitement de boues municipales (Flotron *et al.*, 2003), etc. Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à

des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels (Drogui *et al.*, 2007; Panniza *et al.*, 2006; Szpyrkowicz *et al.*, 2005). La plupart de ces technologies n'ont été développées et appliquées qu'à l'échelle laboratoire, d'autres, par contre, comme le couplage  $O_3/H_2O_2$  ont fait leur preuve à l'échelle industrielle (Galey et Palawski, 1993).

L'objectif de ce travail est de faire une synthèse sur l'application des procédés d'oxydation avancée (POA) dans le traitement des eaux et des effluents pour l'élimination des polluants réfractaires dans un contexte où les normes environnementales deviennent de plus en plus sévères. De manière plus spécifique, les objectifs sont : i) Comprendre les mécanismes réactionnels des POA, ii) fournir une base de données sur le potentiel d'oxydation de ces technologies tout en indiquant les avantages, les inconvénients et leurs limites dans le traitement des eaux et iii) suggérer de nouvelles directions pour la recherche afin de développer davantage les POA à l'échelle industrielle et commerciale.

## **2.4 Radicaux hydroxyles**

### **2.4.1 Description et caractéristiques de $OH^\bullet$**

Le radical hydroxyle ( $OH^\bullet$ ) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles 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, 1992a,b). Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux

composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$  sec (Maestre, 1991; Pulgarin *et al.*, 1994). Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2.81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux (Tableau 2.1).

**Tableau 2-1 Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux**

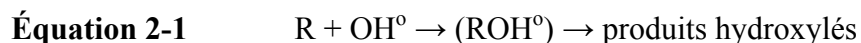
Couple redox	Réactions	Potentiel, (V/ENH), 25°C	Références
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	$Cl_2(g) + 2e \rightarrow 2Cl^-$	1.36	DORÉ (1989)
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	$Br_2(l) + 2e \rightarrow 2Br^-$	1.06	DORÉ (1989)
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	0.53	DORÉ (1989)
OH°/H <sub>2</sub> O	$OH^\circ + H^+ + e \rightarrow H_2O$	2.81	SCHALLER (1996)
O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>	$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07	GUIVARCH (2004)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$	1.77	DORÉ (1989)
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Mn <sup>2+</sup>	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	DORÉ (1989)
HClO/Cl <sup>-</sup>	$HClO + H^+ + 2e \rightarrow Cl^- + H_2O$	1.49	DORÉ (1989)
ClO <sub>2</sub> /ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$ClO_2 + e \rightarrow ClO_2^-$	0.95	DORÉ (1989)
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2.05	DORÉ (1989)

#### 2.4.2 Réactivité des radicaux hydroxyles

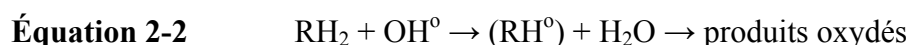
Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des

réactions d'abstraction d'hydrogène (Doré, 1989). Les équations (2.1) et (2.2) ont été proposées par Striolo (1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

- 1<sup>er</sup> cas : addition du radical OH<sup>o</sup> sur le composé organique R



- 2<sup>ieme</sup> cas : élimination d'un atome d'hydrogène



Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. HO<sub>2</sub><sup>o</sup>, O<sub>2</sub><sup>o-</sup>, O<sup>o</sup>, etc.) participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles (Bielski *et al.*, 1985). Ces réactions en chaîne sont clairement présentées dans les sections 3, 4, 5 et 6 où nous décrivons quelques mécanismes réactionnels des POA. Il faut cependant noter que certains composés organiques possédant des groupements attracteurs d'électrons susceptibles d'appauvrir la densité électronique au point de valence libre, inhibent la propagation de la chaîne d'oxydation induite par les radicaux hydroxyles. Les composés qui satisfont à ce type d'inhibition sont

principalement les alcools tertiaires et les esters. Mertz et Waters (1949) ont établi une liste des principaux composés aliphatiques, capables ou non d'initier des réactions en chaîne, et définissent un autre groupe de composés réfractaires à l'oxydation par les radicaux  $\text{OH}^\circ$  à température ambiante (Tableau 2.2).

**Tableau 2-2 Oxydabilité des composés organiques par les radicaux hydroxyles (Mertz et Waters, 1949)**

---

<b>Composés oxydables par un mécanisme en chaînes</b>
Alcools primaires et secondaires : dérivés méthyl, éthyl, n-propyl, isopropyl
Hydroxy-acides : acides glycollique, lactique, hydroxybutyrique, thioglycolique
Éthers : diéthyl éther, dioxane, tétrahydrofurane, tétrahydrofurane, tétra hydropyranne
Aldéhydes : formol, acétaldéhydes
Acides aminés : glycine, alanine

---

<b>Composés oxydables par un mécanisme sans chaînes</b>
Alcools tertiaires : butanol, alcoolamylique, pinacol, phényldiméthylcarbinol
Esters : acétate de méthyl, acétate d'éthyle, acétate d'isopropyle
Acides carboxyliques : acide propionique, butyrique, valérique, succinique, adipique
Amines : diéthylamines, triéthylamines, pyridine
Glycols : éthylènes, butylène glycols

---

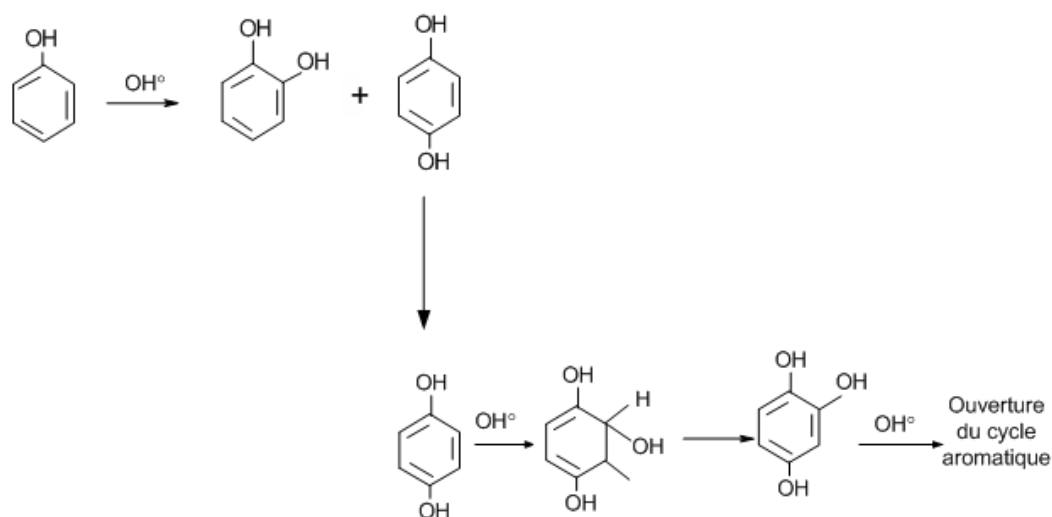
<b>Composés non oxydables par les radicaux <math>\text{OH}^\circ</math></b>
Acides carboxyliques : acétique, malonique, maléique, furamique
Cétones : acétone, méthyl-éthylène-cétone
Amides : urée, acétamides

---

En effet, le radical  $\text{OH}^\circ$  ayant un caractère électrophile marqué, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés ortho ou para hydroxylés. Doré (1989) a montré clairement cette différence de réactivité des noyaux aromatiques porteurs d'un groupement donneurs d'électrons (ex.  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ , etc.) comme le phénol et l'aniline par rapport aux cycles porteurs d'un

groupement attracteurs d'électrons ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$ , etc.) comme le nitrobenzène ou l'acide benzoïque.

En particulier, avec le phénol, qui a été le plus étudié, on observe la formation de pyrocathécol ou hydroquinone. Ces produits di-hydroxylés sont à leur tour attaqués par les radicaux libres pour former des composés plus hydroxylés. La réaction subséquente conduit à l'ouverture du cycle aromatique (Figure 2.2). L'ouverture du cycle aromatique conduit à la formation des principaux produits tels que : l'aldéhyde formique, l'acide maléique, l'acide cétomalonique, l'acide oxalique et l'acide formique (Doré, 1989; Karpel Vel Leitner et Doré, 1997).



**Figure 2-2 Oxydation du phénol par les radicaux hydroxyles (Doré 1989)**

### 2.4.3 Cinétiques de réaction avec les composés organiques

Ces espèces radicalaires sont peu sélectives vis-à-vis de l'oxydation des polluants, comparativement à la réaction d'oxydation de certains oxydants (ex.  $\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Ils réagissent sur les composés organiques avec des constantes cinétiques de réaction pouvant atteindre

109 M<sup>-1</sup>.sec<sup>-1</sup> (Karam *et al.*, 1991). Le Tableau 2.3 compare les constantes cinétiques de l’ozone et des radicaux hydroxyles lors de l’oxydation de quelques molécules organiques. Les radicaux hydroxyles oxydent les molécules comme le benzène, le toluène, le chlorobenzène, le trichloroéthylène et le butanol avec une vitesse de dégradation largement supérieure à celle de l’ozone (109 fois plus élevée par rapport à l’ozone).

**Tableau 2-3 Comparaison des constantes de vitesse pour l’ozone et les radicaux hydroxyles lors de l’oxydation de quelques molécules organiques (Parsons, 2004)**

Composés organiques	Constantes cinétiques (M <sup>-1</sup> .sec <sup>-1</sup> )	
	O <sub>3</sub>	OH <sup>o</sup>
Benzène	2.0	7.8 x 10 <sup>9</sup>
Toluène	14	7.8 x 10 <sup>9</sup>
Chlorobenzène	0.75	4.0 x 10 <sup>9</sup>
Trichloroéthylène	17	4.0 x 10 <sup>9</sup>
Tétrachloroéthylène	<0.10	1.7 x 10 <sup>9</sup>
n-Butanol	0.60	4.6 x 10 <sup>9</sup>
t-Butanol	0.03	0.4 x 10 <sup>9</sup>

Buxton *et al.* (1988) ont largement étudié la cinétique de réaction de OH<sup>o</sup> sur les composés organiques aliphatiques et aromatiques (Tableaux 2.4 et 2.5).



**Tableau 2-4 Constantes cinétiques de réaction des radicaux hydroxyles en milieu aqueux sur les composés aliphatiques**

Composés aliphatiques	Substituants	KHO ( $\times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ )	Références
Méthane	-H	11	Buxton et al. (1988)
Méthanol	-OH	97	Buxton et al. (1988)
Méthylamine	-NH <sub>2</sub>	420	Buxton et al. (1988)
Ion méthyl ammonium	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3.5	Buxton et al. (1988)
Diméthyl éther	-OCH <sub>3</sub>	100	Buxton et al. (1988)
Acétone	-COCH <sub>3</sub>	11	Buxton et al. (1988)
Acétonitrile	-CN	2.2	Buxton et al. (1988)
Acétamide	-CONH <sub>2</sub>	19	Buxton et al. (1988)
Acide acétique	-COOH	1.6	Buxton et al. (1988)
Acétaldéhyde	-COH	73	Buxton et al. (1988)
Dibromométhane	-Br <sub>2</sub>	9.0	Haag et Yao (1992)
Trichlorométhane	-Cl <sub>3</sub>	5.4	Haag et Yao (1992)

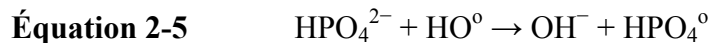
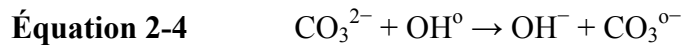
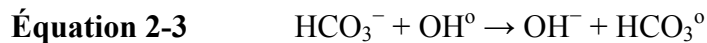
**Tableau 2-5 Composés aromatiques monosubstitués (Buxton *et al.*, 1988) et polysubstitués (Haag et Yao, 1992)**

Composés aromatiques monosubstitués	Substituants	KHO ( $\times 10^{-9} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ )	Composés aromatiques polysubstitués	KHO ( $\times 10^{-9} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ )
Benzène	-H	7.8	Phtalates	4.0
Phénol	-OH	14	Trichlorobenzène	4.0
Aniline	-NH <sub>2</sub>	15	Dichlorobenzène	5.0
Anisole	-OCH <sub>3</sub>	5.4	BPCs	6.0
Toluène	-CH <sub>3</sub>	3.0	HAPs	1.0
Éthylbenzène	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7.5	Lindane	5.2
Acide benzoïque	-COOH	4.3	Atrazine	2.6
Ion benzoate	-COO-	5.9	Simazine	2.8
Benzaldéhyde	-CHO	4.4	Alschlor	4.0
Acétophénone	-C(O)CH <sub>3</sub>	5.9	Carbofurane	7.0
Nitrobenzène	-NO <sub>2</sub>	3.9	Pentachlorophénol	4.0
Benzamide	-CONH <sub>2</sub>	3.4	Dinoseb	4.0
Chlorobenzène	-Cl	5.5	-	-
Fluorobenzène	-F	10	-	-

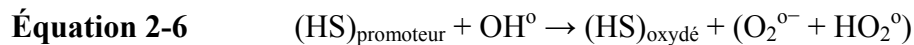
D'après les valeurs répertoriées, on peut en déduire que les radicaux hydroxyles réagissent plus vite avec les composés monosubstitués qu'avec les composés polysubstitués. En outre, les radicaux hydroxyles réagissent plus rapidement sur les aromatiques porteurs de groupements activants que ceux présentant des groupements désactivants.

#### 2.4.4 Inhibiteurs et promoteurs de radicaux libres

En revanche certains éléments présents dans une eau à traiter pourraient limiter leur production ou leur action : ce sont les inhibiteurs de radicaux (Aguiar, 1992; Aguiar *et al.*, 1993; Staehelin et Hoigne, 1985) qui réagissent avec les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\circ$  sans toutefois générer le radical superoxyde. Dans les eaux naturelles, les principaux inhibiteurs rencontrés sont les carbonates, les bicarbonates et les hydrogénophosphates :



Il est également possible de rencontrer dans les eaux naturelles des espèces appelées promoteurs de radicaux libres (ions formiates, alcools et acides humiques) (Xiong, 1990), qui génèrent un nouveau radical actif (ion radical superoxyde) en consommant un radical hydroxyle :



### 2.4.5 Méthodes de détection des radicaux libres

Si le dosage des oxydants moléculaires ne pose pas en général de problème, il n'en va de même pour les oxydants radicalaires (ex.  $\text{OH}^\circ$ ) qui sont très réactifs et dont la durée de vie est extrêmement courte (n'excédant pas le dixième de microseconde). La méthode très répandue de nos jours, mais également très coûteuse, permettant leur analyse directe est la Résonance de Spin Électronique (RSE). Cette méthode est applicable lorsque les radicaux libres sont produits en quantités relativement élevées. En outre, elle présente des inconvénients comme, par exemple, le fait de devoir effectuer les analyses *in situ*. Cependant, une autre méthode indirecte de détection des radicaux peut être utilisée. Le principe consiste à piéger le radical étudié par une substance susceptible (ex : p-nitrosodiméthylaniline) de former un adduit stable, lequel sera par la suite isolé et ensuite analysé par une technique de RSE (Résonance de Spin Électronique) (Feng *et al.*, 2003; Schaller, 1996).

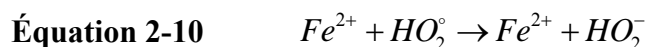
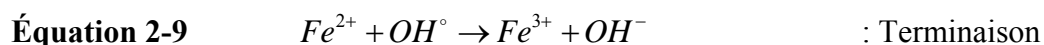
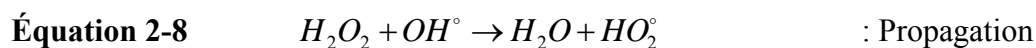
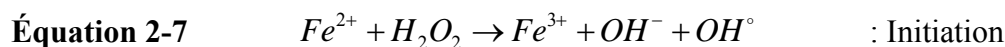
## 2.5 Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

### 2.5.1 Réactif de Fenton : couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

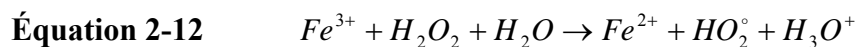
#### 2.5.1.1 Mécanisme réactionnel

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ( $\text{OH}^\circ$ ,  $\text{HO}_2^\circ$ , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques (Lin et Lo, 1997). Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter,

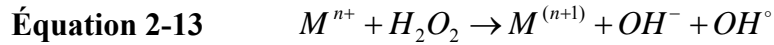
sous forme libre ou le plus souvent complexée. La décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par les ions ferreux a été initialement proposée par Haber et Weiss (1934). La réaction est du type radicalaire :



Pour de faibles rapports H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> et en milieu suffisamment acide (0 < pH < 3), les réactions d'initiation (7) et de terminaison (9) sont prédominantes. L'augmentation du rapport H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> favorise, par contre, la réaction de propagation (8) et la formation de radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub><sup>°</sup> capable de réduire ensuite le Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> et de propager le cycle de décomposition (Deng et Englehardt, 2006). La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction :



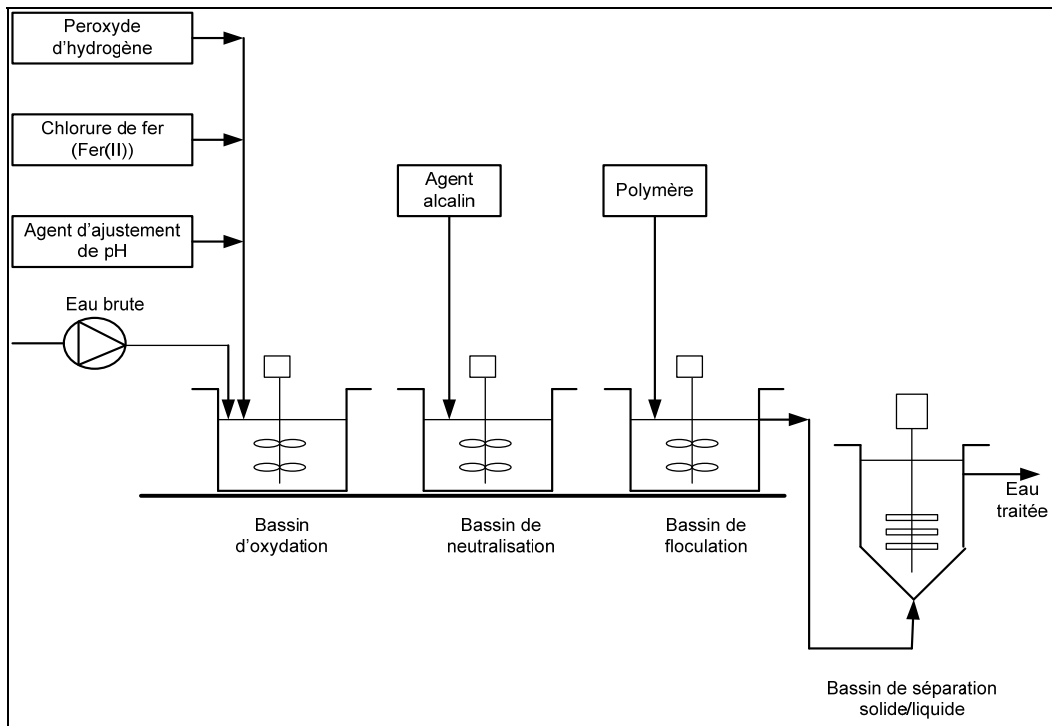
Plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (Colobert *et al.*, 1962; Maestre, 1991).



Dans cette équation, (n) représente le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont Fe, Cr(VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al, etc. Les catalyseurs les plus utilisés restent le cuivre et l'aluminium (Barb *et al.*, 1951).

### **2.5.1.2      Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents**

Généralement, le procédé Fenton est composé de quatre étapes principales : ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation/précipitation (Figure 2.3). Le défaut majeur du procédé Fenton conventionnel est qu'il nécessite, pour être efficace, une zone de pH allant de 2.0 à 4.0, avec une valeur optimale à pH 2.8 déterminée par Pignatello (1992). Au-delà des valeurs de pH comprises entre 3.0 et 4.0, le fer ( $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ ) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique. Contrairement aux autres POA, le procédé Fenton génère dans certains cas des résidus métalliques (hydroxyde de fer) qu'il faut éliminer, ce qui représente un coût supplémentaire.



**Figure 2-3 Traitement d'effluent par le procédé Fenton (Gogate et Padit, 2004)**

Dans l'optique d'y remédier, il est possible d'utiliser des ligands organiques permettant, par complexation, de limiter la perte de fer sous forme d'hydroxyde et de travailler à pH plus élevé tout en conservant l'activité catalytique du fer. Cependant, l'utilisation de ligands organiques implique d'autres inconvénients, car ceux-ci peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. De plus, le fer étant sous forme de complexe, il sera plus difficile de l'éliminer par précipitation. L'ajout de complexant génèrera évidemment un coût supplémentaire. L'activation du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux est souvent utilisée pour la dégradation de certains composés organiques réfractaires. Par exemple, Goel *et al.* (2003) ont étudié l'efficacité du réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) pour la dégradation du naphthalène présent dans les eaux brutes destinées à la consommation humaine. Les essais ont été effectués à différents pH (pH 4.0 et pH 7.0) en utilisant l'action combinée peroxyde/fer ferreux en imposant différentes concentrations de

réactifs, ou encore, en utilisant l'action seule du peroxyde. Les meilleurs résultats ont été enregistrés grâce à l'action combinée peroxyde/fer ferreux. Pour des concentrations relativement élevées de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 à 12 mg  $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ ), le peroxyde d'hydrogène en présence de fer ferreux (30 mg  $\text{Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ ) permettait d'obtenir des taux d'élimination de naphthalène de 99% et 96% à des pH respectifs de 4.0 et 7.0. En comparaison, pour des concentrations relativement faibles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2 à 3 mg  $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ ), des rendements de dégradation de 84 et 68% étaient respectivement enregistrés à pH 4.0 et 7.0. L'action seule du peroxyde d'hydrogène était quasiment inefficace pour l'oxydation du naphthalène.

D'autres études ont également montré l'efficacité du procédé Fenton dans de multiples applications. Par exemple, le réactif de Fenton a été utilisé pour la décoloration d'effluents provenant d'industries de teinture (Kuo, 1992), pour la destruction de composés organiques toxiques tels que le 2.4.6-trinitrotoluène (Li *et al.*, 1997a, b), le 2.4-dinitrophénol (Kang *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 1999), le chlorobenzène (Watts *et al.*, 1997), le tétrachloroéthylène (Yoshida *et al.*, 2000), les chlorophénols (Barbeni *et al.*, 1987; Potter et Roth, 1993; Watts *et al.*, 1990), les haloalcanes (Tang et Tassos, 1997).

Une autre approche de l'application du réactif de Fenton, appelée procédé électro-Fenton, a été développée (Brillas et Casado, 2002; Brillas *et al.*, 1999; Duran Moreno *et al.*, 2004; Oturan *et al.*, 1999). Le procédé consiste à produire *in situ* et par voie électrolytique les réactifs ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) impliqués dans le réactif de Fenton, de sorte que le procédé ne requiert aucun ajout de produits supplémentaires (Duran Moreno *et al.*, 2004). Le peroxyde d'hydrogène est produit par réduction cathodique de l'oxygène, alors que les ions ferreux sont produits en solution par dissolution anodique d'une électrode de fer. Par ailleurs, une autre application du réactif de Fenton consiste à générer *in situ* le  $\text{H}_2\text{O}_2$  par voie électrochimique. Le fer ferreux est alors

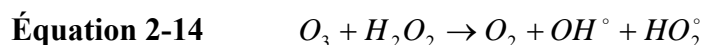
initialement injecté dans le système avec la possibilité de le régénérer électrochimiquement par réduction du fer ferrique à la cathode (Matsue *et al.*, 1981; Oturan et Pinson, 1992). Dans ce procédé, les quantités de sels de fer sont considérablement réduites puisque le catalyseur de fer ferreux est continuellement régénéré à la cathode. Les polluants organiques peuvent alors être détruits par les radicaux hydroxyles produits par la réaction de Fenton, mais également par les radicaux  $HO_2^\circ$  formés par oxydation de  $H_2O_2$  à l'anode (Brillas *et al.*, 1995). La réaction de Fenton électrochimiquement assistée a déjà été appliquée avec succès pour la dégradation et la minéralisation de nombreux composés organiques variés tels que les chlorophénols, les produits phytosanitaires (insecticides, herbicides, fongicides), les polluants industriels (nitrophénols), benzène (Brillas *et al.*, 1995; Gözmen *et al.*, 2003; Oturan *et al.*, 2001).

### 2.5.2 Procédé de peroxonation $H_2O_2/O_3$

Le principe du procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux libres. 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 hydroxyles.

#### 2.5.2.1 Mécanisme réactionnel du système de peroxonation

Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée ( $HO_2^-$ ;  $pK_a = 11.6$ ) sur l'ozone pour former des radicaux libres ( $OH^\circ$ ,  $HO_2^\circ$ ) selon la réaction suivante (Paillard *et al.*, 1988) :





Une fois libérés lors de la réaction de  $\text{HO}_2^-$  avec l'ozone, ces radicaux initient ensuite d'autres mécanismes radicalaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène (Figure 2.4). Ces réactions ont été mises en oeuvre de manière optimale par Paillard *et al.* (1988). Le pH est alors de 7.7 et le rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  est égal à 0.5.

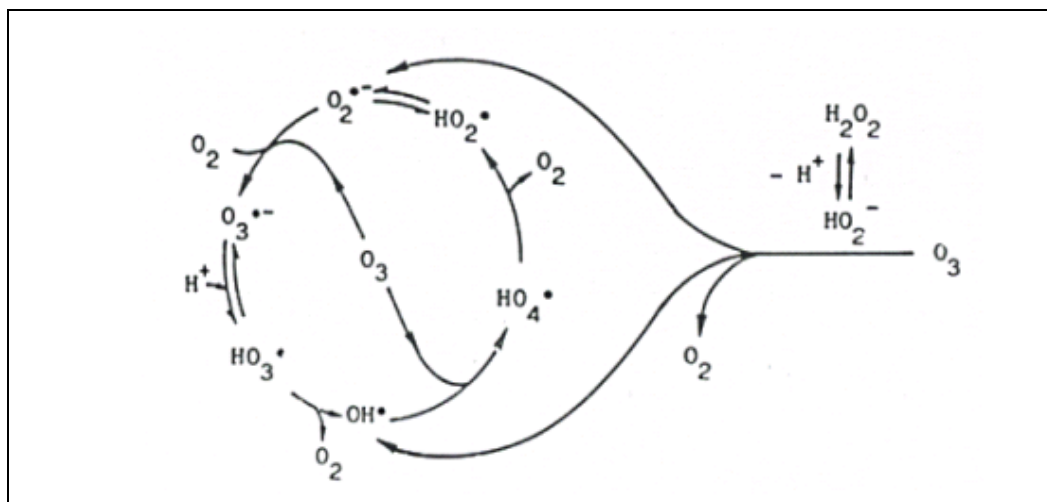


Figure 2-4 Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone (Doré, 1989)

### 2.5.2.2 Application du procédé de peroxonation

Le peroxyde d'hydrogène couplé à l'ozone est performant pour éliminer les micropolluants ou composés toxiques (pesticides, hydrocarbures, etc.) présents dans les eaux potables, les eaux résiduelles industrielles ou les nappes phréatiques (Chromostat *et al.*, 1993; Paillard, 1994). Ce couplage peut éventuellement être utilisé pour assurer un effet rémanent surtout en traitement de potabilisation à condition d'utiliser un excès de peroxyde. L'oxydation par  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  est insérée entre la filtration sur sable et la filtration sur charbon actif en grain (CAG). Le traitement a pour objectifs principaux d'abaisser la teneur en micropolluants (les pesticides en particulier) avant la filtration sur CAG, pour augmenter la durée de vie du CAG. L'oxydation est généralement

effectuée avec des temps de séjour de l'eau dans les contacteurs d'ozone, de l'ordre de 10 min, avec une injection fractionnée à divers niveaux du contacteur d'ozonation afin de maintenir le rapport  $O_3/H_2O_2$  optimal en tout point du réacteur. Il est à noter que la concentration résiduelle de  $H_2O_2$  ne peut pas dépasser la valeur maximale de  $0.5 \text{ mg.L}^{-1}$  autorisée dans l'eau traitée. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation seule, à savoir la faible solubilité de  $O_3$ , la forte consommation énergétique et la sensibilité à de nombreux paramètres tels que le pH, la température, le type de polluant et les réactions parasites consommant les  $OH^\circ$  (défaut commun à tous les POA) (Buxton *et al.*, 1988; Hernandez *et al.*, 2002). L'avantage du système réside en sa simplicité d'utilisation et son efficacité bactéricide, ce qui explique son développement à grande échelle aux États-Unis et en Europe comme étape de désinfection dans le traitement des eaux potables.

L'ozonation couplée au peroxyde d'hydrogène est un procédé qui a fait ses preuves au niveau industriel. Galey et Paslawski (1993) décrivent les conditions de mise en oeuvre de ce système appliqué dans trois usines des Syndicats des Eaux d'Ile-de-France (Choisy-le-Roi, Neuilly-sur-Marne et Méry-sur-Oise) pour l'élimination des pesticides (atrazine, simazine, et terbutryne), des phényl-urées et des organochlorés (lindane et endosulfan). Les essais ont été effectués dans des usines pilotes fonctionnant avec des cuves d'ozonation constituées de trois à quatre compartiments (deux compartiments de transfert et deux compartiments de contact) avec des débits allant jusqu'à  $10\ 000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ . Des taux d'ozonation variant entre  $3.5$  et  $4.5 \text{ g.m}^{-3}$  ont été appliqués, alors qu'un ratio de  $0.4$  de  $H_2O_2/O_3$  ( $\text{g.g}^{-1}$ ) était imposé au cours du traitement. L'eau était dopée en pesticide à l'entrée du pilote à une concentration de  $1.0 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  environ. Dans tous les cas, le respect de la norme européenne ( $0.1 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  pour chaque substance individualisée) était assuré en sortie de l'usine. Les triazines (atrazine, simazine et terbutryne) étaient éliminées à plus

de 80% par le traitement  $O_3/H_2O_2$ , l'atrazine étant la triazine la plus difficile à traiter. De même, les phényl-urées étaient très réactives à l'ozone seul ou couplée à  $H_2O_2$  (plus de 90% d'élimination). En revanche, les organochlorés (lindane et endosulfan) étaient mal éliminés en présence de  $H_2O_2$  (environ 30% d'élimination).

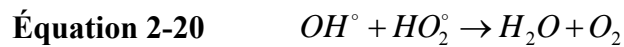
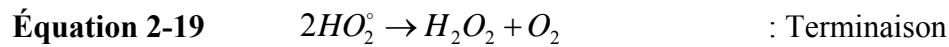
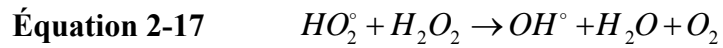
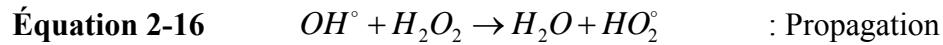
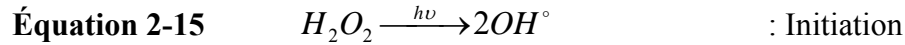
## **2.6 Procédés photocatalytiques en phases homogène**

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation. Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes :

- i) photo-dégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader,
- ii) oxydation par action directe des oxydants  $O_3$  et  $H_2O_2$  et
- iii) oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation de radicaux libres hydroxyles.

### **2.6.1 Couplage peroxyde/ultraviolet ( $H_2O_2/UV$ )**

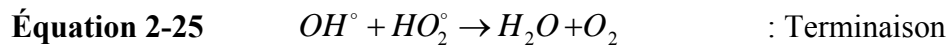
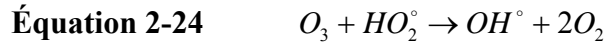
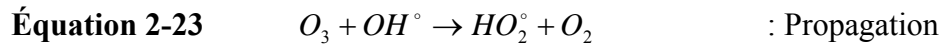
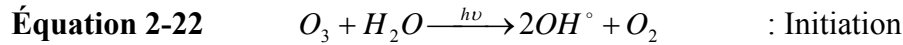
La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison  $O - O$  de la molécule de  $H_2O_2$  et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition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



La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs (Crissot, 1996) dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité). La réaction est plus rapide en milieu basique. Pour des pH inférieurs à 10, les vitesses sont faibles. Ce phénomène s'explique par une plus grande absorption de la radiation UV par l'anion hydroperoxyde. Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines (Eckenfelder *et al.*, 1992), pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène etc. (Doré, 1989). Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne.

### 2.6.2 Couplage ozone/ultraviolet (O<sub>3</sub>/UV)

L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à 253.7 nm (Van Craeynest *et al.*, 2004). Cette réaction conduit à la production de radicaux libres qui sont des espèces oxydantes très réactives et efficaces pour éliminer les polluants organiques et bactériens.

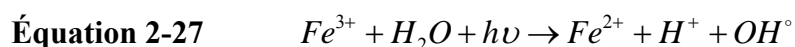


Ce type de couplage a pour la plupart été employé pour l'élimination des composés organochlorés volatils (COCV). Bhowmick et Semmens (1994) ont étudié la performance du couplage O<sub>3</sub>/UV pour l'oxydation de plusieurs COCV (CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, TCE, PCE, 1.1.2-TCA etc.). Ils constatèrent que l'ozonation directe contribuait à l'oxydation des CHCl<sub>3</sub>, alors que la réaction par les radicaux hydroxyles (OH<sup>°</sup>) contribuait à l'oxydation de CHCl<sub>3</sub>, 1.1.2-TCA et, dans une moindre mesure, à l'élimination des TCE. Cependant, ni l'ozone ni les radicaux hydroxyles n'étaient à même de fournir des résultats satisfaisants concernant l'élimination de CCl<sub>4</sub>. Par ailleurs, Striebig *et al.* (1996) ont étudié également le couplage UV/O<sub>3</sub> à l'aide d'un réacteur pilote hybride comportant un système de contrôle de la pollution de l'air. Ils observèrent une dégradation significative de TCE, alors que très peu ou aucun effet n'avait été observé sur

les composés non chlorés organiques volatils. Par ailleurs, ce couplage (O<sub>3</sub>/UV) a également été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que pesticides (Ikehata *et al.*, 2006; Lafi et Al-Qodah, 2006), perturbateurs endocriniens (Irmak *et al.*, 2005; Lau *et al.*, 2007), composés pharmaceutiques (Gebhardt et Schroeder, 2007), surfactants (Amat *et al.*, 2007), colorants (Hsing *et al.*, 2007; Wu et Chang, 2006; Yonar *et al.*, 2005; Shu et Chang, 2004), nitrobenzène (Tong *et al.*, 2005), antibiotiques (Akmehmet et Otker, 2004).

### 2.6.3 Couplage réactif de Fenton/ultraviolet (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)

Le procédé Fenton, décrit précédemment, utilise le fer comme catalyseur pour ainsi produire, par l'intermédiaire du peroxyde d'hydrogène, des radicaux hydroxyles. Le procédé photo-Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup>. Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles (*cf.*, système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer.



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe<sup>3+</sup> (réaction plus lente). Ainsi, d'après la réaction ci-dessus, l'irradiation permet de régénérer plus facilement Fe<sup>2+</sup> sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle. Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres

et, ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques (Sun et Pignatello, 1993).

#### **2.6.4 Application des procédés photocatalytiques en phase homogène**

Le couplage des radiations UV avec le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone apporte un bénéfice dans le traitement de contaminants (composés persistants) qui nécessite des conditions d'oxydation élevées. La concentration en peroxyde d'hydrogène doit en outre être optimisée. L'efficacité de ces procédés dépend de la concentration en réactifs ( $O_3$  et  $H_2O_2$ ) et des longueurs d'onde appliquées (Sauleda et Brillas, 2001). Comme on a pu le voir, l'utilisation de radiations UV permet d'augmenter sensiblement le taux de dégradation des composés organiques. Néanmoins, cela ajoute au procédé des inconvénients liés à l'irradiation. En effet, il faut tenir compte des caractéristiques spectrales et de la puissance des lampes utilisées, de leur encrassement, des types de polluants présents (absorption et rendement quantique), de la turbidité des effluents limitant le parcours des rayonnements ainsi, évidemment, que des coûts d'installation et de fonctionnement supplémentaires.

Les procédés de photo-oxydation ont été fréquemment étudiés pour le traitement d'effluents issus d'industries textiles (Kang *et al.*, 1999, 2000; Prakash *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2008), de pâte de papier (Helmy *et al.*, 2003; Kulkarni *et al.*, 2006; Moiseev *et al.*, 2004) et d'extraction d'huile d'olive (Azabou *et al.*, 2007; Miranda *et al.*, 2001; Najjar *et al.*, 2007). Dans le cas d'effluents issus des industries textiles, ces études se sont focalisées principalement sur la décoloration des eaux, l'élimination de la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité. Les différents colorants et teintures utilisés dans ce type d'industrie se retrouvent dans les eaux usées et absorbent fortement les radiations UV, ce qui nécessite une augmentation significative de la quantité de réactifs et de l'intensité lumineuse. Le traitement par oxydation photochimique utilisé seul ne

paraît pas économiquement suffisant pour être étendu à l'échelle industrielle. El-Dein (2002) a montré que la combinaison d'un traitement d'oxydation  $H_2O_2/UV$  avec un traitement biologique offrait une alternative plus intéressante et économique. Les procédés photocatalytiques en phases homogènes présentent cependant des avantages à dégrader complètement les composés organiques persistants en dioxyde de carbone, eau et sel inerte. Néanmoins, la faisabilité économique reste un des facteurs qui limite cette technique. Pour cette raison, de nombreuses recherches sont en cours afin de coupler ces techniques d'oxydation photochimique avec d'autres procédés tels que la coagulation chimique, les techniques membranaires, la filtration sur charbon actif et le traitement biologique. Ce type d'approche pourrait résoudre ainsi les limitations liées à ce traitement d'oxydation, par exemple : la forte turbidité, la présence de particules solides, de métaux lourds, la forte DCO et DBO, et contribuerait sans doute à diminuer les coûts de traitement associés.

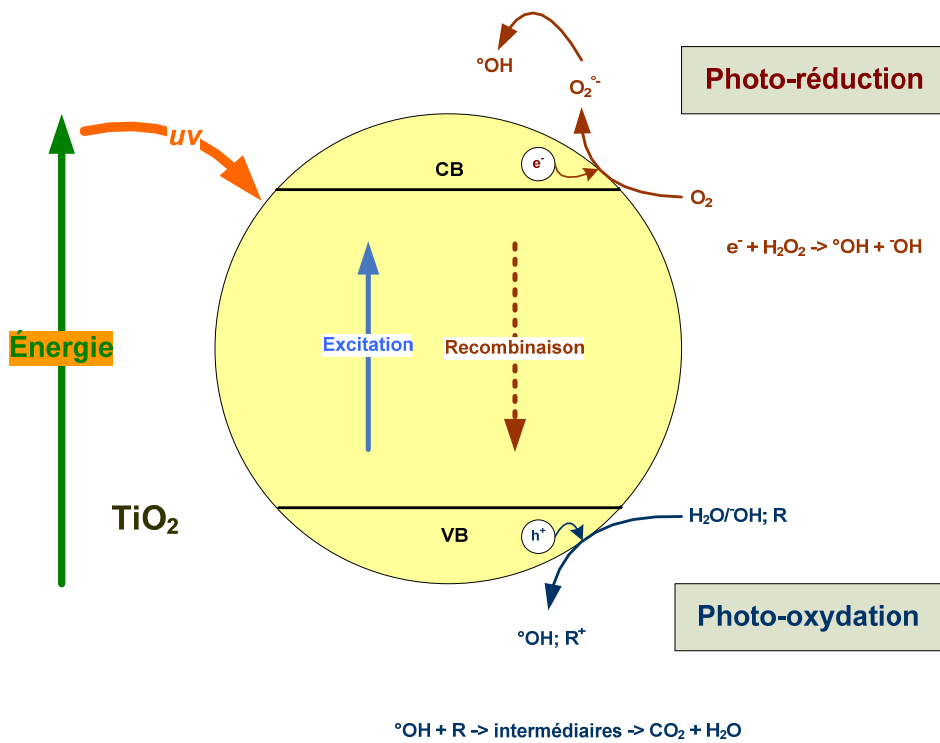
## **2.7 Procédés photocatalytiques en phases hétérogène**

### **2.7.1 Réactivité des procédés photocatalytiques**

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex.  $TiO_2$ ), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui correspond au schéma du principe montré dans la Figure 2.5.



Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface. Parmi les différents semi-conducteurs photocatalytiques, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photocatalytique.



**Figure 2-5 Photo-excitation d'un semi-conducteur**

De plus, il s'agit d'un des rares semi-conducteurs possédant un gap d'énergie pouvant être compatible à celui fourni par les photons solaires ( $E_{\text{gap}} \text{TiO}_2 = 3.2 - 3.0 \text{ V}$ ), bien que la fraction d'énergie solaire absorbée soit de l'ordre de 6.0% ( $\text{UV} < 380 \text{ nm}$ ). Suite à l'irradiation du semi-

conducteur, les photo-trous formés peuvent oxyder directement le contaminant adsorbé ou alors oxyder les groupes hydroxyles à la surface de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}^{4+}\text{OH}$ ) pour former des radicaux hydroxyles ( $\text{Ti}^{4+}\text{OH}^{\cdot}$ ). La dégradation de polluants contenus dans les eaux usées peut ainsi s'effectuer directement à la surface du semi-conducteur ou indirectement en interagissant avec des radicaux hydroxyles. L'oxydation indirecte par les radicaux libres reste la voie de dégradation prédominante. De plus, si du peroxyde d'hydrogène ou de l'ozone est ajouté dans le réacteur, l'irradiation pourra servir également à la photolyse de ces oxydants et, ainsi, produire plus de radicaux hydroxyles.

L'utilisation du catalyseur lors du processus photocatalytique peut s'effectuer de deux manières différentes, soit sous une forme dispersée, ou soit sous une forme fixe (support catalytique). L'avantage du catalyseur sous forme dispersée réside dans sa simplicité d'utilisation et sa surface spécifique importante. De plus, une aération peut être couplée au processus pour limiter la recombinaison des paires électrons-trous et favoriser la dispersion du catalyseur. Cependant, les performances du réacteur peuvent être affectées à cause d'une faible efficacité d'irradiation liée à l'opacité de la « boue » catalytique, ainsi qu'à l'encrassement de la source lumineuse. Les réacteurs utilisant un catalyseur fixe n'ont pas ce genre de contraintes et n'exigent pas de séparation des fines particules catalytiques en fin du procédé, mais sont soumis à la nécessité d'obtenir une couche catalytique stable et active. La quantité et le type de catalyseur dépendent de la source d'irradiation, du type et de la concentration du polluant, ainsi que du réacteur. Le réacteur doit être conçu de telle sorte que l'irradiation soit uniforme sur la surface entière du catalyseur. De plus, pour la conception de réacteurs à grande échelle, l'élimination de la résistance liée au transfert de masse doit être prise en compte. Le pH optimal du milieu dépend fortement du type de polluant. Ainsi, pour des polluants faiblement acides, le rendement

photocatalytique augmente en faisant baisser le pH car cela diminue sa polarité et ainsi facilite son adsorption sur le catalyseur, et inversement pour des polluants faiblement basiques. Il est à noter par ailleurs que lors du processus d'oxydation photochimique, les irradiations émises peuvent directement conduire à une transformation du polluant cible. Par exemple, le polluant organique (R) est d'abord photo-excité (28), lequel pourra par la suite réagir avec l'oxygène dissous dans l'eau (29) et conduire à la formation de sous-produits (30).



### 2.7.2 Application au traitement d'effluents

L'intérêt principal de la photocatalyse réside dans son efficacité à éliminer une large gamme de polluants, en particulier ceux difficilement oxydables par les méthodes conventionnelles (Tableau 2.6).

**Tableau 2-6 Exemples de composés organiques pouvant être photominéralisés par le TiO<sub>2</sub>**  
**(Mills et Le Hunte, 1997)**

Classes	Exemples
Alcanes	Méthane, isobutane, heptane, cyclohexane, paraffine
Haloalcanes	Mono-, di-, tri-, tétrachlorométhane, tribromoéthane
Alcools	Méthanol, iso-propyl alcool, glucose, sucrose
Acides carboxyliques	Formique, éthanoïque, diméthyléthanoïque, oxalique
Alcènes	Propène, cyclohexène
Haloalcènes	Perchloroéthène, dichloroéthène, 1.1.2-trichloroéthène
Aromatiques	Benzène, naphthalène
Haloaromatiques	(Di)-chlorobenzène, bromobenzène
Nitrohaloaromatiques	3.4-dichloronitrobenzène
Phénols	Phénol, hydroquinone, catéchol, méthylcatéchol, crésol
Halophénols	Pentachlorophénol, fluorophénol, difluorophénol
Acides carboxyliques aromatiques	Benzoïque, aminobenzoïque, phtalique, salicylique, hydroxybenzoïque, chlorohydroxybenzoïque
Polymères	Polyéthylène, PVC
Surfactants	SDS, polyéthylène glycol, dodécyl benzène, sulfonate, triméthylphosphate, tétrabutyl ammonium phosphate
Herbicides	Méthyl viologen, atrazine, simazine, prometon, propetryne et bentazon
Pesticides	DDT, parathion, lindane
Colorants	Bleu de méthylène, rhodamine B, orange de méthyle, fluoresceine

En outre, cette technique permet de transformer certains composés minéraux toxiques en composés moins toxiques. Il est en effet possible d'oxyder les anions, nitrite, sulfite, cyanure et bromate en d'autres composés inoffensifs tels que NO<sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>2</sub> et Br<sup>-</sup>, respectivement (Mills et Le Hunte, 1997). La photocatalyse permet également, par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, de détruire les polluants biologiques pathogènes tels que les virus, bactéries et moisissures. Dans le cas d'un effluent fortement chargé en matière organique (ex : COD > 800 mg.L<sup>-1</sup>), l'absorption trop importante de l'intensité de la radiation rend la technique inadaptée, sauf pour un traitement final.

## 2.8 Procédés d'oxydation sonochimique

### 2.8.1 Mécanisme réactionnel des ultrasons en milieu aqueux

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe). L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{O}^\bullet$ ) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène (Lorimer et Mason 1987; Riez *et al.*, 1985; Trabelsi *et al.*, 1996). Aussi, à haute fréquence, les ultrasons peuvent provoquer la formation de peroxydes dans l'eau. Ainsi, les ultrasons peuvent s'appliquer à l'éradication des pathogènes et à l'élimination des composés responsables des odeurs malodorantes présents dans les boues d'épuration (Naffrechoux *et al.*, 2003). L'action directe induite par les ultrasons est également intéressante pour le traitement d'effluents industriels. En effet, les ultrasons génèrent des bulles de cavitation, créant ainsi des micro-jets de liquide et des forces de cisaillement très puissants lors de leur implosion, lesquels sont favorables à une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel. Aussi, les ultrasons peuvent avoir dans l'eau des effets biocides induits par ces phénomènes de cavitation qui brisent les cellules bactériennes (Hua et Hoffmann, 1997). Lorsqu'une bulle de cavitation s'effondre (implosion), cela entraîne une élévation locale de température de plusieurs milliers de degrés (2 000 à 5 000 °C) et une pression de plusieurs centaines d'atmosphère (500 atm). Dans ces conditions extrêmes, des radicaux issus de la sonolyse de l'eau sont alors éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec les composés en solution. Les bulles de cavitation agissent alors comme des microréacteurs. En effet, lors du phénomène de cavitation, la destruction/oxydation des polluants peut se faire de

deux manières différentes, soit par attaque des radicaux libres, ou soit par pyrolyse. Les mécanismes contrôlant la destruction dépendent de la nature du polluant, mais aussi de l'intensité de la cavitation, soumise elle-même aux conditions opératoires du réacteur sonochimique. Le processus de cavitation utilisé en traitement des eaux est réalisé en utilisant des ondes sonores de fréquences variant entre 16 kHz et 3 MHz.

### **2.8.2 Application des ultrasons au traitement d'effluents**

Le processus de cavitation dépend de plusieurs paramètres tels que la fréquence ultrasonore, l'intensité, la composition de l'effluent et le type de réacteur. Le phénomène de cavitation repose sur deux composantes essentielles, le milieu liquide et la source de vibrations de haute énergie. Le milieu liquide est nécessaire car la sonochimie est dirigée par la cavitation acoustique se produisant uniquement dans un liquide. La fréquence et l'amplitude des ondes ultrasonores générées par l'émetteur (sonde ultrasonore) sont des paramètres déterminants pour l'efficacité de dégradation des polluants. Les valeurs optimales de fréquence et d'amplitude, afin d'avoir la meilleure efficacité de traitement, dépendent des caractéristiques de l'effluent à traiter (type de polluants, concentration, etc.) ainsi que des conditions opératoires (volume du réacteur, temps de traitement, etc.) (Gogate et Pandit, 2004). L'objectif, dans le cas du traitement des eaux usées contenant des composés persistants, est de produire un maximum de radicaux libres  $\text{OH}^\bullet$ . Des études (Riez *et al.*, 1985) ont montré qu'à fréquence peu élevée (100 à 20 kHz), l'intensité de la cavitation augmente impliquant alors une plus grande formation de radicaux libres et donc une meilleure efficacité de dégradation des composés à l'intérieur de la bulle de cavitation. *A contrario*, la durée de vie des bulles de cavitation augmente et donc une certaine proportion des radicaux libres formés se recombinaient pour former de l'eau et n'ont donc pas le temps d'être efficaces. Gogate et Pandit (2001) ont observé une meilleure efficacité des sondes ultrasoniques

ayant une grande surface de contact car elles offrent une dissipation énergétique plus uniforme. Les propriétés physicochimiques de l'effluent (pression de vapeur, tension superficielle, viscosité, présence d'impuretés/gaz, etc.) affectent de manière importante les performances du processus sonochimique. En effet, la taille et le nombre des bulles de cavitation produites dépendent des propriétés du liquide. L'idéal est de minimiser la puissance nécessaire au déclenchement du phénomène de cavitation (en modifiant les propriétés physico-chimiques) pour que l'énergie nécessaire à la croissance et à l'effondrement des bulles de cavitation soit maximale, ce qui induirait une augmentation de la pression d'implosion (Mason 1990, Gogate et Pandit 2000a). En outre, la dégradation sonochimique des polluants est plus efficace à faible concentration. Dans le cadre de traitement des eaux usées, s'il semble difficile de modifier leurs propriétés physicochimiques, il est cependant envisageable d'effectuer un traitement préalable afin d'en éliminer une partie. De nombreuses études ont montré l'efficacité des procédés d'oxydation sonochimique pour dégrader certains composés organiques présents dans les eaux usées. Berlan *et al.* (1994) ont efficacement éliminé le phénol à la fréquence de 541 kHz en formant par oxydation des composés intermédiaires (hydroquinone et catéchol) puis en attaquant ceux-ci jusqu'à minéralisation complète. De même, Petrier *et al.* (1999) ont eu la même approche avec le 4-chlorophénol à 500 kHz conduisant à la formation de sous-produits caractéristiques de l'oxydation par les radicaux libre  $\text{OH}^\circ$  (ex : le 4-chlorocatéchol), suivie d'une dégradation finale ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{HCOOH}$ ).

Dans le but de minimiser cette dépense énergétique, les ultrasons sont très souvent utilisés en synergie avec d'autres procédés. Utilisés en combinaison avec des oxydants chimiques (procédés chimiques), ils contribuent efficacement à la désinfection avec des quantités plus faibles de réactifs et des temps plus courts (Berger et Marr, 1960; Shaner, 1964). Ils permettent de casser

certains agrégats et d'éliminer par la suite les microorganismes. Ils permettent de désolidariser les bactéries des solides ou des agglomérats bactériens, lesquels assurent leur protection (Duguet et Carpentier, 1989). Aussi, couplés avec des techniques électrochimiques (procédé sono-électrochimique), ils permettent d'activer la surface des électrodes et d'augmenter considérablement le transfert de matière à l'interface électrode-electrolyte. Aussi, ils permettent d'éliminer les bulles de gaz (notamment O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) et les impuretés ou débris fixés à la surface des électrodes. Ceci a pour avantage, d'une part, d'éviter l'encombrement des électrodes et, d'autre part, de minimiser la chute ohmique, favorisant ainsi une baisse de la consommation énergétique (Trabelsi *et al.*, 1996).

## **2.9 Procédés d'oxydation électrochimique**

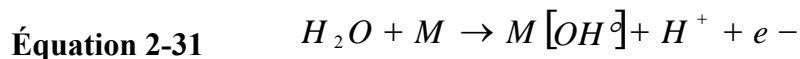
L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte.



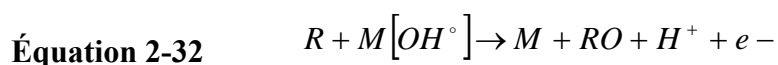
### 2.9.1 Oxydation anodique directe

Les effluents industriels et les eaux usées municipales peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet direct sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO<sub>2</sub>; Ti/RuO<sub>2</sub>; Ti/SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, Gr, etc.) sont couramment utilisées (Gandini *et al.*, 1998; Rajeshwar et Ibanez, 1997). Employées à l'anode, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées. Les sous-produits résultant de l'oxydation anodique sont l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque et d'autres produits. Dans bien des cas, l'oxydation anodique de polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables (Comninellis *et al.*, 1992). Par exemple, à l'anode les phénols sont oxydés en acide maléique, les cyanures en cyanates, les sulfures en sulfates, etc. (Calvin et Poon, 1997; Comninellis, 1992). Il est important de souligner que ces électrodes dites à forte surtension d'oxygène permettent d'oxyder des composés non oxydables chimiquement ou difficilement oxydables (Pulgarin *et al.*, 1994). Des molécules réputées non oxydables ou difficilement oxydables chimiquement comme l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ou le chrome (III) peuvent être oxydées par voie électrochimique directe (Pillaud, 1987). Plusieurs auteurs (Bockris *et al.*, 1990; Comninellis, 1992) ont étudié les mécanismes d'oxydation électrochimique des molécules organiques. Par exemple, l'oxydation du phénol s'effectue généralement en deux étapes :

- 1<sup>er</sup> étape : Décharge anodique de l'eau : production de radicaux sur l'électrode M



- 2<sup>ieme</sup> étape : Oxydation de produits organiques R par les radicaux OH<sup>°</sup>

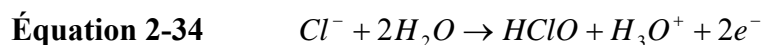
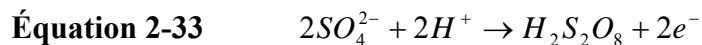


où (M) représente un site actif de l'électrode sur lequel les radicaux peuvent s'adsorber et (RO) le produit organique oxydé. Par ailleurs, l'électrolyse directe peut également avoir un effet sur les bactéries. Une étude réalisée par Garnerone (1979) indiquait qu'une électrolyse de suspensions concentrées d'*Escherichia coli*, sur des électrodes poreuses en charbon actif aggloméré, entraînait une désactivation des bactéries. Le champ électrique peut aussi avoir une action bactéricide. En effet, de part et d'autre des membranes bactériennes, il existe un champ électrique qui, vu la faible épaisseur de ces membranes, est de l'ordre de quelques centaines de volts par centimètre. Lorsqu'une solution contaminée est soumise à un champ électrique supérieur au champ existant au niveau de la membrane bactérienne, un effet bactéricide est observé (Vernhes *et al.*, 1999).

### 2.9.2 Oxydation anodique indirecte

Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup>) ou par réduction de

l'oxygène dissout, lesquelles réactions permettent de générer des oxydants bactéricides tels que HClO, HBrO, IOH, I<sub>3</sub><sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Canizares *et al.*, 2002, 2005).



L'oxydation des halogénures, notamment les chlorures et les bromures, est souvent utilisée en désinfection des eaux. L'efficacité bactéricide de ces oxydants dépend de leur capacité à traverser la membrane bactérienne. Les membranes bactériennes seraient plus perméables aux formes moléculaires qu'aux formes ioniques (Bunce, 1990). Ainsi, les molécules HClO et HBrO seraient plus bactéricides que les composés ioniques ClO<sup>-</sup> et BrO<sup>-</sup>. Des études réalisées sur l'effet combiné du courant électrique et d'oxydants chimiques montrent que les bactéries, initialement soumises à un courant électrique, deviennent plus sensibles aux oxydants chimiques et sont plus rapidement éliminées (Drogui *et al.*, 2001). Ces oxydants bactéricides (notamment HClO), permettent également d'oxyder un grand nombre de molécules organiques (phénol, acides humiques, etc.) et inorganiques (H<sub>2</sub>S, CN<sup>-</sup>, Cr(VI), etc.) contenues dans les eaux usées.

### **2.9.3 Application et intégration des systèmes d'oxydation électrochimique dans les usines de traitement des eaux et d'effluents**

L'aspect non polluant de l'électricité, la facilité d'automatisation et la réduction du volume d'équipements dans les procédés de traitement des eaux usées sont autant de paramètres qui concourent au développement industriel des techniques électrolytiques, et ce, comparativement

aux procédés conventionnels (chimique ou biologique). Plusieurs systèmes électrolytiques ont été développés à l'échelle industrielle pour le traitement d'effluents contaminés par divers polluants organiques (phénol, acides humiques, acides fulviques, etc.) et inorganiques (métaux lourds, phosphates, sulfures, fluorures, etc.). En revanche, très peu de procédés électrochimiques ont été développés à l'échelle industrielle pour le traitement des eaux usées municipales ou industrielles. Vers les années 1970, Hillis (1970) étudiait déjà la possibilité d'intégrer des systèmes électrolytiques dans les usines d'épuration des eaux usées. Dans son étude, il décrivait un système électrolytique installé dans une usine d'épuration municipale située à proximité d'une zone côtière sur l'île de Guernesey. Ce système permettait d'assurer une désinfection et une désodorisation des eaux usées avant leur rejet dans le milieu récepteur (en mer). Les plages étaient ainsi décontaminées et les baigneurs étaient mieux protégés contre toute contamination bactérienne. La chaîne de traitement était constituée d'une cellule électrolytique (anode : Ti/Pt; cathode : Fe) dans laquelle l'eau de mer était électrolysée en vue de la production d'hypochlorite de sodium (NaClO). Des doses variant de 1 à 2% NaClO (par rapport au débit d'écoulement des eaux à traiter) étaient injectées dans la conduite des eaux brutes, lesquelles avaient au préalable subi un traitement de désintégration visant à réduire en dessous de 3 mm le diamètre des solides totaux. Par la suite, le mélange d'eaux usées et de NaOCl était acheminé dans deux réacteurs de type cuve agitée ayant chacun un temps de rétention de 30 min. Une fois traité, l'effluent est rejeté en mer avec une concentration résiduelle de NaOCl de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cette concentration résiduelle permettait d'assurer un effet rémanent. La consommation énergétique totale du système (incluant la consommation énergétique des pompes, du système de désintégration et de la cellule électrolytique) était estimée à  $0.33 \text{ kWh.m}^{-3}$ . Cette dépense énergétique est en grande partie attribuée au fonctionnement. Une étude similaire a été également menée par Mendia

(1982) dans une usine d'épuration des eaux usées municipales située dans une région côtière de la ville de Naples en Italie. L'objectif de ces travaux était non seulement de réduire le volume d'installation des équipements de l'usine d'épuration, mais également de minimiser les coûts d'opération, et ce, en intégrant un système électrolytique dans la chaîne de traitement. Les eaux étaient initialement soumises à un dégrillage puis un dessablage avant d'être acheminées par la suite dans un réservoir où elles étaient mélangées avec de l'eau de mer (ou eau salée) dans des proportions adéquates (ratio eau de mer/eau usée : 1:3; 1:4). Le mélange est par la suite acheminé dans une cellule électrolytique (anode : graphite; cathode : fer) ayant un temps de rétention de quelques secondes (5-10 sec). Une fois électrolysé, l'effluent était acheminé dans un bassin de floculation/clarification à l'intérieur duquel la désinfection et la sédimentation (des particules en suspension) s'effectuaient simultanément. Le temps de rétention du bassin de clarification/floculation était compris entre 60 à 110 min. Le surnageant était rejeté en mer alors que la fraction solide (boues) était séchée (lits de séchage) avant toute disposition finale à cause de sa teneur élevée en chlore. Il est important de souligner que le procédé complet était effectué pendant une période de temps inférieure à la moitié du temps requis lors du traitement conventionnel physico-chimique des eaux usées. Par conséquent, les unités de traitement pouvaient être plus petites et moins encombrantes. Les conditions opératoires ainsi que quelques résultats expérimentaux obtenus par Mendia sont résumés au Tableau 2.7. Ces résultats étaient obtenus à partir de deux séries d'essais effectués à l'aide de six cellules électrolytiques montées en parallèle, lesquelles étaient connectées électriquement en série et fonctionnaient chacune avec des temps de rétentions respectifs de 5 et 10 sec.

**Tableau 2-7 Résultats expérimentaux des essais préindustriels effectués par Mendia (1982)**

Paramètres	Essais	
	1ère série	2ième série
Conditions opératoires		
Intensité de courant (A)	90	90
Densité de courant anodique (A.dm <sup>-2</sup> )	2.5	2.5
Différence de potentielle (par cellules) (V)	4.4	4.0
Différence de potentiel totale (V)	26.4	12
Consommation énergétique (kWh.m <sup>-3</sup> d'eau usée)	0.66	0.30
Débit d'alimentation (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	4.8	4.8
Temps de rétention dans la cellule électrolytique (sec)	10	5
Temps rétention dans le clarificateur /floculateur (min)	105	105
Ratio : eau de mer/eau usée	1 : 3	1 : 3
Caractéristiques de l'effluent traité		
Cl <sub>2</sub> résiduel après électrolyse (mg.L <sup>-1</sup> )	10.2	5.1
Cl <sub>2</sub> résiduel après clarification/floculation (mg.L <sup>-1</sup> )	7.36	2.56
Cl <sub>2</sub> résiduel après 24 h (mg.L <sup>-1</sup> )	5.2	0
Efficacité épuratoire		
Réduction des MES (%)	100	100
Réduction de la turbidité (%)	76	56
Réduction de la DBO <sub>5</sub> (%)	62	59

L'examen de ce Tableau indique que la consommation énergétique est réduite de moitié, la DBO<sub>5</sub> et la turbidité sont respectivement réduites de 3% et 21% lorsque le temps de rétention imposé est de 5 sec comparativement à 10 sec. Des concentrations de 2.56 et 7.36 mg.L<sup>-1</sup> de chlore résiduel étaient enregistrées à la sortie du bassin de clarification/floculation pour des temps de rétention respectifs de 5 et 10 sec. En revanche, après 24 h (après traitement), la concentration en chlore résiduel dans l'effluent est nulle lorsqu'un temps de rétention de 5 sec était imposé dans la cellule électrolytique alors qu'une concentration résiduelle de 5.2 mg.L<sup>-1</sup> était enregistrée pour un temps de rétention de 10 sec.

Feng *et al.* (2003) ont développé un système de traitement électrochimique à l'échelle pilote pour le traitement d'eaux usées résiduares. Ce système électrochimique combinant à la fois l'électrooxydation et l'électrocoagulation a montré son efficacité pour le traitement d'eaux usées domestiques et d'eaux usées issues de bassins contenant des algues. La chaîne de traitement était constituée d'une cellule d'électrooxydation comprenant une anode catalytique en  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$  et une cathode en acier inoxydable. La cellule fonctionnait avec une densité de courant de  $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , un temps de séjour de 15 min et un débit d'alimentation de  $0.3 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ . Ce procédé permettait d'enregistrer un abattement de la DCO de 86.3% dans le cas d'effluents domestiques et de 92.4% pour les eaux contenant des algues.

Yeon *et al.* (2007) ont pour leur part montré l'efficacité d'un procédé pilote combinant à la fois électrooxydation et électrodialyse pour le traitement d'eaux usées issues d'une usine nucléaire située en Corée. L'unité d'électrooxydation employée dans ce procédé est constituée de 23 électrodes en  $\text{Ti/RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-IrO}_2$  placées en mode bipolaires et permettait un abattement moyen de la DCO de 89% pour un temps de résidence de 25 min, un débit de  $6.0 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  et une densité de courant de  $70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

En somme, les traitements électrochimiques constituent de nouvelles méthodes de traitement des eaux et des effluents visant, d'une part, à réduire la quantité de réactifs (diminution du volume de boues générées) et, d'autre part, à réduire le volume d'équipements (diminution du temps de rétention dans le réacteur). Plusieurs processus physiques et chimiques peuvent simultanément intervenir lors du traitement électrolytique d'un effluent (oxydation anodique, réduction cathodique, adsorption, flottation, etc.), lesquels contribuent dans la plupart des cas à une meilleure efficacité épuratoire comparativement aux techniques conventionnelles chimiques ou biologiques couramment utilisées.

## 2.10 Comparaison quantitative chiffrée des performances des POA

Les applications des POA pour la dégradation des polluants organiques réfractaires sont nombreuses. Sont proposées, dans le Tableau 2.8, quelques applications réalisées à l'échelle de banc d'essai en laboratoire pour l'oxydation des composés organiques rentrant pour la plupart dans la catégorie des composés perturbateurs endocriniens. Au nombre de ces composés se trouvent des hormones et dérivés hormonaux (ex. oestradiol) les pesticides (ex. atrazine), les colorants (ex. Orange G), les analgésiques (ex. paracétamol), les composés phénoliques (ex. bisphénol A, phénol, chlorophénol), etc. Un taux de dégradation allant jusqu'à 100% peut être obtenu dépendamment du POA appliqué, du type de composé organique et des conditions de traitement imposées. Parmi les composés organiques testés, le phénol reste de loin le composé qui a été le plus étudié par plusieurs auteurs afin de mettre en évidence la performance des POA pour la dégradation des polluants réfractaires. Par exemple, De *et al.* (2006), en appliquant le procédé Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) à un effluent synthétique contenant du phénol ( $C_0 = 1.0 \text{ mM}$ ) obtiennent une dégradation totale de ce composé après une heure de traitement en présence de 44 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Par comparaison, l'application du procédé de peroxydation (ratio molaire  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 2.34 : 1$ ) mettant également en jeu le peroxyde d'hydrogène (6.2 - 6.3 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a permis d'obtenir un taux de dégradation de 80% d'une solution aqueuse de phénol ( $C_0 = 1.0 \text{ mM}$ ) après un temps de traitement de 80 min (Ijeplaar *et al.*, 2000). Les essais réalisés par Ma *et al.* (2005) et Ijeplaar *et al.* (2000) peuvent être comparés à ceux effectués par Esplugas (2000) lors de la dégradation du phénol ( $C_0 = 1.0 \text{ mM}$ ) par photolyse du peroxyde d'hydrogène (7.4 mM) en présence d'une source d'irradiation UV couplage  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Un taux de dégradation de 91% a été enregistré au bout de 30 min de traitement. La comparaison de ces trois expérimentations ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) réalisées sur le même type de substrat (phénol et



$C_0 = 1.0$  mM), montre que le réactif de Fenton reste de loin le procédé qui requiert le plus de  $H_2O_2$  (6 à 19 fois plus de  $H_2O_2$  comparativement à l'application des procédés  $H_2O_2/O_3$  et  $H_2O_2/UV$ ) pour atteindre une dégradation maximale du phénol.

Par ailleurs, il peut être également intéressant de comparer la dégradation du phénol à partir des POA (procédés d'oxydation sono-chimique et électrochimique) utilisant directement l'électricité comme source d'énergie dans le processus d'oxydation de polluants. Comninellis (1992) a étudié plusieurs types d'électrodes anodiques en titane recouvert d'un dépôt catalytique (Pt,  $RuO_2$ ,  $IrO_2$ ,  $PbO_2$  et  $SnO_2$ ) pour le traitement électrochimique d'une solution aqueuse (volume utile  $0.15$  dm<sup>3</sup>) contenant du phénol ( $C_0 = 21$  mM).

La meilleure efficacité épuratoire était obtenue en utilisant le titane recouvert d'oxyde d'étain (Ti/ $SnO_2$ ), laquelle électrode permettait d'obtenir un taux d'enlèvement de 90% de carbone organique total (COT) en appliquant une quantité de charge de  $50$  A.h<sup>-1</sup>.dm<sup>-3</sup> et une tension moyenne de  $4.2$  V. Ce taux de minéralisation du phénol permet d'estimer la consommation spécifique d'énergie électrique consommée, laquelle se situe à  $117.6$  kWh.kg<sup>-1</sup> de phénol éliminé. En comparaison, une valeur de  $8101$  kWh.kg<sup>-1</sup> est estimée lors des essais de dégradation sonochimique du phénol ( $C_0 = 0.67$  mM) réalisés par Enterazzi *et al.* (2003) à l'aide d'une cellule de sonification comprenant un disque piézoélectrique et fonctionnant sous une fréquence de  $20$  kHz et une puissance de  $50$  W. Un taux de dégradation du phénol de 70% a été enregistré au bout de  $150$  min de traitement. Cette consommation d'énergie très élevée enregistrée dans le cas du traitement sonochimique (soit 69 fois plus élevée que celle enregistrée dans le cas de l'électrooxydation) est l'une des raisons principales qui limitent le développement industriel de ce type de procédé. Dans le but de minimiser cette dépense énergétique, les ultrasons ne sont pas employés seuls. Ils sont souvent utilisés en synergie avec d'autres procédés (notamment, les

procédés chimiques et électrochimiques) (voir section 2.8.2). De nombreuses études réalisées à l'échelle laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents (effluents synthétiques, eaux usées, effluents industriels, etc.). Cependant, le développement de ces procédés à grande échelle (dans les filières de potabilisation ou de traitement des eaux usées) reste encore limité en raison des coûts d'investissement et des coûts opératoires associés, lesquels étant nettement supérieurs aux procédés conventionnels. Les domaines majeurs pour la recherche et le développement futurs des POA sont indiqués dans la section suivante.

**Tableau 2-8 Performance des POAs Pour la dégradation des polluants organiques réfractaires**

POAs	Type d'eau	Type de polluants	Conditions opératoires	Résultats et commentaires	Références
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eau souterraine	Atrazine et herbicides	pH 7.8 ratio = 3.3 g.g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 8.8 mg.L <sup>-1</sup>	80% d'élimination d'atrazine et herbicides; 99% d'élimination d'atrazine	IJEPLAAR <i>et al.</i> (2000)
	Eau potable	Acide clofibrique Ibuprofen Dichlorfenac	O <sub>3</sub> = 1.0 mg.L <sup>-1</sup> ; Tr = 10 min; C <sub>0</sub> = 2 µg.L <sup>-1</sup> (polluant) Ratio molaire O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2 : 1	Enlèvement au bout de 10 min : 10% acide clofibrique, 30% ibuprofen et 100% dichlorfenac.	ZWIENER et FRIMMEL (2000).
	Effluent dé-ionisée	Colorant (Red - RR2)	C <sub>0</sub> = 40 mg.L <sup>-1</sup> , débit d'ozone = 500 mL.min <sup>-1</sup> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1000 mg.L <sup>-1</sup> . T = 25°C.	Après 30 min : 27% de décoloration à pH4, 49% à pH7 et 57% à pH10.	WU <i>et al.</i> (2008)
	Solution aqueuse	Phénol	C <sub>0</sub> = 1 mmol.L <sup>-1</sup> ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 6.2-6.8 mM ; (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub> = 2.34 : 1) V = 2.5 L, débit recirculation = 100 L.h <sup>-1</sup> .	Après 80 min, 80% de dégradation à pH entre 3.4 et 5.0; 93% à pH 6.8 et 93% à pH9.3.	ESPLUGAS (2002).
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Eau distillée	Paracétamol	Lampe basse pression (17W, 254 nm); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 5.0 et 20 mmol.L <sup>-1</sup> ; pH 2.0-7.0	Élimination complète du paracétamol avec une minéralisation comprise entre 21% et 40% en utilisant respectivement 5.0 et 20 mmol.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ANDREOZZI <i>et al.</i> (2003)
	Solution aqueuse	Acide clofibrique	Lampe basse pression (17 W, 254 nm); C <sub>0</sub> = 1.0 mmol.L <sup>-1</sup> ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1.0 mol.L <sup>-1</sup> ; pH 5; TRH = 60 min	Une élimination quasi-totale de l'acide clofibrique; Légère minéralisation	ANDREOZZI <i>et al.</i> (2003)
	Eau distillée	Carbamazepine	Lampe basse pression (254nm) C <sub>0</sub> = 20 mol.L <sup>-1</sup> ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 5 mmol.L <sup>-1</sup> ; pH = 5	100% d'enlèvement de carbamazepine après 4 min de traitement et 35% d'enlèvement de TOC.	VOGNA <i>et al.</i> (2004).
	Solution aqueuse	Colorant (Red - RR198)	C <sub>0</sub> = 20 mg.L <sup>-1</sup> et H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2 mM, pH7. Source irradiation : 15W UVC lampe	100% de décoloration après 50 min	WU (2007).
	Solution aqueuse	Phénol	C <sub>0</sub> = 1 mmol.L <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 7.4 mM ; V = 1.5 L; debit recirculation = 60 L.h <sup>-1</sup> ; pH = 2.3-3.2	91% après 30min contre 24% sans irradiation.	ESPLUGAS (2002).

**Tableau 2.8 (suite) Performance des POAs Pour la dégradation des polluants organiques réfractaires**

POAs	Type d'eau	Type de polluants	Conditions opératoires	Résultats et commentaires	Références
TiO <sub>2</sub> /UV	Solution aqueuse	17β œstradiol	150 W lamp; C <sub>0</sub> = 0.005-3.0 μmol.L <sup>-1</sup> ;	50% de 17β œstradiol était éliminés en 40 min et 98% d'élimination en 3.5H	CLEMAN <i>et al.</i> (2000)
	Eau distillée	Bisphénol A (BPA)	200 W Hg-Xe lampe; C <sub>0</sub> = 175 mol.L <sup>-1</sup> ; I=10mW.cm <sup>-2</sup> ; TiO <sub>2</sub> en suspension.	100% minéralisation du bisphénol A après 20 h; Activité ostrogénique réduite à 10% après 6h de traitement.	OHKO <i>et al.</i> (2001)
	Effluent synthétique	Colorants : orange G, acide Orange 7, acide black 1, tartrazine, Jaune acide	TiO <sub>2</sub> =3 g.L <sup>-1</sup> ; irradiation par lampe à mercure de 50 W	75% d'enlèvement entre 60 et 240 min. Le facteur déterminant pour la dégradation est l'adsorption du colorant sur TiO <sub>2</sub> .	TANAKA <i>et al.</i> (2000)
	Effluent synthétique	Phénol	TiO <sub>2</sub> =1 g.L <sup>-1</sup> ; irradiation par lampe à mercure haute pression de 400 W, volume du réacteur = 0.8L.	Dégradation >90% pour C <sub>0</sub> <0.13 mM. pH optimal = 7.4. La pré-humidification de TiO <sub>2</sub> améliore la photodégradation.	CHIOU <i>et al.</i> (2008).
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup>	Eaux souterraines	Atrazine	pH 5.5; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 10 mg.L <sup>-1</sup> ; Fe <sup>2+</sup> = 5.1 mg.L <sup>-1</sup>	75% d'enlèvement d'atrazine.	IJEPLAAR <i>et al.</i> (2000)
	Effluent synthétique	p-Chlorophénol	pH étudié entre 1 et 5 Fe <sup>2+</sup> = 0.1-1 mM ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 3-12 mM.	pH optimum =3 ; Fe <sup>2+</sup> est le paramètre limitant pour l'efficacité de dégradation.	KWON <i>et al.</i> 1999.
	Effluent synthétique	Phenol ; ortho et para-chlorophenol,	Phénol =1.06 mol.m <sup>-3</sup> ; V= 300 mL. Chlorophenol= 0.78 mol.m <sup>-3</sup> FeSO <sub>4</sub> = 0.079 mol.m <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 44.1 mol.m <sup>-3</sup> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> =550:1)	100% de dégradation après 1 h H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et Fe <sup>2+</sup> ont des effets significatifs sur la dégradation de contaminants.	DE <i>et al.</i> 2006.
	Solution aqueuse	Benzène sulfonate de sodium	Fe <sup>3+</sup> =2.10 <sup>-4</sup> M ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =4.10 <sup>-3</sup> M , C <sub>0</sub> =2.10 <sup>-4</sup> M	100% de dégradation après 60 min. 40% enlèvement TOC après 4 h. Amélioration de l'efficacité de dégradation en présence d'irradiation	MA <i>et al.</i> (2005)

**Tableau 2.8 (suite) Performance des POAs Pour la dégradation des polluants organiques réfractaires**

POAs	Type d'eau	Type de polluants	Conditions opératoires	Résultats et commentaires	Références
Électrooxydation (EO)	Solution aqueuse	phénol	I = 57 mA.cm <sup>-2</sup> pH= 2, conc. Initiale en phénol = 21 mmol.L <sup>-1</sup>	90% d'enlèvement TOC après le passage de 50Ah.dm <sup>-3</sup> avec SnO <sub>2</sub> comme anode et 38% avec Pt (anode).	COMNINELLIS 1992
	Solution aqueuse	Bisphenol A (BPA)	Anode : BDD ; C <sub>0</sub> = 20 mg.L <sup>-1</sup> ; Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0.1M ; pH= 6	100% de dégradation à I=35.7mA.cm <sup>-2</sup> après 4 h et 50% à I=14.3 mA.cm <sup>-2</sup>	MURUGANANTHAN <i>et al.</i> (2007)
	Solution aqueuse	17β estradiol (E2)	Anode BDD ; C <sub>0</sub> = 500 µg.L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 0.1M	100% de dégradation au bout de 40 min d'électrolyse à I= 24 mA.cm <sup>-2</sup>	MURUGANANTHAN <i>et al.</i> (2006)
	Solution aqueuse	Trichloroethylene (TCE)	C <sub>0</sub> =5 mg.L <sup>-1</sup> ;	Après 10h de traitement, 8%TCE transformé en chloromethane à 5V, 36% à 10 V et 52% à 20 V.	AL-ABED <i>et al.</i> 2001.
Sonochimie	Solution aqueuse	phénol	Ultrasons émis par disque piézoélectrique pour 500 kHz et par sonde en Ti pour 20 kHz.	Au bout de 150min : 70% d'enlèvement à 500kHz et moins de 10% à 20 kHz.	ENTEZARI <i>et al.</i> (2003)
	Solution aqueuse	Colorant (Red -RR 198)	C <sub>0</sub> =20 mg.L <sup>-1</sup> , Source d'irradiation : 40 kHz et 400 W.	Après 120 min seulement 16% de décoloration à pH7 et 31% à pH10. pas d'amélioration en présence d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	WU (2007).
	Solution aqueuse	Nitrobenzene (NB) p-nitrophenol (pNP)	C <sub>0</sub> (NB)=100 ppm ; C <sub>0</sub> (pNP)=10 ppm V=150 ml ; T=25°C source d'irradiation : 20kHz, 100W	Après 90 min de sonication : seulement 30% de NB dégradé et moins de 5% pour le pNP.	SIVASANKA <i>et al.</i> (2008).
	Eau dé-ionisée (1), eau de mer (2), lessivage eau urbaine (3), eau usée (4), solution aqueuse NaCl 3.5% (5).	Triclosan	C <sub>0</sub> =5µg.L <sup>-1</sup> ; V=200ml Source d'irradiation : 80kHz, 135W.	~100% de triclosan dégradé après 120 min exceptées pour l'effluent d'eau usée (60% après 180 min). Vitesse de dégradation différente suivant le type de matrice : (2)>(5)>(3)>(1)>(4).	SANCHEZ-PRADO <i>et al.</i> (2008).
	Solution aqueuse	hydrazine	C <sub>0</sub> =0.1 et C <sub>0</sub> =1 mmol.L <sup>-1</sup> ; V=100 mL Source d'irradiation : 200 kHz, 200W	60min sonication : 40% dégradation pour C <sub>0</sub> =0.1mmol.L <sup>-1</sup> à pH 8.4 et 20% pour C <sub>0</sub> =1mmol.L <sup>-1</sup> à pH 8.7.	NAKUI <i>et al.</i> (2007).

## 2.11 Développements actuels et futurs des POA

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont souvent employés pour la dégradation des polluants organiques réputés non oxydables ou difficilement oxydables par des procédés chimiques ou biologiques conventionnels. Le Tableau 2.9 indique certains avantages et inconvénients des POA lors du traitement des eaux et des effluents. Certains procédés comme  $O_3/UV$  et  $TiO_2/UV$  sont souvent limités par des phénomènes de transfert de matière, alors que d'autres comme les procédés d'oxydation sonochimique sont très coûteux d'un point de vue de la consommation énergétique. Les radicaux hydroxyles ( $OH^\bullet$ ) générés lors des POA sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces espèces radicalaires réagissent avec les doubles liaisons carbone/carbone et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés organiques réfractaires. Il y a trois domaines majeurs pour la recherche et le développement futurs des POA : i) les POA doivent davantage s'adapter et s'intégrer dans les filières existantes de traitement des eaux et des effluents. Le couplage  $O_3/H_2O_2$  est un bel exemple qui peut être avantageusement appliqué dans le cas de la modernisation des usines possédant déjà un système d'ozonation; ii) en plus des installations moins encombrantes (compactes) et faciles d'automatisation (réduction des coûts d'opération), les recherches doivent davantage être menées pour réduire les concentrations de réactifs de manière à rendre les POA plus compétitifs que les autres procédés (chimiques, physiques ou biologiques) et iii) les traitements combinés impliquant les POA doivent être développés pour améliorer l'efficacité des traitements biologiques, physiques et chimiques vis-à-vis des polluants (organiques, inorganiques et microbiens) réfractaires et émergents (Gebhardt et Schroeder, 2007; Lafi et Al-Qodah, 2006).

**Tableau 2-9 Comparaison des différents POAs**

<b>Techniques</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
O <sub>3</sub> /UV	Oxydant puissant; Production relativement simple de radicaux libres; Formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ce qui permet d'assurer un effet rémanent lors de la désinfection des eaux.	Traitement onéreux; réaction limitée par le transfert de masse; Efficacité et durée de vie des lampes UV limitées; Minéralisation souvent incomplète; sous produits inconnus.
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)	Oxydant puissant; décoloration rapide de la solution; minéralisation des colorants organiques.	Requiert un apport constant en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; régénération limitée du catalyseur; Transport, stockage et manipulation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Source importante et directe de radicaux hydroxyles; 100% de rendement quantique de la photolyse.	Transport, stockage et manipulation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Efficacité et durée de vie des lampes UV limitée; faible coefficient d'absorption de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; production de sous-produits inconnus.
TiO <sub>2</sub> /UV	Installation simple; dégradation efficace des composés organiques.	Limitation par le transfert de masse; nécessité de récupération du catalyseur après réaction; efficacité et durée de vie limitée des lampes UV.
Électro-oxydation	Élimination efficace des composés organiques; pas d'ajout supplémentaire de réactifs chimiques; action directe et indirecte du courant électrique.	Efficacité de courant diminue au cours du traitement; réaction parasite (formation de O <sub>2</sub> moléculaire).
Sonochimie	Excellent transfert de masse; plusieurs modes de dégradation : pyrolyse, cisaillement, attaque par les radicaux OH <sup>•</sup> .	Procédé coûteux; très sensible aux caractéristiques de l'effluent.

## 2.12 Conclusions

La qualité des eaux entrant dans les usines de production d'eau potable et dans les stations d'épuration des eaux usées est de plus en plus affectée par la contamination de composés organiques réfractaires issus de différentes industries, chimiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, cosmétiques, pétrolières, etc. Au nombre de ces polluants couramment décelés dans les rejets industriels et urbains, se trouvent des hormones et dérivés hormonaux, des composés phénoliques, des antibiotiques, des produits phytosanitaires, des organochlorés, des produits cosmétiques, etc., lesquels composés sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine. Les normes en matière de rejet de ces effluents vers les milieux naturels devenant de plus en plus sévères, les POA se révèlent de bons candidats pour résoudre cette problématique. Malgré cela, le développement de ces procédés dans les filières de traitement des eaux reste limité. La principale raison est que les coûts d'investissement, ainsi que les coûts opératoires sont nettement plus élevés que ceux relevant des techniques conventionnelles employées dans le traitement des eaux. En vue de favoriser le développement à grande échelle des POA, cette synthèse sur les applications des POA suggère les solutions suivantes : 1) adapter davantage les POA aux usines existantes de traitement des eaux afin d'accroître leur efficacité épuratoire (vis-à-vis des polluants émergents et réfractaires) sans procéder nécessairement à la construction majeure de nouvelles infrastructures; 2) développer des stratégies d'opération afin de réduire autant que possible les quantités de réactifs tout en assurant une efficacité épuratoire permettant d'atteindre les normes de rejet ou de potabilisation qui évoluent vers une sévérité croissante; 3) les POA peuvent avantageusement être couplés à des procédés biologiques lors du traitement des effluents contenant des composés organiques réfractaires. Ce type de couplage permet à la fois de tirer



profit des avantages des POA (temps de rétention court) et de la biodégradation (faibles coûts d'opération). Utilisés en synergie avec les procédés biologiques, les POA peuvent être employés pour transformer les composés non biodégradables en produits biodégradables, ou encore comme traitement final pour l'oxydation complète des composés organiques en dioxyde de carbone.

L'efficacité des POA vis-à-vis de la dégradation des polluants résulte de la génération *in situ* d'espèces radicalaires très réactives, principalement les radicaux hydroxyles. Ils ont une durée de vie extrêmement courte qui n'excède pas le dixième de microseconde. Ils peuvent instantanément oxyder la plupart des composés organiques par des réactions d'addition et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Cependant, certains composés organiques, comme ceux saturés en chlore (ex. les organochlorés) sont difficilement dégradés par les radicaux hydroxyles. En effet, leur structure très équilibrée au niveau de la répartition des charges leur confère une résistance à toute attaque nucléophile, car les sites électrophiles sont inexistants. Par ailleurs, l'efficacité de la plupart des POA exige un faible TAC (titre alcalimétrie complet) car les ions carbonates et bicarbonates piègent les radicaux hydroxyles.

Les POA agissent en général suivant deux modes d'action, soit par action directe ou par action indirecte. Par exemple, dans les procédés d'oxydation mixte ( $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$ ), les oxydants chimiques tels que  $O_3$  et/ou  $H_2O_2$  peuvent réagir directement sur le polluant cible (action directe) avec une cinétique relativement faible comparativement à l'action indirecte obtenue par génération de radicaux hydroxyles.

## 2.13 References

- Aguiar A. 1992. Dégradation de quelques pesticides en milieux aqueux lors de l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) par le peroxyde d'hydrogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Poitiers, France, 158 p.
- Aguiar A., F. Carbonnière, H. Paillard et B. Legube. 1993. Oxydation des pesticides et coagulation des substances humiques par le peroxyde d'hydrogène à faibles doses et le fer ferreux. *Water Supply*, 11, 129-138.
- Akmehmet B.I. et M. Otker. 2004. Pre-treatment of antibiotic formulation wastewater by O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub>/UV processes. *Turkish J. Eng. Environ. Sci.*, 28(5), 325-331.
- Amat A.M., A. Arques, M.A. Miranda, R. Vincente et S. Segui. 2007. Degradation of two commercial anionic surfactants by means of ozone and/or UV irradiation. *Environ. Eng. Sci.*, 24(6), 790-794.
- Auriol M., Y. Filali-Meknassi et R.D. Tyagi. 2007. Présence et devenir des hormones stéroïdiennes dans les stations de traitement des eaux usées. *Rev. Sci. Eau*, 20(1), 89-108.
- Azabou S., W. Najjar, A. Gargoubi, A. Ghorbel et S. Sayadi. 2007. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants. Part II. Degradation and detoxification of low-molecular mass phenolic compounds in model and real effluent. *Appl. Cat. B: Environ.*, 77(1-2), 166-174.
- Barb G., J. Baxendale et R. Hargrave. 1951. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Trans. Faraday Soc.*, 47, 462-500, 591-615.
- Barbeni M., C. Minero et L. Pellizzetti. 1987. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*, 16, 2225-2232.

- Berger J.A. et A.G. Marr. 1960. Sonic disruption of spores of *Bacillus cereus*. *J. Gen. Microbiol.*, 221, 147-157.
- Berlan J., F. Trabelsi, H. Delmas, A. Wilhelm et M. Pettrignani. 1994. Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound. *Ultrasonics Sonochem.*, 1(2), S97-S102.
- Bhowmick M. et M.J. Semmens. 1994. Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air. *Water Res.*, 28, 2407-2415.
- Bielski B.H.J., D.E. Cabelli, R.J. Arudi et A.B. Ross. 1985. Reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  radical in aqueous solution. *J. Phys. Ref. Data*, 14, 1041-1100.
- Bockris J., L. Kaba et G. Hitchens. 1990. Electrochemical incineration of wastes. *J. Electrochem. Soc.*, 137(5), 1341-1345.
- Brillas E. et J. Casado. 2002. Aniline degradation by electro-Fenton and proxi-coagulation processes using a flow reactor wastewater treatment. *Chemosphere*, 47, 241-248.
- Brillas E., J.C. Calpe et J. Casado. 1999. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.*, 34(8), 2253-2262.
- Brillas E., R.M. Bastida, E.F. Llosa et J. Casado. 1995. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE  $\text{O}_2$ -Fed cathode. *Electrochem. Sci. Technol.*, 142(6), 1733-1741.
- Bunce N.J. 1990. *Environmental Chemistry*. Wuerz Publishing, Winnipeg, Manitoba, Canada.
- Buxton G.U., C.L. Greenstock, W.C Helman et A.B. Ross (1988). Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\text{HO}/\text{O}^-$ ) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17(2), 513-759.

- Calvin P. et C. Poon. 1997. Electroflotation for groundwater decontamination. *J. Hazard. Mater.*, 55(1-3), 159-170.
- Canizares P., C. Martinez, M. Diaz, J. Garcia-Gomez et M. A. Rodrigo. 2002. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 149(8), 118-124.
- Canizares P., J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C.J. Saez et M.A. Rodrigo. 2005. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Res*; 39, 2687-2703.
- Chromostat N., J. De Laat, M. Doré, H. Suty et M. Pouillot. 1993. Étude de la dégradation de triazine par  $O_3/H_2O_2$  et  $O_3$ . Cinétique et sous-produits de dégradation. *Water Supply*, 11, 149-157.
- Colobert L., B. Montagnon. et C. Nofre. 1962. Effet microbicide sur *Escherichia coli* de systèmes chimiques générateurs du radical libre hydroxyle. Mécanisme de l'activité bactéricide du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique. *Ann. Inst. Pasteur*, 102(3), 278-291.
- Comninellis C. 1992. Electrochemical treatment of wastewater containing phenol. *Trans. Inst. Chem. Engineers*, 70(4), 219-224.
- Comninellis C., P. Seigneur, P. Péringer et E. Plattner. 1992. Dégradation des polluants organiques industriels: traitement électrochimique, biologique et leur couplage. *Swiss Chem.*, 14, 25-30.

- 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.
- Deng Y. et J.D. Englehardt. 2006. Treatment of landfill leachate by Fenton process. *Water Res.*, 40, 3683-3694.
- Doré M. 1989. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Tec. Doc. Lavoisier, Paris, France.
- Drogui P. S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard et A. Rambaud. 2001. Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell. *Water Res.*, 35(13), 3235-3241.
- Drogui P., J.F. Blais et G. Mercier. 2007. Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patent Eng.*, 1, 257-272.
- Duguet J.P. et L. Carpentier. 1989. Technique de désinfection alternative. Lyonnaise des Eaux, Veille Technologique, Novembre, 19 p.
- Duran Moreno A., B.A. Fontana-Urbe et R.M. Ramirez Zamora. 2004. Electro-Fenton as a feasible advanced treatment process to produce reclaimed water. *Water Sci. Technol.*, 50(2), 83-90.
- Eckenfelder W., A.R. BowerS et J.A. Roth. 1992. Chemical oxidation: technologies for the nineties. Dans: Chemical oxidation: Technology for the nineties, Proceedings of the first international symposium, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 20 au 22 février 1991, Technomic Pub. Co., Lancaster, PA.
- El-Dein A.M. 2002. Oxidation kinetics of the azo dye reactive black 5 using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and aerobic biological treatment. *Verfahrenstechnik*, 762, 1-134.

- Feng C., N. Sugiura, S. Shimada et T. Maekawa. 2003. Development of high performance electrochemical wastewater treatment system. *J. Hazard. Mater.*, B103, 65-78.
- Flotron V., C. Delteil, A. Bermond et V. Camel. 2003. Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbon: use of Fenton's reagent. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 23, 353-376.
- Galey C. et D. PaSlawski. 1993. Élimination des micropolluants par l'ozone couplé avec le peroxyde d'hydrogène dans le traitement de potabilisation des eaux. *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances*, 161, 46-49.
- Gandini D., C. Comninellis, N.B. Tahar et A. Savall. 1998. Électrodépollution : Traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques. *Actualité Chimique*, 10, 68-73.
- Garnerone A. 1979. *Contribution à l'étude des mécanismes d'action des agents antiseptiques dans les eaux: Application à la désinfection électrochimique indirecte*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 165 p.
- Gebhardt W. et H.F. Schroeder. 2007. Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *J. Chromatography*, 1160(1-2), 34-43.
- Goel R.K., J.R.V. Flora et J. Ferry. 2003. Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Water Res.*, 37(4), 891-901.
- Gogate P.R. et A.B. Pandit. 2001. Hydrodynamic cavitation reactors: A state of the art review. *Rev. Chem. Eng.*, 17(1).1-85.

- Gogate P.R. et A.B. Pandit. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8, 501-551.
- Goncharuk V.V., N.G. Potapchenko, O.S. Savluk, V.N. Kosinova et A.N. Sova. 2003. Study of various conditions for O<sub>3</sub>/UV disinfection of water. *Khimiya i Tecknologiya Vody*, 25(5), 487-496.
- Gözmen B., M.A. Oturan, N. Oturan et O. Erbatur. 2003. Indirect electrochemical treatment of biphenol A in water via electrochemical generated Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3716-3723.
- Guivarch Z.E. 2004. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Électro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, Université de Marne-la-Vallée, Institut Francilien des Géosciences, Marne-la-Vallée, France, 235 p.
- Haag W. et C.C.D. Yao. 1992. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1005-1013.
- Haber P. et J. Weiss. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen by iron salts. *Proc. Royal Soc.*, A147, 332-351.
- Helmy S.M., S. El Rafie et M.Y. Ghaly. 2003. Bioremediation post-photo-oxidation and coagulation for black liquor effluent treatment. *Desalination*, 158(1-3), 331-339.
- Hernandez R., M. Zappi, J. Colluci et R. Jones. 2002. Comparing the performance of various advanced oxidation process for treatment of acetone contaminated water. *J. Hazard. Mater.*, 92, 33-50.

- Hillis M.R. 1970. Treatment of effluents by electrolytic methods in Britain. *Water. Pollut. Control* 108(12), 22-27.
- Hsing H.J., P.C. Chiang, E.E. Chang et M.Y. Chen. 2007. The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. *J. Hazard. Mater.*, 141(1), 8-16.
- Hua I. et M.R. Hoffmann. 1997. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2237-2243.
- Ikehata K et M.G. El-Din. 2006. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.*, 5, 81-135.
- Ikehata K, N.J. Naghashkar et M.G. El-Din. 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone Sci. Eng.*, 28, 353-414.
- Irmak S., O. Erbatur et A. Akgerman. 2005. Degradation of 17 $\beta$  -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *J. Hazard. Mater.*, 126(1-3), 54-62.
- Jürgens M.D., K.I.E. Holthaus, A.C. Johnson, J.J.L. Smith, M. Hetheridge et R.J. Williams. 2002. The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 480-488.
- Kang S.F., C.H. Liao et H.P. Hung. 1999. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewaters in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. *J. Hazard. Mater. B.*, 65, 317-333.



- Kang S.F., C.H. Liao et S.T. Po. 2000. Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere*, 41(8), 1287-1294.
- Karam L.R., D.S. Bergtolds et M.G. Simic. 1991. Biomarkers of HO radicals damage *in-vivo*. *Free Radical. Res.*, 12/13, 11-16.
- Karpel Vel Leitner N. et M. Doré. 1997. Mécanisme d'action des radicaux OH° sur les acides glycolique, glyoxylique, acétique et oxalique en solution aqueuse : Incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les systèmes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Res.*, 31(6), 1383-1397.
- Kuo W.G. 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res.*, 26(7), 881-886.
- Kulkarni A.G., R. Tandon et R.M. Mathur. 2006. Some chemical aspects of color removal from effluents of paper industry. *Ippta J.*, 18(4), 55-61.
- Lafi W.K. et Z. Al-Qodah. 2006. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 137(1), 489-497.
- Lau T.K., W. Chu et N.Graham. 2007. Degradation of the endocrine disruptor carbofuran by UV, O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/UV. *Water Sci. Technol.*, 55(12), 275-280.
- Li Z.M., P.J. Shea et S.D. Comfort. 1997a. Fenton oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries. *Environ. Eng. Sci.*, 14(1), 55-66.
- Li Z.M., S.D. Ccomfort et P.J. Shea. 1997b. Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene by Fenton oxidation. *J. Environ. Qual.*, 26(2), 480-487.

- Lin S.H. et C.C. Lo. 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.*, 31(8), 2050-2056.
- Maestre P. 1991. Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 237 p.
- Martinez-Huitle C.A et S. Ferro. 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1324-1340.
- Matsue T., M. Fujihira et T. Osa. 1981. Oxidation of alkylbenzenes by electrogenerated hydroxyl radicals. *J. Electrochem. Soc.*, 128(12), 2565-2569.
- Mendia L. 1982. Electrochemical processes for wastewater treatment. *Water Sci. Technol.*, 14, 331-344.
- Mertz J. et W. Waters. 1949. Some oxidation involving the free hydroxyl radical. *J. Chem. Soc.*, 15, 515-525.
- Millet M. 1992a. L'oxygène et les radicaux libres (1<sup>ère</sup> partie). *Bios*, 23(1-2), 67-70.
- Millet M. 1992b. L'oxygène et les radicaux libres (2<sup>ème</sup> partie). *Bios*, 23(3), 45-50.
- Mills A. et S. Le Hunte. 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108(1), 1-35.
- Miranda M.A., A.M. Amat et A. Arques. 2001. Abatement of the major contaminants present in olive oil industry wastewaters by different oxidation methods: Ozone and/or UV radiation versus solar light. *Water Sci. Technol.*, 44(5), 325-330.
- Moiseev A., H. Schroeder, M. Kotsaridou-Nagel, S.U. Geissen et A. Vogelpohl. 2004. Photocatalytic polishing of paper-mill effluents. *Water Sci. Technol.*, 49(4), 325-330.

- Naffrechoux E., E Combet, B. Fanget et C. Petrier. 2003. Reduction of chloroform formation potential of humic acid by sonolysis and ultraviolet irradiation. *Water Res.*, 37, 1948-1952.
- Najjar W., S. Azabou, S. Sayadi et A. Ghorbel. 2007. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants. *Appl. Cat. B Environ.*, 74(1-2), 11-18.
- Oturan M.A., J.J. Aaron, N. Oturan et J. Pinson. 1999. Degradation of chlorophenoxy acid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method. *Pestic. Sci.*, 55, 558-562.
- Oturan M.A., N. Oturan, C. Lahitte et S. Trévin. 2001. Production of hydroxyl radical by electrochemically assisted Fenton's reagent application to the mineralization of an organic micropollutant: pentachlorophenol. *J. Electroanal. Chem.*, 507, 96-102.
- Oturan N.M et J. Pinson. 1992. Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated HO° radicals. *New J. Chem.*, 16, 705-710.
- Paillard H. 1994. Étude de la minéralisation de la matière organique dissoute en milieu aqueux dilué par ozonation, oxydation avancée O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et ozonation catalytique hétérogène. Thèse de Doctorat de l'université de Poitiers, Poitiers, France, 224 p.
- Paillard H., R. Brunet et M. Doré. 1988. Conditions optimales d'application du système oxydant ozone-peroxyde d'hydrogène. *Water Res.*, 22, 91-103.
- Panizza M., M. Zolezzi et C. Nicolella. 2006. Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, 225-232.
- Parsons S. 2004. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 356 p.

- Prakash N.S., E.T. Puttaiah, B.R. Kiran, B.K. Harish et K.M. Mahadevan. 2007. Photo oxidation of textile industrial effluent in the presence of semiconductor particles by solar exposure. *Res. J. Chem. Environment*, 11(4), 73-77.
- Petrier C., Y. Jiang, A. Francony et M.F. Lamy. 1999. Aromatics and chloroaromatics sonochemical degradation. Yields and byproducts. *Hamburger Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft (Ultrasound in Environmental Engineering)*, 25, 23-37.
- Pignatello J.J. 1992. Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$ -catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26(5), 944-951.
- Pillaud J.L. 1987. Application de l'oxydation anodique au traitement de certains effluents industriels. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, Montpellier, France, 202 p.
- Potter F.J. et J.A. Roth. 1993. Oxidation of chlorinated phenols using Fenton's reagent. *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10(2), 157-170.
- Pulgarin C, N. Adler, P. Peringer et C. Comninellis (1994). Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Res.*, 28(4), 887-893.
- Rajeshwar K. et J.G. Ibanez. 1997. Environmental electrochemistry. Fundamentals and applications in pollution abatement. Academic Press, Londres, Angleterre, 776 p.
- Sauleda R. et E. Brillas. 2001. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with  $\text{Fe}^{2+}$  and UVA light. *Appl. Cat. B. Environ.*, 29, 135-145.
- Schaller V. 1996. Oxydation électrochimique du phénol sur des électrodes du type metal support/dépôt conducteur. Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, 250 p.

- Servos M.R., D.T.Bennie, B.K. Burnison, A. Jurkovic, R. Mcinnis, T. Neheli, A. Schnell, S.A. Smyth et T.A. Ternes. 2005. Distribution of estrogens, 17 $\beta$ -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Sci. Tot. Environ.*, 336, 155-170.
- Shaner E.O. 1964. Augmentation of bactericidal action of germicides with ultrasound. *J. Acoust. Soc. Am.*, 36(11), 2238-2239.
- Shu H.Y. et M.C. Chang. 2004. Decolorization effects of six azo dyes by O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Dyes Pigments*, 65(1), 25-31.
- Snyder S.A., P. Wersterhoff, Y. Yoon et D.L. Sedlak. 2003a. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: Implication for water industry. *Environ. Eng. Sci.*, 20(5), 449-469.
- Snyder S.A., S.A. Adham, A.M. Redding, F.S. Cannon, J. Decarolis, J. Oppenheimer, E.C. Wert et Y. Yoon. 2003b. Role of membrane and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202, 156-181.
- Stahelin S. et J. Hoigne. 1985. Decomposition of ozone in water rate of initiation by hydroxide and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 16(10), 676-681.
- Striebig B.A., J.M. Schneider, T.A. Spaeder, M.R. Mallery, R.J. Heinsohn et F.S. Cannon. 1996. Analysis of advanced oxidation process in a hybrid air pollution control system. Dans: Chemical oxidation: Technology for the nineties, Proceedings of the international chemical oxidation association symposium, 14 au 17 avril, Nashville, TN.
- Striolo P. 1992. Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température : Procédé W.P.O. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, France.

- Suty H., C. De Traversay et M. Coste. 2003. Application of advanced oxidation processes : present : Present and future. Dans: Proceedings of the 3<sup>rd</sup> conference on oxidation technologies for water and wastewater treatment, 18 au 22 mai, Goslar, Germany, p. 8.
- Szpyrkowicz L., S.N. Kaul et R.N. Neti. 2005. Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process. *J. Appl. Electrochem.*, 35(4), 381-390.
- Tang W.Z et S. Tassos. 1997. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Water Res.*, 31(5), 1117-1125.
- Tong S.P., Y.Q. Chu., C.A. Ma et W.P. Liu. 2005. The degradation of acetic acid and nitrobenzene in water by O<sub>3</sub>/UV. *Zhongguo Huanjing Kexue*, 25(3), 366-369.
- Trabelsi F., H. Aït-Lyazidi, B. Ratsimba, A.M. Wilhem, H. Delmas, P-L. Fabre et J. Berlan. 1996. Oxidation of phenol in wastewater by sonoelectrochemistry. *Chem. Eng. Sci.*, 51, 1857-1865.
- USEPA. 1997. Special report on environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/630/R-96/012, Washington, D.C.
- Van Craeynest K., H. Van Langenhove et R.M. Stuetz. 2004. AOPs for VOCs and odour treatment. Dans : Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. PARSONS S. (Éditeur), IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 356 p.
- Vernhes M.C., A. Benichou et P. Pernin. 1999. Éradication des amibes libres par l'utilisation de champs électriques pulsés. Journée d'Électrochimie, 1 au 4 juin 1999, Toulouse, France.
- Verstraeten I.M., T. Heberer, J.R. Vogel, T. Speth, S. Zuehlke et U. Duennbier. 2003. Occurrence of endocrine-disrupting and other wastewater compounds during water treatment with

- case studies from Lincoln, Nebraska and Berlin, Germany. *Pract. Period. Hazard. Toxic. Rad. Waste Manag. ASCE*, 7(4), 253-263.
- Wang T.H., S.F. Kang et Y.H. Lin. 1999. Comparison among Fenton-related processes to remove 2,4-dinitrophenol. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, A34(6), 1267-1281.
- Watts R.J., A.P. Jones, P.H. Chen et A. Kenny. 1997. Mineral-catalyzed Fenton-like oxidation of sorbed chlorobenzenes. *Water Environ. Res.*, 69(3), 269-275.
- Watts R.J., M.D. Udell et P.A. Rauch. 1990. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 7(4), 335-345.
- Wu C.H. et C.L. Chang. 2006. Decolorization of reactive red 2 by advanced oxidation processes : comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems. *J. Hazard. Mater.*, 128(2-3), 265-272.
- Xiong F. 1990. Contribution à l'étude d'ozonisation des acides fulviques aquatiques. Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Poitiers, Poitiers, France.
- Xu Y.L., D.J. Zhong et J.P. Jia. 2008. Electrochemical-assisted photodegradation of Allura Red and textile effluent using a half-exposed rotating TiO<sub>2</sub>/Ti disc electrode. *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 43(5), 503-510.
- Yonar T., G.K. Yonar, K. Kestioglu et N. Azbar. 2005. Decolorization of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Color. Technol.*, 121(5), 258-264.
- Yoshida M., B.D. Lee et M. Hosomi. 2000. Decomposition of aqueous tetrachloroethylene by Fenton oxidation treatment. *Water Sci. Technol.*, 42(1-2), 203-208.





## **CHAPITRE 3**

### **IN SITU ACTIVE CHLORINE GENERATION FOR THE TREATMENT OF DYE-CONTAINING EFFLEUNTS**

Le Chapitre 3 est constitué de l'article suivant:

François Zaviska, Patrick Drogui, Jean-François Blais and Guy Mercier (2009). In situ active chlorine generation for the treatment of dye-containing effluents. *Journal Applied Electrochemistry*. 39 :2397-2408.



### **3 *IN SITU* ACTIVE CHLORINE GENERATION FOR THE TREATMENT OF DYE-CONTAINING EFFLUENTS**

#### **3.1 Abstract**

This study examined the possibility to remove colour causing-compounds from synthetic effluent by indirect electrochemical oxidation using iridium oxide anode electrodes. Using a high concentration of chloride ions (17.1 mM) and various current densities, it was possible to produce high concentration of active chlorine with a specific production rate of  $2.8 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{A}^{-1}$ . The best performance for acid methyl violet 2B dye (MV2B) decomposition was obtained using Ti/IrO<sub>2</sub> anodes operated at a current density of  $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  during 40 min of treatment in the presence of 3.42 mM of chloride ions. Under these conditions, more than 99% of MV2B was removed (with a reaction rate constant of  $0.20 \text{ min}^{-1}$ ), whereas COD and TOC removal were 51% and 75%, respectively. The electrolytic cell was then used for the degradation of three others synthetic dye solutions: Eosin yellowish (EOY), Trypan Blue (TRB), Acridine Orange (ACO). TRB was the most difficult dye to remove from solution with a value reaction rate constant of  $0.12 \text{ min}^{-1}$ , compared to  $0.19 \text{ min}^{-1}$  and  $0.24 \text{ min}^{-1}$  recorded for ACO and EOY dyes. More than 99% of these dyes were removed by electrochemical oxidation.

#### **3.2 Keywords**

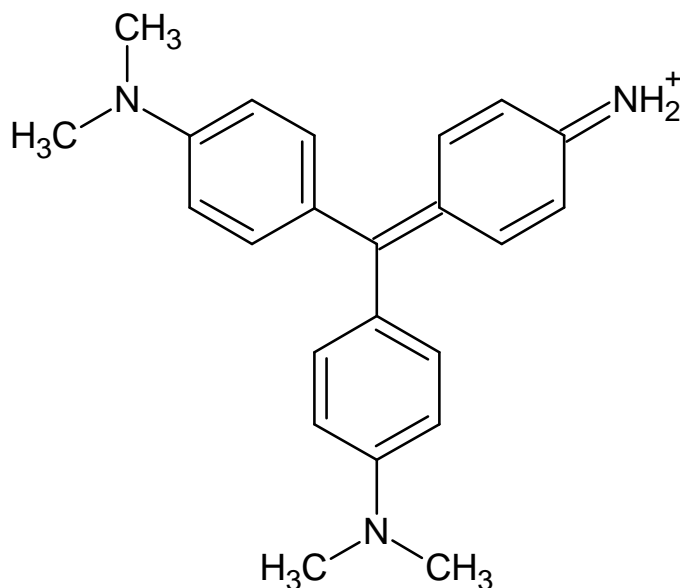
Active chlorine; Indirect electrochemical oxidation; Ti/IrO<sub>2</sub> anode; Dye, Colour removal.

### 3.3 Introduction

The effluents of many industries (textile, leather, pulp and paper, printing, photographs, cosmetics, pharmaceutical, food) contain dyes, which represent an important environmental problem (Bell and Buckley 2003; Mc Mullan *et al.*, 2001). These industries are major water consumers and are therefore a source of considerable pollution. Reactive dyes are hydrophilic, therefore, they have low affinity to adsorb to biomass and generally pass through conventional biological wastewater systems (Bell 1998; Carliell *et al.*, 1995). Moreover, dyes molecules are highly structured molecules that are potentially toxic to organisms (Parac-Osterman *et al.*, 2004). Therefore, it is difficult to degrade them biologically (Banat *et al.*, 1996). With the discharge regulation becoming increasingly restrictive, conventional treatment systems and discharge into municipal sewers or natural water bodies would no longer be possible. For instance, methyl violet 2B is a triphenylmethane dye with a molecular mass of 380 Da (Figure 3.1). Triphenylmethanes are extensively used in textile and paper mill industries to color nylon, wool, silk and cotton (Zawlotski Guivarch 2004).

Several methods have been used or proposed for colour removal from wastewaters. This includes biological aerobic (activated sludge, SBR, biofilter, e.g.) (Chandra 2001; Kodam *et al.*, 2005; Lourenco *et al.*, 2000) or anaerobic (UASB, e.g.) (Bell and Buckley 2003; M'endez-Paz *et al.*, 2005) treatments, enzymatic biodegradation (actinomycetes, fungi) (Ramsay and Goode 2004), chemical oxidation ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (Fenton), hypochlorite, e.g.) (Sevimli and Kinaci, 2002; Shah *et al.*, 2005) or reduction ( $\text{Fe}^0$ , e.g.) (Chang *et al.*, 2006), electrochemical oxidation ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , e.g.) (Al-Kdasi *et al.*, 2004; Arslan-Alaton 2003), photodegradation ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , photo-Fenton, e.g.) (El-Ghazi *et al.*, 2004; Torrades *et al.*, 2004), adsorption (activated carbons, silica, biosorbents, e.g.) (Ahmed and Ram, 1992; Ben Tahar *et al.*,

2004), membrane separation (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, e.g.) (Mutlu *et al.*, 2002), chemical coagulation/flocculation (aluminium, iron or calcium salts, e.g.) (Lin and Peng, 1996), and electrolytic treatments, which include electroflocculation (Ciardelli and Ranieri, 2001), and/or electrocoagulation (Golder *et al.*, 2005; Ibanez *et al.*, 1998; Kashefialasl *et al.*, 2006; Kobyas *et al.*, 2006), and electro-oxidation (Abdo and Al-Ameeri, 1987; Jia *et al.*, 1999, Kuperferle *et al.*, 2004).



**Figure 3-1** Molecular structure of methyl violet 2B dye (MV2B)

Electrooxidation is an electrochemical technique of treating polluted effluent whereby the pollutant can be oxidized by using both direct and indirect effect of electrical current. Direct anodic oxidation, where the organics can be destroyed at the electrode surface, and indirect oxidation where a mediator ( $\text{HClO}$ ,  $\text{HBrO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , and others) is electrochemically generated to carry out the oxidation (Comninellis and Pulgarin, 1993; Grimm *et al.*, 1998). Two

different ways can be followed in anodic oxidation: electrochemical conversion or electrochemical combustion (Pulgarin *et al.*, 1994). Electrochemical conversion only transforms the non-biodegradable organic pollutants into biodegradable compounds, whereas electrochemical combustion yields water and carbon dioxide and no further treatment is then required. The indirect effect of electrolysis could contribute to destroy recalcitrant organics. For instance, in the presence of chloride ions, these ions can be oxidized at the anode electrodes and formed hypochlorous acid (HClO) in solution. HClO is powerful oxidants capable of oxidising and modifying the structure of organic molecules (Canizares *et al.*, 2005; Drogui *et al.*, 2007) and leading to more oxidized and less toxic compounds. In particular, *in situ* generation of active chlorine finds wide application in treatment of sewage (Drogui *et al.*, 2006; Vijayaraghavan *et al.*, 1998), water onboard ship (Vijayaraghavan *et al.*, 1998), textile dye and finishing wastewaters (Oliveira *et al.*, 2007), tannery wastewater (Vijayaraghavan *et al.*, 1998), e.g.. The process of electrochemical degradation of organic pollutant using *in situ* active chlorine generation has several advantages over other more common process of water treatment. Compared with process such as chlorination by the use of gaseous chlorine or concentrated hypochlorite solution, no addition of chemicals is necessary. Additionally, the hazards in handling these chemicals are also avoided. Likewise, aqueous solutions of sodium hypochlorite are much safer to use than chlorine gas. Storage and transportation costs are relatively high for chlorine gas. The electrolytic production of chlorine is one of the most important industrial electrochemical reactions (Oliveira *et al.*, 2007; Xie 2004) and is widely used for the disinfection of drinking water (Kraft *et al.*, 1999; Rudolf *et al.*, 1995). In general, the oxidation of chloride ion can be observed on a variety of anodic materials (Matskevich and Slipchenko, 1993). However, in dilute chloride solution, a parallel reaction occurs on the anode concomitant with

the formation of chlorine, i.e., the oxygen evolution reaction. As the solution to improve the method, generally dimensionally stable anodes (DSA) are used. These electrodes are thermally prepared oxide electrodes for which a titanium substrate is covered by metallic oxides such as  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , e.g. (Feng *et al.*, 2004; Mousty *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2007). Among them, iridium-coated titanium electrode ( $\text{IrO}_2/\text{Ti}$ ) is one of the cheapest electrodes widely used for active chlorine production for water or wastewater treatment.

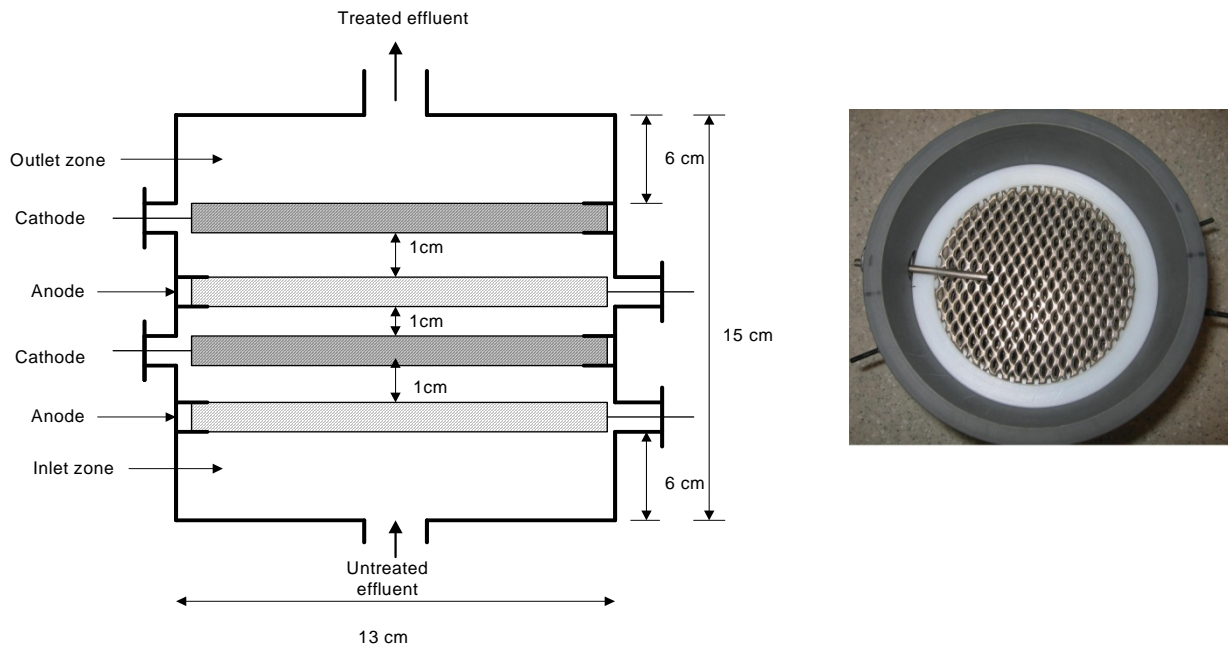
The objectives of this research were to investigate the ability a cylindrical electrolytic cell comprised of circular  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$  anode electrodes to generate active chlorine by the electro-catalytic oxidation of chloride solution in the recirculating batch test. In addition, the feasibility of using the approach to degrade a methyl violet (MV2B) dye by indirect generation of chlorine was studied to determine if this method was suitable for treating such a dye. The effects of current density, supporting electrolyte, electrode material, initial MV2B dye concentration, and electrolyte flow rate on MV2B decomposition were examined. Then, the performance of the electrolytic cell in treating three others synthetic dye solutions (Eosin yellowish (EOY), Trypan blue (TRB), Acridine orange (ACO)) were evaluated.

### **3.4 Materials and methods**

#### **3.4.1 Electrolytic reactor set-up**

The reactor unit used in the present work had 2 L of capacity and was made of PVC material with a dimension of 15 cm (height) x 14 cm (diameter). The electrolytic cell was comprised of two anode and two cathode electrodes in the form of expanded metal, each having a solid surface area of  $65 \text{ cm}^2$  and a void surface area of  $45 \text{ cm}^2$  (Figure 3.2). The electrodes were circular disks (12 cm diameter x 0.1 cm thick) and titanium (Ti) was used as cathode. The circular anode

electrodes (12 cm diameter x 0.1 cm thick) were respectively titanium coated with iridium oxide (Ti/IrO<sub>2</sub>) and titanium coated with tin (Ti/SnO<sub>2</sub>). The inter-electrode gap was 10 mm in the electrolytic cell. The electrodes were horizontally installed inside the electrolytic cell and each anode was immediately followed by a cathode. The electrodes were supplied by Electrolytica Inc. (Amherst, NY, USA).



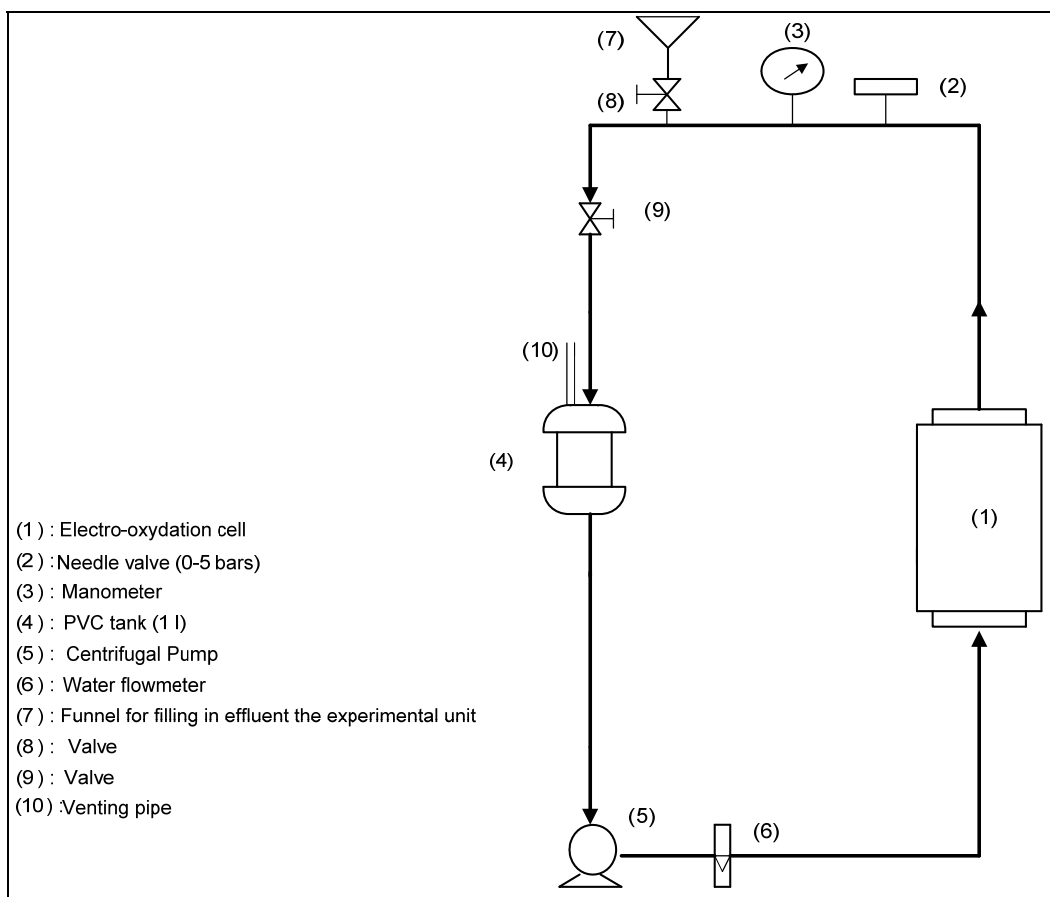
**Figure 3-2 Configuration of electrolytic cells using circular electrodes**

### 3.4.2 Experimental unit

The assays were carried out in a closed loop, depicted schematically in Figure 3.3. A one litre of PVC reservoir (4), a recycling pump (5) and the electrolytic cell (1) (fully detailed in Figure 3.2) constitute the loop. The assays were conducted in batch recirculation mode with a flow of wastewater entering the bottom of the cell. The recycle flow rate (varying from 2 L.min<sup>-1</sup> to 6 L.min<sup>-1</sup>) was measured using a flow-meter (6). A needle valve (2) installed before a manometer



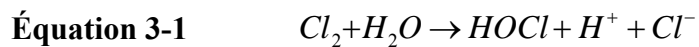
(3) allowed controlling the hydrostatic pressure inside the cell. The excess of gas generated during electrolysis was rejected out of the system by means of a venting pipe (11) fixed on the 1-litre PVC reservoir. At the start of each assay, the raw effluent was injected in the experimental unit by means of a funnel (7) installed in the pipe and connected to the recycling pump, which allowed adding a working volume of 3.5 L. The electrochemical cells were operated under galvanostatic conditions, with current densities imposed during a period of treatment ranging from 10 to 60 min. Current densities were imposed by means of a DC power source, Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, ON, Canada) with a maximum current rating of 70 A at an open circuit potential of 40 V. Current densities were calculated using a factor taking into account the area of the electrode meshes.



**Figure 3-3 Schematic view of the electro-oxidation cell with a recirculation loop**

### 3.4.3 Process and treatment description

During electrolysis of dye effluent containing chloride ions, chlorine was produced at the anode and hydrogen gas was produced at the cathode. Due to the dissociation of the generated chlorine in water, hypochlorous acid and chloride were produced as illustrated by equation (3.1).



In order to characterize the electrolytic cell (described above) in terms of hypochlorous acid generation, preliminary assays were performed using distilled water enriched with chloride ions added in form of chloride sodium (NaCl, Fisher Scientific, ACS reagent). Electrolysis was conducted at a pH around the neutral value (pH 6.0 - 7.0) for various current densities. Samples were drawn periodically and analyzed to assess the performance of the system for active chlorine production.

Once characterized, the experimental unit was used for the treatment of a synthetic solution containing a methyl violet 2B dye (MV2B) (J.T. Baker Chemical, New Jersey, USA). These experiments consisted to test successively different operating parameters such as, current densities (3.8 to 30 mA.cm<sup>-2</sup>), retention times (10 to 60 min), initial dye concentration (25 to 150 mg.L<sup>-1</sup>), nature of anode electrode (Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>) and concentration of electrolyte (1.7 to 17 mM Cl<sup>-</sup>) in order to determine the best conditions (reduce cost and increase effectiveness) in treating MV2B-containing solution. The electrochemical treatment of the synthetic solution was conducted in a batch process with continuous recirculation. During these assays, only the residual dye concentrations were measured to evaluate the performance of the experimental unit for MV2B dye degradation. Thereafter, the best conditions determined while treating MV2B-containing solution were applied for the degradation of three other synthetic dyes representing azoic molecules with one or many acid functions: eosin yellowish (J.T. Baker Chemical, New Jersey, USA), Trypan blue (Allied Chemical, New Jersey, USA), Acridine orange (Fisher Scientific, New Jersey, USA). The synthetic dye solutions were individually prepared using distilled water and subjected to electro-oxidation treatment. These dyes were selected because they represent the main families of dye agents which can be found in the textile, paper mills, and leather industries. During the second set of experiments, DOC, TOC, and total

chlorine concentration were monitored, in addition to residual dye concentration to assess the efficiency of the process.

#### 3.4.4 Analytical details

The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 915) equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode with Ag/AgCl reference cell. A conductivity meter (Oakton Model 510) was used to determine the ionic conductivity of the effluent. The total chlorine concentration was estimated by an iodometric method by titration with thiosulfate in the presence of starch (Rodier *et al.*, 1996). Initial and residual dyes concentrations were established by spectrophotometric method after preparing calibration curves. The dyes used for this purposes were Methyl violet 2B (MV2B,  $\lambda_{\max} = 585$  nm), Eosin yellowish (EOY,  $\lambda_{\max} = 516$  nm), Trypan blue (TRB,  $\lambda_{\max} = 596$  nm) and Acridine orange (ACO,  $\lambda_{\max} = 492$  nm). COD was measured by *Hach* COD method and a reading spectrophotometer Carry UV 50 (Varian Canada Inc.). TOC was measured using a Shimadzu TOC 5000A analyzer (Shimadzu Scientific Instruments Inc.) equipped with an auto sampler. The chemical oxygen demand oxygen demand method (*Hach* COD method) was used for the determination of the current efficiency for the oxidation of dyes. In this method, the COD was measured during electrolysis, and the instantaneous current efficiency was calculated using the relation:

**Équation 3-2** 
$$ICE = \frac{(COD_{t+\Delta t} - COD_t).F.V}{8.I.\Delta t}$$

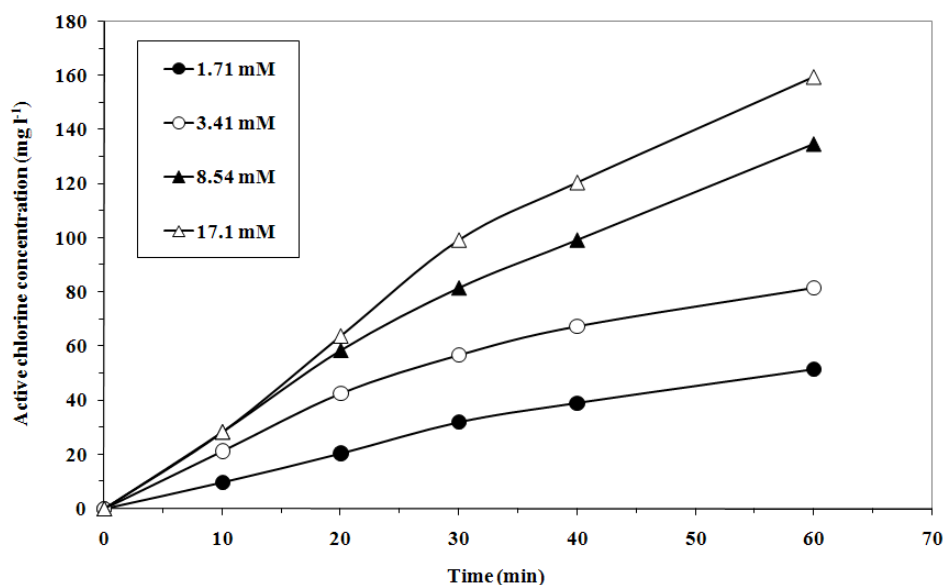
Where  $COD_t$  and  $COD_{t+\Delta t}$  are the chemical oxygen demands (in gram of  $O_2$  per cubic decimeter) at times  $t$  and  $t+\Delta t$  (in seconds), respectively;  $I$  is the current intensity (in ampere),  $F$  is the

faraday constant ( $96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  $V$  is the volume of the electrolyte (in cubic decimeters), and 8 is a dimensional factor for unit consistency  $[(32 \text{ g of O}_2 \text{ mol}^{-1}) / (4 \text{ mol of electron exchanged})]$ .

## **3.5 Results and discussion**

### **3.5.1 Active chlorine production**

The primary objective of the preliminary tests was to evaluate the efficacy of the electrolytic cell for active chlorine production. It is worth noting that, the overall concentration of dissolved chlorine in water is termed the “active” chlorine and is the sum of the three possible species,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  and  $\text{ClO}^-$ . In the pH range 6-9, the active chlorine is almost entirely constituted by hypochlorous acid ( $\text{HClO}$ ) and hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ). In the present study the concentration was measured as active chlorine in  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and converted into  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , this conversion being based on the atomic weight of Cl ( $35.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). The dependence of the active chlorine production on chloride ion concentration for chloride concentrations up to 17.1 mM ( $1000 \text{ mg NaCl}\cdot\text{L}^{-1}$ ) with a current density of  $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  is shown in Figure 3.4.

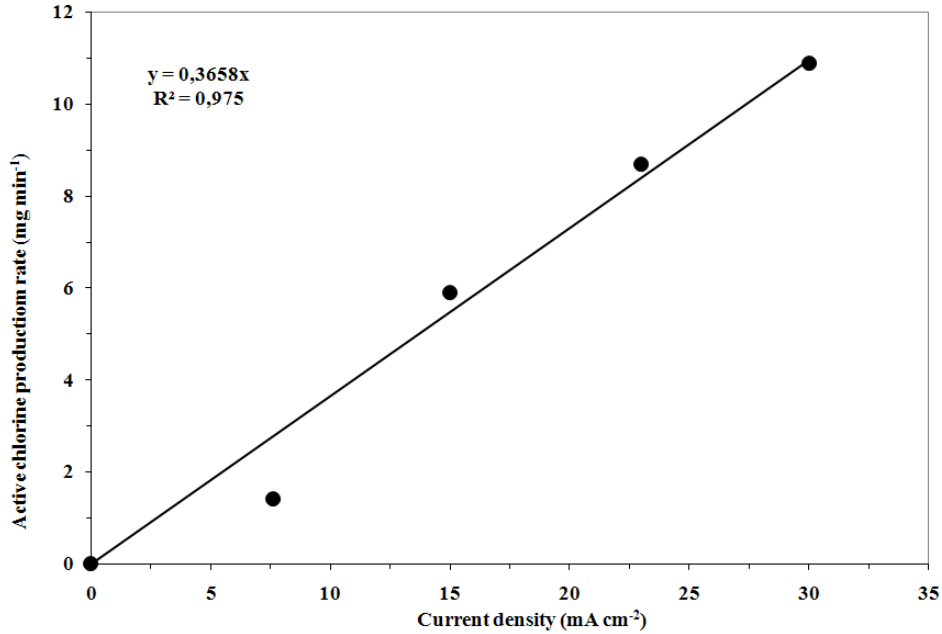


**Figure 3-4 Effect of initial chloride ion concentration on active chlorine production during electrolysis (current density:  $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; recycling flow rate:  $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ )**

It can be seen that, the active chlorine concentration, in the loop of the unit increased with elapse time. For both lower concentrations of chlorides imposed (1.71 mM and 3.42 mM), the active chlorine concentration tended towards a plateau from 30 min of treatment time compared to higher chloride concentration imposed. The active chlorine concentration increases with increasing chloride ion concentration. For instance, at a treatment time of 30 min, the chloride concentration imposed of 17.1 mM allowed producing 3.1 times as much active chlorine as a chloride concentration imposed of 1.71 mM ( $100 \text{ mg NaCl L}^{-1}$ ).

The rate of active chlorine production was proportional to current density (Figure 3.5), which is in agreement with the result obtained by Kraft *et al.* (1999). They observed the same dependence on current density of the production rate of chlorine and the slope was de  $1.0 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{A}^{-1}$ ,  $\text{IrO}_2$

being used as anode with a  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  chloride concentration. By comparison, the specific chlorine production rate recorded in the present study was  $2.8 \text{ mg.min}^{-1}.\text{A}^{-1}$  with  $121 \text{ mg.L}^{-1}$  of chloride concentration. This discrepancy can be mainly attributed to the design of the electrolytic cell which can be greatly influenced the mass transfer inside the reactor. In fact, all experiments of Kraft *et al.* (1999) were carried out using divided electrode compartments to prevent the reduction of produced hypochlorite at cathode, anolyte and catholyte being separated by a Nafion 450 cation exchanged membrane. Anolyte and catholyte were circulated at  $0.3 \text{ L.min}^{-1}$  using ProMinent® gamma pumps. By comparison, in the present study the assays were carried out using a single-cell process (without ion exchanged membrane) and the electrolyte circulated in a closed loop at  $3 \text{ L.min}^{-1}$ . The liquid flow rate was 10 times higher than that imposed by Kraft *et al.* (1999). Indeed, this relatively high flow rate created turbulence effect inside the electrolytic cell so that chloride ions were easily transferred towards the electrode and easily oxidized at the anode.



**Figure 3-5 Influence of the current density on active chlorine production (recycling flow rate: 2 L.min<sup>-1</sup>; chloride ion concentration: 17.1 mM)**

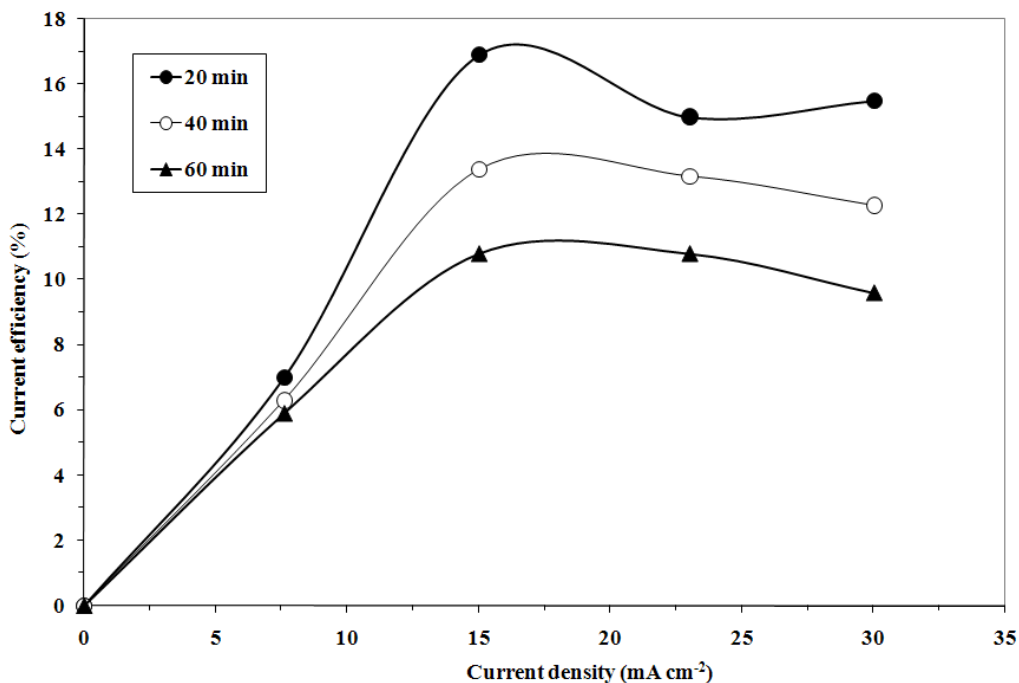
The performance of the electrolytic cell in term of chlorine production was also evaluated by calculating the Faradayic efficiency against current density imposed for different retention time (Figure 3.6). The values of Faradayic efficiencies for chlorine evolution reaction were calculated using the following equation:

**Équation 3-3** 
$$\eta = \frac{n_e \cdot F \cdot C_{Cl_2} \cdot V}{M_{Cl_2} \cdot I \cdot t}$$

Where V is the volume of solution (L), F is Faraday's constant (96.500 coulombs), C<sub>Cl<sub>2</sub></sub> is the concentration of active chlorine (g.L<sup>-1</sup>), I is the applied current intensity (A), n<sub>e</sub> is the number of



electrons transferred in the reaction at the electrode,  $M_{Cl_2}$  is the molecular weight ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $F$  is Faraday's constant ( $96.500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and  $t$  is the electrolysis time (s).



**Figure 3-6** Variation of current efficiency in relation to current density for different retention times (recycling flow rate:  $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ; chloride ion concentration:  $17.1 \text{ mM}$ )

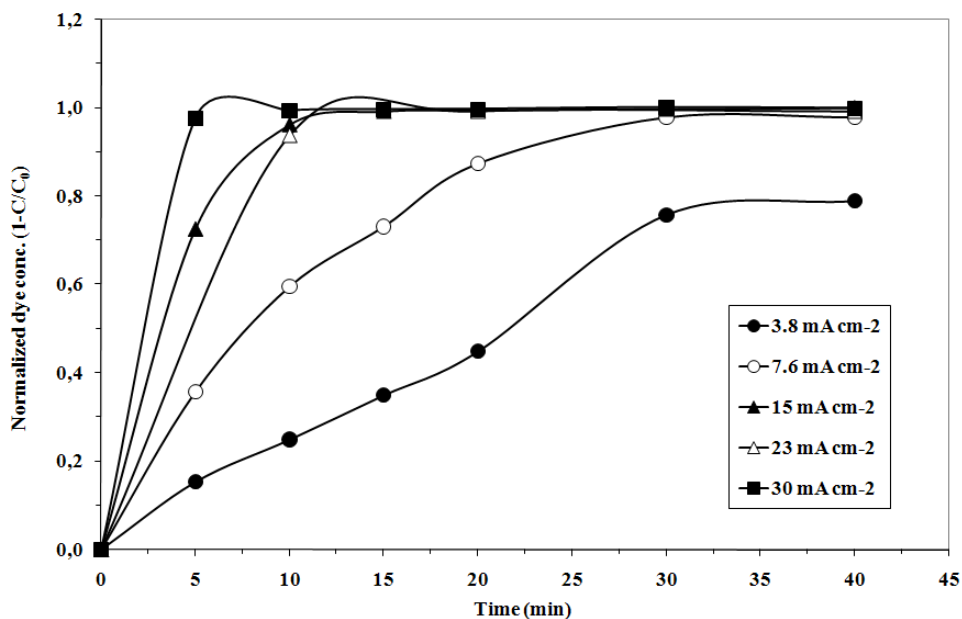
In Figure 3.6, Faradaic efficiencies for chlorine evolution are plotted against current density. For 20, 40 and 60 min of retention time the Faradaic efficiencies increase rapidly from 0 to  $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , and then decreased slowly. The maximum values of  $\eta$  recorded at  $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  decreased while increasing the retention time imposed, 17, 13 and 11% were measured for 20, 40 and 60 min of retention time. The limit of the diffusion current, corresponding to the

oxidation of chloride into active chlorine was lower than the imposed current. The overall reaction was then limited by diffusion and small fraction of the overall energy was used to oxidize chloride into active chlorine. Moreover, the Faradayic yield is low compared to the other electrochemical processes; for example, 0.8 was obtained with an electrochemical water softener (Bannoud *et al.* 1993). Parasitic reactions probably take place, such as water oxidation in oxygen, active chlorine reduction or active chlorine decomposition. Kraft *et al.* (1999), who produced active chlorine by electrolysis of a 150 mg.L<sup>-1</sup> chloride solution (anode in IrO<sub>2</sub>) obtained a current efficiency of 41.5%, twice to four time higher than that recorded in the present study. However, the electrolytic cell proposed has an advantage of producing active chlorine with a relatively high flow rate. In the following study concerning the application to dye removal, the electrolytic cell was operated for retention of 40 min since the Faradayic yield decreased while increasing the period of treatment time.

### **3.5.2 Electrochemical oxidation of methyl violet (MV2B) dye-containing solution**

#### **3.5.2.1 *Influence of applied current density***

One of the main factors affecting the electrochemical oxidation efficiency is the current density. Current density is one of the most important parameters that can affect organic removal. The effect of current density on the electro-oxidation of MV2B dye solution was evaluated by comparing the rates of color removal (by measuring the residual MV2B concentration) at current densities of 3.8, 7.6, 15, 23 and 30 mA.cm<sup>-2</sup> in 17.1 mM of chloride (1.0 g NaCl L<sup>-1</sup>). Figure 3.7 shows time course changes in the normalized concentration of MV2B. The initial MV2B concentration imposed during these assays was 50 mg.L<sup>-1</sup>. With the exception of current density of 3.8 mA.cm<sup>-2</sup>, 100% degradation of MV2B was reached for all current density imposed. At the higher current density of 30 mA.cm<sup>-2</sup>, faster degradation was obtained as shown in Figure 3.7.

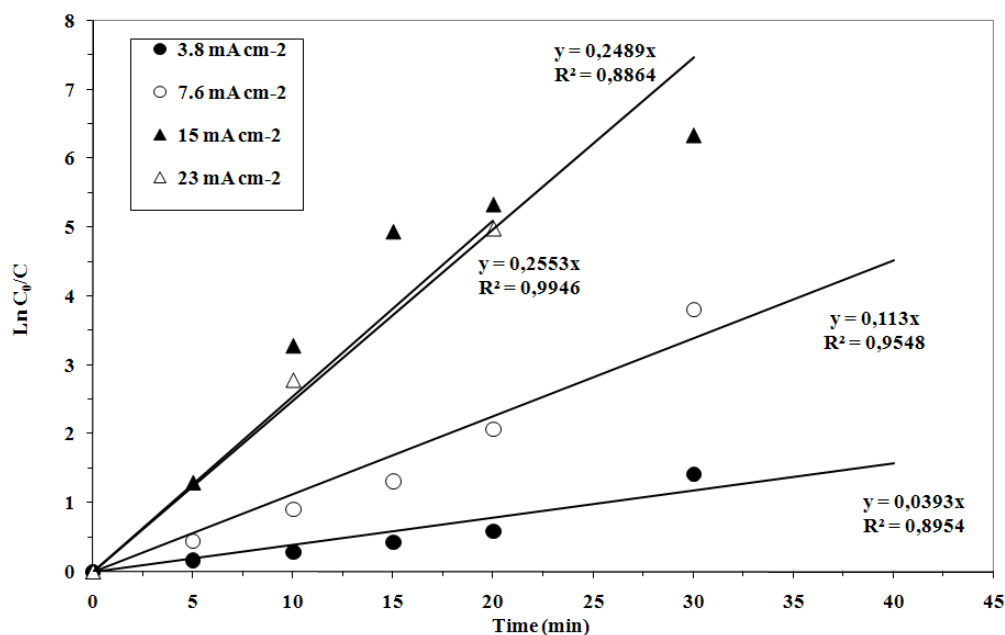


**Figure 3-7 Influence of the current density on MV2B dye degradation during electrolysis (recycling flow rate: 2 L.min<sup>-1</sup>; chloride ion concentration: 17.1 mM)**

After only 5 min of electrolysis at the higher current density, there was complete MV2B degradation from the solution, compared to 15 and 30 min required for current densities of 15 and 7.6 mA.cm<sup>-2</sup>, respectively. While imposing the lower current density, the yield of MV2B degradation reached 80% at the end of the treatment (40 min). As discussed above, the rate of active chlorine production was proportional to current density. Generally, the higher the concentration of active chlorine in the bulk solution, the more effective the oxidation is for organic pollutant degradation. These results are consistent with those obtained by Oliveira *et al.* (2007) while oxidizing acid red dye (4.0 x 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>) using an electrolytic cell on titanium capable of generating active chlorine on (Ti) recovered with Sn<sub>(1-x)</sub>Ir<sub>x</sub>O<sub>2</sub> electrode. They obtained

100% color removal from solution in 12 min of electrolysis while imposing the higher current density of  $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

The reaction order and the rate constant of color removal can be determined by plotting  $\ln(C/C_0)$  against time (t) (Figure 3.8).

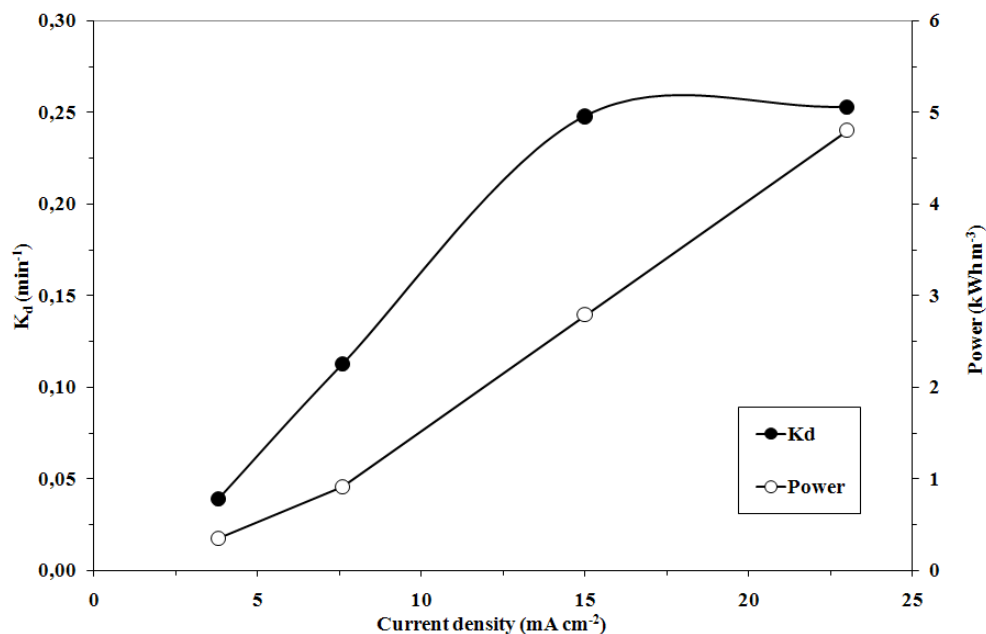


**Figure 3-8 First-order relationship of MV2B degradation by electrochemical oxidation (current density:  $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; recycling flow rate:  $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ; chloride ion concentration:  $17.1 \text{ mM}$ )**

The experimental data are well fitted to first-order kinetics (with correlation coefficients ranging from 0.89 to 0.99) predicting a linear variation with elapsed time (t) of the  $-\ln(C/C_0)$ :

**Équation 3-4**      
$$-Ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k.t$$

Where “C<sub>0</sub>” and “C” represent respectively the initial and residual dye concentration in the bulk solution and “k” is the first-order rate coefficient. The first-order reaction rate constant of MV2B dye degradation reaction were measured at various current density from 3.8 to 30 mA.cm<sup>-2</sup> at a chloride concentration of 17.1 mM, initial MV2B of 25 mg.L<sup>-1</sup> and a recirculation flow rate of 2 L.min<sup>-1</sup>. As shown in Figure 3.9, the reaction rate constants for MV2B degradation increased linearly (from 0.039 to 0.25 min<sup>-1</sup>) over the current density of 15 mA.cm<sup>-2</sup> and then remained quite stable beyond this value. It is interesting to compare the reaction rate constants of MV2B degradation in synthetic solution with those obtained under different experimental condition.



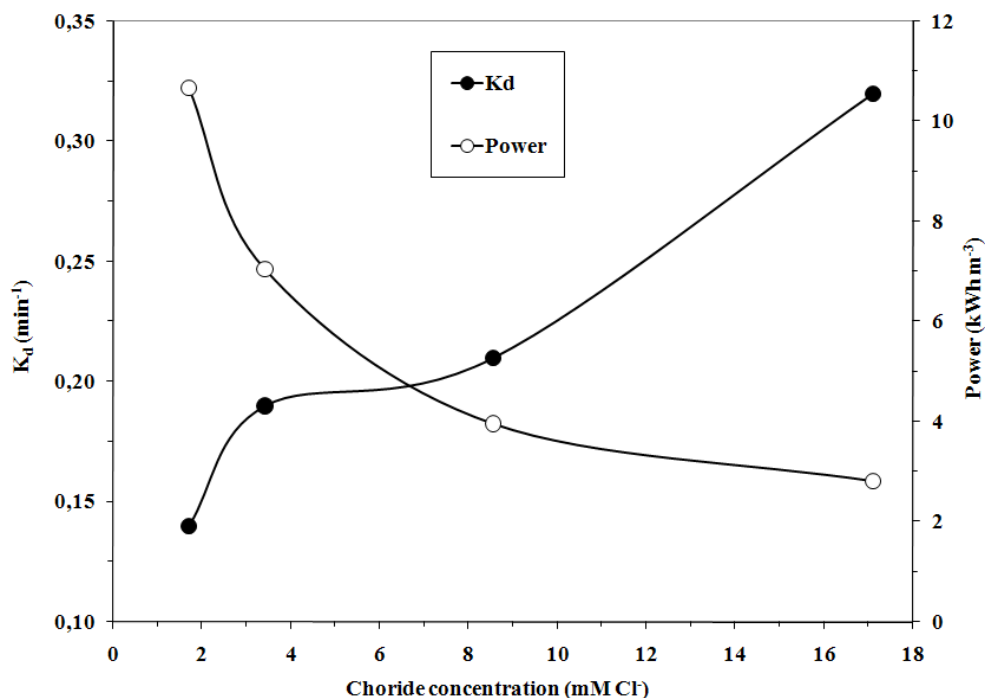
**Figure 3-9 Effect of current density on reaction rate constants of MV2B dye removal and power consumption (recycling flow rate: 2.0 L.min<sup>-1</sup>; chloride ion concentration: 17.1 mM; initial MV2B concentration: 50 mg.L<sup>-1</sup>)**

The reaction rate constant of organic degradation has been determined by Kim *et al.*, (2003) while studying electrochemical oxidation of polyvinyl alcohol (PVA) using titanium coated with ruthenium oxide (Ti/RuO<sub>2</sub>). The constant rate decreased from 0.0162 min<sup>-1</sup> to 0.0021 min<sup>-1</sup> while increasing initial PVA concentration from 33 to 2.400 mg.L<sup>-1</sup> at the condition of 1.34 mA.cm<sup>-2</sup> current density, 17.1 mM Cl<sup>-</sup> concentration and 0.7 L.min<sup>-1</sup> flow rate. The smaller the initial PVA concentration, the faster it could be removed from solution by anodic oxidation. It can be seen that, the kinetic rate constants determined in the present study were 2 to 100 times higher than those measured by Kim *et al.* (2003). This discrepancy can be attributed to two major factors. First, in the present study a current density varying from 3.8 to 23 mA.cm<sup>-2</sup> was imposed, whereas Kim *et al.* (2003) imposed a current density of 1.34 mA.cm<sup>-2</sup>, which was 2 to

17 times lower. Secondly, polyvinyl alcohol was probably was more difficult to oxidize than MV2B. Figure 3.9 presents also the change in energy consumption as a function of current density. The energy consumption varied in a linear fashion between 3.8 and 23 mA.cm<sup>-2</sup>, from 0.35 to 4.8 kWh.m<sup>-3</sup>. Since the reaction rate constant of MV2B degradation increased between 3.8 and 15.0 mA.m<sup>-2</sup>, the energy consumption could be reduced by selecting the current density of 15 mA.cm<sup>-2</sup>.

### **3.5.2.2**     *Effect of supporting electrolyte*

The addition of an electrolyte in solution during electrolysis can influence the treatment since it modifies the conductivity of the effluent and facilitates the passage of the electrical current. The effect of the electrolyte concentration, particularly the effect of the chloride concentration, on the kinetic of electrochemical oxidation was determined. The first-order oxidation rate constants of MV2B dye decomposition reaction were measured at various chloride concentrations ranging from 1.71 mM Cl<sup>-</sup> to 17.1 mM Cl<sup>-</sup> at a current density of 15.2 mA.cm<sup>-2</sup>, initial MV2B of 50 mg.L<sup>-1</sup>. As shown in Figure 3.10, the reaction rate constants for MV2B dye decomposition increased over this range, while the power consumption values decreased.



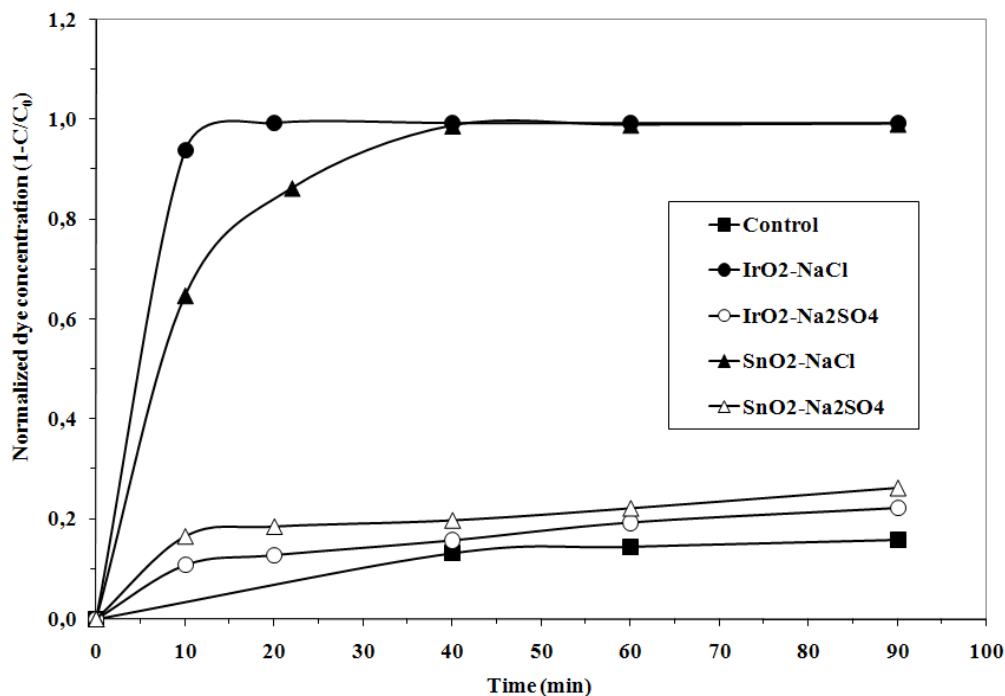
**Figure 3-10 Effect of chloride concentration on reaction rate constants of MV2B degradation and power consumption (current density:  $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , recycling flow rate:  $2.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ; initial MV2B concentration:  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )**

The MV2B reaction rate constant increased from  $0.14$  to  $0.32 \text{ min}^{-1}$ . Power consumption decreased from  $10.7 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$  to  $2.82 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$  as the concentration of chloride was increased from  $1.71 \text{ mM Cl}^-$  to  $17.1 \text{ mM Cl}^-$ . The power consumption value at  $1.71 \text{ mM Cl}^-$  was relatively higher than the value at other chloride concentrations. This is consistent with the results of Kim *et al.* (2003) while oxidizing polyvinyl alcohol using  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$  anode in the presence of chloride concentration varying from  $6.0 \text{ mM Cl}^-$  to  $85.6 \text{ mM Cl}^-$ . At a cost of  $0.06 \text{ US}\$\cdot\text{kWh}^{-1}$  of energy and  $60 \text{ US}\$\cdot\text{t}^{-1}$  of sodium chloride ( $\text{NaCl}$ ), the electrochemical treatment involved a total cost of  $0.65$ ,  $0.43$ ,  $0.26$  and  $0.23 \text{ US}\$$  per cubic meter of treated dye-effluent while imposing  $1.71$ ,  $3.42$ ,  $8.56$  and  $17.1 \text{ mM NaCl}$ , respectively. The addition of the electrolyte modified the conductivity



of the solution and facilitated the passage of the electrical current, so that the treatment cost (including only energy and electrolyte cost) was reduced to 0.23 US\$.m<sup>-3</sup> while adding for instance 17.1 mM NaCl in dye synthetic solution, compared to 0.65 US\$.m<sup>-3</sup> recorded for 1.71 mM of NaCl. Consequently, the addition of electrolyte had an effect on the treatment cost.

The degradation of MV2B dye occurred due to the generation of active chlorine that is powerful oxidizing specie. On the other hand, OH° radical should also be generated on the catalytic anode (such as Ti/IrO<sub>2</sub>). In fact, during electrolysis the organics in the solution can be decomposed by both direct anodic electrochemical oxidation (by means of OH°) and indirect electrochemical oxidation via mediators, such as hypochlorite ion and hypochlorous acid. Both situations would lead to the formation of powerful oxidizing agents capable of degrading the MV2B dye. Likewise, hydroxyl radical production could be greatly influenced by anode material. In order to verify these hypotheses, complementary experiments using two types of supporting electrolyte (NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and two type of anode material (Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>) were carried out. During these assays, a current density of 15 mA.cm<sup>-2</sup> was imposed in the presence of 1.0 g NaCl L<sup>-1</sup> (17.1 mM NaCl) and 1.0 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> (7.0 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), respectively. Residual MV2B dye concentrations were monitored and are shown in Figure 3.11.



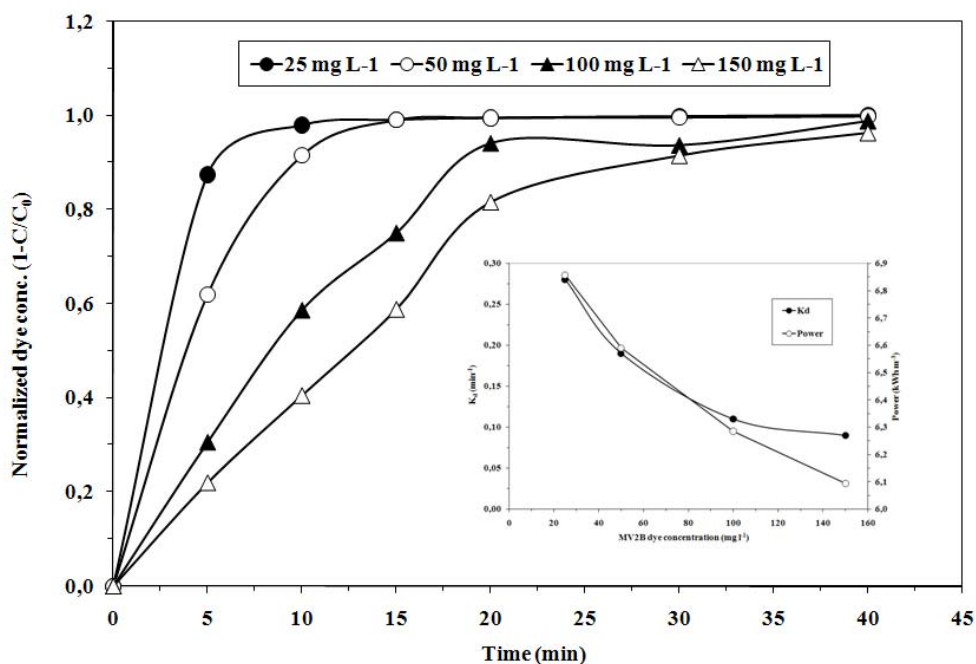
**Figure 3-11 Influence of anode material and supporting electrolyte on the degradation rate of MV2B (current density:  $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , recycling flow rate:  $2.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ; chloride concentration:  $17.1 \text{ mM}$ ; initial MV2B concentration:  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )**

The control assay consisted only in circulating the MV2B dye solution in the experimental unit without imposing any current density. The results indicate that MV2B dye removal occurred slowly in the sulphate media using either Ti/IrO<sub>2</sub> or Ti/SnO<sub>2</sub>, reaching a maximum discoloration of only 20% after 90 min of electrolysis. The decrease in MV2B dye concentration during the control assay was probably attributed to the deposition of a small fraction of dye on the electrolytic tank or on the pipes of the experiment unit. Considering the possible deposition of MV2B dye, the real contribution of direct anodic electrochemical oxidation can be obtained by subtracting the yields of MV2B removal (while imposing current density) from the yields recorded without current density. Thus, in our experimental conditions, the real yield of MV2B

degradation by direct oxidation was around 10%. By comparison, a remarkable difference in the MV2B dye decomposition was observed when sodium chloride was used as supporting electrolyte. Indirect electrochemical oxidation contributed to more than 80% in the MV2B dye decomposition using either Ti/IrO<sub>2</sub> or Ti/SnO<sub>2</sub> anode, Ti/IrO<sub>2</sub> being more effective than Ti/SnO<sub>2</sub>. Finally, Ti/IrO<sub>2</sub> anode and NaCl used as electrolyte support was retained for the next step of this study. A concentration of 3.42 mM NaCl was selected (rather than 17.1 mM NaCl) in order to minimize chlorine gas production during electrolysis.

### **3.5.2.3 Effect of initial MV2B dye concentration**

The effects of initial MV2B concentration on electrochemical oxidation are shown in Figure 3.12. MV2B dye concentration varied from 25 to 150 mg.L<sup>-1</sup> at the condition of 15 mA cm<sup>-2</sup> current density, 3.42 mM Cl<sup>-</sup> concentration, 2 L.min<sup>-1</sup> flow rate and Ti/RuO<sub>2</sub> anode material. As the initial concentration of MV2B dye decreased in solution, the depurative efficiency increased. For instance, after 10 min of period of treatment, 40%, 60%, 90% and 99% of dye removal were recorded while the initial MV2B dye concentrations of 150, 100, 50 and 25 mg.L<sup>-1</sup> were respectively imposed. Likewise, as the initial MV2B concentration increased, the reaction rate constants of MV2B decreased from 0.28 min<sup>-1</sup> to 0.09 min<sup>-1</sup>. The smaller the initial MV2B concentration, the faster it could be removed from solution by indirect electrochemical oxidation. This is in agreement with Abdo *et al.* (1987) and Kim *et al.* (2003) studies which argued that the electrochemical oxidation process of dye solution was diffusion controlled process. The first reaction rate constant at 25 mg MV2B L<sup>-1</sup> was three times higher than that of 150 mg.L<sup>-1</sup>. In other words, if the initial MV2B concentration was low, indirect electrochemical oxidation could be more effectively conducted.



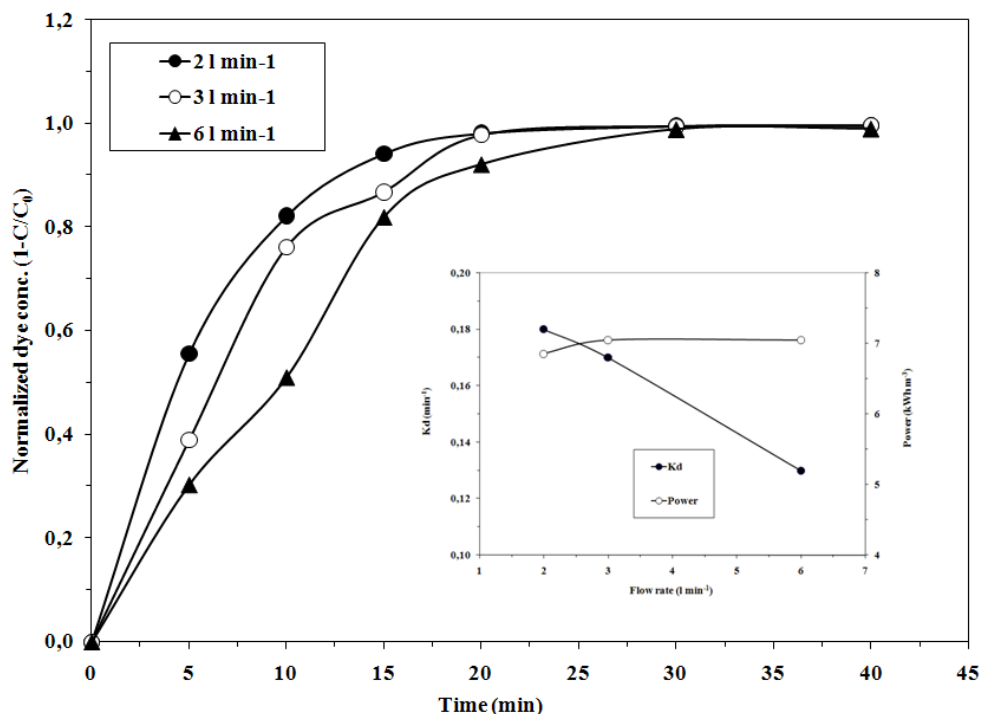
**Figure 3-12** Variation of normalized dye concentration with reaction time for different initial MV2B concentrations and effect of MV2B dye concentration on reaction rate constants of MV2B degradation (current density: 15 mA.cm<sup>-2</sup>; recycling flow rate: 2.0 L.min<sup>-1</sup>; chloride concentration: 3.42 mM)

From Figure 3.12, it can also be seen that, power consumption decreased from 6.86 to 6.10 kWh.m<sup>-3</sup> as MV2B dye concentration increased. It believed that the presence of MV2B dye contributed to increase the conductivity of the effluent and facilitates the passage of the electrical current.

#### 3.5.2.4 Influence of recycling flow rate

The performance and the behaviours of the electrochemical oxidation of MV2B dye at various flow rates (2.0, 3.0 and 6.0 L.min<sup>-1</sup>) were studied at a current density of 15 mA.cm<sup>-2</sup>, Cl<sup>-</sup>

concentration of 3.42 mM and initial MV2B of 50 mg.L<sup>-1</sup>. The influence of electrolyte flow rate on MV2B degradation is shown in Figure 3.13.



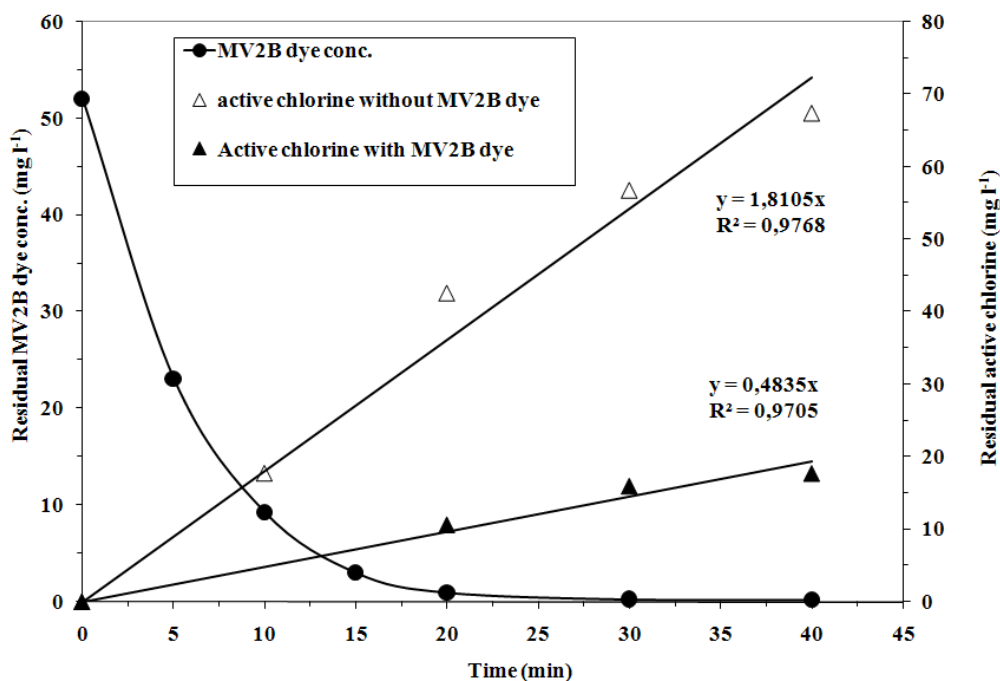
**Figure 3-13** Variation of normalized dye concentration with reaction time for different recycling flow rates and effect of recycling flow rate on reaction rate constants of MV2B degradation (current density: 15 mA.cm<sup>-2</sup>; chloride concentration: 3.42 mM; initial MV2B concentration: 50 mg.L<sup>-1</sup>)

The reaction rate constants for MV2B decomposition decreased slightly (from 0.18 min<sup>-1</sup> to 0.13 min<sup>-1</sup>), as recycling flow rate increased from 2.0 to 6.0 L.min<sup>-1</sup>. These results can be compared with those obtained by Nagata *et al.*, (2006) while treating different effluents containing endocrine disrupting chemicals (17 $\beta$ -estradiol, biphenol, pentachlorophenol,

dichlorophenol, etc.) using electro-oxidation process with a three-dimensional electrode system. They observed that, removal efficiency increased from 60 to 90% as the recycling flow rate increased from 0.1 to 0.8 L.min<sup>-1</sup>. Similar results were also recorded by Kim *et al.* (2003) while studying electrochemical oxidation of polyvinyl alcohol (PVA) using titanium coated with ruthenium oxide (Ti/RuO<sub>2</sub>). The reaction rate constants for PVA removal increased steadily from 0.0036 min<sup>-1</sup> to 0.0053 min<sup>-1</sup> as the flow rates were increased from 0.1 L.min<sup>-1</sup> to 1.0 L.min<sup>-1</sup>. However in our experiment conditions, while increasing the recirculation rate to 6.0 L.min<sup>-1</sup>, degradation efficiency decreased. It is worth noting that an increase in the recirculation rate is accompanied by higher velocity in the cell. For instance, a linear velocity of 0.58 cm.s<sup>-1</sup> was imposed for 6.0 L.min<sup>-1</sup> compared to 0.19 cm.s<sup>-1</sup> measured for 2.0 L.min<sup>-1</sup>. Thus, a recycling flow rate of 2.0 L.min<sup>-1</sup> was selected for the next step of the experiments. On the other hand, power consumption behaviour was not significantly affected by the flow rate of solution.

### **3.5.2.5 Active chlorine requirement for MV2B degradation**

In order to evaluate active chlorine required for MV2B dye decomposition during electrolysis, the best experimental condition was repeated using current density of 15 mA.cm<sup>-2</sup>, initial MV2B of 50 mg.L<sup>-1</sup>, Cl<sup>-</sup> concentration of 3.42 mM, 2.0 L.min<sup>-1</sup> of recycling flow rate and a Ti/IrO<sub>2</sub> anode. During electrolysis run, 20 ml samples were drawn at 10 min intervals in order to follow the residual active chlorine concentrations in solution, which were compared to the values recorded while electrolysing a synthetic effluent carried out in the same condition but without MV2B addition. The results are presented in Figure 3.14.



**Figure 3-14 Analogy between MV2B degradation and active chlorine consumption during electrolysis of MV2B solution (current density:  $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , recycling flow rate:  $2.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ; chloride concentration:  $3.42 \text{ mM}$ ; initial MV2B concentration:  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )**

The residual MV2B concentration decreased rapidly over the first 15 min of the treatment and then remained quite stable until the end of experiment. During MV2B oxidation, active chlorine concentration linearly increased from 0 to  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  with a slope of  $0.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ . By comparison, active chlorine concentration linearly increased from 0 to  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  with a relatively high slope ( $1.81 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) during electrolysis of synthetic solution without any addition of MV2B. As it can be seen from Figure 3.14, 20 min of period of treatment was required to completely decomposed MV2B dye. Considering this period of treatment, a concentration of  $8.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  of active chlorine was measured during electrolysis of MV2B dye

solution, whereas  $34 \text{ mg.L}^{-1}$  of active chlorine was recorded in the absence of MV2B dye. Thus, the active chlorine dose required for complete MV2B degradation can be obtained by subtracting the residual active chlorine concentration measured in the absence of MV2B from the initial value recorded in the presence of MV2B dye. Thus, a minimum dose of chlorine concentration of  $26 \text{ mg.L}^{-1}$  was required for complete MV2B decomposition.

### **3.5.3 Application to the treatment of other synthetic dyes effluents**

The electrolytic cell was then used for the degradation of three others synthetic dye solutions representing azoic molecules with one or many acid functions: Eosin yellowish (EOY), Trypan blue (TRB), Acridine orange (ACO). The best experimental conditions determined while treating MV2B-containing solution were applied. The results are summarized in Table 3.1. Additional information (such as COD and TOC) about MV2B dye decomposition was indicated in this Table. The residual concentration COD and TOC recorded at the end of electro-oxidation of MV2B dye solution were  $15.7 \pm 0.0 \text{ mg COD L}^{-1}$  and  $19.8 \pm 0.6 \text{ mg TOC L}^{-1}$ . By comparison  $62.7 \pm 3.7 \text{ mg.L}^{-1}$  and  $40.6 \pm 4.5 \text{ mg.L}^{-1}$  were measured respectively in the untreated-MV2B dye solution. The yield of TOC removal was 51% compared to 75% of COD removal for MV2B. It is believed that only a fraction of MV2B dye was completely oxidized into water and carbon dioxide, the majority of MV2B dye being transformed into small molecules that reduce the oxygen demand in the treated-effluent (decrease of COD). In fact, the electrolytic cell broke the double bonds producing smaller molecules. It is worth noting that, during electrolysis, organic pollutants can be subjected to two different paths in anodic oxidation: electrochemical conversion or electrochemical combustion (Drogui *et al.*, 2001; Grimm *et al.*, 1998; Pulgarin *et al.*, 1994). Electrochemical conversion only transforms the non-biodegradable organic pollutants into biodegradable compounds, whereas electrochemical combustion yields water and



carbon dioxide and no further treatment is then required. In the present study, electrochemical conversion was the predominant reaction. The current efficiency recorded during electrolysis of MV2B dye solution was  $41.3 \pm 3.2\%$ . It was calculated from equation 3.2. This value was relatively high compared to those measured (2 to 18%) by Panizza and Cerisola (2008) while treating a synthetic wastewater containing acid blue 22 dye using a boron-doped diamond electrode in the of 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Table 3.1 compares also the performance of the electrolytic cell in treating three synthetic dye effluents (EOY, TRB and ACO dyes). Considering the reaction rate constants, it can be seen that, TRB was the most difficult dye to remove from solution with a value of  $0.12 \text{ min}^{-1}$ , compared to  $0.19 \text{ min}^{-1}$  and  $0.24 \text{ min}^{-1}$  recorded for ACO and EOY dyes, respectively. The current efficiencies were 17.2%, 16.1% and 5.7% for EOY, ACO and TRB, respectively, confirming that TRB remained the most difficult dye to remove. However, the current efficiencies for EOY and ACO were relatively low compared to the values (41.3%) recorded for MV2B dye although the reaction rates constants for the three dyes (EOY, ACO and MV2B) were quite similar. This discrepancy can be attributed to the initial COD concentrations in EOY and ACO synthetic effluents, which were 1.8 to 2.8 times lower than that measured in MV2B effluent. In all cases, the current efficiencies were below 100% indicating that in our experimental condition the electrochemical oxidation was carried out at a current density higher than the stoichiometrically required minimum to oxidize wastewater organic content, and that the process was under mass-transport control.

**Tableau 3-1 Comparison of different dye solution degradation after 20 min of electrolysis in optimal conditions**

Dyes	Parameters									
	Molecular structure	Abs(max) (nm)	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	C (mg.L <sup>-1</sup> )	K <sub>d</sub> (min <sup>-1</sup> )	COD <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	COD (mg.L <sup>-1</sup> )	TOC <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	TOC (mg.L <sup>-1</sup> )	CE (%)
Methyl violet (MV2B)	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>3</sub>	585	51.1 ± 1.3	0.7 ± 0.4	0.19 ± 0.01	62.7 ± 3.7	15.7 ± 0	40.6 ± 4.5	19.8 ± 0.6	41.3 ± 3.3
Trypan Blue (TB)	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>14</sub> S <sub>4</sub>	596	48.6	3.96	0.12	27.4	20.9	-	-	5.7
Acridine Orange (AO)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	492	51.6	0.91	0.19	35.3	17.0	-	-	16.1
Eosin Yellow (EY)	C <sub>20</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	516	49.3	0.14	0.24	22.2	2.6	-	-	17.2

### 3.6 Conclusion

Active chlorine production in dilute chloride solution was electrochemically generated at a high specific rate ( $2.8 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{A}^{-1}$ ) with a recirculating batch electrolytic cell. The rate of active chlorine production was proportional to current density. Faradayic yield was low, ranging between 0.11 and 0.17. A series of experiments using the electrolytic cell were performed in order to investigate the performances and behaviours of electrochemical of MV2B dye effluent. MV2B dye decomposition exhibited behaviours of first-order reactions. The decomposition of MV2B by electrochemical oxidation was affected by the operating conditions such as chloride concentration, MV2B concentration, current density, flow rate, and anode material. The efficiencies of the electrochemical oxidation of MV2B were proportional to chloride concentration, current density and inversely proportional to MV2B concentration and flow rate, respectively. The best performance for MV2B-dye decomposition was obtained using iridium oxide electrodes operated at a current density of  $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  during 40 min of treatment in the presence of 3.42 mM of chloride ions. When the concentration of the initial MV2B was low, the electrochemical oxidation was especially effective. Under these conditions, more than 99% of MV2B was removed (with a reaction rate constant of  $0.20 \text{ min}^{-1}$ ), whereas COD and TOC removal were 51% and 75%, respectively. The electrolytic cell was then used for the degradation of three others synthetic dye solutions: Eosin yellowish (EOY), Trypan blue (TRB), Acridine orange (ACO). TRB was the most difficult dye to remove from solution with a value of  $0.12 \text{ min}^{-1}$ , compared to  $0.19 \text{ min}^{-1}$  and  $0.24 \text{ min}^{-1}$  recorded for ACO and EOY dyes.

### 3.7 Acknowledgements

Sincere thanks are extended to the National Sciences and Engineering Research Council of Canada for their financial contribution to this study.

### 3.8 Nomenclature

ACO	Acridine orange;
C	concentration of dye at time t;
C <sub>0</sub>	Initial concentration of dye;
COD	Chemical oxygen demand;
DSA	Dimensionally stable anodes;
EOY	Eosin yellowish;
ICE	Instantaneous current efficiency;
K <sub>d</sub>	Dye decomposition rate constant;
MV2B	Methyl violet 2b;
TOC	Total organic carbon;
TRB	Trypan blue;
US\$	US dollar.

### 3.9 References

- Abdo M.S.E and R.S. Al-Ameeri. 1987. Anodic oxidation of a direct dye in an electrochemical reactor, *J. Environ. Sci. Health*, A22 27–45.
- Ahmed M.N. and R.N. Ram. 1992. Removal of basic dye from wastewater using silica as adsorbent, *Environ. Pollut.* 77. 79–85.
- Al-Kdasi A, A. Idris, K. Saed and C.T. Guan. 2004. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes—a review, *Global Nest Int. J.* 6, 222–230.
- Arslan-Alaton I. 2003. Review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater, *Color Technol.* 119, 345–353.
- Banat I.M, P. Nigam, D. Singh and D.R. Marchant. 1996. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresour. Technol.* 58, 217–227.
- Bannoud A. H., F. Persin and M. Rumeau (1993). A study of the perfection of an electrochemical reactor for softening water. *Water Research*, 27(8), 1385-91.
- Bell C.B. 1998. Biological decolourisation of textile effluent in a nutrient removal system. M.Sc. Eng. Thesis, School of Chem. Eng., Univ. of Natal, Durban, South Africa.
- Bell J, C.A. Buckley. 2003. Treatment of a textile dye in the anaerobic baffled reactor. *Water SA* 29, 129–134.
- Ben Tahar F., R. Ben Cheikh and J.F. Blais. 2004. Décoloration des eaux usées de levurerie par adsorption sur charbon. *J. Environ. Eng. Sci.* 3, 269–277.

- Canizares P., J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C.J. Saez and M.A. Rodrigo. 2005. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Research* 39: 2687-703.
- Carliell C.M, S.J. Barclay, N. Naidoo and C.A. Buckley. 1995. Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA* 21, 61–69.
- Chandra R. 2001. Microbial decolourisation of pulp and paper mill effluent in presence of nitrogen and phosphorus by activated sludge process. *J. Environ. Biol.* 22, 23–27.
- Chang M.C., H.Y. Shu, H.H. Yu and Y.C. Sung. 2006. Reductive decolourization and total organic carbon reduction of the diazo dye CI Acid Black 24 by zero-valent iron powder. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 1259–1266.
- Ciardelli G. and N. Ranieri. 2001. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water Res.* 35, 567–572.
- Comninellis C. and C. Pulgarin. 1993. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub>. *J. Appl Electrochem*, 23: 108-12.
- Drogui P., M.A. Bureau, J.F. Blais and G. Mercier. 2006. Electrochemical stabilization and preconditioning process for municipal and industrial sludge. Demande de brevet canadien, No. CA 2,511,091, 29 décembre 2005.
- Drogui P., J.F. Blais and G. Mercier. 2007. Review of Electrochemical Technologies for Environmental Applications. *Recent Patent on Engineering*, 1, 257-272.
- Drogui P., S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard and A. Rambaud. 2001. Hydroxide peroxide production by water electrolysis : Application to disinfection. *J. Appl Electrochem*, 31: 877-82.

- El-Ghazi I., M.K. Elamrani and M. Mansour. 2004. Photocatalytic oxidation of the textile dye basic red 18 with irradiated titanium dioxide. *Toxicol. Environ. Chem.* 85, 1–6.
- Feng Y.J., Y.H. Cui, L.X. Sun, J.F. Liu and W.M. Cai. 2004. Development of electro-chemical technology and high efficiency catalytic electrode for wastewater treatment. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, Peop. Rep. China. *Harbin Gongye Daxue Xuebao*, 36(4), 450-455.
- Golder A.K., N. Hridaya, A.N. Samanta and S. Ray. 2005. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. *J. Hazard. Mater.* B127, 134–140.
- Grimm J., D. Bessarabov and R. Sanderson. 1998. Electroassisted method for water purification. *Desalination*, 115: 285-94.
- Ibanez J.G., M.M. Singh and Z. Szafran. 1998. Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4: Color removal of simulated wastewater by electrocoagulation–electroflotation. *J. Chem. Educ.* 75, 1040–1041.
- Jia L., J. Liao, W. Wang and Z. Wang. 1999. Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes. *Water Res.* 33, 881–884.
- Kashefialasl M., M. Khosravi, R. Marandi and K. Seyyedi. 2006. Treatment of dye solution containing colored index acid yellow 36 by electrocoagulation using iron electrodes, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2, 365–371.
- Kim S., T Kim, C. Park and EB. Shin. 2003. Electrochemical oxidation of polyvinyl alcohol using a RuO<sub>2</sub>/Ti anode. *Desalination*, 155: 49-57.
- Koby M., E. Demirbas, O.T. Can and M. Bayramoglu. 2006. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* B132, 183–188.

- Kodam K.M., I. Soojhawon, P.D. Lokhande and K.R. Gawai. 2005. Microbial decolorization of reactive azo dyes under aerobic conditions. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 21, 367–370.
- Kraft A., M. Stadelmann, M. Blaschke, D. Kreysig, B. Sandt, F. Schröder and J. Rennau. 1999. Electrochemical water disinfection, Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. *J. Appl. Electrochem.* 26, 861-868.
- Kuperferle M.J., A. Galal and P.L. Bishop. 2004. Electrolytic treatment of azo dyes containing o'o'-dihydroxyazo complexation sites. *J. Environ. Eng. Sci.* 3, 223–229.
- Lin S.H. and C.F. Peng. 1996. Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge. *Water Res.* 30, 587–592.
- Lourenco N.D., J.M. Novais and H.M. Pinheiro. 2000. Reactive textile dye colour removal in a sequencing batch reactor. *Water Sci. Technol.* 42, 321–328.
- Matskevich E.S. and A.V. Slipchenko. 1993. Role of surface oxygen complexes on different anodes in the electrolysis of aqueous solutions. *Inst. Kolloidn. Khim. Khim. Vody*, Kiev, Ukraine. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* (Sankt-Peterburg, Russian Federation), 66(7), 1493-6.
- M'endez-Paz D., F. Omil and J.M. Lema. 2005. Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under batch conditions. *Enzym. Microb. Technol.* 36, 264–272.
- Mousty C., G. Foti, C. Comninellis and V. Reid. 1999. Electrochemical behaviour of DSA type electrodes prepared by induction heating. Institute of Chemical Engineering, Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switz. *Electrochimica Acta*, 45(3), 451-456.



- McMullan G., C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I.M. Banat, R. Marchant and W.F. Smyth. 2001. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56, 81–87.
- Mutlu S.H., U. Yetis, T. Gurkan and L. Yilmaz. 2002. Decolorization of wastewater of a baker's yeast plant by membrane processes. *Water Res.* 36, 609–616.
- Nagata R., Prosnansky M. and Sakakibara Y. 2006. Electrochemical treatment of trace endocrine Disrupting chemicals with a three-dimensional electrode system. *Journal Adv. Oxid. Technol.* Vol9, n°1.
- Oliveira F.H., M.E. Osugi, F.M.M. Paschoal, D. Profeti, P. Olivi and M.V.B. Zanoni. 2007. Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn(1-x)Ir<sub>x</sub>O<sub>2</sub> electrodes.
- Panizza M. and G. Cerisola. 2007. Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation.
- Parac-Osterman D., A.M. Grancaric and A. Sutlovic. 2004. Influence of chemical structure of dyes on decolorization effects. AIC 2004 Color and Paints, Interim Meeting of the International Color Association, pp. 179–182.
- Pulgarin C., N. Adler, P. Peringer and C. Cominellis. 1994. Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Res.* 24(4): 887-893.
- Ramsay J.A. and C. Goode. 2004. Decoloration of a carpet dye effluent using *Trametes versicolor*. *Biotechnol. Lett.* 26, 197–201.
- Rodier j., Bazin C., Broutin J.P., Chambon P., Champsaur H. and Rodi L. 1996. *L'analyse de l'eau, eaux naturelles eaux résiduaires, eau de mer. Donud, Paris, 8<sup>ème</sup> édition.*

- Rudolf M., I. Rousar and J. Krisa. 1995. Cathodic reduction of hypochlorite during reduction of dilute sodium chloride solution. *J. Appl Electrochem* 25, 155-65.
- Sevimli M.F. and C. Kinaci. 2002. Decolorization of textile wastewater by ozonation and Fenton's process. *Water Sci. Technol.* 45, 279–286.
- Shah V., M. Bhatt, P. Stopka and F. Nerud. 2005. Copper based Fenton's system for the decolourization of synthetic dyes and dye industry effluents. *Asian J. Water Environ. Pollut.* 2, 61–64.
- Torrades F., J. Garcia-Montano, J.A. Garcia-Hortal, L. Nunez, X. Dom`enech and J. Peral. 2004. Decolorisation and mineralisation of homo-and heterobireactive dyes under Fenton and photo-Fenton conditions. *Coloration Technol.* 120, 188–194.
- Vijayaraghavan K., T.K. Ramanujam and N. Balasubramanian. 1998. In situ hypochlorous acid generation for treatment of tannery wastewaters. *Journal of Environmental Engineering*, 124(9), 887-891.
- Xie Y.F. 2004. Disinfection byproducts in drinking water, formation, analysis and control. CRC Press LLC.
- Zawlotzki Guivarch E. 2004, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. These, Université Marne la Vallée.
- Zhang X.D., W.S. Li and Y. Lin. 2007. Research progress of Ti-based coated oxide as oxygen evolution anode material. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou, Peop. Rep. China. *Diandu Yu Tushi*, 26(12), 51-54.

## **CHAPITRE 4**

### **EXPERIMENTAL DESIGN METHODOLOGY APPLIED TO ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF THE HERBICIDE ATRAZINE USING Ti/IrO<sub>2</sub> AND Ti/SnO<sub>2</sub> CIRCULAR ANODE ELECTRODES**

Le Chapitre 4 est constitué de l'article suivant:

François Zaviska, Patrick Drogui, Jean-François Blais, Guy Mercier and Pierre Lafrance (2010). Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> circular anode electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 185(2011)1499-1507.



## **4 EXPERIMENTAL DESIGN METHODOLOGY APPLIED TO ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF THE HERBICIDE ATRAZINE USING TI/IRO<sub>2</sub> AND TI/SNO<sub>2</sub> CIRCULAR ANODE ELECTRODES**

### **4.1 Abstract**

The degradation of the herbicide atrazine in aqueous medium (initial concentration of 100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) has been studied by electrooxidation process using Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> circular anode electrodes. The performance of the electrolytic cell resulted from its capability of reacting on the pollutants by using indirect effect of electrical current where active chlorine is electrochemically generated. A factorial experimental design was firstly used for determining the influent parameters on the herbicide atrazine degradation. The current intensity and treatment time were the main influent parameters on the degradation rate. Using a 2<sup>4</sup> factorial matrix, the best performance for atrazine degradation (removal of 95%) was obtained by selecting Ti/IrO<sub>2</sub> anode operated at a current intensity of 2.0 A during 40 min of treatment time in the presence of 1.0 g NaCl L<sup>-1</sup>. Then, the optimal experimental parameters for atrazine degradation have been investigated by using a Central Composite methodology. Under the optimal conditions determined by this method, electrooxidation can economically be applied to oxidise atrazine (73% of degradation for a total cost of 0.057 US\$.m<sup>-3</sup>) while using Ti/IrO<sub>2</sub> anode operated at a current intensity of 1.4 A during 22 min of treatment time in the presence of 1.0 g NaCl L<sup>-1</sup>.

## 4.2 Keywords

Atrazine; Electrooxidation; Factorial; Central composite design.

## 4.3 Introduction

Agro-pharmaceutical products are widely used for agricultural purpose in Canada and in many others countries (Unites States and Europe, etc); they are employed on a large scale for pre-and post-emergence weed control on crops, railways and orchards (Bournet *et al.*, 2002; Edelahi *et al.*, 2004; Environnement Canada, 2005; Guivarch *et al.*, 2003; Patty *et al.*, 1997). Indeed, they are used for their toxicity to fight against the pests and adventitious. It is not surprising that they are responsible for numerous contaminations of groundwater and rivers in the surrounding treated areas (Flury 1996; Wauchope 1976). Several studies carried out by the environmental protection agencies of various countries (Canada, France, Unites States, etc.) reveal the presence of many pesticides in ground- and surface waters (Bournet *et al.*, 2002; Gouy and Gril 2003). As an example and in Quebec (Canada), the pesticides most often encountered in surface waters are the herbicides (atrazine, metolachlor, etc), insecticides (carbofuran and diazinon) and fongicides (captan, chlorotalonil, etc.), which are usually found at the level of concentrations ranging from 0.01 to 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$  in streams draining cultivated watersheds (Berryman and Giroux 1994; Giroux 1998; Leonard 1990; Madrigal-Monarrez 1997; Patty *et al.*, 1997). Globally, a very low proportion of these pesticides participate to the total dissolved organic carbon from pollutants (DOC < 1%) of a contaminated water, but their presence in water has to be taken into account owing to their potential toxicity for humans (brain cancer, affection of immune and reproductive systems, etc.) (Casttrelli and Vigod, 1987; Legube *et al.*, 1996; Yoon *et al.*, 2007) and aquatic

species (feminization, toxicity to fish and invertebrates, etc.) (Guivarch and Oturan 2003; Plumb and Areechon 1990).

In the goal of clean up water and wastewater containing organic toxic compounds (such as pesticides), many techniques were used such as adsorption, biosorption, ozonation, advanced oxidation processes (AOPs) including  $O_3/H_2O_2$ ,  $UV/O_3$ ,  $UV/H_2O_2$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}$ , etc. (Kuo 1992; Spadaro *et al.*, 1994; Gallard and De Laat 2001; Tahmasseb *et al.*, 2002) as well as electrooxidation processes (Guivarch and Oturan 2003; Oturan *et al.*, 1999). Among them, AOPs have been successfully applied to degrade various organic compounds present in polluted water. In spite of the good oxidation of refractory organic compounds, the complexity of these methods (AOPs), high chemical consumption and relatively higher treatment cost constitute major barriers for field application purposes (Martinez-Huitle and Ferro 2006).

An alternate method can be the application of electrochemical oxidation for water and wastewater treatment. This technique has widely proved to be a clean, flexible and powerful tool for the development of new methods for waste and water treatment (Drogui *et al.*, 2007; Grimm *et al.*, 1998; Panizza and Cerisola 2004). The interest of using electrochemical oxidation is based on its capability of reacting on pollutants by using both direct and indirect effect of electrical current. Direct anodic oxidation destroys the organic compounds at the electrode surface, and indirect oxidation where an oxidant intermediaire ( $HClO$ ,  $HBrO$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2S_2O_8$ , and others) is electrochemically generated to carry out the oxidation (Drogui *et al.*, 2001; Tran *et al.*, 2009).

This aim of this study is to quantify the efficiency of an electrochemical oxidation process for the treatment of waters contaminated by pesticides using  $Ti/IrO_2$  and  $Ti/SnO_2$  circular anode electrodes. A Factorial Design (FD) and Central Composite Design (CCD) methodologies have

been successively applied in order to optimize the herbicide atrazine degradation by electrooxidation process.

## 4.4 Materials and methods

### 4.4.1 Preparation of the synthetic solution

Atrazine (6-chloro-*N*-ethyl-*N'*-isopropyl-[1.3.5]triazine-2.4-diamine) was a Supelco analytical grade reagent (purity 99%). Its water solubility is 33 mg.L<sup>-1</sup>. A stock solution (3.5 mg atrazine L<sup>-1</sup>) was prepared in a 4 L glass-tank containing 2 L of distilled water in which 7 mg of atrazine was added. Solubilisation was carried out at a high speed of 750 rpm for 24 h and by imposing a temperature around 50-60°C. Mixing was achieved by a Teflon-covered stirring bar installed in the bottom of the beaker. At the end of this conditioning stage, a fraction of the mixture (100 mL) was transferred into a 4 L tank containing 3.5 L of distilled water. The resulting mixture constituted the synthetic atrazine solution (final concentration of 100 µg.L<sup>-1</sup>) in which chloride sodium or sulphate sodium was added to increase electrical conductivity. One may note that such a concentration of 100 µg.L<sup>-1</sup> (and higher concentrations up to 1 000 µg.L<sup>-1</sup>) is a value representative of atrazine concentration leaving agricultural plots by surface runoff when the first rainfall event occurred a few days only after the usual herbicide application on corn crops. Depending on the type of soil, slope of the field, the intensity-duration of such a rainfall and the hydrological characteristics of the site, the surface runoff will be rapidly diluted in the streams to typical concentrations of 10 µg.L<sup>-1</sup> or less (unpublished results, INRS-ETE). The drinking water criteria for the sum of atrazine and its metabolites, as defined by the Quebec Ministry of the Environment, is 5 µg.L<sup>-1</sup>.



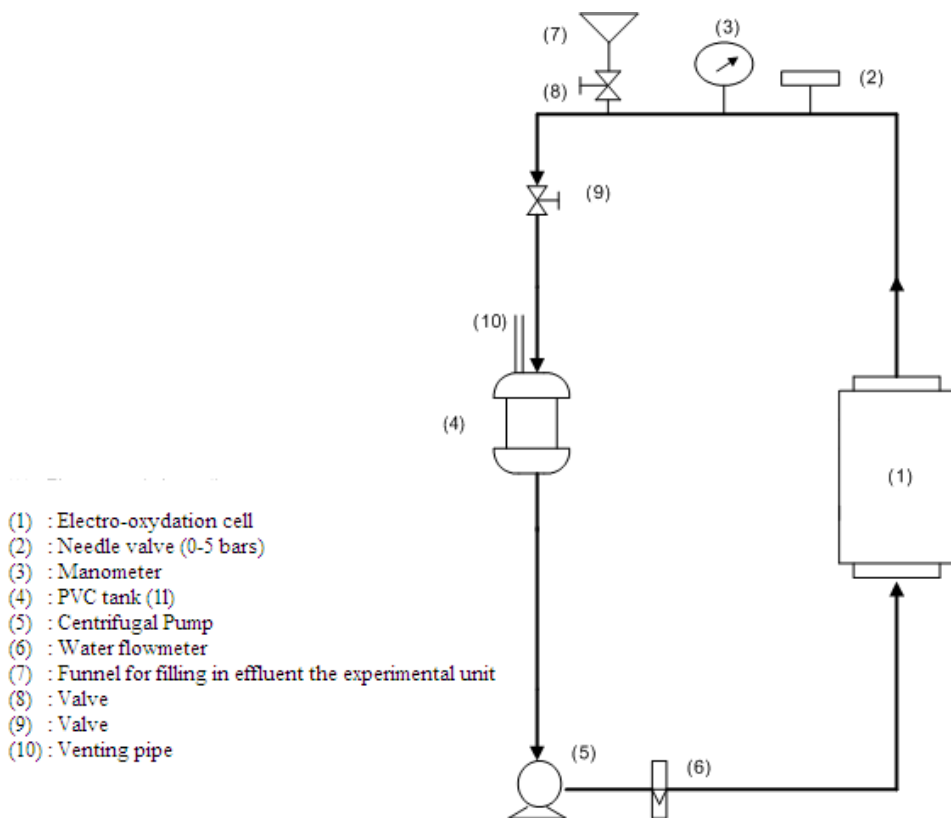
#### 4.4.2 Electrolytic reactor set-up

The reactor unit used had 2 L of capacity and was made of PVC material with a dimension of 15 cm (height) x 14 cm (diameter). The electrolytic cell was comprised of two anode and two cathode electrodes in the form of expanded metal, each one having a solid surface area of 65 cm<sup>2</sup> and a void surface area of 45 cm<sup>2</sup>. The electrodes were circular disks (12 cm diameter x 0.1 cm thick) and titanium (Ti) was used as cathode. The circular anode electrodes (12 cm diameter x 0.1 cm thick) were respectively titanium coated with iridium oxide (Ti/IrO<sub>2</sub>) and titanium coated with tin (Ti/SnO<sub>2</sub>). The inter-electrode gap was 10 mm in the electrolytic cell. The electrodes were horizontally installed inside the electrolytic cell and each anode was immediately followed by a cathode. The electrodes were supplied by Electrolytica Inc (Amherst, NY, USA). It is worth noting that, Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> anode electrodes were chosen in order to study the influence of the nature of the electrode on electrochemical degradation of the herbicide atrazine. The nature of the electrode material strongly influences both the selectivity and the efficiency of the direct oxidation process. Ti/IrO<sub>2</sub> is known as an active electrode, whereas Ti/SnO<sub>2</sub> is known as a non-active electrode (Comminellis 1994; Kapalka *et al.*, 2008; Maritnez-Huitle and Ferro 2006; Martinez-Huitle and Ferro 2009).

#### 4.4.3 Experimental unit

The assays were carried out in a closed loop depicted schematically in Figure 4.1. A one litre PVC reservoir (4), a recycling pump (5) and the electrolytic cell (1) constitute the loop. The first assays were conducted in batch recirculation mode with a flow of synthetic solution entering the bottom of the cell. A recycle flow rate of 2 L.min<sup>-1</sup> was maintained using a flow-meter (6). A needle valve (2) installed before a manometer (3) controlled the hydrostatic pressure inside the cell. The excess of gas generated during electrolysis was rejected out of the system by means of a

venting pipe (10) fixed on the 1 L PVC reservoir. At the start of each assay, the raw effluent was injected in the experimental unit by means of a funnel (7) installed in the pipe and connected to the recycling pump, which allowed adding a working volume of 3.5 L. The electrochemical cells were operated under galvanostatic conditions, with current densities imposed during a period of treatment ranging from 10 to 40 min. Current densities were imposed by means of a DC power source, Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, Ontario, Canada) with a maximum current rating of 70 A at an open circuit potential of 40 V.



**Figure 4-1 Schematic view of the electrooxidation cell with a recirculation loop**

#### 4.4.4 Experimental design

Experimental design of the electrooxidation process for atrazine degradation was carried out using successively Factorial Design (FD) and Central Composite Design (CCD) methodology. Both FD and CCD are widely used for the Response Surface Methodology (RSM). RSM is a collection of mathematical and statistical methods for modeling and analysis of a process in which a response of interest can be influenced by several variables. Indeed, it is used to determine the optimum operating conditions or to determine a region for the factors in which certain specifications are met (Myers and Montgomery 2002). In our study, the FD was employed to firstly investigate the main and interaction effects of the factors on the percentage of degradation

for atrazine. Subsequently, the CCD was used for the optimization of electrooxidation process for atrazine degradation. A four-factorial and a two-level central composite design, with six replicate at the center point for each categorical factor, led to a total number of forty experiments employed for response surface modeling. The independent process variables used in this study were: the applied current intensity ( $X_1$ ), application time ( $X_2$ ), NaCl (electrolyte) concentration ( $X_3$ ) and type of anode (categorical factor) ( $X_4$ ). Atrazine degradation efficiency ( $Y$ ) was considered as dependent factor (response). The values of process variables and their variation limits were selected based on the preliminary experiments carried out while treating dye-containing effluents. The experiment region investigated for atrazine degradation and the code values are shown in Table 4.1. Experimental data were analyzed using Design-Expert 7.1 program software including ANOVA in order to obtain the interactions between the process variables.

**Tableau 4-1 Data for optimization operation: experimental range and levels of independent process variables**

Coded variables ( $X_i$ )	Factor ( $U_i$ )	Experimental field		$U_{i,0}$	$\Delta U_i$
		Min. value (-1)	Max. value (+1)		
$X_1$	$U_1$ : Current intensity (A)	0.5	2.0	1.25	0.75
$X_2$	$U_2$ : Electrolysis time (min)	10	40	25	15
$X_3$	$U_3$ : NaCl conc. ( $\text{g.L}^{-1}$ )	0.2	1.0	0.6	0.4
$X_4$	$U_4$ : Type of anode	IrO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	-	-

#### 4.4.5 Analytical details

##### 4.4.5.1 Operating parameters

The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 915) equipped with a double-junction Cole-Palmer electrode with Ag/AgCl reference cell. A conductivity meter (Oakton Model 510) was used to determine the ionic conductivity of the effluent. The total chlorine concentration was estimated by an iodometric method by titration with thiosulfate in the presence of starch (Rodier *et al.*, 1996).

##### 4.4.5.2 Extraction and analysis of atrazine

The progress of the electrochemical degradation of atrazine was monitored after extraction and purification on a solid phase using polypropylene-cartridges (Sep-Pak plus C18-cartridges, Waters Inc., Ontario, Canada). The Sep-Pak-C18 cartridge was successively conditioned by

rinsing with 15 mL of methanol (99.9% ACS reagent, EMD chemicals Inc., USA) and 15 mL of distilled water. Subsequently, 50 mL of sample (synthetic atrazine solution) was loaded onto the cartridge where it is entirely filtered drip. The non-polar molecules (including atrazine and its derivate compounds) retained on the polypropylene-cartridge were then eluted with 5 mL of ethyl acetate (99.8% reagent, Fisher Scientific, Canada). After elution, the sample was subjected to evaporation using a heating block at 40°C under nitrogen (N<sub>2</sub>) atmosphere until 1 mL of residual sample was recovered. The residual sample was then subjected to a second evaporation after adding 1 mL of ametryn solution (2 µg.mL<sup>-1</sup>) and a volume varying between 500 and 900 µL was recovered and adjusted to 1 mL using ethyl acetate solution. The resulting final sample (concentration factor of 50) was then encapsulated in a glass vial (2 mL) awaiting analysis using gas chromatograph mass spectrometer (GC-MS).

Atrazine concentrations were quantified using a Perkin Elmer 500 gas chromatograph (GC) on a VF-5MS-FS column (0.25 mm diameter, 30 m long and 0.25 µm film thickness) coupled to a Hewlett-Packard 5973A series mass spectrometer detector operated with a mass range between *m/z* 50 and 450. The GC column temperature was programmed as follows: it was first maintained at 80°C for 2 min, then heated at a rate of 15°C.min<sup>-1</sup> up to 220°C and then heated at a rate of 5°C.min<sup>-1</sup> up to 320°C, after which it was held at this temperature for 5 min. The injection temperature was maintained at 250°C. The carrier gas was helium and column flow was maintained at 2.0 mL.min<sup>-1</sup>. The quality control included the injection of ametryn used as inner standard for each one of the samples. At each batch of 15 to 20 analyses, the quality control included : *i*) lab-blank sample to detect possible contamination; *ii*) certified samples of known atrazine concentrations in distilled water as an indicator of the quality of the analysis and of the recovery of the analyte from the studied solution. The detection limit for atrazine was determined

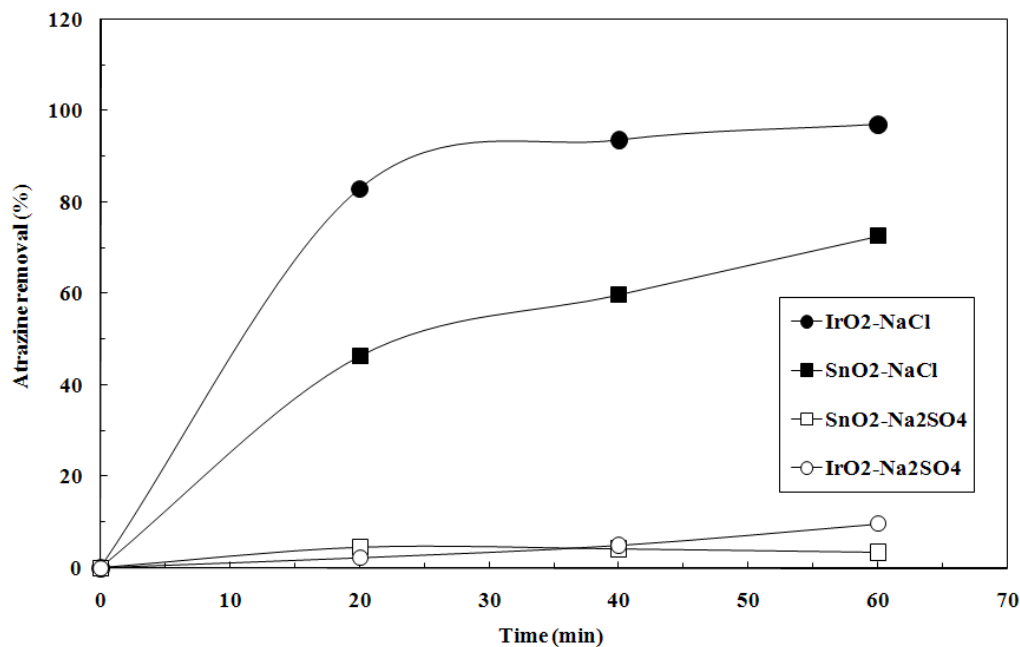
in another independent study using the same extraction procedure for atrazine. The instrumental detection limit in ethyl acetate was found to be  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . The extraction recovery of the herbicide atrazine ranged from 90 to 100%. In fact, this extraction recovery has been determined using terbutryn as extraction standard. The terbutryn has same extraction behavior like atrazine. A concentration of  $2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  of terbutryn was added in each sample before extraction. Terbutryn concentration after extraction and evaporation ranged between  $1.8 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  and  $2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

## **4.5 Results and discussion**

### **4.5.1 Effect of type of supporting electrolyte on electrochemical degradation of atrazine**

The electrochemical degradation of atrazine can occur due to the generation of active chlorine that is a powerful oxidizing species. The capability of the electrolytic cell to produce active chlorine has been already demonstrated elsewhere (Zaviska *et al.*, 2009). It has been demonstrated that it was possible to produce high concentration of active chlorine with a specific production rate of  $2.8 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ . The rate of active chlorine production was proportional to current intensity imposed. On the other hand,  $\text{OH}^\circ$  radical should also be generated on the catalytic anode (such as  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$  and  $\text{Ti}/\text{SnO}_2$ ). During electrolysis the organic compounds in solution can be decomposed by both direct anodic electrochemical oxidation (by means of  $\text{OH}^\circ$ ) and indirect electrochemical oxidation via mediators, such as hypochlorite ion and hypochlorous acid. Both situations would lead to the formation of powerful oxidizing agents capable of degrading the pollutants. Likewise, hydroxyl radical production could be greatly influenced by anode material. In order to verify these hypotheses, the first experiments consisted in using two types of supporting electrolyte ( $\text{NaCl}$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) and two types of anode material ( $\text{Ti}/\text{IrO}_2$  and

Ti/SnO<sub>2</sub>). During these assays, a current intensity of 2 A (current density of 15 mA.cm<sup>-2</sup>) was imposed in the presence of 0.5 g NaCl L<sup>-1</sup> (17.1 mM NaCl) and 0.5 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> (7.0 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), respectively. Residual atrazine concentrations were monitored and are shown in Figure 4.2.



**Figure 4-2 Influence of anode material and supporting electrolyte on the degradation rate of atrazine (current intensity: 2A; recycling flow rate: 2.0 L.min<sup>-1</sup>; NaCl concentration: 0.5 g.L<sup>-1</sup>; sodium sulphate: 0.5 g.L<sup>-1</sup>; initial atrazine concentration: 100 µg.L<sup>-1</sup>)**

The results indicate that atrazine removal occurred slowly in the sulphate media using either Ti/IrO<sub>2</sub> or Ti/SnO<sub>2</sub>, reaching a maximum degradation of only 10% after 60 min of electrolysis. A remarkable difference in the atrazine degradation was observed when NaCl was used as supporting electrolyte. Indirect electrochemical oxidation contributed to more than 90% in the



herbicide atrazine decomposition using Ti/IrO<sub>2</sub> anode and more than 70% was recorded using Ti/SnO<sub>2</sub> anode, Ti/IrO<sub>2</sub> being more effective than Ti/SnO<sub>2</sub>. This can be explained by the fact that, Ti/IrO<sub>2</sub> anode electrode was more effective in oxidizing chloride ion into chlorine than Ti/SnO<sub>2</sub>. Likewise, the highly crystalline nature of tin oxide can be one of the reason for which Ti/SnO<sub>2</sub> is less effective than Ti/IrO<sub>2</sub> while oxidizing the herbicide atrazine. The results recorded in the present study are consistent with those obtained by Malpass *et al.* (2006) while oxidizing pesticide atrazine (initial concentration of 20 mg.L<sup>-1</sup>) using a Ti/RuO<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> Dimensionally Stable Anode (DSA) in the presence of different supporting electrolytes (NaCl, NaOH, NaNO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). For instance, herbicide atrazine removal of 15% was obtained while Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.033 M) was used as supporting electrolyte (direct electrochemical oxidation). By comparison, 100% of the herbicide atrazine can be reached while using NaCl (0.10 M) as supporting electrolyte. Finally, NaCl was selected as supporting electrolyte for the next step of this study, by using the experimental factorial design methodology.

#### **4.5.2 Effect of the experiment parameters on the atrazine degradation using the experimental factorial design methodology**

After having determined the best type of supporting electrolyte, we have investigated the influence of four main parameters: current intensity (U<sub>1</sub>), electrolysis time (U<sub>2</sub>), electrolyte concentration (U<sub>3</sub>) and type of anode (U<sub>4</sub>) on the efficiency of atrazine degradation using the experimental design methodology by means of factorial matrix (2<sup>k</sup>). With this type of design, it was first possible to calculate the average and the principle effects of each factor and their interaction 2 to 2, 3 to 3 until k factors. The experimental response associated to a 2<sup>4</sup> factorial design (four variables) is represented by a linear polynomial model with interaction:

**Équation 4-1**

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{14} X_1 X_4 + b_{23} X_2 X_3 + b_{24} X_2 X_4 + b_{34} X_3 X_4$$

Where Y represents the experimental response,  $X_i$  the coded variable (-1 or +1),  $b_i$  represents the estimation of the principal effect of the factor i for the response Y, whereas  $b_{ij}$  represents the estimation of interaction effect between factor i and j for the response. The response (Y) investigated is the atrazine degradation efficacy. The coefficients of the equation model were calculated using the half-difference between the arithmetic average of the values of the response when the associated coded variable is at a level (+1) and the arithmetic average of the values of the response while the associated coded variable is at a level (-1). The experimental design and result are represented in Table 4.2. The coefficients of the polynomial model were calculated by means of Design-Expert ® Program Software (Design Expert 7, 2007, Stat-Ease Inc., Minneapolis):

**Équation 4-2**

$$Y = 43.38 + 14.38X_1 + 13.75X_2 + 7.38X_3 + 10X_4 + 2X_1X_2 - 1.38X_1X_3 + 4.5X_1X_4 + 1.5X_2X_3 - 2.38X_2X_4 + 3.5X_3X_4$$

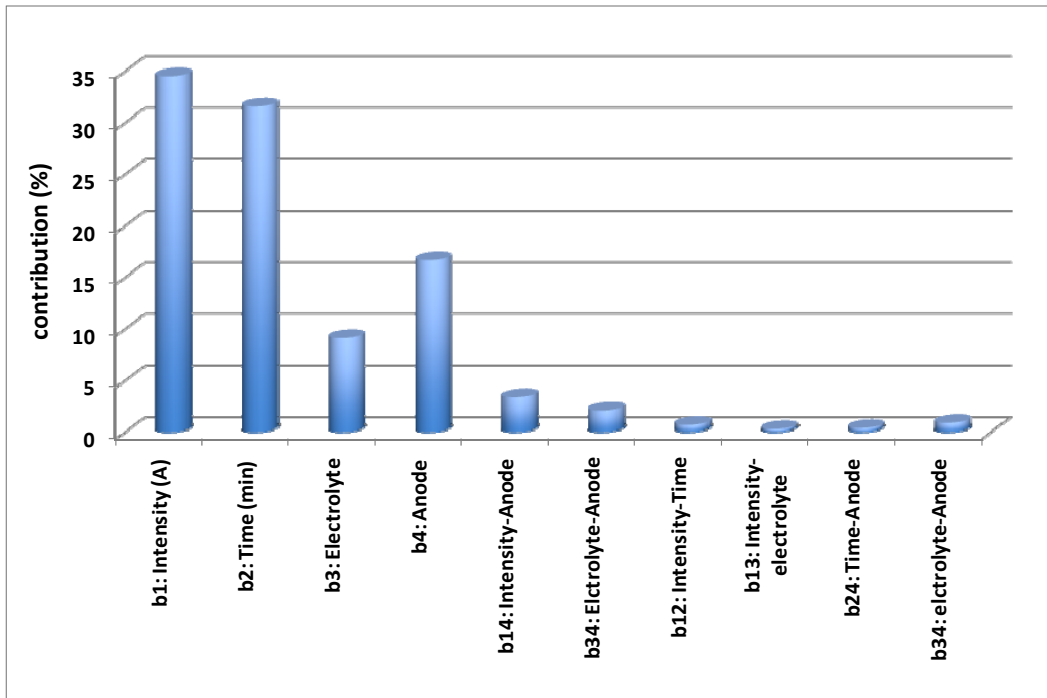
It worth noting that the responses recorded are well fitted to the polynomial model with a regression coefficient  $R^2$  of 0.996. The coefficient  $b_0 = 43.38$  represents the average value of the response of the 16 assays. From equation 4.2, it can be seen that the degradation of atrazine is very influenced by the current intensity ( $b_1 = + 14.38$ ) which has positive effect on the studied response. The percentage of atrazine degradation increases on average of 28.7% ( $2 \times 14.38$ ) when the current intensity goes from 0.5 to 2.0 A. The second most important factor on the

degradation of atrazine is the electrolysis time with a positive effect ( $b_2 = +13.75$ ). The increase of electrolysis duration contributes to increase the degradation rate of the atrazine. The percentage of atrazine degradation increases on average of 27.5% ( $2 \times 13.75$ ) when the electrolysis time goes from 10 to 20 min. However, the effects of the electrolyte ( $b_3 = +7.38$ ) and anode material ( $b_4 = + 10$ ) are relatively weak, the electrolyte and anode material effects being positive. Among the interaction terms,  $X_1X_4$  (current intensity and the anode material) and  $X_3X_4$  (anode material and electrolyte concentration) have the most important coefficient ( $b_{14} = + 4.50$  and  $b_{34} = + 3.50$ , respectively), the both effects being positive.

**Tableau 4-2 Experimental factorial matrix in the 2<sup>4</sup> design for calculation of effects for different anode materials (Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>) and experimental results**

Experiment number	Experiment design				Experiment plan				Degradation yield (%)
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	U <sub>1</sub> (A)	U <sub>2</sub> (min)	U <sub>3</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	U <sub>4</sub>	
1	-1	-1	-1	-1	0.5	10	0.2	IrO <sub>2</sub>	16.6
2	-1	+1	-1	-1	0.5	40	0.2	IrO <sub>2</sub>	30.8
3	-1	-1	+1	-1	0.5	10	1.0	IrO <sub>2</sub>	33.4
4	-1	+1	+1	-1	0.5	40	1.0	IrO <sub>2</sub>	59.7
5	+1	-1	-1	-1	2.0	10	0.2	IrO <sub>2</sub>	49.0
6	+1	+1	-1	-1	2.0	40	0.2	IrO <sub>2</sub>	75.7
7	+1	-1	+1	-1	2.0	10	1.0	IrO <sub>2</sub>	87.2
8	+1	+1	+1	-1	2.0	40	1.0	IrO <sub>2</sub>	95.1
9	-1	-1	-1	+1	0.5	10	0.2	SnO <sub>2</sub>	5.8
10	-1	+1	-1	+1	0.5	40	0.2	SnO <sub>2</sub>	28.6
11	-1	-1	+1	+1	0.5	10	1.0	SnO <sub>2</sub>	14.3
12	-1	+1	+1	+1	0.5	40	1.0	SnO <sub>2</sub>	44.9
13	+1	-1	-1	+1	2.0	10	0.2	SnO <sub>2</sub>	24.4
14	+1	+1	-1	+1	2.0	40	0.2	SnO <sub>2</sub>	59.9
15	+1	-1	+1	+1	2.0	10	1.0	SnO <sub>2</sub>	25.0
16	+1	+1	+1	+1	2.0	40	1.0	SnO <sub>2</sub>	64.5

The importance of the factors and interactions has been put into evidence using graphical Pareto analysis (Figure 4.3).

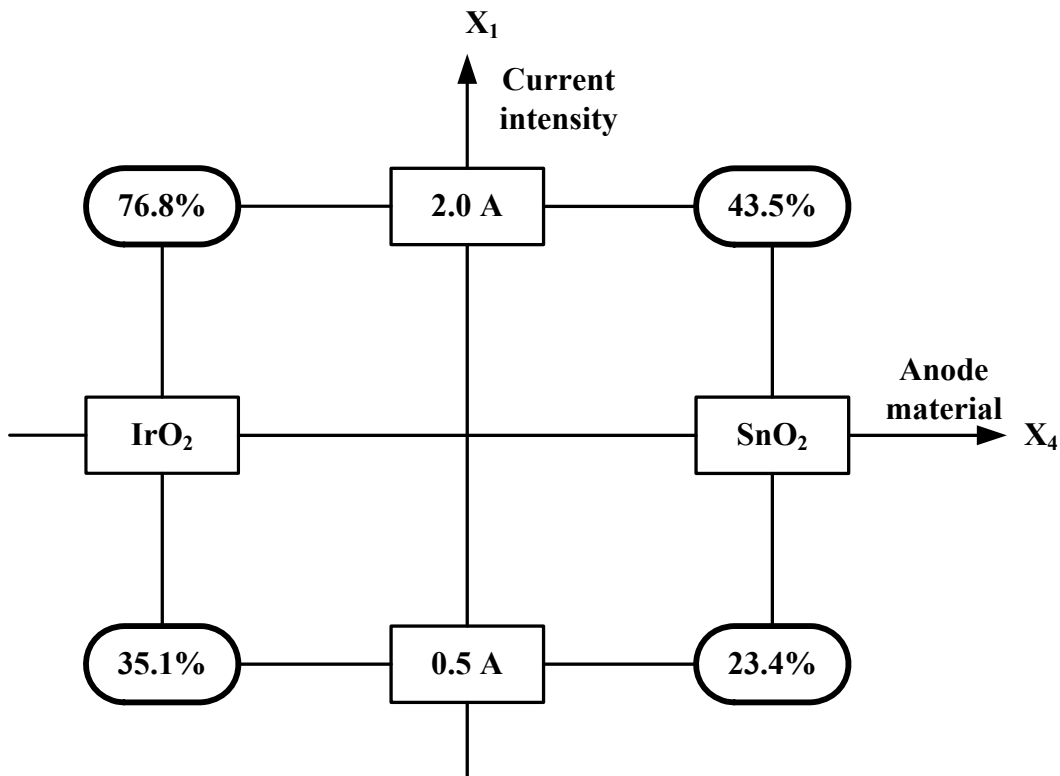


**Figure 4-3 Graphical Pareto analysis of the effect of current intensity, electrolysis time, electrolyte concentration and type of anode material**

Pareto analysis (Myers and Montgomery 2002; Haaland 1989) gives more significant information to interpret the results. Indeed, this analysis calculates the percentage effect of each factor on the response, according to the following relation:

**Équation 4-3** 
$$P_i = \left( \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) * 100 \quad (i \neq 0)$$

$b_i$  represents the estimation of the principal effect of the factor  $i$ . The contributions of the principal effects ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  and  $X_4$ ) on the percentage of atrazine degradation are 34.5%, 31.6%, 9.1% and 16.7%, respectively. The contribution of the interaction effects ( $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_1X_4$ ,  $X_2X_3$ ,  $X_2X_4$  and  $X_3X_4$ ) on the percentage of atrazine degradation are the following: 0.7%, 0.3%, 3.4%, 0.4%, 0.9% and 2.1% respectively. Thus,  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_2X_3$  and  $X_2X_4$  have a negligible effect (less than 1% on the response) compared to the others interactions ( $X_1X_4$  and  $X_3X_4$ ). The interpretation of the interactions  $X_1X_4$  and  $X_3X_4$  can be facilitated by seeing the Figure 4.4 and 4.5, respectively. These Figures are obtained as follows: each summit of the square represents a combination of the levels of the two factors: current intensity and anode material (Figure 4.4).



**Figure 4-4** Interaction  $b_{14}$  between current intensity and type of anode material

For instance in Figure 4.4, the corner at the top (at the left) of this Figure corresponds to Ti/IrO<sub>2</sub> anode and current intensity of 2.0 A imposed. The value of 76.8% represented in the rounded-cartridge is obtained by calculating the average of the experimental results from the assays carried out with Ti/IrO<sub>2</sub> anode operated at a current intensity of 2.0 A (assays 5 to 8). When the anode material (variable X<sub>4</sub>) is fixed at the lowest level (i.e., Ti/IrO<sub>2</sub> is imposed), the current intensity (X<sub>1</sub>) had a remarkable and significant influence on the response, the average rate of the herbicide atrazine degradation passed from 35 to 77%. If the anode material is fixed at the highest level (i.e., Ti/SnO<sub>2</sub> is imposed), the current intensity had always an influence on the response, but it less important than the first case while imposing Ti/IrO<sub>2</sub> as anode material. The average rate of atrazine degradation passed from 23 to 43%. Consequently, it can be noticed that

the effect of current intensity is not constant, it depends on another factor, here the type of anode material.

Considering now  $X_3X_4$ , the same approach can be used to interpret this interaction (Figure 4.5).

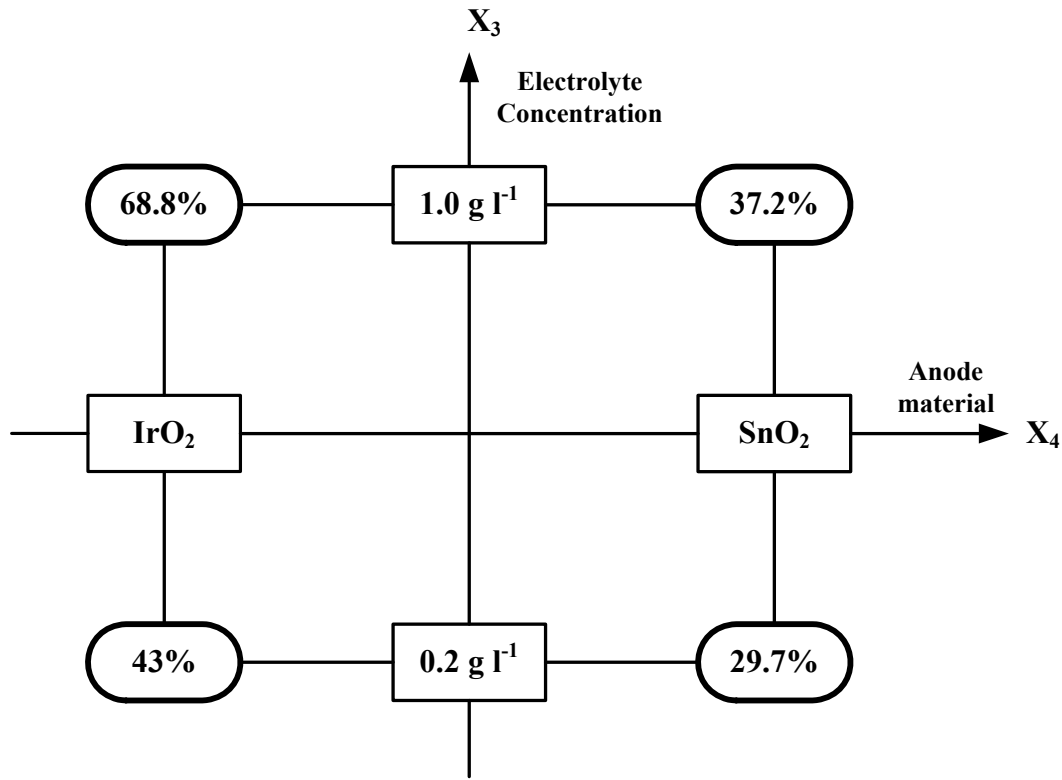


Figure 4-5 Interaction  $b_{34}$  between electrolyte concentration and type of anode material

When the anode material (variable  $X_4$ ) is fixed at the lowest level (i.e.,  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$  is imposed), the electrolyte concentration ( $X_3$ ) has a significant influence on the response, the average rate of atrazine degradation increased from 43% to 69%. However, if the anode material is fixed at the highest level (i.e.,  $\text{Ti}/\text{SnO}_2$  is imposed), the concentration of the supporting electrolyte has a negligible effect on the response. The average rate of atrazine degradation passed from only 29%



to 37%. Consequently, the effect of the electrolyte concentration is not constant, but it depends on the type of anode material used.

It is interesting to compare these results with those obtained under different experimental conditions in other studies. Herbicide chlortoluron degradation using an electrochemical oxidation cell comprised of a carbon felt cathode and a platinum anode was studied by Abdessalem *et al.* (2008). According to these authors, the great oxidation ability of this electrolytic cell is due to the large production of hydroxyl radical ( $\text{OH}^\circ$ ) by electrochemically induced Fenton's reagent. The experiments were carried out using a two level full factorial design  $2^3$  matrix. The independent factors were: electrolysis time (30-60 min), pesticide concentration (0.05-0.20 mM) and current intensity (30-60 mA). They found that the pesticide concentration was the most determining factor on the degradation of chlortoluron (with negative effect), followed by the current intensity (with positive effect). The negative effect of pesticide concentration accounted for around 67% on the investigated response (degradation kinetics of chlortoluron), whereas the positive effect of current intensity represented 22%. To increase chlortoluron degradation efficiency, Abdessalem *et al.* (2008) had to work with a low concentration of pesticide (0.05 mM) and at a high current intensity (60 mA), the hydroxyl radical formation rate being controlled by the applied current during electrolysis. This is consistent with the results obtained in the present study. The best results for atrazine degradation were recorded (76 to 95%) at a high current intensity imposed (2.0 A). Indeed, as indicated above (section 4.5.1), the rate of active chlorine production was proportional to current density. Generally, the higher the concentration of active chlorine in the bulk solution, the more effective the oxidation is for organic pollutant degradation. The importance of current intensity effect was also put into evidence by Yavuz and Kaporal (2006) while studying electrochemical oxidation of

phenol by using ruthenium mixed metal oxide electrode. Phenol removal of 47, 67 and 78% were obtained with current densities of 10, 15 and 20 mA.cm<sup>-2</sup>, respectively for a charge loading of 269 F.m<sup>-3</sup>.

Finally, the factorial plan design was useful for determining the interactions affecting the response and indicates if the lowest or the highest levels of the factors are favourable or not. The conclusions of the results are reliable based on the tendency of the response, which is greatly influenced by the factors having a significant effect. However, this type of model cannot be used to predict or to determine the optimization conditions. In a second step, a surface response methodology should be used to determine the optimal operating condition for atrazine degradation.

#### **4.5.3 Optimization conditions for atrazine degradation using central composite design (CCD) methodology**

Central composite matrix (Myers and Montgomery 2002) was used to represent the response of the three numeric factors in the all experimental field. Indeed, the central composite matrix presents a number of advantages such as: *i*) the ability to explore the whole of the experimental region; *ii*) the possibility to determine the coefficient of a mathematical model fitting with a second-order polynomial equation; *iii*) the usefulness of interpolating the response. There are three quantitative factors (U<sub>1</sub>, U<sub>2</sub> and U<sub>3</sub>) and one categorical factor (U<sub>4</sub>) that might potentially affect the degradation efficiency of atrazine. The CCD matrix is comprised of three sets: factorial matrix (assays 1 to 16), a set of point at the centre of the experimental domain (assays 17 to 28) and star matrix (assays 29 to 40). A total of forty experiments were required for response surface modeling. The response can be described by a second order model for predicting the response in all experimental regions from the following equation:

**Équation 4-4** 
$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot X_i^2 + \sum_j \sum_{i=2}^k b_{ij} \cdot X_i X_j + e_i$$

Where:

- Y Experimental response;
- $b_0$  Average of the experimental response;
- $b_i$  Estimation of the principal effect of the factor j for the response Y;
- $b_{ii}$  Estimation of the second effect of the factor j for the response Y;
- $b_{ij}$  Estimation of the interaction effect between factors i and j for the response Y.

The coefficients of this model are calculated in the experimental region (Table 4.1) using the least square method (Myers and Montgomery, 2002):

**Équation 4-5** 
$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y$$

With B, vector of estimates of the coefficients; X, model matrix; Y, vector of the experiment results. The experimental values of  $U_i$  can be calculated from the coded variables  $X_i$  using the following equation:

**Équation 4-6** 
$$X_i = \frac{U_i - U_{i,0}}{\Delta U_i}$$

Where:

$U_{i,0} = (U_{i,max} + U_{i,min}) / 2$ , represents the value of  $U_i$  at the center of the experimental field;

$\Delta U_i = (U_{i,max} - U_{i,min}) / 2$ , represents the step of the variation, with  $U_{i,max}$  and  $U_{i,min}$  which are the maximum and minimum values of the effective variable  $U_i$ , respectively. For three numeric variables, a set of 12 additional experiments are required for each categorical factor (IrO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> anode material). The twelve additional assays consisted of six runs at the center of the experimental region investigated, plus six other axial runs (Table 4.3).

According to these results, the coefficients of the polynomial model (quadratic model) were calculated using the Design-Expert ® Program Software:

**Équation 4-7 For IrO<sub>2</sub>:**  $y_1 = -29.375 + 49.761X_1 + 0.567X_2 + 54.838X_3 +$   
 $0.178X_1X_2 + 4.583X_1X_3 + 0.250X_2X_3 + 8.598X_1^2 - 0.002X_2^2 -$   
 $23.912X_3^2$

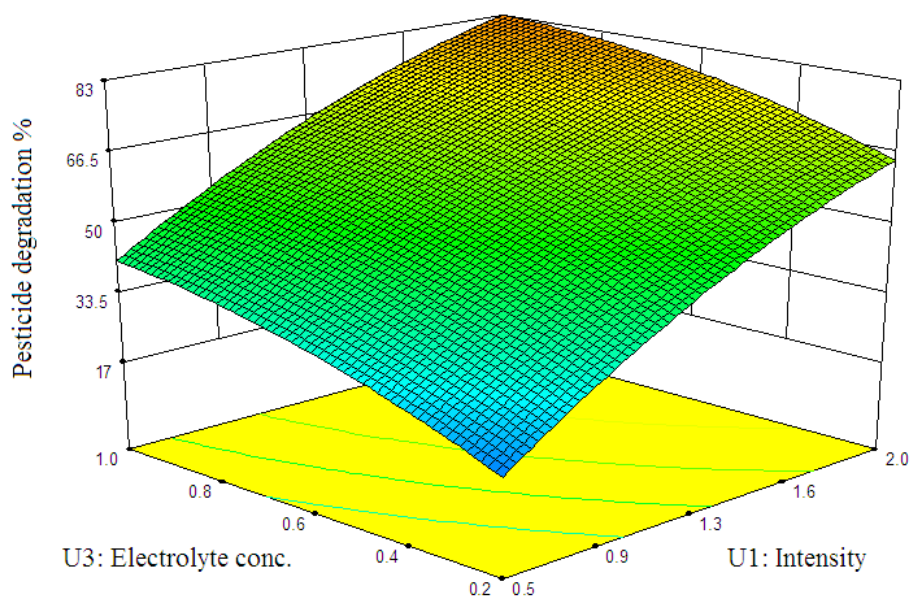
**Équation 4-8 For SnO<sub>2</sub>:**  $y_2 = -21.260 + 34.208X_1 + 0.75X_2 + 43.343X_3 +$   
 $0.178X_1X_2 + 4.583X_1X_3 + 0.250X_2X_3 + 8.598X_1^2 - 0.002X_2^2 -$   
 $23.912X_3^2$

From these equations (4.8 and 4.9), it can be seen that, current intensity and electrolyte concentration are very meaningful for the herbicide atrazine degradation using either IrO<sub>2</sub> or SnO<sub>2</sub> anode material. They are positive effect on the response. Thus, an increase of both current intensity and electrolyte concentration increase the electrochemical degradation of the herbicide atrazine. However, the treatment time has a low effect on the electrooxidation of atrazine in the investigated experimental region.

**Tableau 4-3 Central composite matrix and experimental results**

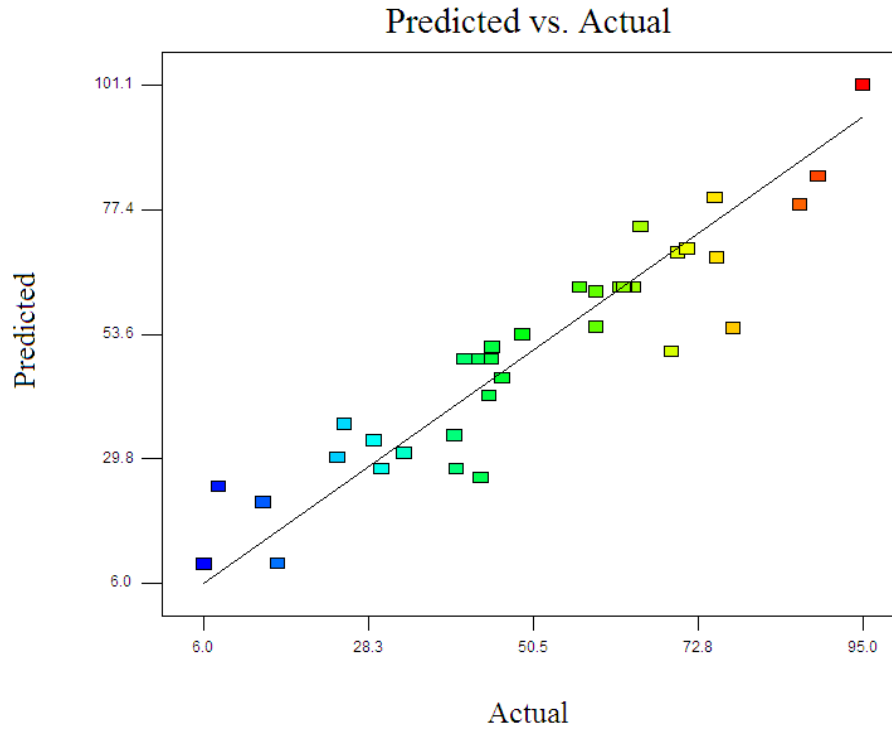
Experiment number	Experimental design			Experimental plan			Degradation yield (%)
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	U <sub>1</sub> (A)	U <sub>2</sub> (min)	U <sub>3</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	
<i>IrO<sub>2</sub> anode (U<sub>4</sub>)</i>							
17	-1.32	0	0	0.26	25	0.6	89
18	1.32	0	0	2.24	25	0.6	8
19	0	-1.32	0	1.25	5	0.6	46
20	0	1.32	0	1.25	44	0.6	87
21	0	0	-1.32	1.25	25	0.1	45
22	0	0	1.32	1.25	25	1.1	71
23	0	0	0	1.25	25	0.6	62
24	0	0	0	1.25	25	0.6	63
25	0	0	0	1.25	25	0.6	64
26	0	0	0	1.25	25	0.6	63
27	0	0	0	1.25	25	0.6	63
28	0	0	0	1.25	25	0.6	57
<i>SnO<sub>2</sub> anode (U<sub>4</sub>)</i>							
29	-1.32	0	0	0.26	25	0.6	78
30	1.32	0	0	2.24	25	0.6	43
31	0	-1.32	0	1.25	5	0.6	40
32	0	1.32	0	1.25	44	0.6	75
33	0	0	-1.32	1.25	25	0.1	40
34	0	0	1.32	1.25	25	1.1	69
35	0	0	0	1.25	25	0.6	42
36	0	0	0	1.25	25	0.6	44
37	0	0	0	1.25	25	0.6	44
38	0	0	0	1.25	25	0.6	45
39	0	0	0	1.25	25	0.6	43
40	0	0	0	1.25	25	0.6	43

Considering now the interaction between the factors, it is worth noting that, the interaction  $X_1X_3$  is the most important using either  $\text{IrO}_2$  or  $\text{SnO}_2$  anodes. Figure 4.6 shows that the percentage of the herbicide atrazine degradation increases with current intensity and electrolyte concentration.



**Figure 4-6 Atrazine degradation as a function of electrolyte concentration ( $\text{g.L}^{-1}$ ) and current intensity (A); three-dimensional plot; results obtained from central composite matrix**

The herbicide atrazine removal is maximum in the region from 1.6 to 2.0 A (for current intensity) and for 0.8 to 1.0  $\text{g.L}^{-1}$  (for electrolyte concentration). The comparison of actual (measured) and predicted values of atrazine degradation are presented in Figure 4.7. The agreement between the actual and predicted values of the herbicide atrazine degradation is satisfactory and in accordance with the statistical significance of the quadratic model presented in Table 4.4.



**Figure 4-7 Comparison of actual and predicted values for atrazine degradation**

**Tableau 4-4 ANOVA results for the response surface quadratic model for atrazine removal**

Source	Analysis of variance				
	d.f. <sup>a</sup>	Sum of square	Mean square	F-value	Pr > F
Model	13	16033	1233	12.6	< 0.0001
Residual	26	2552	98.2		
Lack of fit	16	2508	157	35.7	< 0.0001
Pure error	10	43.9	4.39		

<sup>a</sup> Degree of freedom;  $R^2 = 0.863$ .

To rigorously determine the optimal condition for the herbicide atrazine degradation in terms of cost and effectiveness, the energy consumption during electrolysis has to be taken into account. The criteria selected for the optimization condition for atrazine degradation are the following: *i*) treatment time and current intensity have to be minimized with high importance (3/5 weighting factor) in order to reduce the treatment cost; *ii*) electrolyte concentration ranges in the experimental region investigated without any constraint; *iii*) a minimum of 60% of atrazine degradation is imposed. The treatment costs includes energy and electrolyte cost. Based on these criteria imposed, the Design-Expert ® Program Software proposed two interesting solutions, one for each anode material (Table 4.5).

**Tableau 4-5 Determination of optimal condition in terms of cost/effectiveness proposed by Design-Expert ® Program Software**

Solution number	Current intensity (A)	Treatment time (min)	Electrolyte concentration (g.L <sup>-1</sup> )	Anode material	Degradation yield (%)	Treatment cost <sup>a</sup> (\$·m <sup>-3</sup> )
1	1.4	22	1.0	IrO <sub>2</sub>	72.7	0.057
2	1.5	35	1.0	SnO <sub>2</sub>	65.0	0.105

<sup>a</sup> The treatment cost includes only energy and electrolyte consumption.



IrO<sub>2</sub> was found to be the best anode material in term of atrazine degradation efficacy (near 8% higher as compared to the SnO<sub>2</sub> anode). Likewise, the solution number 1 involving IrO<sub>2</sub> anode electrode provides a treatment cost two times lower than the solution number 2 involving SnO<sub>2</sub>. It could be interesting to compare the treatment costs (0.057 and 0.105 US\$.m<sup>-3</sup>) indicated in Table 4.5 with those found in the literature. For instance, electro-oxidation treatment cost (including only, energy and electrolyte cost) was estimated to 1.32 US\$.m<sup>-3</sup> by Tran *et al.* (2009), while treating creosote oily solution (COS) using an electrochemical reactor comprised of rectangular Ti/IrO<sub>2</sub> anode electrodes in the presence of 0.5 g.L<sup>-1</sup> of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 90 min treatment period. Likewise, these treatment costs can be compared to those obtained by Nagata *et al.* (2006) while treating different effluents containing endocrine disrupting chemicals (17β-estradiol, biphenol, pentachlorophenol, dichlorophenol, etc.) using electro-oxidation process with a three-dimensional electrode system. They observed that removal efficiency of pollutants was increased from 60 to 90% as the energy consumption was in the range of 0.1 - 10 Wh.m<sup>-3</sup>. At a cost of 0.06 US\$.kWh<sup>-1</sup>, the energy consumption incurred was at a very low cost ranging between 0.006 10<sup>-3</sup> US\$.m<sup>-3</sup> and 0.6 10<sup>-3</sup> US\$.m<sup>-3</sup>. Though, the relatively high treatment cost reported by Tran *et al.* (2009) could be linked to the complexity of organic pollutant treated and the long retention time (90 min) used than compared to 22 min and 35 min of residence time imposed in the present study.

It should be noted that, the active chlorine produced during electrolysis could react with the herbicide atrazine and lead to the formation of by-products (eg. organochlorine compounds). Subsequently, organochlorine compounds can be oxidized by active chlorine into further intermediates including ring-opened structures. The subsequent oxidation of the ring-opened structure may result in fully oxidized reaction products and lead to the formation of carbon

dioxide (CO<sub>2</sub>). Likewise, the herbicide atrazine and their intermediates can be transformed via attacks of hydroxyl radical into further intermediates, including ring-opened structures. The above mentioned hypothesis of intermediates and CO<sub>2</sub> formation was based on the results described elsewhere (Tran *et al.*, 2010). The same effect was observed, when naphthalene and pyrene synthetic solutions were individually subjected to electrolysis using the same type of anode material (Ti/IrO<sub>2</sub>) in the presence of chloride ions (Tran *et al.*, 2010). However, additional experiments should be carried out to rigorously put into evidence the formation of by products during electrooxidation of the herbicide atrazine.

#### **4.6 Conclusion**

The degradation of atrazine in aqueous medium by electrooxidation process using Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> circular anode electrodes has been studied. An experimental design methodology has been applied to determine the optimal experimental conditions. The factorial design (FD) demonstrated that the current intensity and treatment time are the most influent parameters on the electrochemical oxidation of atrazine. The effect of these two main factors is around 66% on the investigated response, whereas the effect of anode material and the concentration of supporting electrolyte represent 9.1 and 17%, respectively. Using a 2<sup>4</sup> factorial design, the best performance for atrazine degradation (95% of atrazine removed) was obtained by selecting iridium oxide anode electrode (Ti/IrO<sub>2</sub>) operated at a current intensity of 2.0 A during 40 min of treatment time in the presence of 1.0 g NaCl L<sup>-1</sup>. However, with the aim of better understanding the effectiveness of the herbicide atrazine degradation using Ti/IrO<sub>2</sub> (compared to Ti/SnO<sub>2</sub> anode electrode), additional experiments using a voltametric study should be carried out.

Moreover, a central composite design (CCD) was employed to define the optimal operating conditions for atrazine degradation. Current intensity and electrolyte concentration were found to be very meaningful for atrazine degradation using either IrO<sub>2</sub> or SnO<sub>2</sub> anode material. They are positive effect on the response. Ti/IrO<sub>2</sub> operated at a current intensity of 1.4 A during 22 min of treatment time in the presence of 1.0 g NaCl L<sup>-1</sup> was found to be the optimal conditions in terms of cost/effectiveness (73% of atrazine degradation for a total cost of 0.057 US\$.m<sup>-3</sup>). The total cost included only energy and electrolyte consumption.

Indeed, electrooxidation technique using Ti/IrO<sub>2</sub> anode in the presence of sodium chloride could form the basis of an effective and economical process capable of removing organic micropollutants such as a pesticide from water. This treatment process appeared to be a good alternative for the detoxication of drinking water, industrial, agricultural and municipal wastewaters.

#### **4.7 Acknowledgements**

Sincere thanks are extended to the National Sciences and Engineering Research Council of Canada for their financial contribution to this study.

## 4.8 Nomenclature

ANOVA	Analysis of variance;
AOPs	Advanced oxidation processes;
$b_i$	Effect of the factor $i$ ;
CCD	Central composite design;
DOC	Dissolved organic carbon;
DSA	Dimensionally stable anode;
FD	Factorial design;
GC-MS	Gas chromatograph mass spectrometer;
$R^2$	Regression coefficient;
RSM	Response surface methodology;
$X_i$	Coded variable;
Y	Atrazine degradation efficiency.

## 4.9 References

- Berryman d. and I. Giroux. 1994. La contamination des cours d’eaux par les pesticides dans les régions de cultures intensives de maïs au Québec, Campagne d’échantillonnage de 1992 et 1993, Ministère de l’Environnement du Québec, Direction des Écosystèmes Aquatiques, Envirodoq EN940594, report n° PES-4, Québec, QC, Canada, 134 pp. (in French).
- Bournet B., O. Blanplain and F. Kung. 2002. Les pesticides dans les eaux de France - Action préventives – *Bilan, Office International de l’Eau*, Paris, France, 16 pp. (in French).
- Castrilli J.F. and T. Vigod. 1987. Les pesticides au Canada : Étude de la législation et de la politique fédérales, Série protection de la vie, Commission de réforme du droit du Canada, Ottawa, ON, Canada, 144 pp. (in French).
- Cominellis C. 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. *Electrochimica Acta* 39 (11-12), 1857-1862.
- Drogui P., J.F. Blais and G. Mercier. 2007. Electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patents Eng.* 1, 257-272.
- Drogui P., S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard and A. Rambaud. 2001. Hydroxide peroxide production by water electrolysis: Application to disinfection. *J. Appl. Electrochem.* 31, 877-882.
- Edelahi M.C., N. Oturan, M.A. Oturan, Y. Padellec, A. Bermond, K and El Kacemi. 2004. Degradation of diuron by the electro-Fenton process. *Environ. Chem. Lett.* 1, 233-236.

- Environment Canada. 2005. Pesticides utilization in Canada: A compilation of current sales and use data. S. Brimble, P. Bacchus, P.Y. Caux (Editors). *Environment Canada Pesticide Program Coordinating Committee*, Cat. No En4-56/2005E, Ottawa, ON, Canada, 144 p.
- Flury M. 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils : A review. *J. Environ. Qual.* 25, 22-45.
- Gallard H. and J. De Laat. 2001. Kinetics of oxidation of chlorobenzene and phenyl-urea by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) and Fe(III). *Chemosphere* 42, 405-413.
- Giroux I. 1998. Impact de l'utilisation des pesticides sur la qualité de l'eau des bassins versants des rivières Yamaska, L'Assomption, Chaudière et Boyer, Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, Direction des Écosystèmes Aquatiques, Québec, QC, Canada, 48 pp. (in French).
- Gouy V. and J.J. Gril. 2003. Diagnostic de la pollution diffuse par les produits phytosanitaires et solutions correctives. Groupe Français des Pesticides (GFP) : Transfert des produits phytosanitaires, diagnostic de pollution et solution correctives, Lyon, France, May 15-17, Cemagref Éditions, BP22-92162, Antony, France. (in French).
- Grimm J., D. Bessarabov and R. Sanderson. 1998. Electroassisted method for water purification. *Desalination* 115, 285-294.
- Guivarch E.N. and M.A. Oturan. 2003. Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environ. Chem. Lett.* 1, 165-168.
- Haaland D.P. 1989. Experimental design in biotechnology. *Marcel Dekker Inc.*, New York, NY, USA.

- Kapalka A., G. Foti and C. Comninellis. 2008. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 38, 7-16.
- Kuo W.G. 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res.* 26 (7), 881-886.
- Legube B., J. De Laat and J.P. Croué. 1996. Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide technique, Agence de l'eau Loire-Bretagne, Orléans, France, 198 pp. (in French).
- Leonard R.A. 1990. Movement of pesticides into surface water. Chapter 9, in: H.H. Cheng (Ed.), Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling. *Soil Sci. Soc. Am. Book Series*, No 2, Madison, WI, USA, pp. 303-349.
- Madrigal-Monarez I. 1997. Rétenion des pesticides dans les sols des dispositifs tampons, enherbés et boisé, rôle de la matière organique. Ph.D. thesis, Institut agronomique de Paris Grignon, France, 218 pp. (in French).
- Malpass G.R.P, D.W. Miwa, S.A.S Machado, P. Olivi and A.J. Motheo. 2006. Oxidation of the pesticides atrazine at DSA electrodes. *J. Hazard. Mater.* B137, 565-572.
- Martinez-Huitle C.A. and S. Ferro. 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 35, 1324-1340.
- Martínez-Huitle C.A. and S. Ferro. 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal. B: Environ.* 87, 105-145.

- Myers R.H. and D.C. Montgomery. 2002. Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments, 2<sup>nd</sup> ed, John Wiley and Sons, New York, NY, USA, 798 pp.
- Oturan M.A., J.J. Aaron, N. Oturan and J. Pinson. 1999. Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method. *Pestic. Sci.* 55 (5), 558-562.
- Panizza M. and G. Cerisola. 2004. Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5470-5475.
- Patty L., B. Real and J. Gril. 1997. The use of grassed buffer strips to remove pesticides, nitrate and soluble phosphate compounds from runoff water. *Pestic. Sci.* 49, 243-251.
- Plumb J.A. and N. Areechon. 1990. Effect of malathion on humoral immune response of channel catfish. *Dev. Comp. Immunol.* 14, 355-358.
- Rodier J., C. Bazin and J.P. Broutin. 1996. L'analyse de l'eau, eaux naturelles eaux résiduaires, eau de mer, 8<sup>th</sup> Edition, Donud, Paris, France (in French).
- Spadaro J.T., I. Lorne and V. Renganathan. 1994. Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1389-1393.
- Tahmasseb L.A., S., Néliu, L. Kerhoas and J. Einhorn. 2002. Ozonation of chlorophenylurea pesticides in water : reaction monitoring and degradation pathways. *Sci. Total Environ.* 291, 33-44.
- Tran L., P. Drogui, J.F. Blais and G. Mercier. 2009. Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode. *J. Hazard. Mater.* 164, 1118-1129.



- Wauchope R.D. 1976. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields – a review. *J. Environ. Qual.* 7 (4), 459-472.
- Yoon Y., P. Westerhoff, S.A. Snyder, E.C. Wert and J. Yoon. 2007. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration. *Desalination* 202, 16-23.
- Zaviska F., P. Drogui, G. Mercier and J.F. Blais. 2009. *In situ* hypochlorous generation for the treatment of dye-containing effluents. *J. Appl. Electrochem.* 39, 2397-2408.
- Abdessalem A.K., N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui and M.A. Oturan. 2008. Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron. *Appl. Cat. B Environ.* 78, 334-341.
- Yavuz Y. and A.S. Kaporal. 2006. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium metal oxide electrode. *J. Hazard. Mater.* B136, 296-302.
- Tran L., P. Drogui, G. Mercier and J.F. Blais. 2010. Comparison between Fenton oxidation process and electrochemical oxidation for PAH removal from an amphoteric surfactant solution. *J. Hazard. Mater.* 40, 1493-1510.
- Nagata R., M. Prosnansky and Y. Sakakibara. 2006. Electrochemical treatment of trace endocrine disrupting chemicals with a three-dimensional electrode system”. *J. Adv. Oxidation Technol.*, 9(1), 97-102.



## **CHAPITRE 5**

### **ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF CHLORTETRACYCLINE USING Ti/IrO<sub>2</sub> AND Ti/PbO<sub>2</sub> ANODE ELECTRODES: APPLICATION OF THE EXPERIMENTAL DESIGN METHODOLOGY**

Le Chapitre 5 est constitué de l'article suivant:

François Zaviska, Patrick Drogui, Jean-François Blais, Guy Mercier and Samuel De La  
Rochebrochard d'Auzay (2009) Electrochemical oxidation of chlortetracycline using Ti/IrO<sub>2</sub> and  
Ti/PbO<sub>2</sub> anode electrodes: Application of the experimental design methodology. Article soumis à  
*Journal of environmental engineering* le 10 mars 2011.



## **5 ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF CHLORTETRACYCLINE USING TI/IRO<sub>2</sub> AND TI/PBO<sub>2</sub> ANODE ELECTRODES: APPLICATION OF THE EXPERIMENTAL DESIGN METHODOLOGY**

### **5.1 Abstract**

The degradation of chlortetracycline hydrochloride in aqueous medium (initial concentration of 10 mg.L<sup>-1</sup>) has been studied by electrooxidation process using Ti/PbO<sub>2</sub> and Ti/IrO<sub>2</sub> anode electrodes. The performance of the electrolytic cell resulted from its capability of reacting on the pollutants by using indirect and direct effects of electrical current where active chlorine and hydroxyl radical are electrochemically generated to carry out the oxidation. Different operating parameters were investigated such as current density, reaction time and temperature. The optimal experimental parameters for chlortetracycline degradation have been investigated by using a Central Composite Design (CCD) methodology. It has been demonstrated that under the optimal conditions determined by this method, electrooxidation can economically be applied to oxidize chlortetracycline (96% of degradation for a total cost 3.23 \$US.g<sup>-1</sup> of chlortetracycline removed) while using Ti/PbO<sub>2</sub> anode operated at a current intensity of 2.0 A during 49 min of treatment time and a temperature imposed of 14°C.

### **5.2 Keywords**

Chlortetracycline; Antibiotics; Electrochemical oxidation; Ti/PbO<sub>2</sub> anodes; Ti/IrO<sub>2</sub> anodes; Power consumption.

### 5.3 Introduction

The discharge of antibiotics into the environment is one of the major and global public health issues that need urgent action. For instance, most of the antibiotic compounds in the farming industry are excreted via feces and urine as unmodified parent compounds, with only small fractions being metabolized (Halling-Sorensen 2000; Ji *et al.*, 2009; Sarmah *et al.*, 2006). Residues of veterinary pharmaceuticals, including chlortetracycline discharged from municipal wastewater treatment plants and agricultural runoff, are frequently detected in surface water, groundwater, and even drinking water (Kolpin *et al.*, 2002; Miao *et al.*, 2004; Tolls 2001). These findings have raised concern regarding potential human health effects caused by low levels of antibiotics in drinking water, as well as the transfer and spread of antibiotic resistant genes among microorganisms (Zhang *et al.* 2009). Globally, a very low proportion (< 1%) of these antibiotic compounds participates to the total DOC from pollutants in contaminated water, but their presence in water has to be taken into account owing to their potential toxicity for humans. Thus, it is of great importance to develop efficient and cost-effective treatment technologies for removal of such compounds.

In the goal of treating water and wastewater containing organic toxic compounds (such as antibiotics and other pharmaceuticals), a variety of research addressing methods for treatment has been conducted. Generally, biological treatment processes have been shown to be ineffective in the removal of antibiotics (Adams *et al.* 2002; Halling-Sorensen *et al.* 1998). It has been found by Ingerslev and Halling-Sorensen (2000) that twelve sulphonamide antibiotics were not readily biodegradable in activated sludge. Likewise, Kummerer *et al.* (1997) investigated the effectiveness of the treatment of hospital and pharmaceutical wastewater at several wastewater treatment plants in Germany. This work showed that many pharmaceutical products could not

be biodegraded during conventional biological treatment. However, other methods can be used to remove antibiotics such as adsorption, biosorption, ozonation, membrane techniques (reverse osmosis), AOPs including  $O_3/H_2O_2$ , UV/ $O_3$ , UV/ $H_2O_2$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}$ , e.g. (Adams *et al.*, 2002; Ji *et al.*, 2009; Rey *et al.*, 1999). Among them, oxidative treatments using AOPs have been successfully applied to degrade various pharmaceutical compounds present in polluted water. For instance, three AOPs ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ,  $O_3/UV$  and  $H_2O_2/UV$ ) have been used by Hofi *et al.* (1997) for removal AOX and COD in pharmaceutical wastewater. In spite of the good oxidation of refractory organic compounds, the complexity of these methods (AOPs), high chemical consumption and relatively higher treatment cost constitute major barriers for field application purposes (Martinez-Huitle and Ferro 2006).

An alternate method can be the application of electrochemical oxidation for water and wastewater treatment. This type of technology has been widely applied for the treatment of different effluents containing refractory organic compounds (textile effluents (Wang *et al.*, 2004), landfill leachate (Deng and Englehardt 2007; Martinez-Huitle and Ferro 2006), olive oil wastewater and domestic sewage sludge (Morao *et al.*, 2004), tannery effluent (Panizza and Cerisola 2004; Rao *et al.*, 2001) using different electrode materials. The interest of using electrochemical oxidation is based on its capability of reacting on the pollutants by using both direct and indirect effects of electrical current (Drogui *et al.*, 2007; Martinez-Huitle and Ferro 2006). Direct oxidation may be achieved through mineralization with hydroxide radical ( $OH^\circ$ ) produced by DSA having high oxygen overvoltage, such as  $SnO_2$ ,  $PbO_2$  and  $IrO_2$  (Comninellis and Pulgarin 1991; Comninellis 1994; Panizza *et al.*, 2000). In fact,  $OH^\circ$  radicals are exclusively generated on the anode electrodes from the oxidation of water and organic compounds can be completely transformed or degraded by reaction with adsorbed  $OH^\circ$  radicals. Indirect oxidation

can be achieved through electrochemical generation of a mediator in solution (such as, HClO, HBrO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, and others) to convert toxic organics to a less harmful product by using graphite or noble metal anodes (Drogui *et al.*, 2001, 2007; Rajeshwar and Ibanez 1997). This technique has widely proved to be a clean, flexible and powerful tool for the development of new methods for waste and water treatment (Drogui *et al.*, 2001; Grimm *et al.*, 1998).

The purpose of this study is to quantify the efficiency of an electrochemical oxidation process for the treatment of waters contaminated by antibiotics using Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> circular anode electrodes. The organic micro-pollutant studied in this work was the chlortetracycline which is widely used in the farming industries in Canada and other countries. Chlortetracycline belongs to tetracycline family and its derivatives compounds. Tetracyclines are amphoteric molecules and have multiple functional groups (phenol, amino, alcohol, e.g.) that are charged and/or capable of electronic coupling (Ji *et al.*, 2009). Consequently, various specific interactions (electron donor acceptor, Lewis acid-base, electrostatic) might exist between the multiples functionalities and can greatly influence their removal from waters and wastewaters. The first objective of the study was to determine the effectiveness of this electrooxidation approach to degrade chlortetracycline (CTC). For this an optimization of operational procedures and conditions was established. An experimental design methodology (Myers and Montgomery 2002) was chosen to investigate the influence of the principal experimental parameters (current intensity, electrolysis time, electrolyte concentration and type of anode material) on the efficiency of the electrochemical degradation of chlortetracycline. A second objective of the study was to use a statistical methodology for a rational analysis of the combination of operational factors that led to the best treatment process. A FD and a CCD methodology have been successively applied in order to investigate the main and interaction effects of the factors and to optimize CTC degradation by



electrooxidation process. The third objective was to put into evidence the contribution of indirect effect versus direct effect while oxidizing CTC using electrooxidation process.

## **5.4 Materials and methods**

### **5.4.1 Chemicals**

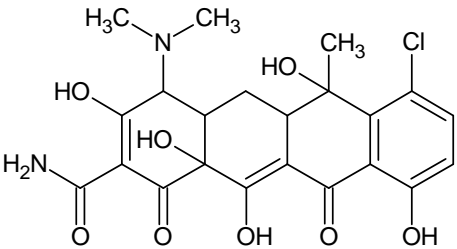
Chlortetracycline hydrochloride (7-Chloro-4-(dimethylamino)-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahydro-3,6,10,12,12a-pentahydroxy-6-methyl-1,11-dioxo-2-naphthacene-carboxamide) was obtained from Sigma-Aldrich Company and has a purity of 99%. Its water solubility is  $8.6 \text{ g.L}^{-1}$ . Some important characteristics of the CTC antibiotic are shown in Table 5.1. NaCl (99% purity) and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (99% purity) analytical grade reagents were purchased from Laboratoire Mat (Beauport, QC, Canada).

### **5.4.2 Preparation of the CTC synthetic solution**

The solution of CTC was prepared in a 10 L glass-tank containing 8 L of distilled water in which 80 mg of CTC was added. Conditioning was carried out at a high speed of 750 rpm for a 20 min period. Mixing was achieved by an agitator (Caframo RZR50 rotor) having a rotational speed of 500 rpm and using three blade axial impeller (Stainless steel SS-316L) with a 7.5 cm diameter. The resulting mixture constituted the synthetic CTC (final concentration =  $10 \text{ mg CTC L}^{-1}$ ) in which chloride sodium and sulfate sodium was added at a concentration of  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , respectively. The fact of adding salts is, firstly for improvement of the solution conductivity, and secondly, is to improve the oxidizing conditions by hypochlorous acid production via anodic chloride ion oxidation. One may note that such concentrations of  $100 \text{ mg Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$  and  $100 \text{ mg}$

NaCl L<sup>-1</sup> are representative values of salts often encountered in municipal wastewaters (Metcalf & Eddy Inc. 2003).

**Tableau 5-1 Characteristics of the CTC antibiotic**

Parameters	Units	Chlortetracycline hydrochloride (CTC)
Molecular structure		
Formula		C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .HCl
MW <sup>a</sup>	(g.mol <sup>-1</sup> )	515.3
Density	(g.mL <sup>-1</sup> )	1.1
Solubility in water	(mg.mL <sup>-1</sup> )	8.6
pK (25 °C)	-	9.3

<sup>a</sup> *Molecular weight.*

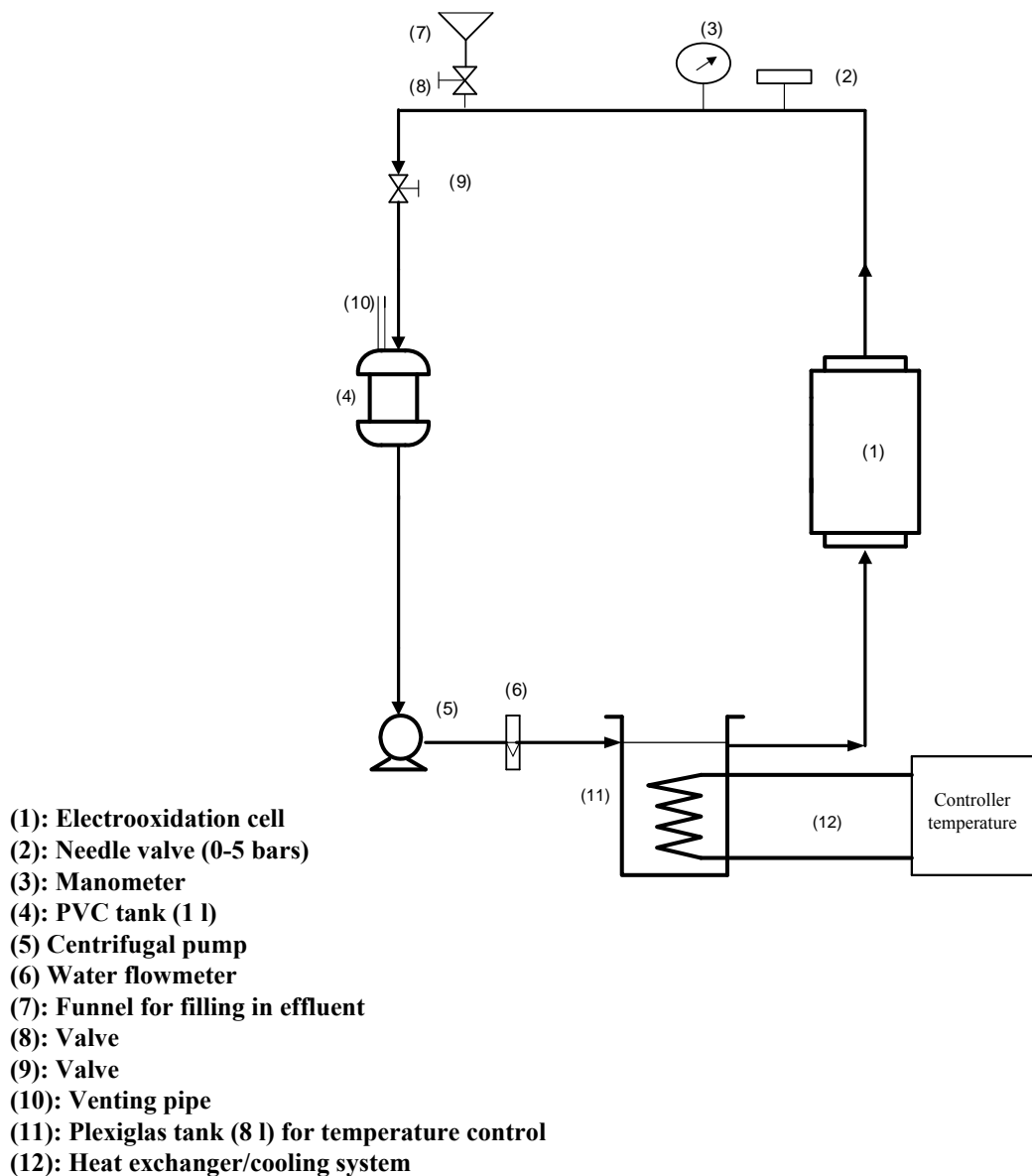
### 5.4.3 Electrolytic reactor set-up

The reactor unit used in the present work had 2 L of capacity and was made of PVC material with a dimension of 15 cm (height) x 14 cm (diameter). The electrolytic cell was comprised of two anode and two cathode electrodes in the form of expanded metal, each having a solid surface area of 65 cm<sup>2</sup> and a void surface area of 45 cm<sup>2</sup>. The electrodes were circular disks (12 cm diameter x 0.1 cm thick) and titanium (Ti) was used as cathode. The circular anode electrodes (12 cm diameter x 0.1 cm thick) were respectively titanium coated with iridium oxide (Ti/IrO<sub>2</sub>)

and titanium coated with lead (Ti/PbO<sub>2</sub>). The inter-electrode gap was 10 mm in the three electrolytic cells. The electrodes were horizontally installed inside the electrolytic cell and each anode was immediately followed by a cathode. The electrodes were supplied by Electrolytica Inc (Amherst, NY, USA).

#### **5.4.4 Experimental unit**

The assays were carried out in a closed loop, depicted schematically in Figure 5.1. A one liter of PVC reservoir (4), a recycling pump (5), a heat exchanger/cooling system for temperature control (11) and the electrolytic cell (1) constitute the loop. The assays were conducted in batch recirculation mode with a flow of wastewater entering the bottom of the cell. The recycle flow rate was imposed at 2 L.min<sup>-1</sup> and was measured using a flow-meter (6). A total volume of 9.0 L of liquid was recycled in the unit. A 5.5 L liquid volume was maintained in the Plexiglas tank (11) for temperature control. A needle valve (2) installed before a manometer (3) allowed controlling the hydrostatic pressure inside the cell. The excess of gas generated during electrolysis was rejected out of the system by means of a venting pipe (10) fixed on the 1-litre PVC reservoir. At the start of each assay, the raw effluent was injected in the experimental unit by means of a funnel (7) installed in the pipe and connected to the recycling pump, which allowed adding a working volume of 9.0 L. The electrochemical cell was operated under galvanostatic conditions, with current densities imposed during a period of treatment ranging from 10 to 60 min. Current densities were imposed by means of a DC power source, Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, ON, Canada) with a maximum current rating of 70 A at an open circuit potential of 40 V. Before setting the power supply, the liquid was recycled until the desired temperature was imposed by mean of the heat exchanger/cooling system (12). During the experiments the temperature was monitored but pH was measured but not controlled.



**Figure 5-1 Schematic view of the electrooxidation cell with a recirculation loop**

### 5.4.5 Experimental design

Experimental design of the electrooxidation process for CTC degradation was carried out using successively FD and CCD methodology. FD was employed to firstly investigate the main effects and interaction effects of the factors on the percentage of degradation for CTC. Subsequently,

CCD was used for the optimization of electrooxidation process for CTC degradation. A fourfactorial and a two-level central composite design, with six replicate at the center of experimental region for each categorical factor, led to a total number of forty experiments employed for response surface modeling. The independent process variables used in this study were: the applied current intensity ( $X_1$ ), application time ( $X_2$ ), temperature ( $X_3$ ) and type of anode (categorical factor) ( $X_4$ ). CTC degradation efficiency ( $Y_1$ ) and energy consumption ( $Y_2$ ) were considered as dependent factors (responses). The values of process variables and their variation limits were selected based on the preliminary experiments carried out while treating dye-containing effluents (Zaviska *et al.*, 2009). The experimental region investigated for CTC degradation and the code values are shown in Table 5.2. Experimental data were analyzed using Design-Expert 7.1 program software including ANOVA in order to obtain the interactions between the process variables.

#### **5.4.6 Analytical details**

##### **5.4.6.1 Operating parameters**

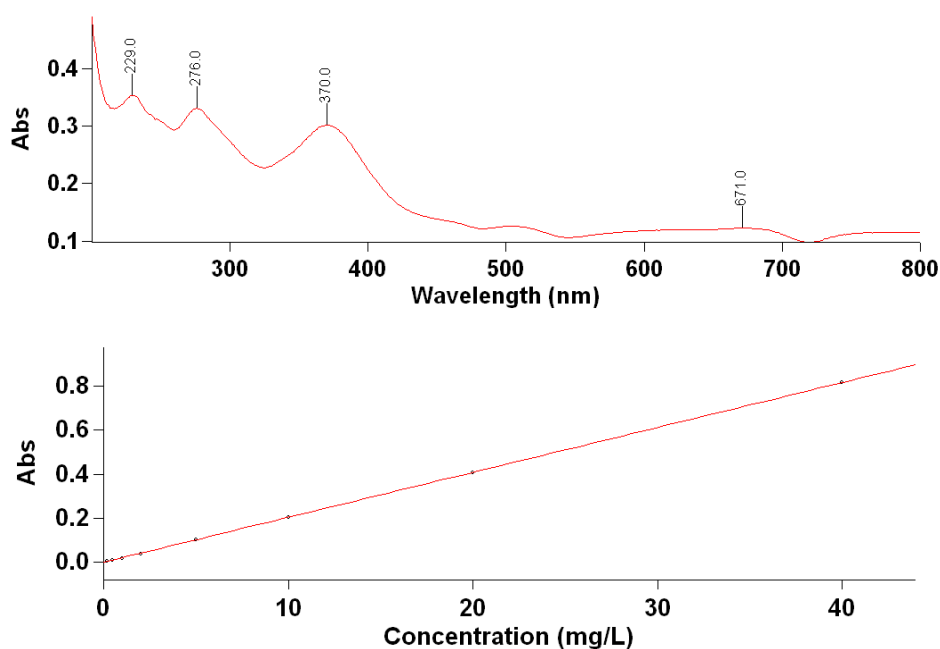
The pH was determined using a pH-meter (Fisher Acumet model 915) equipped with a doublejunction Cole-Palmer electrode with Ag/AgCl reference cell. A conductivity meter (Oakton Model 510) was used to determine the ionic conductivity of the effluent. The total chlorine concentration was estimated by an iodometric method by titration with thiosulfate in the presence of starch.

**Tableau 5-2 Data for optimization operation: experimental range and levels of independent process variables**

Coded variables ( $X_i$ )	Factor ( $U_i$ )	Experimental field		$U_{i,0}$	$\Delta U_i$
		Min value	Max value		
		(-1)	(+1)		
$X_1$	$U_1$ : Current intensity (A)	1.0	3.0	2.0	1.0
$X_2$	$U_2$ : Electrolysis time (min)	20	60	40	20
$X_3$	$U_3$ : Temperature ( $^{\circ}$ C)	5	22	13.5	8.5
$X_4$	$U_4$ : Type of anode	Ti/IrO <sub>2</sub>	Ti/PbO <sub>2</sub>	-	-

#### 5.4.6.2 Analysis of CTC

The progress of electrochemical degradation of CTC in solution was firstly monitored by absorbance measurements (absorption peaks previously determined) by using a spectrophotometer UV Cary 50 (Varian, Canada). The UV-visible absorption spectrum of CTC solution is shown in Figure 5.2. This spectrum is characterized by three main peaks located in the ultraviolet region at 229, 276 and 370 nm, respectively. The absorption peak measured at the wavelength of 370 nm was chosen to evaluate the residual CTC concentration because at this wavelength there was less interference. A calibration curve of known CTC concentration versus absorbance (370 nm) was used to calculate the residual CTC concentrations and define effluent treatment as chromatography analysis was laborious.



**Figure 5-2 UV-Visible absorption spectrum of CTC in water ( $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , optical path  $l = 1 \text{ cm}$ ) and calibration curve of known CTC concentration versus absorbance measured at 370 nm)**

However, once determined the optimal conditions for CTC degradation, additional analysis using liquid chromatography mass spectrometer (LC-MS/MS) was carried out to rigorously verify residual CTC concentration and the effectiveness of the process. Analyses of CTC were carried out after extraction and purification on a solid phase using Oasis HLB-cartridges (Oasis® hydrophilic-hydrophobic sorbents, Waters Corporation). The Oasis-cartridge was successively conditioned by rinsing with 10 mL of methanol (99.8% reagent, Fisher Scientific, Canada) and 3 mL of distilled water. Subsequently, 250 mL of sample (antibiotic solution) was loaded onto the cartridge where it is entirely filtered drip. Antibiotic retained on the Oasis-cartridge were then eluted with 4 mL of methanol. After elution, the sample was subjected to evaporation and then recovered in a mixture comprised of water and methanol (with a ratio water/methanol of

35:65). The mixture water/methanol contained 2 mM of ammonium acetate. The pH of the mixture was previously adjusted to approximately 2.0 using chlorhydric acid. The extraction solution was then analyzed using a liquid chromatography (LC) on a C18 column (2.1 mm internal diameter, 10 cm long and 5  $\mu\text{m}$  particle size) coupled to a Quattro Ultima Platinum mass spectrometry (MS/MS) operated automatically using micro injector pump (Water 1525, Waters Corporation). Two mobile phases (A and B) were used during analysis: 0.05%  $\text{CH}_2\text{O}_2$  in acetonitrile (phase A) and 1%  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  in water (phase B). The injection of the two mobile phases was programmed as follows: 91% (B) and 9% (A) for 2 min, 58% (B) and 42% (A) for 12 min, 100% (A) for 17 to 25 min, 50% (B) and 50% (A) during 27 min and 91% (B) and 9% (A).

## **5.5 Results and discussion**

### **5.5.1 Effect of the experimental parameters on the kinetic degradation of CTC by means of the experimental FD methodology**

The influence of four main factors has been investigated: current intensity ( $U_1$ ), electrolysis time ( $U_2$ ), temperature ( $U_3$ ) and type of anode ( $U_4$ ) on the efficiency of CTC on kinetic degradation using the experimental design methodology by means of factorial matrix ( $2^k$ ). In this type of design, variables ( $k$ ) are set at two levels (minimum) and (maximum) normalized as (-1) and (+1). With such a design, it is possible to determine the average and the principle effects of each factors and their interaction 2 to 2, 3 to 3, until  $k$  factors (Myers and Montgomery 2002). The experimental response associated to a  $2^4$  factorial design (four variables) is represented by a linear polynomial model with interaction:



**Équation 5-1**

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{14} X_1 X_4 + b_{23} X_2 X_3 + b_{24} X_2 X_4 + b_{34} X_3 X_4$$

Where Y represents the experimental response,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  and  $b_4$  represents the estimation of the principal effect of the factor  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  and  $X_4$ , respectively, for the response Y, whereas  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ ,  $b_{14}$ ,  $b_{23}$ ,  $b_{24}$  and  $b_{34}$  represent the estimation of interaction effect between the corresponding factors for the response. The response (Y) investigated is the CTC degradation efficacy. The coefficients of the equation model were calculated in the experimental field listed in Table 5.2. The choice of the limits of the investigated region is referred to a previous works (Zaviska *et al.*, 2009). The experimental design and results are represented in Table 5.3. From this Table, it can be seen that the best performances of CTC degradation were recorded using Ti/PbO<sub>2</sub> anode electrode. Using Ti/PbO<sub>2</sub> anode electrode, CTC concentrations in solution could be optimally diminished up to 97-99% by imposing a current density of 3.0 A for 60-min reaction period. It is well-known the type of anode can greatly influence electrochemical oxidation processes (Comninellis and Nerini 1995; Zaviska *et al.*, 2009). This can be attributed to the different crystalline natures of electrodes that catalyses the reactions of electrochemical oxidation (Comninellis 1992). In our experiment, the degradation of CTC occurred due to the generation of active chlorine that is powerful oxidizing specie. On the other hand, OH<sup>•</sup> radical should also be generated on the catalytic anode (such as Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub>). In fact, during electrolysis the organics in the solution can be decomposed by both direct anodic electrochemical oxidation (by means of OH<sup>•</sup>) and indirect electrochemical oxidation via mediators, such as hypochlorite ion and hypochlorous acid. Both situations would lead to the formation of powerful oxidizing agents capable of degrading the CTC.

Several authors argue that, direct oxidation by Ti/IrO<sub>2</sub> anodes occurs through the formation of a higher oxide M-O<sub>x+1</sub> in the lattice rather than hydroxyl radicals owing to a higher adsorption enthalpy of the M-OH, M being the anode electrode (Kapalka *et al.*, 2008; Martinez-Huitle and Brillas 2009; Martinez-Huitle and Ferro 2006). By comparison, on Ti/PbO<sub>2</sub> anodes, hydroxyl radicals play an important role due to the weak interaction between the hydroxyl and the electrode surface. As general rule, the weaker the interaction, the higher is the anode reactivity for organics oxidation. This is one of the reasons for which Ti/PbO<sub>2</sub> anode electrode is more effective for CTC degradation compared to Ti/IrO<sub>2</sub>. The experimental response associated to a 2<sup>4</sup> factorial design (four variables) is represented by a linear polynomial model with interaction:

**Équation 5-2**

$$Y = 73.9 + 12.3X_1 + 9.60X_2 - 1.73X_3 + 2.29X_4 + 0.41X_1X_2 + 0.71X_1X_3 + 0.35X_1X_4 + 0.87X_2X_3 - 0.89X_2X_4 - 0.26X_3X_4$$

**Tableau 5-3 Experimental factorial matrix in the 2<sup>4</sup> design for calculation of effects for different anode materials (Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub>) and comparison of actual and predicted values**

Experimental number	Applied current (A)	Application time (min)	Temperature imposed (°C)	Type of anode electrode	Actual CTC degradation (%)	Predicted CTC degradation (%)	Relative deviation
1	1.0	20	5°C	Ti/IrO <sub>2</sub>	55.5	52.2	3.3
2	1.0	60	5°C	Ti/IrO <sub>2</sub>	68.8	71.4	-2.6
3	1.0	20	22°C	Ti/IrO <sub>2</sub>	44.2	45.5	-1.3
4	1.0	60	22°C	Ti/IrO <sub>2</sub>	70.3	68.3	2.0
5	3.0	20	5°C	Ti/IrO <sub>2</sub>	72.3	75.3	-3
6	3.0	60	5°C	Ti/IrO <sub>2</sub>	95.7	94.5	1.2
7	3.0	20	22°C	Ti/IrO <sub>2</sub>	72.5	71.5	1.0
8	3.0	60	22°C	Ti/IrO <sub>2</sub>	93.6	94.2	-0.6
9	1.0	20	5°C	Ti/PbO <sub>2</sub>	57.8	56.7	1.1
10	1.0	60	5°C	Ti/PbO <sub>2</sub>	74.2	75.9	-1.7
11	1.0	20	22°C	Ti/PbO <sub>2</sub>	52.3	51.9	0.4
12	1.0	60	22°C	Ti/PbO <sub>2</sub>	70.0	71.1	-1.1
13	3.0	20	5°C	Ti/PbO <sub>2</sub>	82.0	81.6	0.4
14	3.0	60	5°C	Ti/PbO <sub>2</sub>	98.7	97.3	1.4
15	3.0	20	22°C	Ti/PbO <sub>2</sub>	77.8	77.8	0
16	3.0	60	22°C	Ti/PbO <sub>2</sub>	96.7	97.0	-0.3

The model was calculated using the Design-Expert ® Program Software (Design Expert 7, 2007, Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA). The comparisons of actual and predicted values of CTC removal are listed in Table 5.3. The low relative deviation values recorded (between the actual and predicted values) indicate that the linear polynomial model described by equation 2 is satisfactory. From equation 2, it can be seen that the degradation of CTC is very influenced by the current intensity ( $b_1 = + 12.3$ ) which has positive effect on the studied response. The percentage of CTC degradation increases on average of 24.6% ( $2 \times 12.3$ ) when the current intensity goes from 1.0 to 2.0 A. The second most important factor on the degradation of CTC is the electrolysis time with a positive effect ( $b_2 = +9.60$ ). The increase of electrolysis duration contributes to increase the degradation rate of the CTC. The percentage of CTC degradation increases on average of 19.2% ( $2 \times 9.60$ ) when the electrolysis time goes from 20 to 60 min. However, the effects of the temperature ( $b_3 = - 1.73$ ) and anode material ( $b_4 = + 2.29$ ) are relatively weak, the temperature effect being negative. The percentage of CTC degradation decreases on average of 3.46% ( $2 \times 1.73$ ) when the temperature goes from 5.0 to 22°C. Among the interaction terms, ( $X_2X_4$ ) and ( $X_2X_3$ ) have the most important coefficient ( $b_{24} = -0.89$  and  $b_{23} = + 0.87$ , respectively), the effect of the first one being negative, whereas the second one is positive. In both cases, the contribution of the interaction effects on the percentage of CTC degradation was low. Pareto analysis can be used to give more significant information to interpret these results (Haaland 1989; Myers and Montgomery 2002). Indeed, this analysis calculates the percentage effect of each factor on the response, according to the following relation:

Équation 5-3 
$$P_i = \left( \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) * 100 \quad (i \neq 0)$$

$b_i$  represents the estimation of the principal effect of the factor  $i$ . Figure 5.3 represents the Pareto graphic analysis.

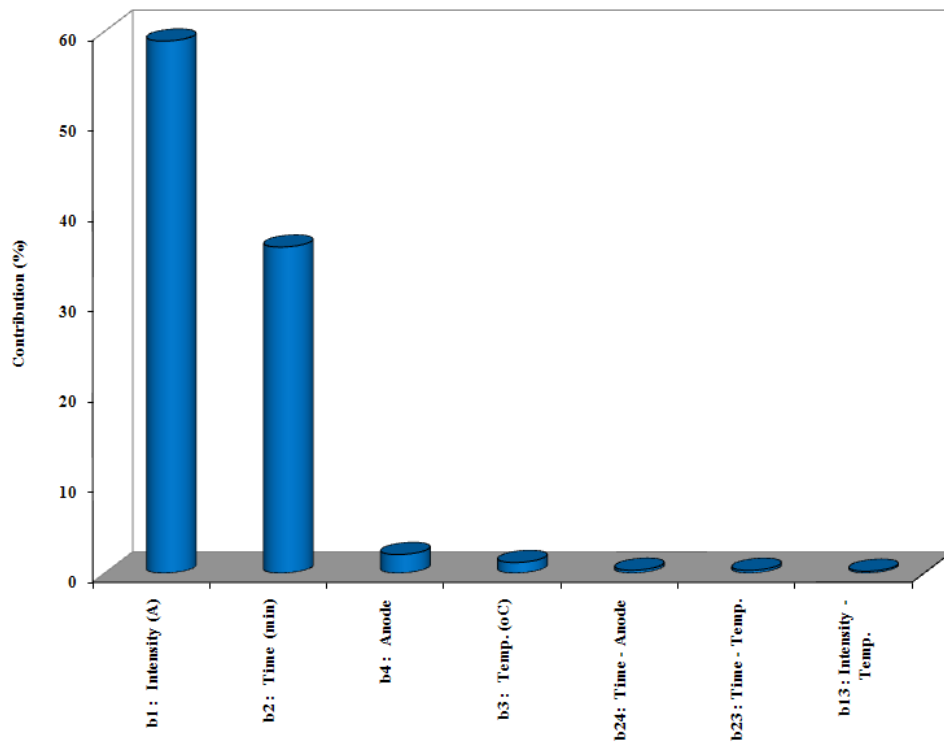


Figure 5-3 Graphical Pareto analysis

It can be seen that the current intensity ( $X_1$ ) and the treatment time ( $X_2$ ) are the most determining factors on the degradation of CTC, their effect is 95% (the sum of the two effects) on the investigated response. However, the temperature, the anode material and the others interactions effects represent only 5% on the investigated response (CTC degradation rate).

### 5.5.2 Optimization of electrochemical oxidation process for CTC degradation

In this section, the optimal values of three factors: current intensity ( $U_1$ ), electrolysis time ( $U_2$ ), temperature ( $U_3$ ) for the degradation of CTC were studied for each categorical factor ( $U_4$ :  $PbO_2$  and  $IrO_2$ , respectively). For that, we have chosen the approach of CCD. Indeed, this design is formed by uniformly distributed points within the space of the coded variable ( $X_i$ ). One of the advantages of CCD is the possibility to explore the whole of the experimental region and the usefulness of interpolating the response. The experimental response associated to a CCD matrix is represented by a quadratic polynomial model:

**Équation 5-4** 
$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot X_i^2 + \sum_j \sum_{i=2}^k b_{ij} \cdot X_i \cdot X_j$$

Where:

- Y Experimental response;
- $b_0$  Average of the experimental response;
- $b_i$  Estimation of the principal effect of the factor  $j$  for the response  $Y$ ;
- $b_{ii}$  Estimation of the second effect of the factor  $i$  for the response  $Y$ ;
- $b_{ij}$  Estimation of the interaction effect between factors  $i$  and  $j$  for the response  $Y$ .

The coefficients of this model are calculated in the experimental region (see Table 5.4) using the least square method (Myers and Montgomery 2002):

$$\text{Équation 5-5} \quad B = (X^T X)^{-1} X^T Y$$

With B, vector of estimates of the coefficients; X, model matrix; Y, vector of the experiment results. The experimental values of  $U_i$  can be calculated from the coded variables  $X_i$  using the following equation:

$$\text{Équation 5-6} \quad X_i = \frac{U_i - U_{i,0}}{\Delta U_i}$$

Where:

$U_{i,0} = (U_{i,max} + U_{i,min}) / 2$ , represents the value of  $U_i$  at the center of the experimental field;

$\Delta U_i = (U_{i,max} - U_{i,min}) / 2$ , represents the step of the variation, with  $U_{i,max}$  and  $U_{i,min}$  which are the maximum and minimum values of the effective variable  $U_i$ , respectively.

The CCD matrix allows the description of a region around an optimal response. It is comprised of factorial matrix (described above) and 12 additional experiments carried out for each categorical factor ( $\text{IrO}_2$  and  $\text{PbO}_2$  anode material, respectively). The twelve additional assays consisted of six runs required at the center of the experimental region investigated, plus six other axial runs (Table 5.4). For the axial runs matrix,  $\alpha$  has been chosen in order to have iso-variance

property by using rotation, with  $\alpha = (N_f)^{1/4} = 1.682$ ,  $N_f$  being the number of points required for the factorial matrix. Thus, the regression model in terms of coded variables has been expressed by the following second-order polynomial equation:

**Équation 5-7** 
$$Y_1 = 86.58 + 11.93X_1 + 10.57X_2 - 1.23X_3 + 4.30X_4 - 3.59X_1^2 - 5.03X_2^2 - 3.24X_3^2 + 3.24X_4^2 + 0.41X_{12} + 0.71X_{13} + 0.44X_{14} + 0.88X_{23} + 0.19X_{24} - 0.17X_{34}$$

With  $X_i$  varying from -1.682 and + 1.682 and  $Y_1$  represents the percentage of CTC degradation. In terms of actual factors, an empirical relation between CTC degradation efficiency and the variables has been expressed by the following second-order polynomial equation for each categorical factor ( $\text{IrO}_2$  and  $\text{PbO}_2$ , respectively):

**Équation 5-8 For  $\text{IrO}_2$ :** 
$$Y_{\text{IrO}_2}^1 = +4.24 + 23.89U_1 + 0.41U_2 + 0.71U_3 + 0.02.U_1U_2 + 0.08U_1U_3 + 0.005U_2U_3 - 3.59U_1^2 - 0.01U_2^2 - 0.04U_3^2$$

**Équation 5-9 For  $\text{PbO}_2$ :** 
$$Y_{\text{PbO}_2}^1 = +10.85 + 24.78U_1 + 1.43U_2 + 0.67U_3 + 0.02U_1U_2 + 0.08U_1U_3 + 0.005U_2U_3 - 3.59U_1^2 - 0.01.U_2^2 - 0.04U_3^2$$

Where  $0.32 \text{ A} \leq U_1 \leq 3.68 \text{ A}$  ;  $6.4 \text{ min} \leq U_2 \leq 73.6 \text{ min}$ ;  $-0.73^\circ\text{C} \leq U_3 \leq 13.5^\circ\text{C}$ . The coefficients of the polynomial model (quadratic model) were calculated using the Design-Expert ® Program Software.



**Tableau 5-4 Central composite matrix and experimental results**

Experiment number	Experimental design			Experimental plan			CTC degradation efficacy (%) (Y <sub>1</sub> )	Energy consumption (kWh.m <sup>-3</sup> ) (Y <sub>2</sub> )
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	U <sub>1</sub> (A)	U <sub>2</sub> (min)	U <sub>3</sub> (°C)		
Ti/IrO <sub>2</sub> anode material								
17	-1.68	0	0	0.32	40	13.5	58.0	0.14
18	1.68	0	0	3.68	40	13.5	94.6	9.46
19	0	-1.68	0	2.0	6.4	13.5	54.4	0.48
20	0	1.68	0	2.0	73.6	13.5	88.8	0.57
21	0	0	-1.68	2.0	40	-0.78	75.6	4.04
22	0	0	1.68	2.0	40	27.8	74.0	2.36
23	0	0	0	2.0	40	13.5	79.1	3.21
24	0	0	0	2.0	40	13.5	78.7	3.20
25	0	0	0	2.0	40	13.5	77.3	3.19
26	0	0	0	2.0	40	13.5	76.5	3.19
27	0	0	0	2.0	40	13.5	75.5	3.24
28	0	0	0	2.0	40	13.5	78.1	3.20
Ti/PbO <sub>2</sub> anode material								
29	-1.68	0	0	0.32	40	13.5	58.6	0.14
30	1.68	0	0	3.68	40	13.5	99.1	9.53
31	0	-1.68	0	2.0	6.4	13.5	52.4	0.51
32	0	1.68	0	2.0	73.6	13.5	98.3	5.97
33	0	0	-1.68	2.0	40	-0.78	83.3	4.14
34	0	0	1.68	2.0	40	27.8	81.4	2.52
35	0	0	0	2.0	40	13.5	95.7	3.42
36	0	0	0	2.0	40	13.5	96.3	3.43
37	0	0	0	2.0	40	13.5	93.8	3.39
38	0	0	0	2.0	40	13.5	96.2	3.34
39	0	0	0	2.0	40	13.5	95.4	3.41
40	0	0	0	2.0	40	13.5	95.6	3.39

Table 5.5 shows the analysis of variance (ANOVA) of regression parameters of the predicted response surface quadratic model for CTC removal using electrooxidation process.

**Tableau 5-5 ANOVA results for the response surface quadratic model for CTC removal and for energy consumption**

Source	Analysis of variance				
	D.F. <sup>a</sup>	Sum of square	Mean square	F-value	Pr > F
Analysis of the model for CTC removal					
Model	13	8934.68	687.28	32.05	< 0.0001
Residual	26	557.61	21.45		
Lack of fit	16	544.20	34.01	25.36	< 0.0001
Pure error	10	13.41	1.34		
Analysis of the model for energy consumption					
Model	13	487.46	37.5	221.69	< 0.0001
Residual	26	4.4	0.17		
Lack of fit	16	4.39	0.27	300.74	< 0.0001
Pure error	10	9.12 x 10 <sup>-3</sup>	9.12 x 10 <sup>-4</sup>		

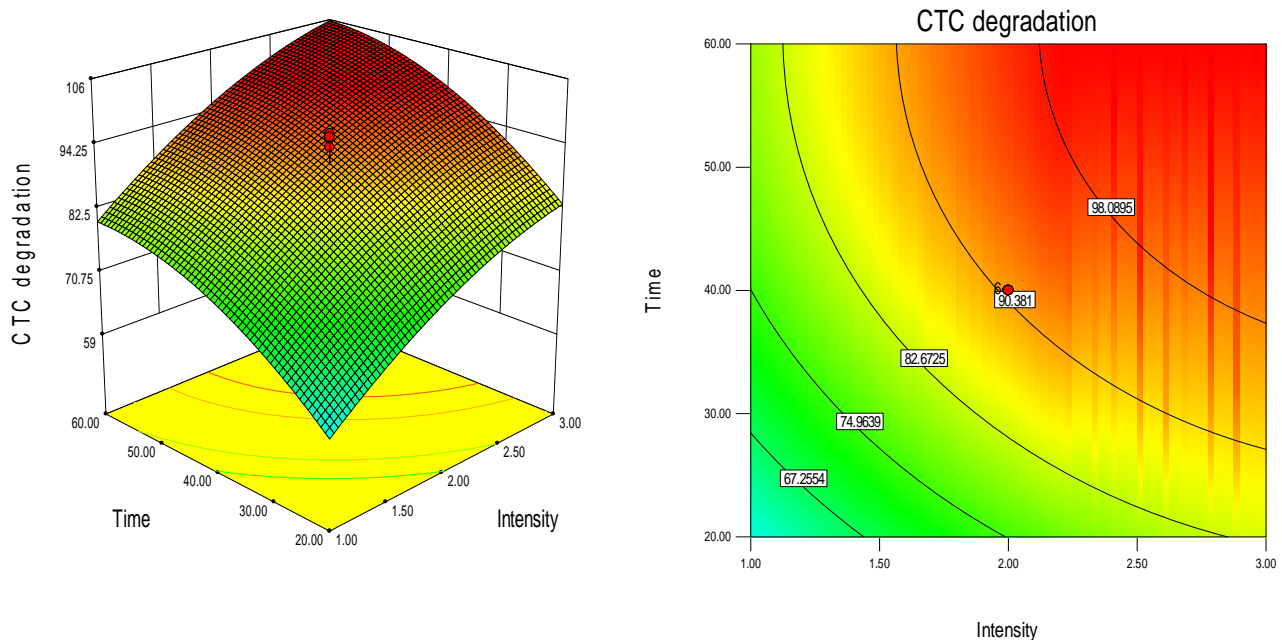
<sup>a</sup> Degree of freedom ;  $R^2 = 0.863$  (for CTC removal);  $R^2 = 0.9696$  (for energy consumption).

As it can be seen from this Table, the model F-value of 32.05 and a low probability value ( $\text{Pr}>F = 0.0001$ ) indicate that the model is significant for CTC removal. The value of the correlation coefficient ( $R^2 = 0.863$ ) indicates that only 13.7% of the total variation could not be explained by the empirical model. According to Joglekar and May (1987),  $R^2$  should be at least 0.80 for a good fit of a model. The  $R^2$  value (0.863) recorded in the present study for CTC removal was higher than 0.80, indicating that the regression model explained the reaction well.

Considering now the energy consumption ( $Y_2$ ), the regression model in terms of coded variables can be also expressed by the following second-order polynomial equation:

**Équation 5-10** 
$$Y_2 = 3.71 + 3.28X_1 + 2.04X_2 - 0.68X_3 + 0.12X_4 + 0.65X_1^2 - 0.01X_2^2 + 0.03X_3^2 + 1.69X_{12} - 0.59X_{13} + 0.094X_{14} - 0.41X_{23} + 0.06X_{24} + 0.047X_{34}$$

The analysis of variance (ANOVA) of regression parameters of the predicted response surface quadratic model for energy consumption shows that that the model is significant (F-value of 221 and a low probability value  $\text{Pr}>F = 0.0001$ ). The value of the correlation coefficient ( $R^2 = 0.969$ ) indicate that only 3.04% of the total variation could not be explained by the empirical model. The predicted contour plots (curves of constant response) and the three-dimensional representation of the same plots are given in Figure 5.4 and 5.5. The effect of treatment time and current intensity on CTC removal efficiency is illustrated in Figure 5.4.

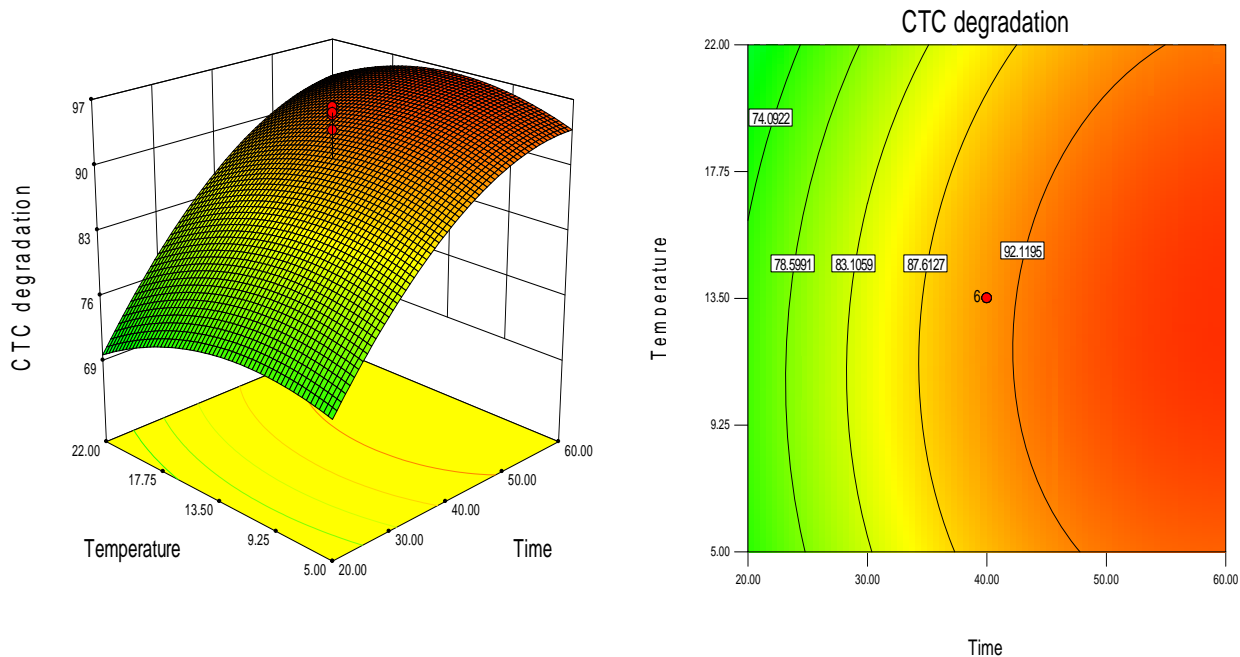


**Figure 5-4 The effect of the applied electric current and application time on CTC removal (temperature kept constant at 13.5°C at the center of the experimental region investigated)**

When the temperature was kept constant at 13.5°C (temperature at the center of the experimental region investigated), CTC removal efficiency increased with increasing treatment time maintained at all current intensities studied. As seen from the contour plot, more than 98% of CTC removal could be recorded at 13.5°C while the current intensities were higher than 2.12 A and the treatment times higher than 37.5 min. In order to achieve high level removal efficiencies (> 90%) and reduce the treatment time, applied current intensity values become relatively important. For instance, for a relatively low current intensity of 1.6 A, a treatment time higher than 60 min is required to achieve CTC removal efficiencies higher than 90%, whereas only 25 min was required when the current intensity increases to 3.0 A. In terms of optimization, the

treatment time has a more significant impact on CTC removal efficiency. The same trend has been also obtained by Olmez (2009) while treating wastewater from metal finishing industry containing hexavalent chromium Cr(VI) by electrocoagulation. Response surface methodology was employed to evaluate the effects and interactions of process variables (current intensity, electrolyte concentration and treatment time) on the removal of Cr(VI). Olmez found that Cr(VI) removal efficiency increased with increasing application time for all applied electric current. A treatment time greater than 75 min was required to obtain more than 90% of Cr(VI) removal.

The response surface and contour plot were also developed as a function of time and applied temperature when the current intensity was kept constant at 2.0 A (current intensity at the center of the experimental region investigated). The results are presented in Figure 5.5.



**Figure 5-5 The effect of the applied electric current and application time on CTC removal (temperature kept constant at 13.5°C at the center of the experimental region investigated)**

This figure clearly shows that CTC removal efficiency increased with increasing treatment time at all temperatures studied varying from 5.0 to 22°C. 92% CTC removal efficiency could be achieved at constant applied current intensity of 2.0 A while the treatment time was above 40 min for all temperature investigated varying from 5.0 to 22°C. From the correlation between the treatment time and temperature, it can be concluded that the period of treatment time has more significant impact on CTC removal efficiency.

To rigorously determine the optimal condition for CTC degradation in terms of costeffectiveness, the energy consumption during electrolysis has to be taken into account. The criteria selected for the optimization condition for CTC degradation are the following:

percentage of CTC has to be maximized with the highest importance (5/5 weighting factor) and minimized the energy consumption with lesser importance (3/5 weighting factor) in order to reduce the treatment cost. The treatment costs includes energy and electrolyte cost. Based on these criteria imposed, the Design-Expert® Program Software proposed two interesting solutions, one for each anode material (Table 5.6). Ti/PbO<sub>2</sub> was found to be the best anode material in term of CTC degradation efficacy (near 7.3% higher as compared to the Ti/IrO<sub>2</sub> anode). The experiment number 41 involving PbO<sub>2</sub> was carried out in order to verify the solution proposed by the model. 96% of CTC degradation was recorded at the end of this experiment and this value was very close to that proposed by the model (94% of CTC degradation). At a cost of 0.060 \$US.kWh<sup>-1</sup>, 0.30 \$US.kg<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.060 \$US.kg<sup>-1</sup> NaCl, the electrooxidation process involved a total cost of 0.28 \$US per cubic meter of treated effluent (or 3.23 \$US.g<sup>-1</sup> of CTC removed).

**Tableau 5-6 Comparison between theoretical and experimental results while applying the optimal conditions proposed by the Design-Expert® Program Software**

Experiment number	Factors				Predicted responses		Experimental responses		
	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>	U <sub>3</sub>	U <sub>4</sub>	Degradation efficacy (%)	Energy cons. (kWh.m <sup>-3</sup> )	Degradation efficacy (%)	Energy cons. (kWh.m <sup>-3</sup> )	Treatment cost <sup>a</sup> (\$.m <sup>-3</sup> )
41	2.00	49 min	14	Ti/PbO <sub>2</sub>	94.3	4.60	96.0	4.07	0.28
42	2.12	50 min	15	Ti/IrO <sub>2</sub>	87.1	4.75	-	-	-

<sup>a</sup> The treatment cost include only energy and electrolyte consumption cost.



According to the results mentioned above, the electrolytic cell using Ti/PbO<sub>2</sub> operated at current intensity of 2.0 A through 49 min of treatment and temperature adjustment of 14°C gave the best and optimal performance of electro-oxidation of CTC. These conditions were repeated and residual concentration of CTC was analyzed using LC/MS-MS rather than UV-Visible spectroscopic analysis. Table 5.7 compares the untreated and treated-solutions by electrooxidation.

**Tableau 5-7 Residual concentrations of antibiotics and pharmaceuticals in untreated and treated solutions measured while applying the optimal conditions determined using response surface methodology (Anode = Ti/PbO<sub>2</sub>; Current intensity =2.0 A; time = 49 min; Temperature =14°C)**

<b>Compounds</b>	<b>Unity</b>	<b>Untreated solution</b>	<b>Treated solution</b>	<b>Detection limits</b>
Chlortetracycline (CTC)	µg.L <sup>-1</sup>	12000	200	20
Erythromycin	µg.L <sup>-1</sup>	< 100	< 100	100
Fluoxetine	µg.L <sup>-1</sup>	< 5.0	< 5	5.0
Monensin	µg.L <sup>-1</sup>	< 100	< 100	100
Narasin	µg.L <sup>-1</sup>	< 50	< 50	50
Norfloxacin	µg.L <sup>-1</sup>	< 5.0	< 5	5
Oxitetraacycline (OTC)	µg.L <sup>-1</sup>	140	< 10	10
Roxythromycine	µg.L <sup>-1</sup>	< 5.0	< 5.0	5.0
Sulfadiméthoxine	µg.L <sup>-1</sup>	< 2.0	< 2.0	2.0
Sulfaméthazine	µg.L <sup>-1</sup>	< 3.0	< 3.0	3.0
Sulfaméthizole	µg.L <sup>-1</sup>	< 3.0	< 3.0	3.0
Sulfaméthoxale	µg.L <sup>-1</sup>	< 5.0	< 5.0	5.0
Sulfathiazole	µg.L <sup>-1</sup>	< 10	< 10	10
Tetracycline (TC)	µg.L <sup>-1</sup>	120	< 50	50
Triméthopriméène	µg.L <sup>-1</sup>	< 5	< 5.0	5.0
Tylosin	µg.L <sup>-1</sup>	< 2	< 2.0	2.0

With the exception of CTC, OTC and TC, the other concentrations of pharmaceuticals and antibiotic compounds measured in the raw effluent were under the detection limits. A concentration of  $12000 \mu\text{g CTC L}^{-1}$  was recorded in the untreated effluent compared to  $0.2 \mu\text{g.L}^{-1}$  measured in the electrolysed effluent and it corresponded to more than 98% of CTC removal. On the other hand, analysis of OTC and TC in raw effluent (untreated effluent) indicated a concentration of  $140 \mu\text{g.L}^{-1}$  and  $120 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectively. By comparison, the application of electrochemical treatment allowed reducing OTC and TC concentrations under the detection limits. Thus, these results confirm the data recorded while measuring the effectiveness of the electrooxidation process using spectroscopy analysis.

### **5.5.3 Contribution to direct and indirect effects during electrochemical oxidation of CTC**

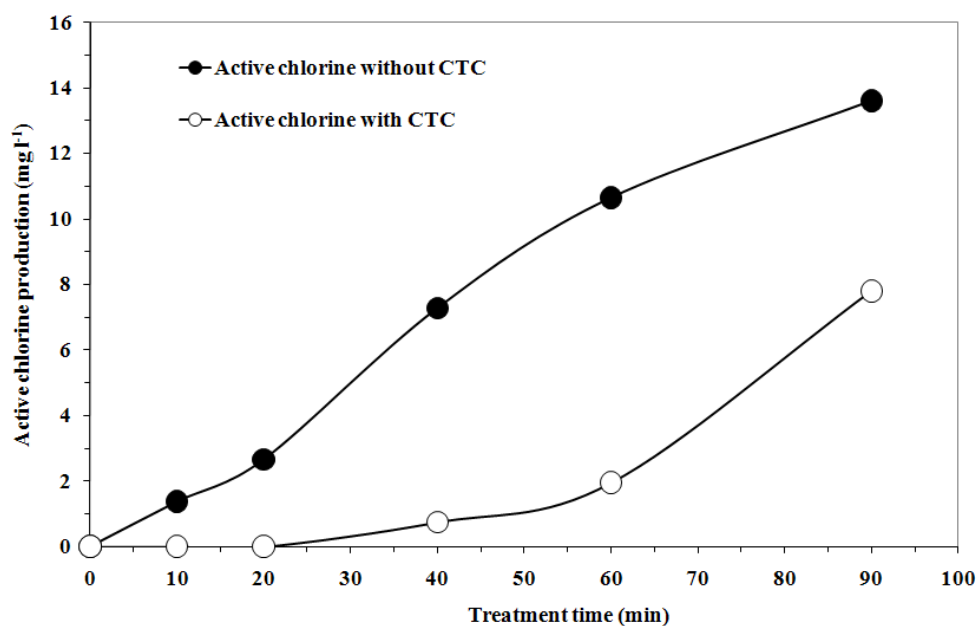
The objective of this part of the study is to put into evidence the contribution of indirect effect versus direct effect while oxidizing CTC using electrooxidation process. It is essential to understand the mechanism aspect behind CTC degradation and know if the pollutant was mainly destroyed at the electrode surface owing to hydroxyl radical generation (direct effect) or if the degradation of CTC was mainly attributed to indirect effect where a mediator HClO is electrochemically generated to carry out the oxidation. The tests have been carried out at the center of the experimental region investigated using Ti/PbO<sub>2</sub> electrode, current intensity of 2.0 A and the temperature was maintained at 13.5°C. These conditions were chosen because several assays had been carried out at the center of the experimental region investigated while using CCD methodology (see section 5.5.2). Likewise, at the center of the experimental region, the uncertainty is low. The respective contributions of direct and indirect have been evaluated by the following procedure: Distilled water containing  $100 \text{ mg Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$  and  $100 \text{ mg NaCl L}^{-1}$  was electrolysed in the experimental unit, without CTC. Different electrolysed-samples (20 mL)

containing HClO were periodically withdrawn in beakers and individually contaminated with 10 mg CTC L<sup>-1</sup>. The mixture was then agitated during a period of treatment time of 30 min. These samples were therefore treated by the sole effect of HClO. Residual CTC and HClO concentrations were measured after 30 min of reaction time. Another test consisted in electrolyzing distilled water initially contaminated by 10 mg CTC L<sup>-1</sup> in the presence of 100 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> and 100 mg NaCl L<sup>-1</sup> (used as supporting electrolytes); in this second experiment, the contaminated water was therefore submitted to two main processes, i.e., the chemical effect of hypochlorous acid and direct anodic oxidation at the anode electrode surface.

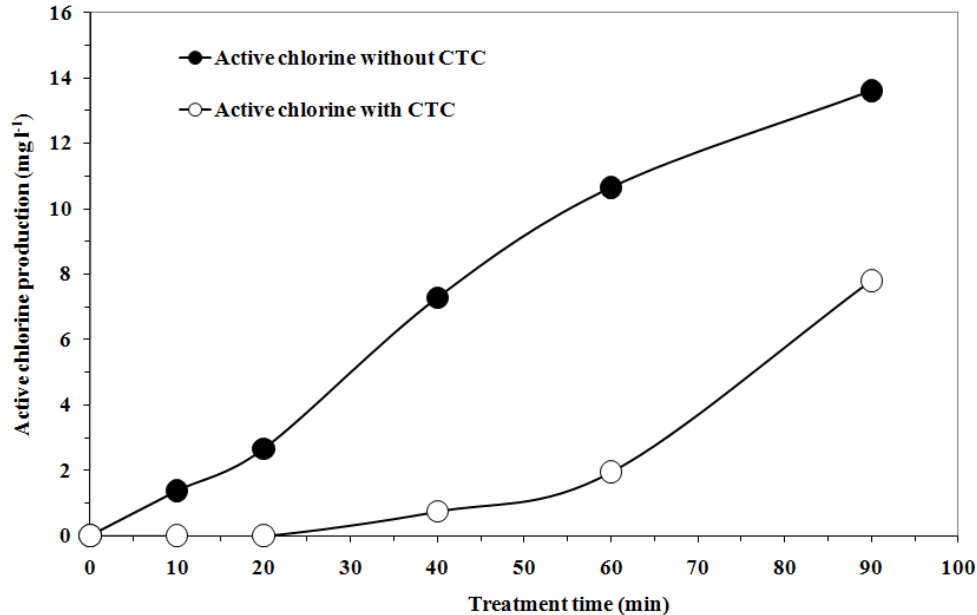
A control test consisted only in recirculating the contaminated water by 10 mg CTC L<sup>-1</sup> and containing 100 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> and 100 mg NaCl L<sup>-1</sup> without imposing any current intensity. The results are summarized in Figure 5.6.

For instance after 60 min of electrolysis, degradation of CTC was much more effective with simultaneous electrolysis, which induced more than 97% of degradation compared to 85% recorded for the sole effect of HClO. The decrease in CTC concentration during the control test was probably attributed to the deposition of a fraction of CTC on the electrolytic tank or on the pipes of the experimental unit. Considering the possible deposition of CTC, the real contribution of the simultaneous electrolysis (direct and indirect effects combined) and the sole effect of HClO (indirect effect) can be obtained by subtracting the yields of CTC removal (while imposing current intensity) from the yields recorded without current intensity. Thus, in our experimental conditions, the real yield of CTC degradation by indirect oxidation was around 65%. By comparison, 77% can be recorded while direct and indirect effects of electrolysis were combined. The contribution of direct anodic oxidation can be obtained by subtracting the yields of CTC removal using both direct and indirect effects from the yields recorded with the sole

effect of HClO (indirect effect). Thus, the yield of CTC degradation by direct oxidation was only 12%. During electrolysis of CTC solution, residual active chlorine concentrations were measured and compared to the values recorded while electrolysing a synthetic effluent in the same condition but without CTC addition. The results are presented in Figure 5.7.



**Figure 5-6 Comparison between degradation of CTC with electrolysis (current intensity = 2.0 A; electrolyte = NaCl (100 mg.L<sup>-1</sup>) + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 mg.L<sup>-1</sup>); temperature = 13.5°C; Anode = Ti/PbO<sub>2</sub>) and chemical oxidation**

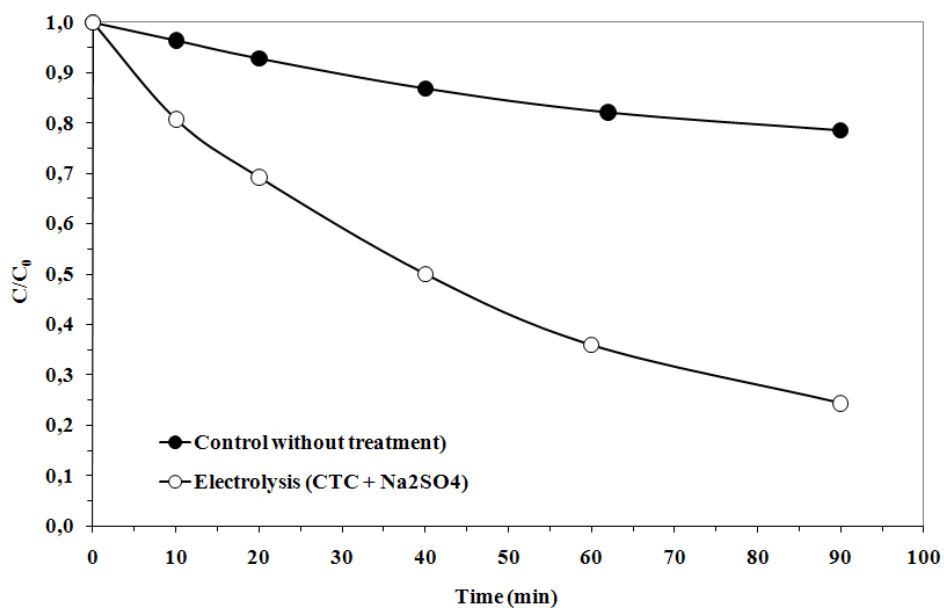


**Figure 5-7** Active chlorine consumption during electrolysis of CTC solution (current intensity = 2.0 A; electrolyte = NaCl (100 mg.L<sup>-1</sup>) + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 mg.L<sup>-1</sup>); temperature = 13.5°C; Anode = Ti/PbO<sub>2</sub>)

Active chlorine concentration linearly increased from 0 to 13.8 mg.L<sup>-1</sup> during electrolysis of synthetic solution without any addition of CTC. In the presence of CTC, active chlorine concentration can linearly increase similarly to the case where there is no CTC once nearly all CTC has been oxidised (after 20 min of treatment time). It can be seen that 20 min of period of treatment was required to nearly decompose all CTC. Considering this period of treatment, a concentration of 0.0 mg.L<sup>-1</sup> of active chlorine was measured during electrolysis of CTC solution, whereas 2.8 mg.L<sup>-1</sup> of active chlorine was recorded in the absence of CTC. Thus, a minimum dose of chlorine concentration of 2.8 mg.L<sup>-1</sup> was required for nearly complete CTC degradation.

In order to rigorously evaluate the possibility to oxidize CTC by the sole direct anodic oxidation (by means of  $\text{OH}^\circ$ ), complementary experiments were carried out using only sodium sulphate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) as supporting electrolyte and  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  anode material. Firstly, it was essential to verify that  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  was non-electro-active specie on  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  anode material. For that, distilled water containing  $200 \text{ mg Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$  was electrolysed in the experimental unit, without CTC addition. Oxidant concentration and ORP measurements were carried out during the tests. Any oxidant agent was detected in solution (using iodometric titration method) and the ORP values ranged between  $-64$  and  $-86 \text{ mV}$  indicating the reducing conditions. Secondly, distilled water contaminated by  $10 \text{ mg CTC L}^{-1}$  in the presence of  $200 \text{ mg Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$  was electrolysed and residual CTC concentrations were monitored. The results presented in Figure 5.8 indicate that CTC degradation occurred gradually reaching 60% after 60 min of electrolysis, whereas 15% of CTC removal was attributed to the deposition of a fraction of CTC on the electrolytic tank and on the pipes of the experiment unit (control test). So, the real contribution of direct anodic oxidation was around 45%. It is worth noting that, here the yield of CTC removal using only hydroxyl radical attack is higher than that recorded (12%) while electrolysing CTC solution in the presence of both  $\text{NaCl}$  ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) where direct and indirect effects occurred simultaneously. In the presence of electro-active species in solution, such as chloride ions, it is easier to produce at the anode hypochlorous acid than hydroxyl radical based on redox potential standards of  $\text{HClO}/\text{Cl}^-$  ( $E_0=1.49 \text{ V}$ ) and  $\text{OH}^\circ/\text{H}_2\text{O}$  ( $2.37 \text{ V}$ ). In such conditions, chloride ions oxidation is the predominant reaction. It is the reason for which the contribution of the indirect oxidation effect (65%) for CTC oxidation is five times higher than the contribution of the direct anodic oxidation effect (12%) while the both effects occur simultaneously. In the absence of electro-active species, there are not competitive reactions

(except for water oxidation in oxygen) and direct anodic oxidation contribution can increase to 45%.



**Figure 5-8** Anodic oxidation of CTC using Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (200 mg.L<sup>-1</sup>) as supporting electrolyte (current intensity = 2.0 A ; temperature = 13.5°C; Anode = Ti/PbO<sub>2</sub>)

## 5.6 Conclusion

This study investigated recirculating batch treatment of effluent containing CTC using Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> anode materials. An experimental design methodology has been applied to determine the optimal experimental conditions. The FD demonstrated that the current intensity and treatment time are the most influent parameters on the electrochemical oxidation of CTC. The effect of these two main factors is around 95% on the investigated response, whereas the temperature, the anode material and the others interactions effects represent only 5% on the investigated response (CTC degradation rate). Subsequently, a CCD was employed to define the optimal operating conditions for CTC degradation. Current intensity and treatment time were found to be very meaningful for CTC degradation using either Ti/PbO<sub>2</sub> or Ti/IrO<sub>2</sub> anode material. They are positive effect on the response. Ti/PbO<sub>2</sub> operated at a current intensity of 2.0 A during 49 min of treatment time and a temperature of 14°C were found to be the optimal conditions in terms of cost/effectiveness. Under these conditions, 96% of CTC degradation can be obtained for a total cost of 3.23 \$US.g<sup>-1</sup> of CTC removed. The electrooxidation technique could form the basis of a process capable of removing refractory and emerging organic pollutants such as endocrine disrupting compounds (pharmaceuticals, antibiotics, oestrogenic compounds, e.g.).

## 5.7 Acknowledgements

Sincere thanks are extended to the National Sciences and Engineering Research Council of Canada for their financial contribution to this study.



## 5.8 Nomenclature

AOP	Advanced oxidation process;
AOX	Adsorbable organic halogen;
C	Concentration of chlortetracycline at time t;
C <sub>0</sub>	Initial concentration of chlortetracycline;
CCD	Central composite design;
COD	Chemical oxygen demand;
CTC	Chlortetracycline;
DOC	Dissolved organic carbon;
DSA	Dimensionally stable anodes;
FD	Factorial design;
OTC	Oxitetracycline;
ORP	Oxidation-reduction potential;
TC	Tetracycline.

## 5.9 References

- Adams C., M.Y. Wang, K. Loftin and M. Meyer. 2002. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, 128, 253-260.
- Comninellis C. 1992. Electrochemical treatment of waste water containing phenol. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 70, 219-224.
- Comninellis, C. 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39, 1857-1862.
- Comninellis C. and A. Nerini. 1995. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 25, 23-28.
- Comninellis C. and C. Pulgarin. 1991. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 21, 703-708.
- Deng Y. and J.D. Englehardt. 2007. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Manag.*, 27, 380-388.
- Drogui P., J.F. Blais and G. Mercier. 2007. Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patent Eng.*, 1, 257-272.
- Drogui P., S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard and A. Rambaud. 2001. Hydrogen peroxide production by water electrolysis: application to disinfection. *J. Appl. Electrochem.*, 31, 877- 882.
- Grimm J., D. Bessarabov and R. Sanderson. 1998. Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination*, 115, 285-294.

- Haaland D.P. 1989. Experimental design in biotechnology, Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA, 284 p.
- Halling-Sorensen B. 2000. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming. *Chemosphere*, 40, 731-739.
- Halling-Sorensen B., S.N. Nielson, P.F. Lanzky and L.F. Ingerslev. 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment--a review. *Chemosphere*, 36, 357- 393.
- Hof C., S. Gerhard, O. Specht, I. Wurdack and C. Wabner. 1997. Oxidative degradation of AOX and COD by different advanced oxidation processes: a comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater. *Water Sci. Technol.*, 35, 257-264.
- Ingerslev L.F. and B. Halling-Sorensen. 2000. Biodegradability properties of sulfonamides in activated sludge. *Environ. Toxicol. Chem.*, 19, 2467-2473.
- Ji L., W. Chen, L. Duan and D. Zhu. 2009. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2322-2327.
- Joglekar A.M. and A.T. May. 1987. Product excellence through design of experiments. *Cereal Foods World*, 32, 857-868.
- Kapalka A., G. Foti and C. Comninellis. 2008. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 38, 7- 16.
- Kolpin D.W., E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber and H.T. Buxton. 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in

- U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1202-1211.
- Kummerer K., T.S. Hartmann and M. Meyer. 1997. Biodegradability of the anti-tumor agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. *Water Res.*, 31(11), 2705-2710.
- Martínez-Huitle C.A. and E. Brillas. 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. and S. Ferro. 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 1324-1340.
- Metcalf & Eddy Inc. 2003. Wastewater engineering, treatment and reuse, Fourth edition, McGraw-Hill, New York, NY, USA, 1819 p.
- Miao X., F. Bishay, M. Chen and C.D. Metcalfe. 2004. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 3533-3541.
- Morao A., A. Lopes, M.T.P De Amorin and I.C. Goncalves. 2004. Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Electrochimica Acta*, 49, 1587-1595.
- Myers R.H. and D.C. Montgomery. 2002. Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, NY, USA, 798 p.

- Olmez T. 2009. The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *J. Hazard. Mater.*, 162, 1371-1378.
- Panizza M. and G. Cerisola. 2004. Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5470-5475.
- Panizza M., C. Bocca and G. Cerisola. 2000. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. *Water Res.*, 34, 2601-2605.
- Rajeshwar K. and J. Ibanez. 1997. Environmental electrochemistry – fundamentals and applications in pollution abatement, Academic Press, San Diego, CA, USA.
- Rao N.N., K.M. Somasekhar, S.N Kaul and L. Szpyrkowicz. 2001. Electrochemical oxidation of tannery wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 1124-1131.
- Rey R.P., A.S. Padron, P.L. Leon, M.M. Pozo and C. Baluja. 1999. Ozonation of cytostatics in water medium. Nitrogen bases. *Ozone Sci. Eng.*, 21, 69-77.
- Sarmah A.K., M.T. Meyer and A.B.A. Boxall. 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65, 725-759.
- Tolls J. 2001. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3397-3406.
- Wang A., J. Qu, H. Liu and J. Ge. 2004. Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. *Chemosphere*, 55, 1189-1196.
- Zaviska F., P. Drogui, G. Mercier and J.F. Blais. 2009. In situ active chlorine generation for the treatment of dye-containing effluents. *J. Appl. Electrochem.*, 39, 2397-2408.

Zhang T., M. Zhang, X. Zhang and H.H. Fang. 2009. Tetracycline resistance genes and tetracycline resistant lactose-fermenting enterobacteriaceae in activated sludge of sewage treatment plants. *Environ. Sci. Technol.*, 438, 3455-3460.

## **CHAPITRE 6**

### **ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF BISPHENOL A USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY**

Le Chapitre 5 est constitué de l'article suivant:

François Zaviska, Patrick Drogui, Jean-François Blais and Guy Mercier (2011) Electrochemical treatment of Bisphenol A using response surface methodology. Cet article a été soumis dans le journal *Journal of Applied Electrochemistry*.





## 6 ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF BISPHENOL A USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

### 6.1 Abstract

The decomposition of bisphenol-A (BPA) in synthetic solution and in municipal effluent was investigated using an electro-oxidation process. Electrolysis was carried out using a cylindrical electrolytic 2.0-L cell containing two circular anodes (expanded metal) and two circular cathodes (stainless steel) alternated in the electrode pack. Different anode materials (Ti/SnO<sub>2</sub>, Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub>) were tested and Ti/PbO<sub>2</sub> was found to be the most effective electrode for BPA degradation. An experimental design methodology (2<sup>3</sup> Box Benken design) has been applied to determine the optimal experimental condition in terms of cost/effectiveness. BPA concentration (C<sub>0</sub>= 1.0 mg.L<sup>-1</sup>) could be optimally diminished by up to 90% by applying a current intensity of 2.0A for 100-min reaction period and in the presence of 250 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> L<sup>-1</sup> (used as supporting electrolyte). Then, the optimal condition have been applied on municipal wastewater effluent (sampled after secondary treatment) artificially contaminated by 1 mg.L<sup>-1</sup> of BPA without addition of supporting electrolyte. The treatment was more effective in municipal effluent due to the presence of high amount of chloride ions that could easily be transformed into active chlorine. BPA could be oxidized by both direct anodic electrochemical oxidation (by means of OH<sup>°</sup>) and indirect electrochemical oxidation via mediators, such as hypochlorous acid generated by chloride oxidation. Both actions (direct and indirect effects) lead to the formation of powerful oxidizing agents capable of rapidly oxidizing the BPA.

## 6.2 Keywords

Degradation of BPA; Direct and indirect electrochemical oxidation; SnO<sub>2</sub>/Ti, IrO<sub>2</sub>/Ti and PbO<sub>2</sub>/Ti anode; Degradation mechanism; Power consumption.

### 6.3 Introduction

Bisphenol A is an anthropogenic organic substance widely used around the world for the production of polycarbonate plastics, epoxy resins and acrylic glass. BPA is a refractory compound that is found in surface and ground water and in sediment. Due to its endocrine disrupting properties, BPA is suspected to represent a danger for a wide range of living organisms. BPA couldn't be efficiently treated by conventional water treatment process and thus could be found in drinking water (Lui *et al.*, 2009; Suzuki *et al.*, 2004). In order to treat efficiently BPA in wastewater or natural water (surface or ground water), a new category of treatment has been investigated corresponding to advanced oxidation processes (AOPs). All these processes are based on hydroxyl radicals production which are very powerful oxidant able to react efficiently and non-selectively on several types of refractory organics pollutant such as BPA (Zaviska *et al.*, 2009). Among these different AOPs, electrooxydation is very interesting to due its "green" aspect using electricity, its flexibility and its capacity to react on pollutant by both direct and indirect effect of electricity. Direct oxidation may be achieved through mineralization with hydroxyl radicals ( $^{\circ}\text{OH}$ ) produced by DSA (Dimensionally Stable Anode) having high oxygen overvoltage, such as  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  and  $\text{IrO}_2$  (Comninellis and Pulgarin 1991; Comninellis 1994; Panizza *et al.*, 2001). In fact,  $^{\circ}\text{OH}$  radicals are exclusively generated on the anode electrodes from the oxidation of water and organic compounds can be completely transformed or degraded by reaction with adsorbed  $^{\circ}\text{OH}$  radicals. Indirect oxidation can be achieved through electrochemical generation of a mediator in solution (such as,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HBrO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , and others) to convert toxic organics to a less harmful product by using graphite or noble metal anodes (Drogui *et al.*, 2001, 2007; Rajeshwar and Ibanez 1997). This type of technology has been widely applied for the treatment of different effluents containing refractory

organic compounds (textile effluents (Wang *et al.*, 2004), landfill leachate (Deng and Englehardt 2007; Martinez-Huitle and Ferro, 2006), olive oil wastewater and domestic sewage sludge (Morao *et al.*, 2004), tannery effluent (Panizza and Cerizola 2004; Rao *et al.*, 2001) using different electrode materials. Numerous authors investigated the efficiency of electrooxydation of BPA on different anode materials such Ti/BDD, Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>, Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/PbO<sub>2</sub> and Pt (Cui *et al.*, 2009; Muruganathan *et al.*, 2008; Tanaka *et al.*, 2002). However, all these study have been investigated in synthetic effluent with a maximum volume of 100 mL.

In this present study, electrochemical oxidation of BPA has been investigated using 3 types of circular anode electrode, Ti/PbO<sub>2</sub>, Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub> in an electrolytic system of 3.5 liters. The first part of this work evaluates the behavior of each electrode in the presence of BPA solution using cyclic voltamperometry and chrono-potentiometry study. Subsequently, preliminary galvanostatic electrolysis tests were carried out to define the experimental region for the response surface methodology (RSM). The second part concerns the use of a statistical methodology for a rational analysis of the combination of operational factors that led to the best treatment of electro-oxidation process for BPA removal. A Box-Behnken experimental Design (BBD) design was used to optimize BPA degradation in term of cost/effectiveness. The third part of this study consist to apply the optimal condition from the experimental design on real municipal effluent contaminated by BPA and to evaluate the toxicity of the treated effluent by measuring aromatic monocyclic hydrocarbon and halogenated hydrocarbon by-product.

## **6.4 Materials and methods**

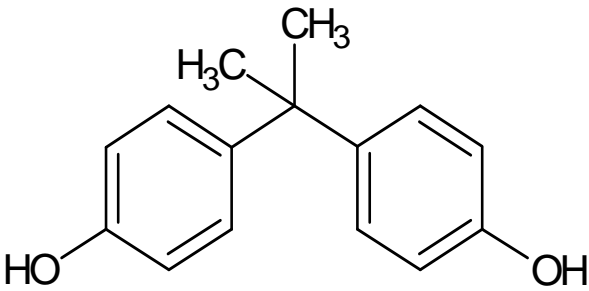
### **6.4.1 Cyclic voltametric and chronopotentiometric study**

A preliminary voltametric study was carried out with a three-electrode Voltalab 80 system (Radiometer analytical) equipped with a rotating working electrode (CVT 101, Radiometer analytical). It included a Potentiostat/Galvanostat (Tacussel 20V/1A PGP 201). The reference electrode was a saturated calomel (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl) electrode (Tacussel XM 110), while the auxiliary electrode was platinum (Taccusel Pt XM 140). The materials used as working electrode were titanium coated with lead oxide (Ti/PbO<sub>2</sub>, 11 mm diameter), titanium coated with iridium oxide (Ti/IrO<sub>2</sub>, 11 mm diameter) and titanium coated with tin oxide (Ti/SnO<sub>2</sub>, 11 mm diameter). The cyclic votametric and chronopotentiometric measurements were conducted in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte solution in the presence of 200 mg.L<sup>-1</sup> of BPA.

### **6.4.2 Preparation of the synthetic solution**

BPA (Bisphenol A) was a Sigma-Aldrich analytical grade reagent (purity 99%). A stock solution of BPA (1.75 g.L<sup>-1</sup> of BPA) was prepared in methanol (purity 99,9 %) solution. Then, the volumes of 2 mL and 20 mL of the stock solution of BPA were respectively added in 3.5 L of distilled water. The conditioning step was carried out at a high speed of 750 rpm for a period of time of 20 min. Mixing was achieved by a Teflon-covered stirring bar installed in the bottom of the beaker. The resulting mixture constituted the synthetic BPA (final concentrations of 1 mg.L<sup>-1</sup> and 10 mg.L<sup>-1</sup> of BPA, respectively and 0.06% and 0.6% of methanol, respectively) in which Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was added at a concentration varying from 150 to 250 mg.L<sup>-1</sup> to increase electrical conductivity.

**Tableau 6-1 Characteristics of the BPA**

Parameters	Units	Bisphenol-A (BPA)
Molecular structure		
Formula		C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
MW <sup>a</sup>	(g.mol <sup>-1</sup> )	228.29
Density	(g.mL <sup>-1</sup> )	1.2
Solubility in water	(mg.L <sup>-1</sup> )	300
pK (25 °C)	-	9.6 - 11.3

<sup>a</sup> *Molecular weight.*

### 6.4.3 Wastewater BPA-spiking

In view of testing the electrooxidation process on real effluent containing refractory organic pollutants (refractory COD) and to simulate BPA contamination, sampled-wastewaters were enriched with BPA (1 mg.L<sup>-1</sup>). The effluents were supplied by the Quebec Urban Community wastewater treatment plant (WTP, Québec, Canada). The effluents were sampled at the outlet of a biofiltration unit. It is a conventional WTP having a physicochemical pre-treatment and bio-

filtration treatment. The treated-effluent had an initial content of soluble chemical oxygen demand ( $\text{COD}_s$ ) =  $70 \pm 17$ ,  $\text{pH} = 7.74 \pm 0.13$ , and  $\text{TSS} = 18 \pm 5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Samples were collected and stored in polypropylene bottles, and kept at  $4^\circ\text{C}$  until use. Mixing and stirring time of 10 min was required to completely dissolve BPA prior to the electrochemical treatment.

#### **6.4.4 Electrolytic reactor set-up**

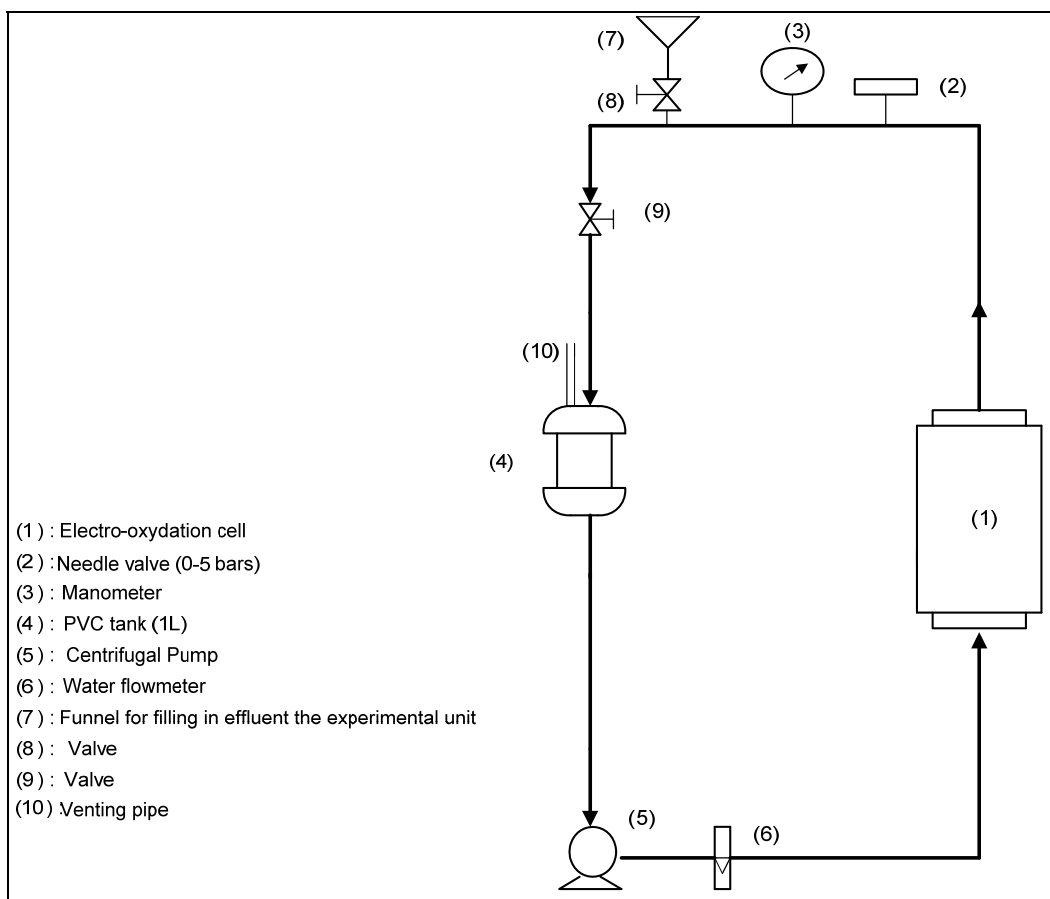
The reactor unit used in the present work had 3.5 L of capacity and was made of PVC material with a dimension of 15 cm (height) x 14 cm (diameter). The electrolytic cell was comprised of two anode and two cathode electrodes in the form of expanded metal, each having a solid surface area of  $65 \text{ cm}^2$  and a void surface area of  $45 \text{ cm}^2$ . The electrodes were circular disks (12 cm diameter x 0.1 cm thick) and titanium (Ti) was used as cathode. The circular anode electrodes (12 cm diameter x 0.1 cm thick) were respectively titanium coated with iridium oxide (Ti/IrO<sub>2</sub>), titanium coated with tin oxide (Ti/SnO<sub>2</sub>) and titanium coated with lead oxide (Ti/PbO<sub>2</sub>). The inter-electrode gap was 10 mm in the three electrolytic cells. The electrodes were horizontally installed inside the electrolytic cell and each anode was immediately followed by a cathode. The electrodes were supplied by Electrolytica Inc (Amherst, NY, USA).

#### **6.4.5 Experimental unit**

The assays were carried out in a closed loop, depicted schematically in Figure 6.1. A one litre of PVC reservoir (4), a recycling pump (5), and the electrolytic cell (1) constitute the loop. The first assays were conducted in batch recirculation mode with a flow of wastewater entering the bottom of the cell. The recycle flow rate was imposed at  $2.0 \text{ L.min}^{-1}$  and was measured using a flow-meter (6). A needle valve (2) installed before a manometer (3) allowed controlling the hydrostatic pressure inside the cell. The excess of gas generated during electrolysis was rejected out of the system by means of a venting pipe (11) fixed on the 1-litre PVC reservoir. At the start

of each assay, the raw effluent was injected in the experimental unit by means of a funnel (7) installed in the pipe and connected to the recycling pump, which allowed adding a working volume of 3.5 L. The electrochemical cells were operated under galvanostatic conditions, with current intensities (1.0 to 3.0 A) imposed during a period of treatment ranging from 10 to 100 min. Current intensities were imposed by means of a DC power source, Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, ON, Canada) with a maximum current rating of 70 A at an open circuit potential of 40 V. During the experiments the pH and ORP were monitored but not controlled.





**Figure 6-1 Schematic view of the electro-oxidation cell with a recirculation loop**

### 6.4.6 Experimental design

Experimental design of the electrooxidation process for BPA degradation was carried out using a Box-Behnken Design (BBD). Box and Behnken (Myers and Montgomery, 2002) developed a family of efficient three-level designs for fitting second-order response surface methodologies. The methodology for design is interesting and quite creative. The class of design is based on the construction of the balanced incomplete block designs. In the BBD, each pair of factors is linked in a  $2^2$  factorial (scaling  $\pm 1$ ) while the other ones remain fixed at the center of the experimental region investigated. The last row in the design matrix implies a vector of the center runs. The

number of assays required can be calculated as follows:  $2^2 \cdot n \cdot (n-1)/2$ ,  $n$  being the number of variables. In the present study, three variables are considered and two variables are paired together in  $2^2$ . In addition, five replicates at the center of experimental region were required. Thus, the total number of assays was seventeen experiments employed for response surface modeling. The independent process variables used in this study were: the applied current intensity ( $X_1$ ), application time ( $X_2$ ) and sodium sulfate concentration ( $X_3$ ). BPA degradation efficiency ( $Y_1$ ) and energy consumption ( $Y_2$ ) were considered as dependent factors (responses). The values of process variables and their variation limits were selected based on the preliminary experiments described below in the results and discussion section. The experimental region investigated for BPA degradation and the code values are shown in Table 6.3. Experimental data were analyzed using Design-Expert 7.1 program software including ANOVA in order to obtain the interactions between the process variables and to evaluate the accuracy/correctness of the mathematical model.

#### **6.4.7 Analytical details**

##### **6.4.7.1 *Operating parameters***

Values of ORP and pH were determined using an Accumet AR 25 model (Fisher Scientific Ltd, Ontario) model pH meter. The pH and ORP electrodes were silver/silver chloride (Ag/AgCl) and in platinum, respectively. A conductivity meter (Oakton Model 510) was used to determine the ionic conductivity of the effluent.

##### **6.4.7.2 *Extraction and analysis of BPA***

The progress of the electrochemical degradation of BPA was monitored after extraction and purification on a solid phase using polypropylene-cartridges (Sep-Pak plus C18-cartridges,

Waters Inc., Ontario, Canada). The Sep-Pak-C18 cartridge was successively conditioned by rinsing with 15 mL of methanol (99.9% ACS reagent, EMD chemicals Inc., USA) and 15 mL of distilled water. Subsequently, 20 mL of sample (synthetic BPA solution) was loaded onto the cartridge where it is entirely filtered drip. The non-polar molecules (including BPA and its derivate compounds) retained on the polypropylene-cartridge were then eluted with 8 mL of a mixture compounded of methanol and dichloromethane (9:1 v/v) (99.8% reagent, LC-MS quality, Fisher Scientific, Canada). After elution, the sample was subjected to evaporation using a heating block at 40°C under nitrogen (N<sub>2</sub>) atmosphere until 2.0 mL (precisely) of residual sample was recovered. The resulting final sample (concentration factor of 10) was then encapsulated in a glass vial (2.0 mL) awaiting analysis using liquid chromatography mass spectrometer (LC-MS/MS). Finally, 1 mL was injected into the liquid chromatography–mass spectrometer (LC-MS/MS) (TS Quantum Access, Thermo Scientific, Canada) for analysis. Analyses in LC were done using a reversed-phase hypersil Gold column (100 × 2.1 mm × 3 m). An isocratic flow of 0.2 mL.min<sup>-1</sup> of a water/methanol eluent (5:95, v/v) was used at room temperature for elution. Detection was carried out in a MS-MS system using an electrospray (ESI) interface in neg-ative ionization (NI) mode. The recoveries (percent of standard added to sample recovered during extraction and cleanup) and reproducibility (relative standard deviation for triplicate analysis) of the methods were determined by a spiking experiment.

By-product of BPA was analyzed by a Perkin Elmer 500 gas chromatograph (GC) on a VF-5MS-FS column (0.25 mm diameter, 30 m long and 0.25 µm film thickness) coupled to a Hewlett-Packard 5973A series mass spectrometer detector operated with a mass range between m/z 50 and 450.

### 6.4.8 Economic

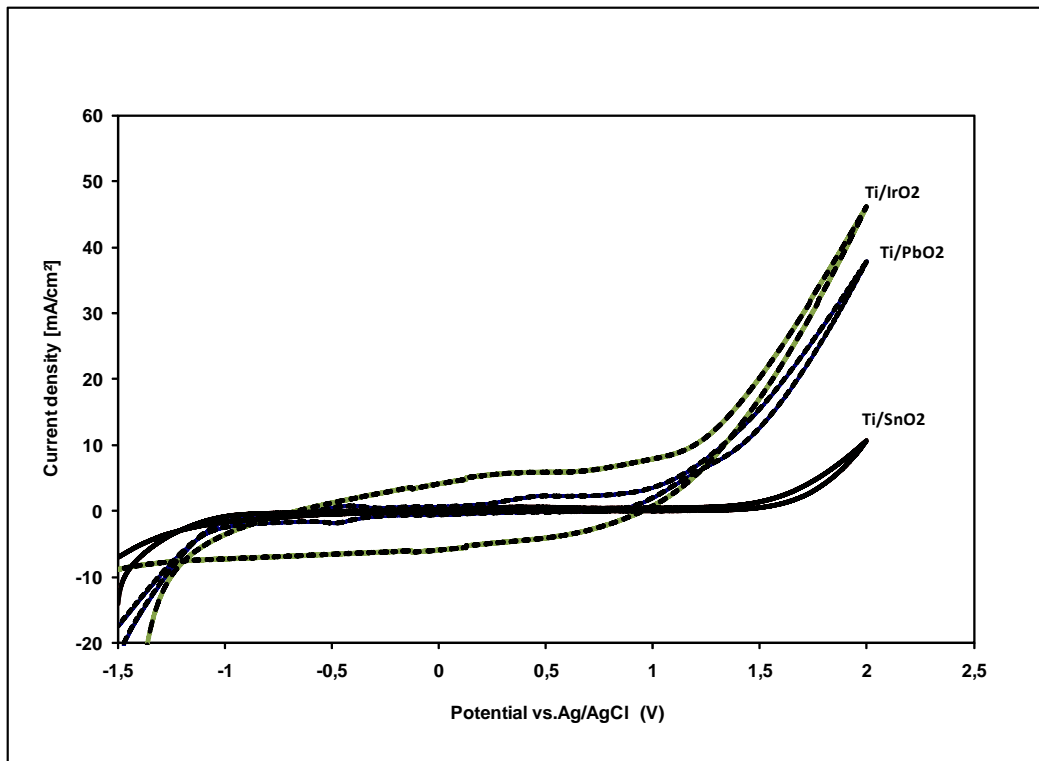
The economic study included chemical and energy consumption. The electric cost was estimated about of 0.06 US\$.kWh<sup>-1</sup>. A unit cost of 0.30 US\$.kg<sup>-1</sup> was used of electrolyte (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> industrial grade). The total cost was evaluated in terms of U.S. dollars spent per cubic meter of treated solution (US\$.m<sup>-3</sup>).

## 6.5 Results and discussion

### 6.5.1 Electrochemical behavior of bisphenol A on different anode electrodes

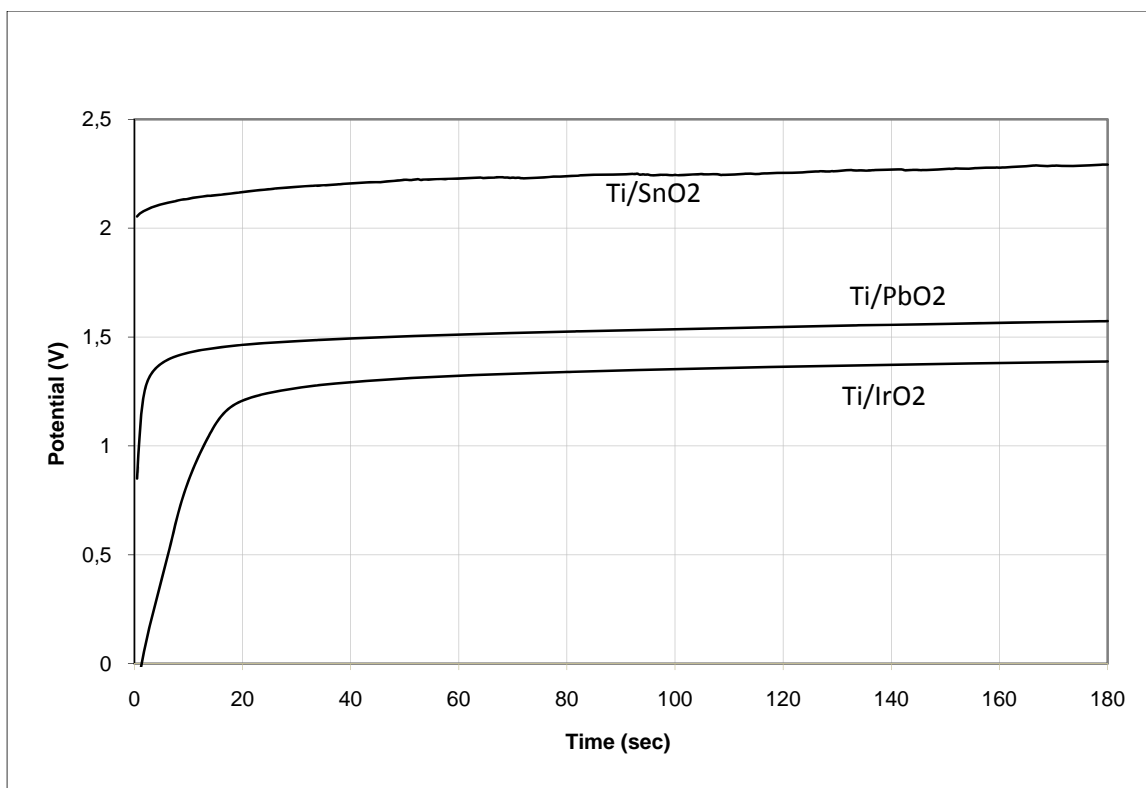
It is well-know that the type of anode material can greatly influence electrochemical oxidation processes (Zaviska *et al.*, 2009; Comninellis and Nerini, 1995). This can be attributed to the different crystalline natures of electrodes that catalyses the reaction of the electrochemical oxidation (Comninellis, 1992; Feng *et al.*, 2003). Thus, prior to galvanostatic study, cyclic voltammetric (CV) and chrono-potentiometric (CP) investigations were carried out to find out the oxidation behavior of BPA on Ti/SnO<sub>2</sub>, Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> anode electrodes, respectively, at a sweep rate of 150 mV.s<sup>-1</sup>. According to CV curves (Figure 6.2), the oxidation peak corresponding to BPA appears at 0.5 V on Ti/PbO<sub>2</sub> and at 0.3 V on Ti/IrO<sub>2</sub>, whereas on Ti/SnO<sub>2</sub> the oxidation peak was negligible. It is believed that BPA is not easily oxidized on Ti/SnO<sub>2</sub>. These results can be compared to those mentioned in the literature about BPA oxidation using other types of electrodes materials. An oxidation peak of BPA of 1.2 V was recorded by Muruganathan *et al.*, (2008) while evaluating the performance of boron-doped diamond, whereas the oxidation peak using platinum (Pt) and glassy carbon (GC) electrodes were lower than 0.8 V at neutral pH value (Kuramitz *et al.*, 2004; Tanaka *et al.*, 2002). This discrepancy in

oxidation potential peak can be attributed to the nature and structure of the electrode material. Likewise, from Figure 6.2, it can be seen that Ti/PbO<sub>2</sub> and Ti/IrO<sub>2</sub> anodes had comparatively oxygen evolution potential (1.0 and 1.2 V), whereas the oxygen evolution on Ti/SnO<sub>2</sub> appeared at 1.6 V. The use of anode materials with a high oxygen evolution is required for organic compound oxidation because on such electrodes oxygen formation does not easily take place (Cui *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2005). Considering this assumption, Ti/SnO<sub>2</sub> seemed to be the best electrode for BPA, but the oxidation peak of BPA was negligible on this electrode compared to Ti/PbO<sub>2</sub>.



**Figure 6-2** Cyclic voltammograms for the oxidation of BPA using different anode electrodes (Ti/IrO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub>); [BPA] = 200 mg.L<sup>-1</sup>; electrolyte [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.1 M; Scan rate = 50 mV.s<sup>-1</sup>; Rotating speed = 1000 tr/min.

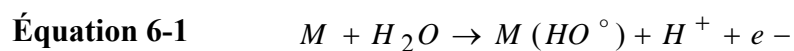
Chrono potentiometry was also used to estimate the anodic potentials imposed for BPA electrolysis. A current density of 2 mA.cm<sup>-2</sup> was imposed during the tests. The Ti/SnO<sub>2</sub> anode showed the highest potential (2.2 V), followed by Ti/PbO<sub>2</sub> (1.5 V) and Ti/IrO<sub>2</sub> (1.3 V) anodes. A higher anodic potential is believed to imply greater energy consumption, which can be unfavorable while increasing the current intensity. Both Ti/PbO<sub>2</sub> and Ti/IrO<sub>2</sub> (1.3 V) anodes are more conductive than Ti/SnO<sub>2</sub>.



**Figure 6-3 Chrono potentiometry for the anodic potentials at the current density of  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  using different anode electrodes (Ti/IrO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub>); [BPA] =  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; electrolyte [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] =  $0.1 \text{ M}$ ; Scan rate =  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; Rotating speed =  $1000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .**

To clearly define the experimental region for the response surface methodology (RSM), preliminary galvanostatic study was carried by imposing a current intensity of  $2.0 \text{ A}$  for a period of  $40 \text{ min}$  using Ti/SnO<sub>2</sub>, Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> anodes, respectively. The results are summarized in Table 6.2. The potential difference existing between the electrodes connected to the power supply increased from  $22 \text{ V}$  to  $36 \text{ V}$  using Ti/SnO<sub>2</sub> anode, whereas it remained constant around  $16 \text{ V}$  using both Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> anodes. These results are consistent with those previously obtained using chrono potentiometric study. As expected, the energy consumed using Ti/SnO<sub>2</sub>

(11.5 kW.m<sup>-3</sup>) was 1.9 times higher than those measured using Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> (6.20 kW.m<sup>-3</sup>). Using Ti/SnO<sub>2</sub>, the electrical resistance increased rapidly, translating to the fact that the electrodes were probably covered with organic substances. A similar behaviour has been observed by Nagata *et al.*, (2006) while treating different effluents containing endocrine disrupting chemicals (17β-estradiol, bisphenol, pentachlorophenol, dichlorophenol, etc.) using electro-oxidation process with a three-dimensional electrode system. They analyzed the electrode surface (Ti/Pt anode electrode) before and after the continuous electrochemical by using X-ray photoelectron spectrometry (XPS). After treatment a big carbon peak was observed instead of the Pt peak, meaning that the electrode surface was covered with organic substances that were formed during the treatment of organic-containing effluent. This situation may affect the treatment performance in a long term experiment. It is the reason for which Ti/SnO<sub>2</sub> was not selected for the next step of the experiments. On the other hand, the comparison between Ti/IrO<sub>2</sub>, Ti/SnO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> anode electrodes showed that Ti/PbO<sub>2</sub> was three times more effective than Ti/IrO<sub>2</sub> and eight times more effective than Ti/SnO<sub>2</sub> for BPA oxidation. In fact, the nature of the electrode material strongly influences both the selectivity and the efficiency of the direct oxidation process. Based on Comninellis model, two types of anode electrodes can be distinguished: *active electrodes* and *non-active electrodes* (Comninellis, 1994). In both cases, the first reaction (equation (6.1)) occurring in the direct oxidation process is the oxidation water molecules leading to the formation of adsorbed hydroxyl radicals (OH°):





**Tableau 6-2 Preliminary electrooxidation tests to define the experimental region for response surface methodology (RSM); I = 2.0A; treatment time = 40 min; [BPA]<sub>0</sub> = 10 mg.L<sup>-1</sup>**

Parameters	Anodic electrodes		
	Ti/SnO <sub>2</sub>	Ti/IrO <sub>2</sub>	Ti/PbO <sub>2</sub>
Final pH			7.65
Final T°(C)	30.0	26.2	26.4
Initial potential (V)	21.9	16.1	16.3
Final potential (V)	35.7	15.8	16.1
Energy (kWh.m <sup>-3</sup> )	11.5	6.08	6.17
Residual BPA (mg.L <sup>-1</sup> )	9.2	8.1	3.5
BPA removal (%)	8.0	19	65

Several authors argue that, direct oxidation by Ti/IrO<sub>2</sub> anodes (*active electrode*) occurs through the formation of a higher oxide M-O<sub>x+1</sub> in the lattice rather than hydroxyl radicals owing to a higher adsorption enthalpy of the M-OH, M being the anode electrode (Kapalka *et al.*, 2008; Martínez-Huitle and Ferro, 2006; Martínez-Huitle and Brillas, 2008). By comparison, on Ti/PbO<sub>2</sub> anodes, hydroxyl radicals play an important role due to the weak interaction between the hydroxyl and the electrode surface (*non-active electrode*). As general rule, the weaker the interaction, the higher is the anode reactivity for organic compounds oxidation. This is one of the

reasons for which Ti/PbO<sub>2</sub> anode electrode is more effective for BPA degradation compared to Ti/IrO<sub>2</sub>.

### 6.5.2 A Box-Behnken design for optimizing BPA degradation during electrooxidation

In this section, the optimal values of three factors: current intensity ( $U_1$ , A), electrolysis time ( $U_2$ , min) and electrolyte concentration ( $U_3$ , mg.L<sup>-1</sup>) for the degradation of BPA were studied. Ti/PbO<sub>2</sub> was used as anode material. The percentage of BPA degradation ( $Y_1$ ) and energy consumption ( $Y_2$ ) were recorded as responses. The data including natural levels, design, and responses values are shown in Table 6.3 and Table 6.4. The factors levels were coded as -1 (low), 0 (central point) and +1 (high).

**Tableau 6-3 Data for optimization operation: experimental range and levels of independent process variables using Box-Behnken design**

Coded variables ( $X_i$ )	Factors ( $U_i$ )	Coded levels		
		-1	0	+1
$X_1$	Current intensity (A)	1.0	2.0	3.0
$X_2$	Electrolysis time (min)	40	70	100
$X_3$	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc. (mg.L <sup>-1</sup> )	150	200	250

**Tableau 6-4 Experimental Box-Behnken design and experimental results**

Exp. Number	Experiment design			Experiment plan			Y <sub>1</sub> : Degradation efficacy (%)	Y <sub>2</sub> : Energy consumption (kWh.m <sup>-3</sup> )
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	I (A)	temps (min)	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] mg.L <sup>-1</sup>		
1	-1	-1	0	1.0	40	200	22	2.11
2	+1	-1	0	3.0	40	200	47.2	13.9
3	-1	+1	0	1.0	100	200	54.2	5.24
4	+1	+1	0	3.0	100	200	97.6	34.0
5	-1	0	-1	1.0	70	150	57.3	4.67
6	+1	0	-1	3.0	70	150	81.3	28.2
7	-1	0	+1	1.0	70	250	42.5	3.47
8	+1	0	+1	3.0	70	250	91.9	21.0
9	0	-1	-1	2.0	40	150	62.7	8.65
10	0	+1	-1	2.0	100	150	92.3	20.95
11	0	-1	+1	2.0	40	250	63.2	6.36
12	0	+1	+1	2.0	100	250	91.8	15.8
13	0	0	0	2.0	70	200	71.6	12.9
14	0	0	0	2.0	70	200	70.0	12.9
15	0	0	0	2.0	70	200	73.2	12.7
16	0	0	0	2.0	70	200	75.1	12.9
17	0	0	0	2.0	70	200	68.8	12.7

The Box-Behnken design (BDD) matrix allows the description of the region around an optimal response. In our study, it comprised of twelve experiments where each pair of factors is linked in a 2<sup>2</sup> factorial (assays 1 to 12). Five additional assays were also carried out at the center of the experimental region investigated (assays 13 to 17). Thus, seventeen runs were successively carried out and the percentage of BPA degradation (Y<sub>1</sub>) varied from 22% to 97.6%. The regression model in terms of coded variables has been expressed by the following second-order polynomial equation:

**Équation 6-2**

$$Y_1 = 71.74 + 20.20X_1 + 15.15X_2 - 0.52X_3 - 0.35X_1X_2 + 6.35X_1X_3 - 0.25X_2X_3 - 10.42X_1^2 - 1.17X_2^2 + 6.9X_3^2$$

In terms of actual factors, an empirical relation between BPA degradation efficiency ( $Y_1$ ) and the variables has been expressed by the following second-order polynomial equation:

**Équation 6-3**

$$Y_1 = 107.75 + 37.30U_1 + 0.74U_2 - 1.36U_3 - 0.012U_1U_2 + 0.127U_1U_3 - 0.0002U_2U_3 - 10.42U_1^2 - 0.001U_2^2 + 0.003U_3^2$$

Where  $1.0 \text{ A} \leq U_1 \leq 3.0 \text{ A}$  ;  $40 \text{ min} \leq U_2 \leq 100 \text{ min}$ ;  $150^\circ\text{mg.L}^{-1} \leq U_3 \leq 200^\circ\text{mg.L}^{-1}$ . The coefficients of the polynomial model (quadratic model) were calculated using the Design-Expert® Program Software. Table 6.5 shows the analysis of variance (ANOVA) of regression parameters of the predicted response surface quadratic model for BPA removal using electrooxidation process. As it can be seen from Table 6.5, the model F-value of 79.72 and a low probability value ( $\text{Pr}>F = 0.0001$ ) indicate that the model is significant for BPA removal. The value of the correlation coefficient ( $R^2 = 0.990$ ) indicates that only 1.0 % of the total variation could not be explained by the empirical model. According to Joglekar and May (1987),  $R^2$  should be at least 0.80 for a good fit of a model. The  $R^2$  value (0.990) recorded in the present study for BPA removal was higher than 0.80, indicating that the regression model explained the reaction well.

Considering now the energy consumption ( $Y_2$ ), the regression model in terms of coded variables can be also expressed by the following second-order polynomial equation:

**Équation 6-4**

$$Y_2 = 0.77 + 0.61X_1 + 0.34X_2 - 0.12X_3 + 0.25X_1X_2 - 0.09X_1X_3 - 0.043X_2X_3 + 0.073X_1^2 - 0.011X_2^2 + 0.02X_3^2$$

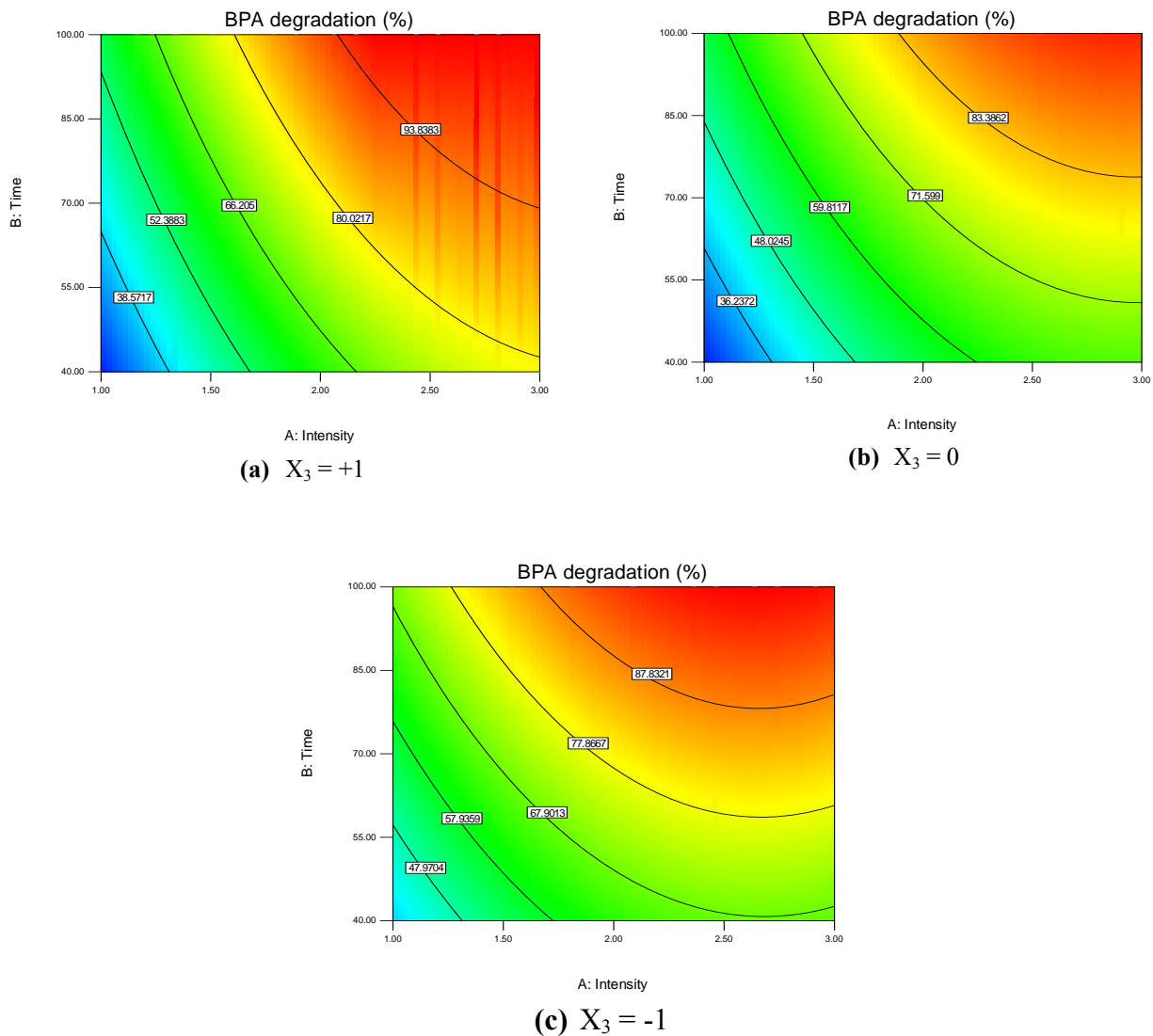
The analysis of variance (ANOVA) of regression parameters of the predicted response surface quadratic model for energy consumption shows that that the model is significant (F-value of 2174.62 and a low probability value  $Pr > F = 0.0001$ ). The value of the correlation coefficient ( $R^2 = 0.999$ ) indicate that only 0.1 % of the total variation could not be explained by the empirical model.

**Tableau 6-5 ANOVA results for the response surface quadratic model for BPA removal and energy consumption**

Source	Analysis of variance				
	d.f. <sup>a</sup>	Sum of square	Mean square	F-value	Pr > F
<i>ANOVA results for BPA removal</i>					
Model	9	5901.7	650.75	79.72	< 0.0001
Residual	7	57.58	8.23		
Lack of fit	3	32.46	10.82	1.72	0.2996
Pure error	4	25.11	6.28		
<i>ANOVA results for energy consumption</i>					
Model	9	4.39	0.48	2174.62	< 0.0001
Residual	7	1.559.10 <sup>-3</sup>	2.22.10 <sup>-4</sup>		
Lack of fit	3	1.445.10 <sup>-3</sup>	4.817.10 <sup>-4</sup>	17.71	0.009
Pure error	4	1.088.10 <sup>-4</sup>	2.720.10 <sup>-5</sup>		

<sup>a</sup> Degree of freedom;  $R^2 = 0.9903$  (for BPA removal);  $R^2 = 0.9996$  (energy consumption))

Three contour plots of constant BPA removal (shown in Figure 6.4) are given in order to illustrate what combination of the factors lead to high and low oxidation of BPA. Electrolyte concentration was fixed at the low, medium, and high levels. It is clear that high rates of BPA removal are recorded with high values of electrolyte concentration, whereas relatively low rate of BPA removal are recorded when one uses medium values of electrolyte concentration. In fact, the extremes of high concentration of electrolyte, high treatment time, and high current intensity contributes to record high oxidation rates of BPA, whereas medium concentration of electrolyte, low treatment time, and low current intensity results in low oxidation rates of BPA.



**Figure 6-4 Contour plots of BPA degradation: (a) electrolyte addition  $X_3 = +1$ ; (b) electrolyte addition  $X_3 = 0$ ; (c) electrolyte addition  $X_3 = -1$**

To determine the optimal condition for BPA degradation in terms of cost-effectiveness, the energy consumption during electrolysis has to be taken into account. The criteria selected for the optimization condition for BPA degradation are the following: *i*) percentage of BPA has to be maximized with the highest importance (5/5 weighting factor) and *ii*) minimized the energy

consumption with lesser importance (3/5 weighting factor) in order to reduce the treatment cost. The treatment costs includes energy and electrolyte cost. Based on these criteria imposed, the Design-Expert® Program Software proposed an interesting solution. BPA could be optimally oxidized by up to 90% by applying a current density of 1.94 A and an electrolyte concentration of 250 mg.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 100-min reaction period. At a cost of 0.060 \$US.kWh<sup>-1</sup> and 0.30 \$US.kg<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the electrooxidation process involved a total cost of 0.977 \$US per cubic meter of treated effluent. It could be interesting to compare this treatment cost to those found in the literature. For instance, electro-oxidation treatment cost (including only, energy and electrolyte cost) was estimated to 1.32 US\$.m<sup>-3</sup> by Tran *et al.*, (2009), while treating creosote oily solution (COS) using an electrochemical reactor comprised of rectangular Ti/IrO<sub>2</sub> anode electrodes in the presence of 0.5 g.L<sup>-1</sup> of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 90 min treatment period. The relatively high treatment cost reported by Tran *et al.*, (2009) could be linked to the complexity of organic pollutant treated (polyaromatic hydrocarbon, PAH).

**Tableau 6-6 Determination of optimal condition in terms of cost/effectiveness proposed by Design-Expert ® Program Software**

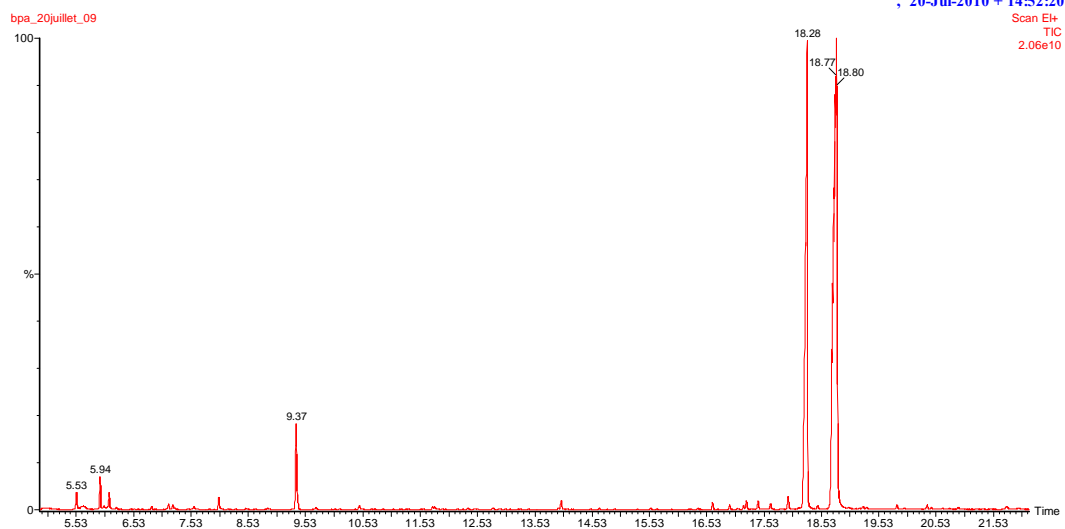
Solution number	Current intensity (A)	Treatment time (min)	Electrolyte concentration (mg.L <sup>-1</sup> )	Anode material	Degradation efficacy (%)	Treatment cost <sup>b</sup> (\$.m <sup>-3</sup> )
1	1.94	100	250	PbO <sub>2</sub>	90.13	0.977

<sup>b</sup> The treatment cost include only energy and ad electrolyte consumption cost



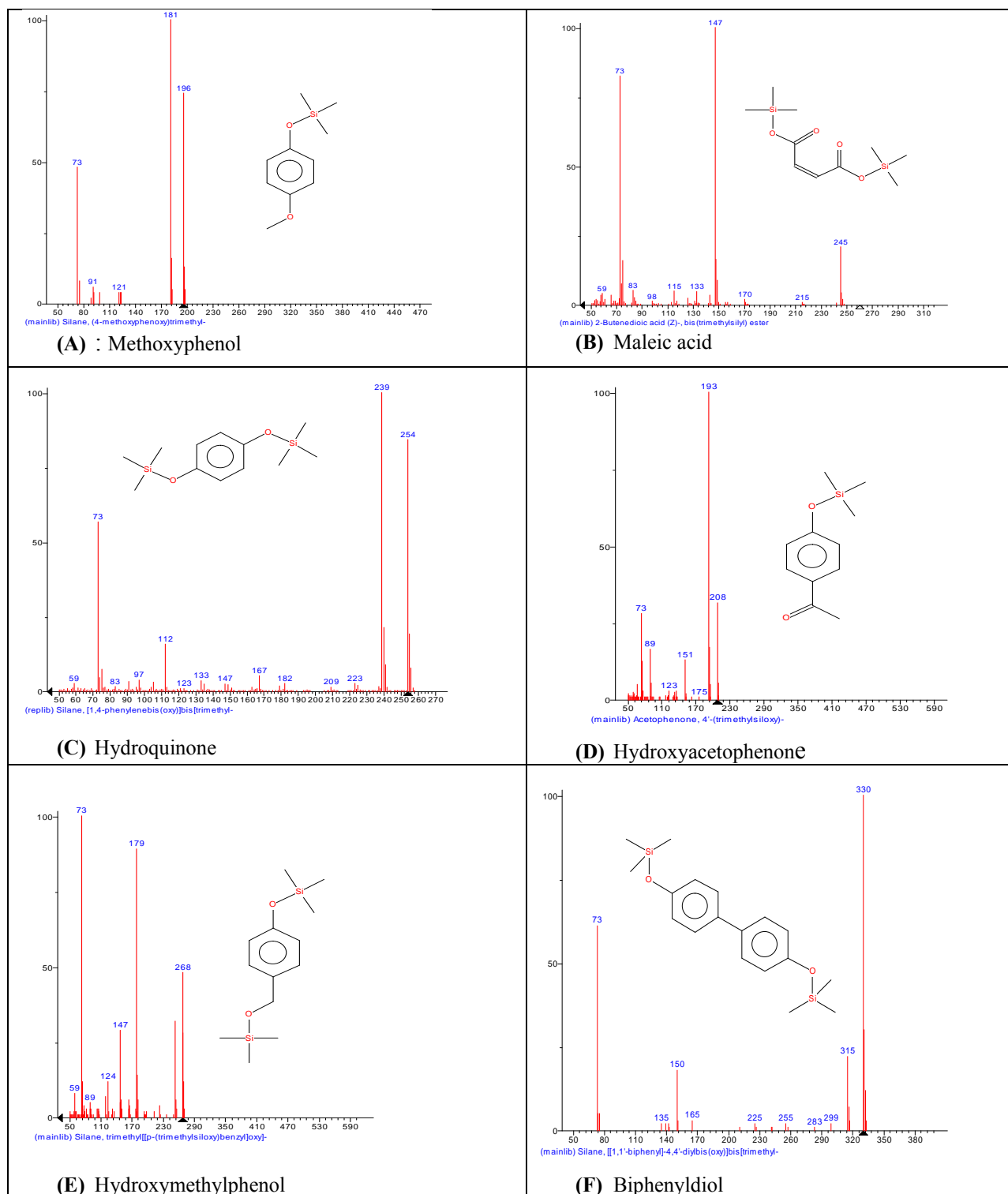
### 6.5.3 By-products formation and proposed mechanism of BPA degradation

Our intention is to follow the formation of some by-products, and possibly identify some chemical structures while treating synthetic solutions containing BPA. The electrolysis cell was operated at a current intensity of 2.0 A though 100 min of treatment in the presence of 250 mg.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (optimal condition determined above using the Design-Expert® Program Software). Initial BPA concentration was fixed at 10 mg.L<sup>-1</sup> rather than 1.0 mg.L<sup>-1</sup> to be able to clearly analyze the intermediates using GC-MS. A typical GC pattern of dichloromethane extract, containing residual BPA and various reaction intermediates present in the electrolyzed solution after 100 min is shown in Figure 6.5 (retention time in the range 5-20 min). Among the peaks observed, some corresponded to single products, whereas others were subjected to interference and required MS identification and monitoring. The analysis of the electrolysed solution shows several peaks ((A), (B), (C), (D), (E), (F) and (BPA) peaks) identified in the gas chromatogram and were analyzed in details in mass spectroscopy (Figure 6.6). These components (A), (B), (C), (D), (E) and (F) respectively corresponded to methoxyphenol, maleic acid, hydroquinone, hydroxyacetophenone, hydroxymethylphenol and biphenyldiol (by comparison of mass spectra with those of NIST mass spectra library).



**Figure 6-5 Chromatograph extracts obtained after 100 min of BPA electrooxidation.**  
**Current intensity= 2.0A; [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 250 mg.L<sup>-1</sup>; anode electrode Ti/PbO<sub>2</sub>**

It can be interesting to compare these intermediates with those found in the literature when BPA is subjected to degradation in others experimental conditions. For instance, Muruganathan *et al.*, (2008) identified principally phenol, benzoquinone and hydroquinone during electrooxidation of BPA using boron doped diamond (BDD) electrode. Aromatic compounds (benzoquinone, hydroquinone and hydroxylated-BPA) and aliphatic compounds (maleic acid) were identified by Cui *et al.*, (2009) while treating synthetic solution containing BPA by means of different anode materials (Ti/BDD, Ti/Sb-SnO<sub>2</sub>, Ti/RuO<sub>2</sub> and Pt).



**Figure 6-6 Mass spectra of components (A), (B), (C), (D), (E) and (F) produced by BPA electrooxidation**

**Tableau 6-7 By-products of BPA electrooxidation identified by GC-MS**

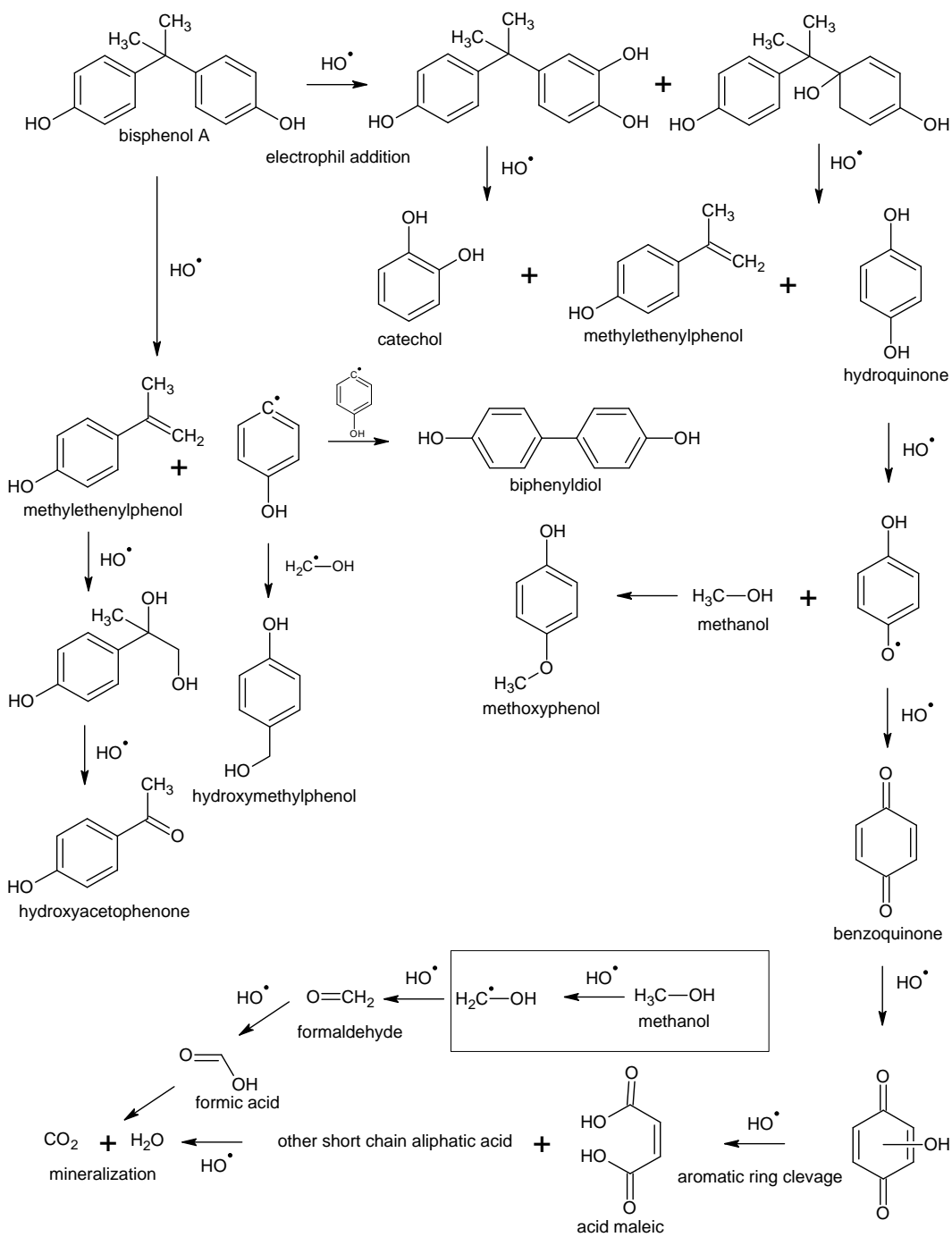
Product	RT <sup>a</sup>	Fragment (m/z)	Peaks	Peak surface .10 <sup>6</sup>
Methoxyphenol (TMS)	6.84	196[M] <sup>+</sup> , 181[M-Met] <sup>+</sup>	A	3.42
Maleic acid (TMS)	8.02	245[M-Met] <sup>+</sup> , 147[DMSOTMS] <sup>+</sup>	B	14.79
Hydroquinone (TMS)	9.37	254[M] <sup>+</sup> , 239[M-Met] <sup>+</sup>	C	96.45
Hydroxyacetophenone (TMS)	10.29	208[M] <sup>+</sup> , 193[M-Met] <sup>+</sup>	D	0.38
Hydroxymethylphenol (TMS)	10.68	268[M] <sup>+</sup> , 179[M-OTMS] <sup>+</sup>	E	0.55
Biphenyldiol (TMS)	17.64	330[M] <sup>+</sup> , 150[M-phOTMS] <sup>+</sup>	F	6.71
Bisphenol-A (TMS)	18.28	372[M] <sup>+</sup> , 357[M-Met] <sup>+</sup> , 207[M-ph-OTMS] <sup>+</sup>	BPA	886

By comparison, Inoue *et al.*, (2008) recorded some aromatic intermediates (such as 3-hydroxybisphenol-A, methylethenylphenol, hydroquinone and benzoquinone, etc.) and aliphatic intermediates (such as formaldehyde and organic acids) while using ultrasonic irradiation at a frequency of 404 kHz and intensities varying from 3.5 to 12 kW.m<sup>-2</sup>. Most of these intermediates found in the literature have been identified in the present study.

Based on the found primary intermediates, reaction pathways of the BPA degradation can be proposed (Figure 6.7). Firstly (pathway I), hydroxyl radical produced on anode electrode reacts with BPA by electrophile attack on aromatic ring and leads to the formation of hydroxylated derivatives of BPA (ortho-hydroxylated BPA and para-hydroxylated BPA) (Cui *et al.*, 2009). Ortho and para-hydroxylated compounds can consecutively transform via next attacks of

hydroxyl radical into further intermediates, and lead to the formation of catechol, methylethenylphenol and hydroquinone (C). The subsequent oxidation of hydroquinone may result to the formation of benzoquinone, followed by ring-opened structures, such as maleic acid (B). The oxidation of maleic acid may result in fully oxidized reaction products and leads to the formation of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). This hypothesized of CO<sub>2</sub> formation is based on the results described elsewhere (Tran *et al.*, 2009) while treating synthetic solution containing various concentration of PAH. The yields of COD and TOC removal were 62% and 27%, respectively. The relatively low yield of TOC removal (27%) compared to 62% of COD removal, indicated that only a small fraction of PAH was completely oxidized into water and carbon dioxide, the majority of the pollutants being transformed into small molecules that reduce the oxygen demand in the treated-solution.

Another pathway (pathway II) of BPA degradation proposed in the Figure 6.7 is based on the possibility of the formation of methylethenylphenol (A) during electrolysis, which can successively react with hydroxyl radicals to form hydroxyacetophenone (D). Biphenyldiol (F) can result from the reaction two intermediates of phenol, whereas hydroxymethylphenol (E) can result from the reaction between phenol and methanol. It is worth noting that methanol was added during the preparation of synthetic solution of BPA.



**Figure 6-7 Proposed reaction mechanisms for the anodic oxidation of BPA with Ti/PbO<sub>2</sub> electrode**

#### 6.5.4 Application to wastewater treatment contaminated by BPA

The effectiveness of the electrolytic cell in treating wastewater effluent contaminated by BPA (around  $1.0 \text{ mg.L}^{-1}$ ) was evaluated at a current intensity of 2.0 A using Ti/PbO<sub>2</sub> anode electrode and a retention time of 100 min (optimal condition determined above using the Design-Expert® Program Software), but without addition of electrolyte (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The objective was to test the effectiveness of the electrolytic cell as tertiary treatment to remove emerging pollutant such as BPA. It was important to determine whether the results of these tests are reproducible or not. For that, the experiments were repeated in triplicate to verify the effectiveness and reproducibility of electro-oxidation performance in treating municipal wastewater effluent (MWE) contaminated by BPA. Table 6.8 compares the untreated (raw water and control sample) and treated-MWE by electro-oxidation. The raw effluent was the initial MWE in which  $1.0 \text{ mg.L}^{-1}$  of BPA was added. The control assay consisted only in recirculating the MWE in the electrolytic cell without imposing any current intensity during a period of 100 min. It is important to underline that the raw effluent contained  $465 \pm 20 \text{ mg.L}^{-1}$  of chloride, which can facilitate the passage of the electrical current. Besides, these ions favoured hypochlorous acid (HClO) production and thus improved the BPA oxidation. The increase of oxido-redox potential (ORP) from  $180 \pm 30 \text{ mV}$  (measured in the raw effluent) to  $379 \pm 34 \text{ mV}$  (recorded in the electrolyzed effluent) was mainly due to HClO generation ( $0.226 \pm 0.06 \text{ mM}$ ). The yields of BPA removal were obtained by subtracting the residual BPA concentration from the initial value recorded in MWE and the resulting operation was divided by the same initial concentration of BPA. A concentration of  $0.93 \pm 0.2 \text{ mg.L}^{-1}$  of BPA was measured in the initial MWE. By comparison, a concentration of  $0.84 \pm 0.02 \text{ mg.L}^{-1}$  was recorded in the control assay and corresponded to an abatement of 9.7 % of BPA. The decrease in BPA concentration during the control assay was probably attributed to

the volatilization of the fraction of BPA or adsorption on the electrodes or on the pipe of the experimental unit.

**Tableau 6-8 Application to municipal wastewater effluent contaminated by BPA (1.0 µg.L<sup>-1</sup>)**

Parameters	Untreated effluent		Treated effluent
	Raw effluent	Control	
Current Intensity (A)	0.00 ± 00	0.00 ± 00	2.0 ± 0.0
Potential (V)	0.00 ± 00	0.00 ± 00	7.9 ± 0.1
Conductivity (mS)	1859 ± 31	1781 ± 28	1656 ± 42
Energy (kwh.m <sup>-3</sup> )	0.00 ± 00	0.00 ± 00	0.026 ± 00
POR (mV)	180 ± 30	180 ± 30	379 ± 34
pH	7.74 ± 0.13	7.99 ± 0.25	7.97 ± 0.18
Cl <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	465 ± 20	441 ± 7	410 ± 11
HClO (mM)	0.00 ± 00	0.00 ± 00	0.226 ± 0.057
Turbidity (NTU)	3.72	3.72	3.75
Residual BPA (mg.L <sup>-1</sup> )	0.93 ± 0.2	0.84 ± 0.017	< 0.005
BPA removal (%)	-	9.7	> 99.9%

While the current intensity was imposed the degradation of BPA increased to more than 99.9%. The residual concentration of BPA was under the detection limit (i.e. < 0.005 mg.L<sup>-1</sup> of BPA). Considering the possible volatilization and adsorption, BPA degradation can be obtained by subtracting the yields of BPA removal (while imposing current intensity) from the yields



recorded without current intensity. Thus, in our experimental conditions, the real rate of BPA degradation was around 90 %. It is worth noting that, 30 min of electrolysis was sufficient to reach complete BPA degradation even if 100 min of period of treatment was imposed. In fact, in our experimental conditions using MWE, BPA can be oxidized by both direct anodic electrochemical oxidation (by means of  $\text{OH}^\ominus$ ) and indirect electrochemical oxidation via mediators, such as hypochlorous acid generated by chloride oxidation. Both actions (direct and indirect effects) lead to the formation of powerful oxidizing agents capable of rapidly oxidizing the BPA. The combination of both effects accelerates BPA degradation. Similar results have been recorded by Panizza *et al.*, (2000) while treating real chemical wastewater containing naphthalene-and anthraquinone sulphonic, by combining direct and indirect electro-oxidation. Three types of anode electrodes were used (Ti/Pt, Ti-Ru-Sn-SbO<sub>2</sub> and carbon felt) either in the presence of a supporting electrolyte NaCl (1.0 to 10 g.L<sup>-1</sup>) or without addition of electrolyte at a current density of 50 mA.cm<sup>-2</sup>. It was found that the Ti/Pt anodes offered better performance in the presence of 5.0 g.L<sup>-1</sup> of NaCl. For instance, about 67% of COD was removed at a 7.0 Ah.L<sup>-1</sup>, whereas only 40% of COD was reduced without addition of electrolyte.

The toxic organic contaminants in treated MWE were analyzed and compared with those measured in untreated effluent. The organic pollutant concentration measurements (US EPA, 1986) were performed at Bodycote laboratory (accredited by the Quebec Ministry of Environment, Québec, QC, Canada). The main organic contaminants found in MWE were summarized in Table 6.9. These toxic organics included: Trihalomethane (THMs), Aliphatic Halogenated Hydrocarbon (AHHs) and Aromatic Monocyclic Hydrocarbon (AMHs). The residual concentrations measured (in treated and untreated effluent) were compared to those recommended by the Government of Canada for drinking water. Since the guidelines from

Quebec City for effluent discharge (containing toxic organics) in the sewage urban works are not clearly established, we decided to compare residual THMs, AHHs and AMHs concentrations with those recommended for drinking water quality, which are well-established. The AMHs concentrations measured in the both treated and untreated effluent were mostly below 0.1 - 0.2  $\mu\text{g.L}^{-1}$  or below the detection limit. The total THMs (chloroform, dibromochloromethane, bromodichloromethane and bromoform) measured in untreated effluent was 4.53  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . By comparison, 38.8  $\mu\text{g.L}^{-1}$  of total THMs was recorded in treated effluent (an increase of 87% of THMs). However, this residual concentration recorded in treated effluent was below the permissive level (100  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) recommended by the government of Canada for the quality of drinking water. The AHHs concentrations measured in the both treated and untreated effluent were mostly below 4.0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  or below the detection limit. Likewise, it is worth noting that, all residual concentrations of AHHs in treated effluent were below the limiting values recommended for drinking water. Since the acceptable levels recommended for drinking water are generally more restrictive than for wastewater discharge, we can consider that the treated-effluent was of a good quality to be rejected in the receiving water.

**Tableau 6-9 Concentration ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) of trihalomethanes (THMs), Aliphatic halogenated hydrocarbon (AHH), monocyclic aromatic hydrocarbons (AMHs) in the effluent samples from untreated and treated municipal effluent measured during the application of optimal conditions**

Organic pollutants	Untreated effluent	Treated effluent	Detection limits	Permissive Level <sup>(a)</sup>
<i>Trihalomethanes (THMs)</i>				
Chloroform	3.2 ± 0.8	31 ± 2.0	< 0.1	-
Dibromochloromethane	1.1 ± 0.2	2.1 ± 0.0	< 0.1	-
Bromodichloromethane	0.23 ± 0.5	2.75 ± 0.25	< 0.1	-
Bromoform	< 0.1	< 0.1	< 0.1	-
Total THMs	4.53	35.85	-	100
<i>Aliphatic halogenated hydrocarbon (AHH)</i>				
Dichloromethane	1.1 ± 0.2	2.1 ± 0.0	< 0.9	50
Carbon tetrachloride	< 0.1	< 0.1	< 0.1	5.0
1.1.2.2-Tetrachloroethane	< 0.1	< 0.1	< 0.1	-
Vinyl chloride	< 0.2	< 0.2	< 0.2	2.0
Trichloroethylene	0.71 ± 0.6	3.4 ± 0.6	< 0.1	50
Tetrachloroethylene	0.41 ± 0.25	1.35 ± 0.05	< 0.1	30
<i>Aromatic monocyclic hydrocarbons (AMHs)</i>				
Benzene	< 0.2	< 0.2	< 0.2	5
Toluene	< 0.1	< 0.1	< 0.1	24
Chlorobenzene	< 0.1	< 0.1	< 0.1	-
Ethylbenzene	< 0.1	< 0.1	< 0.1	2.4
Styrene	< 0.1	< 0.1	< 0.1	-
1.3.5-Trimethylbenzene	< 0.1	< 0.1	< 0.1	-
1.2.4- Trimethylbenzene	< 0.1	0.12 ± 0.1	< 0.1	-
1.3-Dichlorobenzene	< 0.1	< 0.1	< 0.1	200
1.4-Dichlorobenzène	< 0.1	< 0.1	< 0.1	5.0

(a) Permissive level for drinking water quality (Government of Canada, 2010)

## 6.6 Conclusion

The electrooxidation of BPA was tested for the three different anode materials, Ti/SnO<sub>2</sub>, Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub>. The first part of this study has been done in synthetic media using only sulfate sodium as electrolyte and thus only the contribution of the direct effect of electrolysis has been put into evidence. The best results for BPA degradation was obtain with Ti/PbO<sub>2</sub> material. An experimental design methodology (2<sup>3</sup> Box Benken design) has been applied to determine the optimal experimental condition in terms of cost/effectiveness. The best conditions have been found after 100 min of electrolysis with Ti/PbO<sub>2</sub> operated with a current intensity of 2A in presence of 250 ppm of sodium sulfate. In these conditions, 91% of BPA abatement could be achieved with an operating cost of 0.977 \$.m<sup>-3</sup>. Based on the found primary intermediates, reaction pathways of the BPA degradation have been proposed.. The principal pathway of degradation corresponded first to the attack of hydroxyl radical to form unstable hydroxylated BPA derivative that led to the formation of compounds having a ring aromatic.. The subsequent oxidation of these aromatic compounds led to the the ring-opened structure and the formation of aliphatic acid. A comparison of the results obtain from the degradation of BPA on synthetic solution and those obtain on real wastewater artificially doped with BPA were carried out in order to evaluate the effect of the matrix and the eventual competition with organic matter. The results indicated that the degradation of BPA is much more efficient in real wastewater than in synthetic solution due to the presence of high amount of chloride ions that could easily be transformed into active chlorine.

## 6.7 Acknowledgements

Sincere thanks are extended to the National Sciences and Engineering Research Council of Canada for their financial contribution to this study.

## 6.8 Nomenclature

BPA	Bisphenol A;
GC-MS	Gas chromatography-Mass spectrometry;
AOP	Advanced Oxidation Process;
DSA	Dimensionally Stable Anode;
COD	Chemical Oxygen demand;
TSS	Total suspended solid
WTP	Wastewater Treatment Plant;
NTU	Nephelometric Turbidity Units;
PVC	Polyvinyl chloride;
ORP	Oxido-Redox Potential;
BBD	Box-Behnken Design;
ANOVA	analysis of variance;
ACS	American Chemical Society;
LC-MS	Liquid chromatography-Mass spectrometry;
CV	cyclic voltammetric;
CP	chrono-potentiometric;
GC	Glassy carbon;
RSM	response surface methodology;
XPS	X-ray photoelectron spectrometry;
COS	creosote oily solution;
PAH	polyaromatic hydrocarbon;
BDD	Boron doped diamond;
TMS	Trimethylsilane;
TOC	Total organic carbon;
MWE	municipal wastewater effluent;

THM	Trihalomethane;
AHH	Aliphatic Halogenated Hydrocarbon;
AMH	Aromatic Monocyclic Hydrocarbon.

## 6.9 References

- Comninellis C. 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39, 1857-1862.
- Comninellis C. and A. Nerini. 1995. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *J Appl Electrochem* 25:23
- Comninellis C. and C. Pulgarin. 1991. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 21, 703-708.
- Comninellis, C. 1992. Electrochemical treatment of wastewater containing phenol. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 70(4), 219-224.
- Cui Y., X. Li and G. Chen. 2009. Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. *Water research* 43, 1968-1976.
- Deng Y. and J. D. Englehardt. 2007. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Manag* 27:380-388.
- Drogui P., J.F. Blais and G. Mercier. 2007. Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patent Eng.*, 1, 257-272.
- Drogui P., S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard and A. Rambaud. 2001. Hydrogen peroxide production by water electrolysis: application to disinfection. *J. Appl. Electrochem.*, 31, 877- 882.

- Feng, C., N., Sugiura, S. Shimada, and T. Maekawa. 2003. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. *Journal of Hazardous Materials*, B103, 65-78.
- Inoue M., Y. Masuda, F. Okada, A. Sakurai, I. Takahashi and M. Sakakibara. 2008. Degradation of bisphenol A using sonochemical reactions. *Water research*, 42, 1379-1386.
- Joglekar A.M. and A.T. May. 1987. Product excellence through design of experiments. *Cereal Foods World*, 32, 857-868.
- Kapalka A., G. Foti and C. Comninellis. 2008. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, 38, 7- 16.
- Kuramitz H., M. Matsushita, S. Tanaka. 2004. Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode. *Water Res.* 38, 2331-2338.
- L. Tran, P. Drogui, J.F. Blais and G. Mercier. 2009. Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode. *J. Hazard. Mater.* 164, 1118-1129.
- Li X.Y., Y.H. Cui, Y.J. Feng, Z.M. Xie and J.D Gu. 2005. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Research* 39,(10), 1972-1981.
- Martinez-Huitle C.A. and S. Ferro. 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem Soc Rev* 35:1324



- Martínez-Huitle C.A. and E. Brillas. 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal. B Environ.*, 87, 105-145.
- Morao A., A. Lopes, M.T.P De Amorin and I.C. Goncalves. 2004. Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Electrochimica Acta*, 49, 1587-1595.
- Murugananthan M., S. Yoshihara, T. Rakuma and Shirakashi. 2008. Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 213-220.
- Myers R.H. and D.C. Montgomery. 2002. Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons, USA.
- Nagata R., Prosnansky M. and Sakakibara Y. 2006. Electrochemical treatment of trace endocrine Disrupting chemicals with a three-dimensional electrode system. *Journal Adv. Oxid. Technol.* Vol9, n°1.
- Panizza M. and G. Cerisola. 2004. Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5470-5475.
- Panizza M., C. Bocca and G. Cerisola. 2000. Electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants. *Wat. Res.* 34(9), 2601-2605.
- Rajeshwar K. and J. Ibanez. 1997. Environmental electrochemistry – fundamentals and applications in pollution abatement, Academic Press, San Diego, CA, USA.
- Rao N.N., K.M. Somasekhar, S.N Kaul and L. Szpyrkowicz. 2001. Electrochemical oxidation of tannery wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 1124-1131.

- Suzuki M., T. Aoyama, H. Ohno, S. Nakashima, M. Iwama and K. Mitani. 2004. Migration of bisphenol A from polyvinyl chloride products. *From Kankyo Kagaku*, 14(2), 375-379.
- Tanaka S., Y. Nakata, Kimura, Yustiawati Kawasaki M and H. Kuramitz. 2002. Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO<sub>2</sub>/Ti anodes. *J. Appl. Electrochem.*, 32, 197- 201.
- US EPA c, 1986. Test methods for evaluating solid waste physical/chemical methods, U.S. Environmental Protection Agency, September 1986, Method n° 8270.
- Wang A., J. Qu, H. Liu and J. Ge. 2004. Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. *Chemosphere*, 55, 1189-1196.
- Zaviska F., P. Drogui, G. Mercier and J.F. Blais. 2009. Procédé d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue Sciences de l'Eau* 22(4) 535-564
- Zaviska F., P. Drogui, G. Mercier and J.F. Blais. 2009. In situ active chlorine generation for the treatment of dye-containing effluents. *J Appl Electrochem* 39:2397-2408.

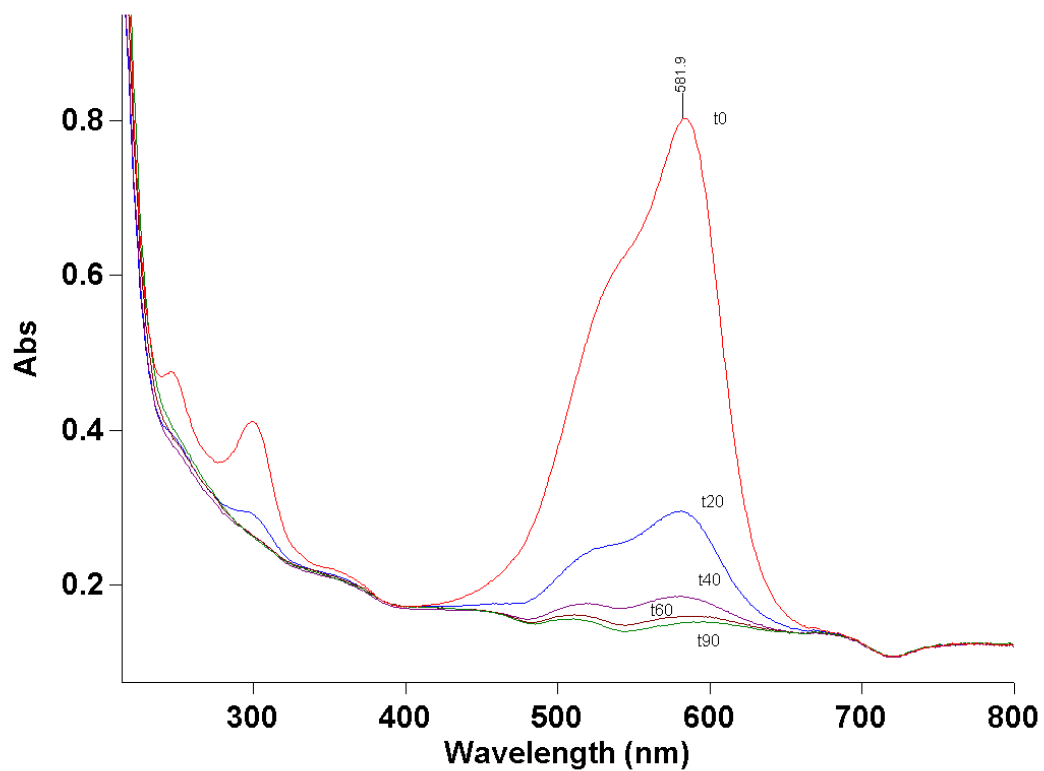
# **ANNEXES**



## **Annexe 1 : Données complémentaires au chapitre 3.**

*Dégradation électrochimique du MV2B en solution réelle (effluent municipal après traitement secondaire)*





**Figure A** Spectre d'absorbance d'une solution réelle contaminée artificiellement par 5.0 ppm de MV2B au cours du processus d'électrooxydation (2A, Ti/PbO<sub>2</sub>).

**Tableau A** rendement d'abattement du MV2B au cours de l'électrolyse

Temps d'électrolyse	[MV2B] ppm	Taux de dégradation
0	4,38	-
20	1,07	75,6 %
40	0,36	91,8 %
60	0,22	95,0 %
90	0,17	96,1 %





## **Annexe 2 : Données complémentaires du chapitre 3.**

*Evaluation des sous-produits organochlorés lors de l'électrolyse d'une solution synthétique de MV2B dans les conditions optimaux (2A, [MV2B] = 50 ppm, [NaCl] = 1 g.L<sup>-1</sup>).*



**Tableau B** Concentration ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) of trihalomethanes (THMs), Aliphatic halogenated hydrocarbon (AHH), monocyclic aromatic hydrocarbons (AMHs) in the effluent samples from untreated and treated synthetic effluent of MV2B measured during the application of optimal conditions

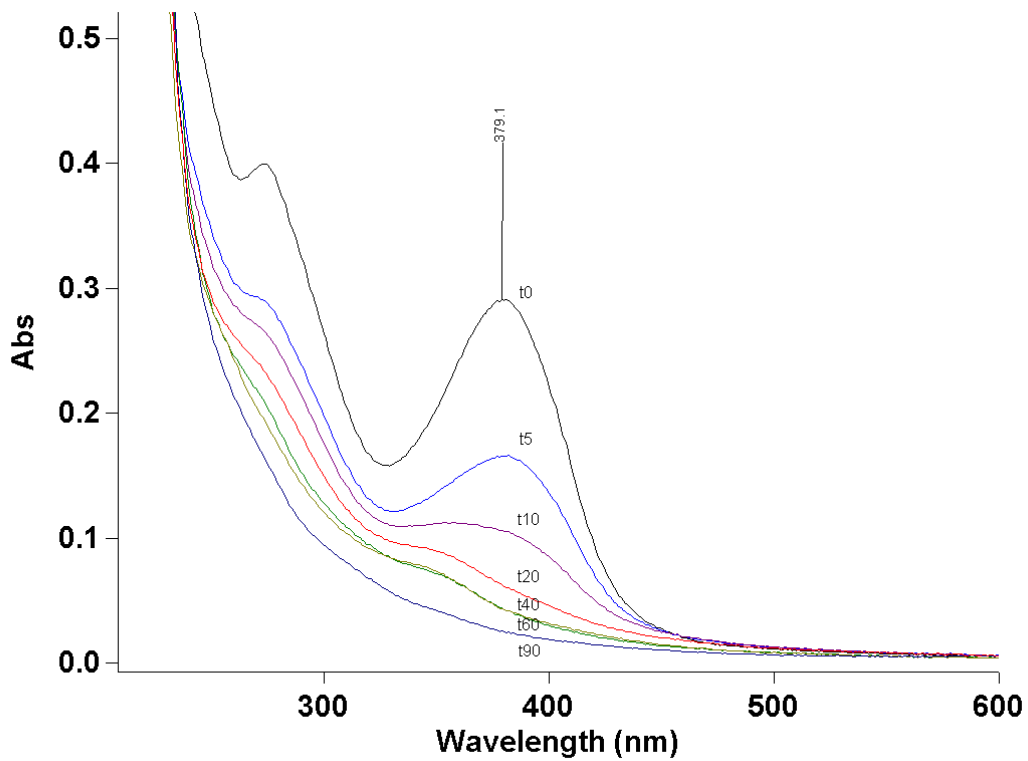
Organic pollutants	Untreated effluent	Treated effluent t=20min	Treated effluent t=40min	Detection limits
<i>Trihalomethanes (THMs)</i>				
Chloroform	< 8	140 ± 2.0	880	< 0.1
Dibromochloromethane	< 8	< 0.8	< 0.8	< 0.1
Bromodichloromethane	< 8	< 0.8	2.1	< 0.1
Bromoform	< 8	< 0.8	0.94	< 0.1
Total THMs	< 8	140	883	-
<i>Aliphatic halogenated hydrocarbon (AHH)</i>				
Dichloromethane	< 80	< 8	< 20	< 0.9
Carbon tetrachloride	< 8	< 0.8	< 0.8	< 0.1
1.1.2.2-Tetrachloroethane	< 8	< 0.8	0.94	< 0.1
Vinyl chloride	< 20	< 2	< 2	< 0.2
Trichloroethylene	< 8	770	960	< 0.1
Tetrachloroethylene	< 8	97	130	< 0.1
<i>Aromatic monocyclic hydrocarbons (AMHs)</i>				
Benzene	< 20	< 2	< 2	< 0.2
Toluene	< 8	< 0.8	< 0.8	< 0.1
Chlorobenzene	< 8	< 0.8	< 0.8	< 0.1
Ethylbenzene	< 8	< 0.8	< 0.8	< 0.1
Styrene	< 8	< 0.8	< 0.8	< 0.1
1.3.5-Trimethylbenzene	< 8	< 0.8	< 0.8	< 0.1
1.2.4- Trimethylbenzene	< 8	< 0.8	< 0.8	< 0.1
1.3-Dichlorobenzene	< 8	< 0.8	< 0.8	< 0.1
1.4-Dichlorobenzène	< 8	< 0.8	< 0.8	< 0.1



## **Annexe 3 : Données complémentaires au chapitre 5**

*Étude de la dégradation électrochimique du CTC en solution réelle (effluent municipal prélevé après traitement secondaire et artificiellement contaminé par du CTC)*





**Figure C** Spectre d'absorbance d'un effluent réel artificiellement contaminé par 10 ppm de CTC au cours de la dégradation électrochimique du CTC (2A, Ti/PbO<sub>2</sub>).

**Tableau C** rendement d'abattement du CTC au cours de l'électrolyse

Temps d'électrolyse	[CTC] ppm	Taux de dégradation
0	5,15	-
20	2,37	54,0 %
40	0,83	84,0 %
60	0	> 99%

