

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

DÉVELOPPEMENT D'UN PROCÉDÉ ÉLECTROLYTIQUE DE DÉSINFECTION ET DE TRAITEMENT DES EAUX RÉCRÉATIVES DE PISCINES

Par
Touriya NAJI

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maîtrise en sciences (M. Sc.)
Sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examineur externe 1	Prof. Caetano Dorea Institution : Université Laval
Examineur externe 2	Prof. Kamal El Haji Institution : ISHEDD
Examineur interne	Prof. Tyagi Rajeshwar Dayal. Institution : INRS-ETE
Directeur de recherche	Prof. Patrick Drogui Institution : INRS-ETE

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier profondément le **Professeur Patrick Drogui**, mon directeur de recherche, de m'avoir accueillie dans son équipe au Laboratoire d'Électro-technologies Environnementales et Procédés oxydatifs (LEEPO) à l'Institut National de la Recherche Scientifique - Centre Eau Terre Environnement (INRS-ETE). Son prestigieux encadrement, son expertise scientifique et sa disponibilité m'ont poussé à fournir le maximum de moi-même pour être à la hauteur de ses attentes et à terminer ma maîtrise avec succès.

Je salue tous les **enseignants** de l'INRS-ETE pour la qualité des cours qu'ils m'ont offerts pendant mes études en maîtrise.

Je tiens à remercier **Anne Carabin** et **Docteur Ahmad Dirany** qui n'ont jamais hésité à présenter leur soutien et leurs conseils pendant la période de mes travaux de recherches.

Je remercie également le Professeur **Kamal El Haji**, directeur de l'ISHÉDD, de m'avoir orienté pendant la durée de mes études à l'ISHÉDD.

Je remercie **Stéphane Premont** et **Stéphane Moise**, pour leur aide.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à mes sœurs **Bouchra**, **Meriyem**, **Fatima** et **Habiba** ainsi qu'à mes frères **Aziz** et **Khalid** pour avoir cru en moi et m'avoir soutenue moralement tout au long de mon séjour au Québec.

ABSTRACT

Swimming is a widely practiced activity by people of all ages. However, swimming pool water may present a risk of human exposure to microbiological and/or chemical contaminants. Microbiological contaminants especially pathogens, are originally introduced into pool water via swimmers bodies and excrements; they can grow and spread if disinfection is not properly maintained. On the other hand, chemical contaminants include emerging pollutants contained in saliva, sweat, urine, personal care products, Etc., and also disinfection byproducts.

Conventional techniques for treating swimming pool water such as disinfection by adding various chemicals (eg. Chlorine, ozone, bromine, etc.), can be effective to remove most of pathogenic microorganisms. However, this type of oxidant agents can increase water salinity and cause byproducts formation (i.e. trihalomethanes (THMs)). Moreover, they are ineffective to remove some emerging pollutants. In order to meet the requirements of pool water standards established by MDDELCC (Ministry of Sustainable Development, Environment and Fight against Climate Change), electrochemical processes have increasingly emerged recently. In fact, electro-oxidation treatment applied to recreational water is a clean technology that uses electricity as source of energy to produce strong oxidants *in-situ* without adding any chemicals.

This work aimed to develop an electrochemical process for recreational water treatment. This technology is supposed to be capable of simultaneously disinfect and eliminate emerging contaminants that may be contained in pool water (i.e. Caffeine and parabens). Electro-oxidation acts in two different but complementary ways (1) direct oxidation based on *in situ* generation of hydroxyl radicals OH° by oxidation of water molecules (2) indirect oxidation also based on *in situ* production of intermediate oxidizing reagents such as H_2O_2 , HOCl , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Etc. that are capable of destroying unselectively pollutants.

The first part of this work consisted on identifying suitable electrodes via voltammetric tests, thereafter quantifying total oxidants generated in situ during electrochemical oxidation (ECO). Carbon felt (CF) was incorporated as cathode and boron-doped diamond (BDD) and platinized titanium (Ti/Pt) as anodes. Subsequently, assessment of proposed electrolytic process disinfection performance was conducted by studying the effect of various parameters: current

intensity, treatment time, type of anode, type of water to be treated and concentration of pathogens. First tests were conducted in one liter of swimming pool water in an electrochemical cell containing two rectangular electrodes (cathode: carbon felt (CF); anode: BDD or Ti / Pt). Significant disinfection of real swimming pool water containing 10^6 CFU / 100mL of pathogens was obtained at 1.5 A current intensity using BDD and 3 A using Ti/Pt. Further disinfection tests were carried out on larger volumes of water (50 to 100 L) in a cylindrical cell with 4 electrodes (2 CF and 2 BDD). Results showed that evolution of free chlorine concentration during electrochemical treatment was more significant in 100 L than 50 L. Therefore the distribution of chlorine in 100 L (in addition to other oxidants) in larger amounts compared to 50 L, led to a faster disinfection (1 hour for 100 L and 2 hours for 50 L). pH of the solution in 100 L was visibly stable and ranged from 7.3 to 7.7, however, in 50 L pH was around 8.8. pH difference influences distribution of hypochlorous acid (HClO) and hypochlorite ion (ClO⁻) in the solution and consequently effectiveness of the disinfection. Formation of perchlorates has also remarkably dropped in 100 L compared to 50 L.

Second part of this work aimed to follow the degradation rates of emerging contaminants (caffeine and paraben) in swimming pool water. Results showed that electrolytic oxidation is capable of removing more than 93% of caffeine and 92% of butyl paraben (BuPa) in 2 hours of electrolysis at $I = 3$ A using Ti / Pt.

RÉSUMÉ

La baignade récréative en piscine est une activité aquatique souvent pratiquée par des populations de tous les âges. Cependant, les eaux de piscines peuvent présenter un risque d'exposition à des contaminants de nature microbiologique et/ou chimique. Les contaminants de nature microbiologique sont sous forme de germes pathogènes issus des corps des baigneurs et peuvent proliférer dans les eaux de piscines si la désinfection n'a pas été correctement entretenue. Quant aux contaminants chimiques, ceux-ci incluent les polluants émergents contenus dans la salive, la sueur, l'urine et aussi dans les produits de soins personnels (cosmétiques, crèmes solaires, etc.). Ils comprennent aussi les sous-produits de désinfection qui résultent de l'ajout d'agents oxydants chimiques comme le chlore par exemple.

Les eaux de piscines sont alors un réservoir de contaminants qui peuvent présenter un risque pour la santé des baigneurs surtout les moins âgés. Dans le but de protéger les utilisateurs des piscines, des normes québécoises strictes ont été imposées. Le MDDELCC (Ministère du Développement durable, de l'Environnement et Lutte contre les Changements Climatiques) exige que les unités formant une colonie des indicateurs de contamination fécale, à savoir les coliformes fécaux, *Escherichia coli* (*E. coli*), *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) soient inférieures à une unité par 100 mL.

Les techniques conventionnelles de traitement des eaux de piscines comme la désinfection par l'ajout de divers produits chimiques (ex. : chlore, ozone, brome, etc.), peuvent être efficaces vis-à-vis des micro-organismes pathogènes. Cependant, elles peuvent aussi causer l'augmentation de la salinité de l'eau et la formation de sous-produits toxiques et cancérigènes (Trihalométhanes (THM)). Par ailleurs, elles sont inefficaces face à quelques polluants émergents. En vue de répondre aux exigences des normes sur les eaux de piscines, les procédés électrochimiques deviennent de plus en plus intéressants. En effet, l'électro-oxydation appliquée au traitement des eaux récréatives est une technologie propre qui utilise l'électricité comme source d'énergie pour produire *in-situ*, à partir des eaux à traiter, des oxydants forts sans avoir recours à l'ajout préalablement de produits chimiques.

Ce travail a pour but de développer un système électrochimique de traitement des eaux récréatives capable de désinfecter et d'éliminer simultanément les contaminants émergents susceptibles d'exister dans ce type d'eau (ex. étudié : caféine et parabène). L'efficacité de ce

procédé est reliée à la combinaison de deux types d'oxydation : l'oxydation directe et l'oxydation indirecte. L'oxydation directe consiste à oxyder directement les polluants sur l'électrode par génération de radicaux hydroxyles (OH^\bullet) obtenus par la décomposition de la molécule d'eau. L'oxydation indirecte consiste à oxyder les polluants en solution par l'intermédiaire d'agents oxydants (tels que H_2O_2 , HOCl) générés *in situ* lors de l'électrolyse des eaux récréatives.

La première partie de ce travail a porté sur l'identification des électrodes les plus efficaces par une étude voltampérométrique et un dosage des oxydants totaux générés *in-situ* durant l'oxydation électrochimique (OEC). Le feutre de carbone a été retenu comme cathode, alors que le bore dopé au diamant (BDD) et le titane platiné (Ti/Pt) ont été respectivement utilisés à l'anode. Par la suite, une évaluation des performances du procédé électrolytique en désinfection a été effectuée en étudiant l'effet des différents paramètres opératoires : intensité de courant, temps de traitement, type d'anode, type d'eau à traiter et concentration des germes pathogènes. Les premiers tests ont été réalisés sur un litre d'eau, dans une cellule électrochimique parallélépipédique contenant deux électrodes rectangulaires (cathode : feutre de carbone (FC); anode : BDD ou Ti/Pt). Une désinfection efficace des eaux de piscines (contenant 10^6 UFC/100mL de chaque espèce bactérienne) a été obtenue à une intensité de courant de 1,5 A sur BDD et à 3 A sur Ti/Pt durant 2h. Une baisse très importante de la concentration des oxydants totaux liée à la formation d'un sous-produit d'oxydation (les perchlorates), a été observée en présence du BDD.

Les tests subséquents de désinfection ont été effectués sur de plus grands volumes d'eau (50 et 100 L) dans une cellule cylindrique contenant 4 électrodes (2 FC et 2 BDD). Les résultats ont montré que l'évolution de la concentration du chlore libre durant les heures de traitement était plus significative dans les 100 L que dans les 50 L. Par conséquent, la diffusion du chlore dans la solution (en plus des autres oxydants) en quantités plus importantes comparés aux 50 L, a mené à une désinfection plus rapide (1 heure pour 100 L et 2 heures pour 50 L). Le pH de la solution à 100 L variait faiblement mais restait dans les normes (7,3 à 7,7), alors que celui de la solution à 50 L a dépassé 8,8. Cette différence de pH influence la distribution de l'acide hypochloreux (HClO) et l'ion hypochlorite (ClO^-). Elle influence aussi la formation des perchlorates qui a remarquablement baissée dans les 100 L par rapport au 50 L.

La deuxième partie de ce travail a porté sur le suivi de l'abattement des deux contaminants émergents (la caféine et le parabène). Ce procédé électrolytique s'avère efficace pour la dégradation de plus de 93% de la caféine et 92% de butyl-parabène (BuPa) après 2 heures d'électrolyse à 3 A en utilisant le Ti/Pt comme électrode anodique.

MOTS - CLÉS

Eaux de piscines; électro-oxydation; désinfection; contaminants émergents; caféine, Parabène; perchlorates.

KEY-WORDS

Swimming pool water; electro-oxidation; disinfection; emerging contaminants; caffeine; parabens; perchlorates.

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION	22
2	REVUE DE LITTÉRATURE	24
2.1	Propriétés et caractéristiques des eaux de piscines	24
2.2	Contamination microbiologique	24
2.2.1	<i>E. coli</i> :	26
2.2.2	<i>P. aeruginosa</i> :	27
2.3	Contamination physique	28
2.4	Contamination chimique	28
2.4.1	Matières organique et inorganique solubles	28
2.4.2	Contaminants émergents	28
2.4.2.1	La caféine	30
2.4.2.2	Parabène (Butyl 4-hydroxybenzoate)	33
2.4.2.3	Sous-produits de désinfection	37
2.5	RÉGLEMENTATION ET NORMES CONCERNANT LES EAUX DE PISCINES	38
2.6	Techniques conventionnelles de traitement des eaux récréatives de piscines	40
2.6.1	Techniques physico-chimiques	40
2.6.1.1	La chloration	40
2.6.1.1	La bromation	41
2.6.1.2	L'ozone et les rayons ultra-violets (UV)	41
2.6.1.3	Le peroxyde d'hydrogène	42
2.6.1.4	La filtration	42
2.6.2	Procédés d'oxydation avancée POA (électro-oxydation)	42
2.6.2.1	L'oxydation électrochimique (OEC)	44
a.	Type de l'électrode utilisée	47
b.	Densité du courant	47
c.	Distance inter-électrodes	48
e.	Avantages et inconvénients de l'OEC	49

3	HYPOTHÈSES DE RECHERCHE, OBJECTIFS SPÉCIFIQUES DE RECHERCHE ET DEMARCHE EXPÉRIMENTALE	50
3.1	Objectifs de recherche	50
3.2	Hypothèse de recherche	51
3.2.1	Hypothèse 1	51
3.2.2	Hypothèse 2	51
3.2.3	Hypothèse 3	51
3.3	Démarche expérimentale	52
4	MATÉRIELS ET MÉTHODES	53
4.1	Nature et caractéristiques des eaux	53
4.1.1	Eaux synthétiques de liqueur mixte de sueur artificielle	53
4.1.2	Eaux synthétiques de piscines artificiellement contaminées par des bactéries	54
4.1.3	Eaux synthétiques contaminées par des micropolluants	54
4.1.4	Eaux de piscines réelles	54
4.2	Étude voltampérométrique.	55
4.3	Montage et caractéristiques de s deux cellules électrolytiques	56
4.3.1	Unité 1 : cellule parallélépipédique	56
4.3.2	Unité 2 : cellule cylindrique	57
4.4	Techniques analytiques	59
4.4.1	Cultures bactériennes et dénombrement des bactéries	59
4.4.2	Mesures du pH et du chlore	59
4.4.3	Mesure indirecte du peroxyde d'hydrogène par titrage au sulfate de cérium.	60
4.4.4	Dosage des oxydants totaux par titrage volumétrique aux iodures :	60
4.4.5	Dosage de la caféine, du parabène et des perchlorates :	61
5	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	63
5.1	Voltampérométrie	63
5.2	Effet de la cathode : concentration d'h ₂ O ₂ générée par titrage volumétrique au cérium.	65
5.3	Effet de l'intensité du courant sur la production d'H ₂ O ₂	66

5.4	Effet de l'anode : dosage des oxydants totaux par titrage volumétrique aux iodures.	68
5.5	Évaluation de l'efficacité du procédé électrolytique : la désinfection	70
5.5.1	Dans l'eau de piscine synthétique S2	70
5.5.2	Dans de l'eau de piscine réelle : cellule parallélépipédique	72
5.5.2.1	Effet de la concentration des bactéries	72
5.5.2.2	Effet du temps de traitement :	74
5.5.2.3	Adsorption des perchlorates sur charbon actif en grain (CAG)	79
5.5.3	Dans de l'eau de piscines réelle : cellule cylindrique	81
5.6	Évaluation de l'efficacité du procédé électrolytique : Dégradation des contaminants émergents.	84
5.6.1	Effet de l'intensité du courant	84
5.6.2	Effet du temps de l'électrolyse	87
6	CONCLUSION	88
7	RECOMMANDATIONS	90
8	BIBLIOGRAPHIE	91

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1: DIFFERENTS CONTAMINANTS MICROBIOLOGIQUES QUI PEUVENT EXISTER DANS LES EAUX DE PISCINES.	23
TABLEAU 2 : CARACTERISTIQUES ET PERFORMANCES DE DEGRADATION DE LA CAFEINE PAR QUELQUES PROCEDES OXYDATIFS AVANCES.	30
TABLEAU 3 : CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES PARABÈNES	33
TABLEAU 4 : QUELQUES EXEMPLES DE PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE APPLIQUES DANS LE TRAITEMENT DES EAUX CONTENANT DES PARABENES.....	34
TABLEAU 5 : NORMES SUR LA QUALITE DES EAUX DE PISCINES SELON LE MDDELCC (MINISTERE DU DEVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET LUTTE CONTRE LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES).	37
TABLEAU 6 : RESUME DES PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT DE QUELQUES POA.....	42
TABLEAU 7 : COMPOSITION DE LA LIQUEUR MIXTE DE SUEUR ARTIFICIELLE.	51
TABLEAU 8 : PARAMETRES OPERATOIRES DE LA CELLULE CYLINDRIQUE UTILISEE POUR TRAITER 50L D'EAU DE PISCINE REELLE CONTAMINEE.....	56
TABLEAU 9 : RESULTATS DE DESINFECTION D'EAU SYNTHETIQUE DE PISCINE CHARGEE DE 10^2 UFC/100ML D'E. <i>COLI</i> ET DE <i>P. AERUGINOSA</i> PAR OEC.	69
TABLEAU 10 : COMPARAISON DE L'EFFICACITÉ DE DÉSINFECTION DES EAUX DE PISCINES RÉELLES CONTAMINÉES EN PRÉSENCE DES DEUX ANODES : BDD ET TV/PT; CATHODE : FC; TEMPS DE TRAITEMENT : 2H; VOLUME : 2L; C_0 : CONCENTRATION INITIALE EN BACTÉRIES; C_f CONCENTRATION FINALE EN BACTÉRIES.	71

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: <i>ESCHERICHIA COLI</i> VUE SOUS MICROSCOPE ELECTRONIQUE.....	24
FIGURE 2 : BIOFILM DE <i>PSEUDOMONAS AERUGINOSA</i> VUE SOUS MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	25
FIGURE 3 : STRUCTURE MOLECULAIRE DE LA CAFEINE.....	28
FIGURE 4 : DEGRADATION DE QUELQUES CONTAMINANTS EMERGENTS (NAPROXENE, IBUPROFENE, CAFEINE, DEET ET ACETAMINOPHENE) CONTENUS DANS LES EAUX DE PISCINES PAR CHLORATION A 12,78 MG/L DE Cl_2	29
FIGURE 5 : STRUCTURE MOLECULAIRE DES PARABENES : R PEUT ETRE UN ALKYL OU UN BENZYLE (R : METHYLE, PROPYLE, BUTYLE, ETHYLE, HEPTYLE, ET BENZYLE).	31
FIGURE 6 : MECANISME D'ACTION DE L'OEC SUR LES BACTERIES	44
FIGURE 7 : SCHEMA DESCRIPTIF D'UN SYSTEME DE VOLT-AMPEROMETRIE	53
FIGURE 8 : A) PHOTOGRAPHIE DE LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE; B) SCHEMATISATION DE LA CELLULE PARALLELEPIPEDIQUE.....	54
FIGURE 9: STRUCTURE SCHEMATIQUE DE LA CELLULE CYLINDRIQUE. A : REGULATEUR DE PRESSION, B : DEBITMETRE, C : BAC DE RECIRCULATION, D : POMPE, E : CELLULE ELECTROCHIMIQUE (ANODES : 2 BDD, CATHODES : 2 FC).....	55
FIGURE 10 : COURBE ETALON DE LA CAFEINE (ABSORBANCE VS CONCENTRATIONS DE CAF) A LA LONGUEUR D'ONDE DE 274 NM	59
FIGURE 11: COURBE ETALON DU BUPA (ABSORBANCE VS CONCENTRATIONS DE BUPA) A LA LONGUEUR D'ONDE DE 254 NM.....	60
FIGURE 12 : ÉTUDE DE LA VOLT-AMPEROMETRIE POUR DIFFERENTES ANODES DANS LA SOLUTION S ₁ (NH ₄ CL + NA ₂ CO ₃) (BDD, MMO*, Ti/IRO ₂ , Ti/PT).	62
FIGURE 13 : EFFET DU TYPE DE CATHODE SUR LA PRODUCTION DE H ₂ O ₂ DANS LA SOLUTION S ₁ (CATHODE: CARBONNE VITREUX, FEUTRE DE CARBONE, TITANE; ANODE: Ti/PT; I=0,5A; S ₁ , T=120MIN).....	64
FIGURE 14 : EFFET DE L'INTENSITE APPLIQUEE SUR LA PRODUCTION D'H ₂ O ₂ (CATHODE: FC; ANODE: Ti/PT; T=120MIN; S ₁ ; I=0,2 – 2 A).....	65
FIGURE 15 : EFFET DE L'ANODE SUR LA PRODUCTION DES OXYDANTS TOTAUX ETUDIES PAR TITRAGE DANS S ₂ (ANODE: BDD, Ti/PT; CATHODE: FC; I= 0,8A; T=120 MIN).....	67
FIGURE 16 : CONTROLE DE DESINFECTION SANS IMPOSITION DE COURANT ; EAU SYNTHETIQUE DE PISCINE S ₂ CONTAMINEE; CATHODE: FC; ANODE: BDD; TEMPS: 2H; VOLUME : 2L.....	68
FIGURE 17 : INFLUENCE DU TEMPS DE TRAITEMENT SUR L'ELIMINATION DE P. AERUGINOSA ET D'E. COLI (10 ⁴ UFC/100ML) DANS DES EAUX DE PISCINES REELLES; CATHODE: FC; ANODE: TIPT (I=3A) ET BDD (I=1,5A) ; VOLUME 2L.....	73
FIGURE 18 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN OXYDANTS TOTAUX GENERES AVEC LE BDD A 1,5A ET LE Ti/PT A 3A DANS UNE MATRICE D'EAU DE PISCINE REELLE; (CATHODE: FC; TEMPS: 2H; VOLUME: 2L).....	74

FIGURE 19 : FORMATION DE PERCHLORATE (ClO_4^-) AU COURS DE L'ÉLECTROLYSE DE L'EAU DE PISCINE (BDD/FC; $I=1,5A$).....	76
FIGURE 20 : ADSORPTION DES PERCHLORATES SUR CAG (5 G/L) EN FONCTION DU TEMPS ; CONCENTRATION INITIALE 180 MG/L ; SOLUTION : S2 TRAITEE PAR ELECTRO-OXYDATION	78
FIGURE 21 : INFLUENCE DU TEMPS SUR L'ELIMINATION DE <i>E. COLI</i> 10^4 UFC/100ML DANS DES EAUX DE PISCINE REELLES; DEUX CATHODE: FC ; DEUX ANODES : BDD ; $I=3A$	79
FIGURE 22 : VARIATION DE LA CONCENTRATION DU CHLORE LIBRE ET DES PERCHLORATES AU COURS DU TRAITEMENT DES EAUX DE PISCINES REELLES CONTAMINEES PAR <i>E. COLI</i> 10^4 UFC/100ML.....	80
FIGURE 23 : VARIATION DU PH DURANT L'ELECTROLYSE DES DEUX VOLUMES D'EAU 50 ET 100L. ANODE: BDD; CATHODE: FC; $I= 3A$	81
FIGURE 24 : EFFET DE L'INTENSITE DU COURANT SUR L'ABATTEMENT DE LA CAFEINE (10 PPM) ET LE BUTYLE-PARABENE (10 PPM) APRES 2 H DE TRAITEMENT DANS LA SOLUTION SYNTHETIQUE D'EAU DE PISCINE S2...	82
FIGURE 25 : CINETIQUE DE DEGRADATION DE LA CAFEINE A DIFFERENTES INTENSITES DE COURANT (0,5-3A). ...	84
FIGURE 26: EFFET DU TEMPS DE L'ELECTROLYSE SUR L'OXYDATION DE LA CAFEINE ET DU BUPA A $I=3A$ DANS UNE SOLUTION D'EAU DE PISCINE SYNTHETIQUE.....	85

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AHAs : acides halo-acétiques

BuPa : butyl-parabène

BDD : bore dopé au diamant

CAF : caféine

CAG : charbon actif en grain

COT : carbone organique total

CV : carbone Vitreux

DSA : dimensionally stable anodes

E. coli : *Escherichia coli*

EORs : espèces oxygénées réactives

EPA : environmental Protection Agency

Ext : extérieure

FC : feutre de carbone

Int : intérieure

INRS-ETE : l'Institut National de la Recherche Scientifique - Centre Eau Terre Environnement

LEEPO : Laboratoire d'Électro-technologies Environnementales et Procédés oxydatifs

MMO : mixed metal oxide

OEC : l'oxydation électrochimique

P. aeruginosa : *Pseudomonas aeruginosa*

POA : procédés d'oxydation avancée

PVC : polyvinyl chloride

STEP : stations d'épuration des eaux usées

SPD : sous-produits de désinfection

THM : trihalométhanes

Ti/Pt : titane platiné

Ti: titane

UV : ultra-violets

1 INTRODUCTION

Les piscines, publiques ou privées, sont des lieux destinés à la baignade et aux loisirs aquatiques durant toutes les saisons de l'année. Cette activité est couramment pratiquée par la population grâce au grand nombre de piscines et leur accessibilité. Lors d'une baignade, les nageurs peuvent introduire certains contaminants dans les eaux de piscine qui peuvent altérer leurs caractéristiques microbiologiques et physico-chimiques. En effet, les utilisateurs de piscines sont une source de microorganismes pathogènes provenant de la peau, des parties génitales, des pieds, des aisselles ou d'accidents fécaux, etc. Ces microorganismes peuvent proliférer dans des eaux mal-désinfectées et causer des infections chez les baigneurs et particulièrement chez les personnes ayant un déficit immunitaire. Les pathogènes potentiels regroupent les virus, les bactéries, les champignons et les protozoaires. L'urée et la sueur sont également une source de contamination des eaux de piscine, car elles contribuent d'une manière importante à la pollution en termes de matière organique et inorganique soluble. La matière organique soluble est constituée principalement d'azote contenu par exemple dans l'urée, l'acide lactique, les acides aminés et la créatinine. La matière inorganique soluble quant à elle est composée d'ions chlorure, ammonium, calcium, potassium, sodium et sulfate (Kuno, 1934) mais aussi de sels comme le NaCl, NH₄Cl (Venereol, 2005).

En outre, d'autres contaminants organiques, dits émergents contenus dans l'urée, la sueur mais aussi dans les produits de soin personnel, peuvent se trouver dans les eaux de piscines. La plupart de ces contaminants émergents ont des structures complexes et sont difficilement biodégradables (Mackay & Barnhouse, 2010). Par ailleurs, ils sont susceptibles d'être persistants dans l'environnement et peuvent présenter un risque potentiel ou réel pour l'être humain et l'environnement. Certains de ces contaminants sont soupçonnés de perturber le système endocrinien (Halling-Sørensen et al., 1998), d'où l'intérêt qui leur est porté par la communauté scientifique.

Une large gamme de contaminants émergents a été détectée dans les eaux de piscines. En effet, les substances chimiques excrétées par le corps humain via l'urine et la sueur peuvent inclure des produits pharmaceutiques, tels que des anti-inflammatoires (ibuprofène, naproxène, etc) et analgésiques (acétaminophène) ou des produits naturels de consommation, tels que la caféine. Les produits de soins personnels (cosmétiques, savons, lotions, fragrances, dentifrices, écrans solaires, etc.) présentent également un pourcentage très important des contaminants émergents présents dans les eaux de piscines. Ils contiennent des substances qui ont été

définies comme des contaminants émergents et peuvent être retrouvées dans des désinfectants (triclosan), des conservatifs (parabènes), des filtres UV (ethylhexyl-methoxycinnamate) et des muscs.

Les normes canadiennes concernant les eaux de piscines exigent que l'eau ne présente pas de risques pour les baigneurs. Dans le but de respecter ces normes, les eaux de piscines sont souvent traditionnellement traitées par le chlore et ses dérivés. Ces agents sont les plus utilisés pour la désinfection des eaux récréatives de piscine grâce à leur efficacité prouvée et leur coût économique avantageux. Néanmoins, cette efficacité est accompagnée de plusieurs inconvénients qui font que cette méthode de traitement classique doit être reconsidérée. De plus, la plupart des contaminants émergents échappent à l'oxydation par chloration. Il existe également d'autres filières de désinfection comme par exemple l'ozonation, les rayons ultra-violet, la filtration, etc., mais celles-ci sont coûteuses ou inefficaces.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) peuvent présenter une alternative aux filières de traitements classiques. Ces procédés peuvent produire plusieurs types d'oxydants et plus particulièrement les radicaux hydroxyles. Ces espèces oxygénées sont hautement réactives et réagissent de façon rapide et non sélective avec les polluants. Parmi les POA, on trouve l'oxydation électrochimique (OEC), qui peut être une alternative à la chloration classique.

L'OEC est basée sur (1) une oxydation directe des contaminants à la surface de l'anode, (2) une oxydation indirecte par génération *in-situ* d'oxydants (HClO , O_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , etc.). Ce procédé peut limiter l'ajout, la manipulation, le stockage des réactifs chimiques, ainsi que la formation des sous-produits de désinfection.

Cette étude s'intéresse à développer un procédé d'OEC capable de désinfecter et de dégrader des contaminants émergents contenus dans les eaux de piscines. Le premier chapitre de cette étude présente les caractéristiques physico-chimiques et microbiologiques des eaux de piscines, ainsi que les normes liées aux activités récréatives. Le chapitre suivant s'intéresse aux différentes méthodes de traitement des eaux de piscines tandis que le troisième chapitre détaille les nouvelles stratégies de désinfection électrochimiques. Le quatrième chapitre traite des hypothèses, objectifs spécifiques de recherche et démarche expérimentale. Le cinquième chapitre détaille la méthodologie de recherche de ce travail. Puis, le dernier chapitre présente les résultats obtenus ainsi que les discussions et interprétations proposées.

2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Propriétés et caractéristiques des eaux de piscines

Arrivées aux piscines via les canalisations, les eaux ont les mêmes caractéristiques que les eaux potables. Cependant, un enchaînement de chloration et de contact avec les baigneurs change la composition de ces eaux. Ainsi, une variété de contaminants microbiologiques, chimiques et physiques venant des corps des baigneurs est progressivement introduite dans les eaux de piscines. Les trois voies d'exposition à une contamination à partir des eaux de piscines sont : (1) ingestion directe de l'eau, (2) inhalation de composés volatiles et (3) l'absorption dermique (WHO, 2000).

2.2 Contamination microbiologique

Les microorganismes pathogènes migrent des baigneurs (peau, parties génitales, pieds, aisselles, diarrhée, accident fécal, etc.) vers les eaux de piscines. Ils peuvent proliférer dans des eaux mal-désinfectées et causer des infections. Les agents pathogènes les plus rencontrés sont :

- Les virus: ils (ex : Adenovirus, Hépatite A, Norovirus, etc) sont plus présents sur les surfaces humides mais peuvent se trouver aussi dans l'eau. Ils sont liés aux Papillomavirus humains ainsi que d'autres infections des yeux et des poumons (Health Protection NSW, 2013).
- Les champignons : causent des affections cutanées superficielles sous forme de mycoses et eczéma. Les espèces les plus rencontrées dans les eaux de piscines sont *Epidermophyton floccosum* et *Trichophyton spp* (WHO, 2000).
- Les protozoaires : proviennent principalement des accidents fécaux et peuvent causer de sérieux problèmes sanitaires (ex. méningo-amibienne primaire par *Naegleria fowleri*) (WHO, 2000).
- Les bactéries : la présence des germes pathogènes et leur multiplication dans les eaux de piscines est due à une désinfection inefficace. Des maladies telles que la shigellose, la salmonellose, la légionellose peuvent être induites suite à une contamination par les germes responsables de ces maladies.

Le Tableau 1 présente les germes pouvant se trouver dans les eaux de piscine, leur origine ainsi que les maladies ou infections qui peuvent en résulter.

Tableau 1: Différents contaminants microbiologiques qui peuvent exister dans les eaux de piscines.

Microorganismes	Espèces	Maladies ou infections	Origines
Bactéries	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Folliculite et infection de l'oreille	Surface
	<i>Staphylococcus aureus</i>	Infection des yeux, oreilles, voies urinaires, etc.	Peau et muqueuse humaines
	<i>Escherichia coli</i>	Gastro-entérite	Fèces humains
	<i>Legionella</i>	La maladie du légionnaire et la fièvre de Pontiac	Eau dans les vestiaires
	<i>Shigella</i>	Shigellose	Fèces humains
	<i>Salmonella</i>	Salmonellose	Fèces humains ou fientes d'oiseaux
Virus	<i>Molluscipoxvirus</i>	Lésions papuleuses	Peau
	<i>Papillomavirus</i>	Verrues plantaires	Peau et surface
	<i>Enterovirus</i>	Vomissement, diarrhée et maux de tête	Fèces humaines
	<i>Adenovirus</i>	Infections entériques, respiratoires et oculaires	Eau et surfaces
	<i>Norovirus</i>	Gastro-entérite	Eau
Champignons	<i>Epidermophyton floccosum</i>	Pieds d'athlète	Eau et phanères
	<i>Trichophyton spp</i>		
Protozoaires	<i>Naegleria fowler</i>	Méningo-amibienne	Eau
	<i>Cryptosporidium</i>	Cryptosporidiose	Fèces
	<i>Giardia</i>	Gastro-entérite	Fèces

Dans ce travail, deux espèces bactériennes ont été étudiées : *Escherichia coli* (*E. coli*) et *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*).

2.2.1 *E. coli* :

Escherichia coli est une bactérie omniprésente, non sporulante, Gram-négative et anaérobie facultative. Cette bactérie possède un flagelle ayant les dimensions suivantes : 2 µm x 0,25–1 µm (Figure 1). Certaines souches ont des flagelles qui leur permettent d'être motiles. Elle fermente les sucres simples, comme le glucose, pour produire des acides lactique, formique et acétique. La température optimale de croissance de *E. coli* est de 37°C, mais certaines souches peuvent tolérer une température allant jusqu'à 45°C (Kaper et al., 2004).

E. coli est un habitant naturel de l'intestin des organismes à sang chaud y compris des humains. La plupart des souches d' *E. coli* sont inoffensives, excepté quelques-unes qui peuvent causer de sévères maladies (Tallon et al., 2005). Par exemple, *E. coli* entérohémorragique (*E. coli* O157: H7) cause une diarrhée sanglante (Perna et al., 2001; Kaper et al., 2004).

E. coli est utilisée comme indicateur bactérien. Sa détection dans les eaux est une preuve d'une contamination fécale récente (Payment et al., 2003).



Figure 1: *Escherichia coli* vue sous microscope électronique

Source (Kaper et al., 2004)

2.2.2 *P. aeruginosa* :

Pseudomonas aeruginosa est une bactérie aérobie, non sporulante, motile et Gram-négative. C'est un pathogène opportuniste qui peut résister à un large éventail d'antibiotiques et de désinfectants (Li et al., 1994). Elle est capable d'infecter plusieurs hôtes : hommes, animaux et plantes (Pukatzki & Kessin, 2002; D'Argenio et al., 2001). Elle est omniprésente dans l'eau, la végétation et le sol. Cette bactérie est un bacille qui se caractérise par une tige droite ou courbée avec les dimensions suivantes : 0,5-1 μm \times 1,5-4 μm (Figure 2).

La contamination des eaux de piscines par ce pathogène est causée principalement par le contact avec les humains (Jacobson, 1985), mais aussi via les surfaces humides favorisant la croissance de cette espèce. *Pseudomonas aeruginosa* est thermo-tolérante, elle croît à des températures supérieures à 41 °C (Price & Ahearn, 1988). Elle est susceptible de former des biofilms (Grobe et al., 2001) qui se localisent principalement dans les endroits faiblement entretenus (filtres, surfaces et coins isolés, etc.).

La principale infection causée par *P. aeruginosa* est l'otite externe. Cette maladie est caractérisée par les symptômes suivants : inflammation, gonflement, rougeur et douleur dans l'oreille externe. *P. aeruginosa* est aussi à l'origine de la folliculite (Beckett et al., 2000).

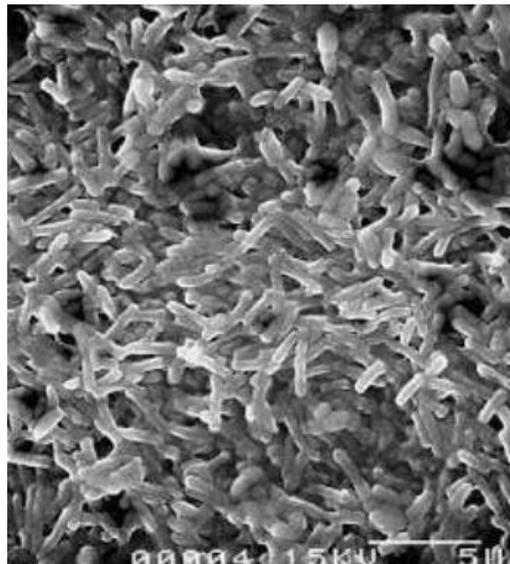


Figure 2 : Biofilm de *Pseudomonas aeruginosa* vue sous microscope électronique à balayage

Source (khalilzadeh, 2009).

2.3 Contamination physique

Les composés organiques insolubles sont soit des solides en suspension ou des solides qui sédimentent au fond de la piscine. Parmi ces solides on trouve : des cheveux, cellules mortes humaines ou animales, des fibres de vêtements et des poussières, etc (Powick, 1989 ; Kim et al., 2002).

2.4 Contamination chimique

2.4.1 Matières organique et inorganique solubles

La sueur et l'urine sont les principaux facteurs influençant la composition chimique de l'eau de piscine (Jandik, 1977). La salive et les produits de soin personnels sont aussi responsables de l'introduction de la matière organique mais d'une façon moins importante que l'urine et la sueur. Les baigneurs libèrent un volume d'urée moyen estimé à 25 à 30 mL (Gunkel & Jessen, 1988), mais il peut être aussi élevé que 77,5 mL par baigneur (Erdinger et al., 1997). La matière organique soluble est principalement sous forme d'azote contenu dans l'urée, l'acide lactique, les acides aminés, la créatinine, etc. La sueur et l'urée contiennent environ 1 g/L et 12,22 g/L d'azote respectivement. En plus de l'azote, la matière organique soluble contient une concentration importante de carbone organique. Une étude a rapporté une concentration maximale journalière de 3,4 mg/L de carbone organique dissous dans les eaux d'une piscine extérieure publique (Zwiener et al., 2007).

La matière inorganique soluble quant à elle, est composée d'ions chlorure, d'ammonium, de calcium, de potassium, de sodium et de sulfate (Kuno, 1934). Cette composition est influencée par l'apport des sels comme NaCl et NH₄Cl à partir de la sueur et l'urée (Venereol, 2005).

2.4.2 Contaminants émergents

Certains de ces contaminants d'origine naturelle ou anthropique, sont introduits de façon volontaire ou accidentelle dans le milieu récepteur. La présence de ces contaminants a été mise en évidence récemment grâce aux avancées des techniques analytiques. On parle donc de contaminants d'intérêt émergent car leur étude et détection sont relativement récentes. L'EPA (The U.S. Environmental Protection Agency) définit un contaminant émergent comme une

substance chimique ou un matériel susceptible de présenter un risque réel ou potentiel pour la santé humaine ou pour l'environnement. Plusieurs contaminants émergents sont caractérisés par leur persistance dans l'environnement à cause de leurs structures complexes et sont difficilement biodégradables (Mackay & Barnthouse, 2010).

Une large gamme de contaminants émergents a été détectée dans les eaux de piscines (Brausch & Rand, 2011; Pietrogrande & Basaglia, 2007; Wang et al., 2013; Weng et al., 2014 ; Lambropoulou et al., 2002). Ces contaminants regroupent les produits pharmaceutiques, les produits de soin personnel et les substances naturelles.

Il existe plus de 4000 molécules de produits pharmaceutiques dont les caractéristiques physico-chimiques diffèrent d'une molécule à une autre (Beausse, 2004). La majorité des substances est ingérée par voie orale. Elles peuvent être métabolisées complètement ou partiellement ou demeurer intactes jusqu'à excrétion via l'urine, les fèces et la sueur. Par conséquent, ces produits et leurs métabolites peuvent aboutir dans les eaux de piscines dû à la contamination par l'urine, les accidents fécaux et la sueur provenant des corps des baigneurs (J. Li & Blatchley, 2007; Keuten et al., 2014). La dégradation des produits pharmaceutiques dépend de leur solubilité, polarité, et persistance. Parmi ces produits pharmaceutiques, on trouve les anti-inflammatoires (ibuprofène, naproxène, etc) les analgésiques (acétaminophène), ou les produits naturels, comme la caféine.

Les produits de soin personnel regroupent les cosmétiques, les savons, les lotions, les fragrances, les dentifrices, les écrans solaires, etc. Ces produits contiennent un nombre important de substances qui ont été définies comme contaminants émergents : désinfectants (triclosan), conservatifs (parabènes), UV filtres (ethylhexyl-methoxycinnamate) et muscs (A. Ternes et al., 2003). Contrairement aux produits pharmaceutiques, les produits de soin personnel sont destinés à une utilisation corporelle. Le métabolisme de ces produits est très peu probable, par conséquent ils finissent dans les eaux naturelles sans altération (Ternes et al., 2004). En effet, ils sont parmi les contaminants les plus souvent détectés dans les eaux de surface (Peck, 2006).

Certains produits de soin personnel sont soupçonnés de perturber le système endocrinien et de se bio-accumuler dans les organismes vivants (Halling-Sørensen et al., 1998 ; Peck, 2006) d'où l'énorme intérêt qui leur est porté par la communauté scientifique.

Dans ce travail deux types de contaminants émergents ont été étudié soit la caféine et le parabène.

2.4.2.1 La caféine

La caféine (3,7-dihydro-1,3,7-triméthyl-1h-purine-2,6-dione) (Figure 3) est le stimulant le plus utilisé au monde. Elle est contenue naturellement dans le café, le thé et le cacao et peut également faire partie des composants de certains médicaments (Seiler et al., 1999). Environ 0,5 à 10% de la caféine consommée est excrétée via l'urine (I. Buerge et al., 2003).

La caféine a des propriétés anti-mutagéniques, antifongiques, antivirales et anti-oxydantes. Elle est aussi connue comme étant un piègeur efficace de radicaux libres (Telo & Vieira, 1997).

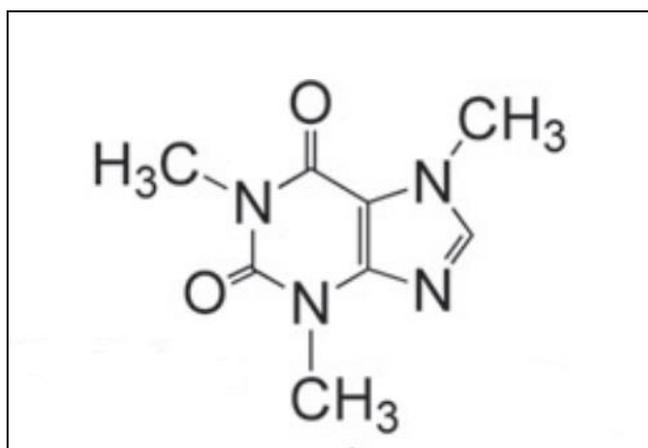


Figure 3 : Structure moléculaire de la caféine.

Source (Ashihara et al., 2007)

Puisque cette substance est présente dans plusieurs compartiments de l'environnement tels que les effluents municipaux (Glassmeyer et al., 2005), les eaux de surface (I. Buerge et al., 2003), les eaux de piscines (Weng et al., 2014) et les eaux de mer (Alygizakis et al., 2016), elle est considérée comme un contaminant émergent omniprésent (Robert et al., 2011 ; Rodriguez-Mozaz et al., 2007). Elle fait partie des composés qui ont une haute fréquence de détection (80%) dans les ruisseaux aux États-Unis selon une étude récente de (Kolpin et al., 2002). De ce fait, et étant un élément stable et d'origine anthropique distincte, la caféine a été proposée comme un marqueur chimique de contamination anthropique (Seiler et al., 1999 ; Daneshvar et al., 2012 ; Wu et al., 2008 ; Gardinali & Zhao, 2002 ; Peeler et al., 2006). Une étude de (Ferreira, 2005) a démontré une corrélation entre les indicateurs bactériens (*Enterococcus* et *Escherichia coli*) et les concentrations de caféine trouvées dans différentes matrices d'eau. En effet, si la caféine est détectée dans un échantillon, celui-ci doit certainement contenir des pathogènes ainsi que d'autres contaminants émergents.

Le devenir de la caféine durant les étapes de traitements conventionnels dans les stations d'épuration des eaux usées a été étudié (Sui et al., 2009 ; Thomas & Foster, 2005). La dégradation biologique durant le traitement secondaire permet d'enlever jusqu'à 99% de la concentration en caféine (Sui et al., 2009; Thomas & Foster, 2005 ; Okuda et al., 2008 ; I. J. Buerser et al., 2003; Gomez et al., 2006; Ternes et al., 1999). En effet, la caféine a été prouvée facilement biodégradable (Heberer, 2002 ; Huerta-Fontela et al., 2008). Mais malgré ce fait, la caféine est omniprésente dans la plupart des matrices d'eau. Cela peut-être dû probablement à sa forte solubilité dans l'eau (37,5 g/L (Sriamornsak and Kennedy, 2007)), sa très faible volatilité et aussi à l'apport continu de ce composé dans les eaux. Il faut noter que dans les eaux exposées aux rayons solaires y compris les piscines, la photolyse serait la principale voie de dégradation de la caféine (I. J. Buerge et al., 2003; Lam et al., 2004)

Cependant, la chloration est très faiblement efficace pour l'élimination de la caféine. En effet, l'étude de (Weng et al., 2014) a démontré que la chloration ne peut dégrader qu'environ 20 % de la concentration initiale (1.8×10^{-5} M) de la caféine après 30 h de traitement (Figure 4). Une autre étude sur la persistance des produits pharmaceutiques dans les eaux chlorées, a démontré que la caféine résiste à la chloration (Gibs et al., 2006).

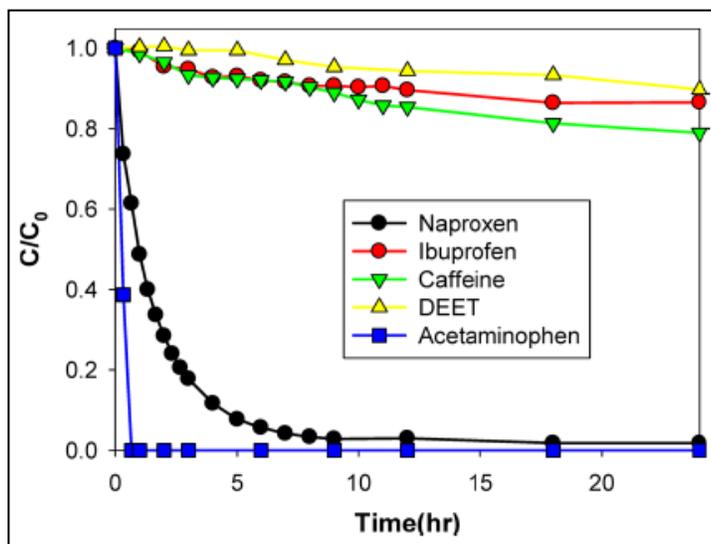


Figure 4 : Dégradation de quelques contaminants émergents (Naproxène, Ibuprofène, caféine, DEET et Acétaminophène) contenus dans les eaux de piscines par chloration à 12,78 mg/L de Cl₂.

Source : (Weng et al., 2014)

Ainsi, il devient nécessaire de développer des procédés permettant l'élimination de cette molécule persistante dans l'environnement. Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont parmi les technologies de traitement des eaux les plus prometteuses. Ils ont fait l'objet de plusieurs études traitant la dégradation de la caféine. Le Tableau 2 résume quelques-uns de ces procédés.

Tableau 2 : Caractéristiques et performances de dégradation de la caféine par quelques procédés oxydatifs avancés.

Procédés	% de dégradation	Condition opératoires	Références
Electro-oxydation	100	Anode: BDD, 15mA cm ⁻² , NaCl et Na ₂ SO ₄ comme electrolyte de support. [CAF]=100 mg. dm ⁻³	(Indermuhle et al., 2013)
UV/H ₂ O ₂ , TiO ₂ /UV, et Fenton.	90	Temps de réaction =150 min [CAF] = 1.6 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	(Dalmazio et al., 2005)
Ozonation	100	pH=3-10 Débit de l'ozone =0.20 Nm ³ h ⁻¹	(Rosal et al., 2009)
Photo-Fenton	78	[CAF] = 52.0 mg L ⁻¹ Temps de traitement 120 min	(Trovó et al., 2013)
Dégradation Photo-catalytique	88	Électrode: TiO ₂ Temps de traitement 30 min	(Marques et al., 2013)

2.4.2.2 Parabène (Butyl 4-hydroxybenzoate)

Les parabènes sont des conservateurs organiques utilisés intensivement dans différents domaines industriels (cosmétiques, pharmaceutiques et agroalimentaires) grâce à leurs propriétés antimicrobiennes et antifongiques. Ce sont des esters d'acide para-hydrobenzoïque regroupés en six catégories : méthyle, propyle, butyle, éthyle, benzyle, et heptyle-parabène (Figure 5). Le méthyle et propyle parabènes sont les plus utilisés des six parabènes surtout dans les cosmétiques et les aliments (Elder 1984).

Chaque type de parabène diffère de l'autre par la longueur de sa chaîne alkyle. En effet, plus cette chaîne est longue, plus la capacité bactéricide est importante (Han & Washington, 2005). Les parabènes ont plusieurs caractéristiques qui font d'eux des conservateurs intéressants : ils sont stables et efficaces dans une large gamme de pH, ils sont suffisamment solubles dans l'eau, ils résistent à de très hautes températures (Soni et al., 2005) et ils sont inodores et insipides.

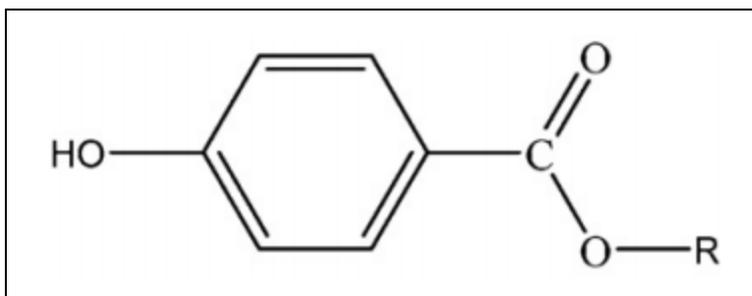


Figure 5 : Structure moléculaire des parabènes : R peut être un alkyl ou un benzyle (R : méthyle, propyle, butyle, éthyle, heptyle, et benzyle).

Source (Tavares et al., 2009)

Les parabènes ont été utilisés durant des dizaines d'années, cependant récemment plusieurs études ont questionné la toxicité de ces composés (Fujita et al., 2007; Prusakiewicz et al., 2007). En effet, les parabènes sont considérés comme des perturbateurs endocriniens (Oishi, 2001). Ils ont été liés à plusieurs problèmes sanitaires chez les animaux de laboratoire mais aussi chez les humains. Les parabènes peuvent bloquer ou perturber l'activité ostrogénique en imitant les œstrogènes et en se fixant sur des récepteurs spécifiques (Byford et al., 2002; Prusakiewicz et al., 2007). De plus, les parabènes ont été soupçonnés de stimuler la croissance des cellules cancérogènes du sein chez les femmes (Okubo et al., 2001). L'utilisation des parabènes dans les cosmétiques (déodorants en particulier) a ainsi été remise en question, et

ce, particulièrement après leur identification dans des tumeurs de sein (Darbre, 2003). Ces composés et plus spécifiquement le butyle-parabène, peuvent aussi interférer avec l'activité antagoniste de la testostérone et perturber ainsi le système de reproduction (Chen et al., 2007; Satoh et al., 2005).

Une étude a détecté du méthyle-parabène et du propyle-parabène dans successivement, 99,1 % et 92,7 % des échantillons d'urine humaine analysés (Calafat et al., 2010). L'utilisation très large des parabènes conduit à leur évacuation continue dans l'environnement via les eaux usées. Ils peuvent présenter un risque potentiel pour la vie aquatique.

Dans les piscines, en plus des parabènes contenus dans l'urine, les baigneurs utilisent différentes sortes de crèmes solaires et de cosmétiques qui sont généralement riches en parabènes. Selon une étude de (Rastogi et al., 1995), 77% des produits cosmétiques qui ont été analysés, contenaient des parabènes. Leur solubilité aqueuse (Tableau 3) leur permet de passer dans les eaux récréatives, compte tenu de la contribution de l'urine en ces éléments comme cité ci-dessus. Effectivement, (Regueiro et al., 2009) ont détecté 13.7 ± 0.7 pg/mL de butyle-parabène dans des échantillons d'eaux de piscines publiques. Une autre publication de (Lopez-Darias et al., 2010) a rapporté l'absence de parabènes dans les eaux collectées dans des piscines publiques, alors qu'une eau de piscine synthétique contaminée par une crème solaire contenant du parabène a démontré la présence du butyle-parabène et du benzyle-parabène à des concentrations de $29\ 000.1 \pm 1000.3$ et $42\ 000.9 \pm 6000.4$ ng/L. Par ailleurs, la présence du benzyle-parabène et d'un sous-produit de chloration du propyle-parabène a été rapportée à des concentrations de 28 ng/L et 25 ng/L respectivement (Terasaki & Makino, 2008).

Les études sur le devenir des parabènes dans les stations d'épuration des eaux usées (STEP) montrent que leur abattement est supérieure à 90% (Andersen et al., 2007 ; Trenholm et al., 2008). Ils peuvent s'adsorber sur les sédiments et les particules en suspension à cause de leur hydrophobie significative (Albero et al., 2012). La biodégradation peut aussi jouer un rôle dans l'élimination des parabènes dans les eaux (Yu et al., 2011). (Yamamoto et al., 2007) ont rapporté un pourcentage de biodégradation de 99% des parabènes dans un bassin de boues activées.

Dans les eaux de piscines, les parabènes sont soumis à la chloration puisqu'elle est la méthode de traitement conventionnelle la plus utilisée. (Canosa et al., 2006) ont étudié la dégradation des parabènes (propyle-parabène à 40-45 ug/L) en présence d'une concentration de 2,4 mg/L de chlore libre dans une solution d'eau ultra-pure. Ils ont rapporté un pourcentage d'environ 80%

de transformation du propyle-parabène. En outre, la formation de sous-produits de chloration du butyle-parabène a été observée dans de l'eau potable contenant 0,82 mg/L de chlore libre.

Par ailleurs, la présence accentuée et l'apport des produits de soin personnel, dans les eaux de piscines en plus de l'inefficacité des méthodes conventionnelles contre les contaminants émergents, impliquent l'élaboration de nouvelles technologies plus efficaces. Parmi ces technologies on trouve les POA par exemple qui ont démontré une capacité de faire face à ce type de contaminants. Le Tableau 4 indique quelques valeurs relatives aux publications qui traitent de la dégradation des parabènes par des POA.

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques des parabènes

Caractéristiques physico-chimiques	Méthyl-parabène	Propyl-parabène	Éthyle-parabène	Benzyle-parabène	Butyle-parabène
Masse molaire (g/mol)	152,15	180,21	166,18	228.24	194.22
Solubilité dans l'eau (mg/L à 25 °C)	2500	500	885	160	207
log Kow	1.96	3.04	2.47	3.27	3.57

Source (Haman et al., 2015)

Tableau 4 : Quelques exemples de procédés d'oxydation avancée appliqués dans le traitement des eaux contenant des parabènes.

Processus	% de dégradation	Conditions opératoires	Référence
Oxydation électrochimique	34,65%	<ul style="list-style-type: none"> - Anode : BDD - Méthyle-parabène 100mg/L - Densité de courant : 1,35-21,6 mA cm⁻² - Matrice : eau ultra-pure 	(Steter et al., 2014)
Oxydation sono-électrochimique	60 %	<ul style="list-style-type: none"> - Anode : BDD - Méthyle-parabène 100 mg L⁻¹, pH 5.7, 120 min - Densité de courant : 10,8 - 21,6 mA cm⁻² - Matrice : solution de sulfate de potassium 0.05 mol L⁻¹ 	(J. R. Steter et al., 2014)
Oxydation électrochimique	-	<ul style="list-style-type: none"> - Anode : BDD - Méthyle-parabène 100 mg L⁻¹, - Densité de courant : 25 -100 mA cm⁻² - Matrice : solution de Na₂SO₄ (0.05mol L⁻¹) 	(Juliana R. Steter et al., 2012)
Dégradation photo-sono-chimique	99,2 %	<ul style="list-style-type: none"> - Butyle-parabène à 100 mg / L: 120 min ; pH=7 - Matrice : eau déminéralisée 	(R. Daghbir et al., 2014)
Dégradation Sono-chimique of	90%	<ul style="list-style-type: none"> - 20 kHz - Éthyle-parabène : 250–1250 µg/L ; 120 min, pH 3–8 - Matrice: eau ultra-pure /eau usée secondaire. 	(Papadopoulos et al., 2016)
Oxydation par l'ozone	99%	<ul style="list-style-type: none"> - Ozone : 0,67 g/h; 12 min, - méthyle, éthyle, propyle, butyle et benzyle parabène : 500 µM - eau ultra-pure déminéralisée 	(Tay et al., 2010)

			bouillie.	
Dégradation catalytique hétérogène	photo-	100%	<ul style="list-style-type: none"> - TiO₂ - Méthyle-parabène : 10 mg L⁻¹, 240 min, pH= 5,2 - Eau doublement distillée. 	(Velegraki et al., 2015)

2.4.2.3 *Sous-produits de désinfection*

L'utilisation de désinfectants dans les eaux de piscines est primordiale pour prévenir les épidémies liées aux maladies infectieuses. Ces désinfectants (exemple : chlore, brome, ozone et dioxyde de chlore) ont pour rôle principal d'inactiver les agents pathogènes, mais ils peuvent réagir avec la matière organique présente dans l'eau pour former des sous-produits de désinfection (SPD) (composés azotés : acides aminés, ammonium, etc.) (Chowdhury et al., 2014). Ces derniers peuvent être des chloramines, des trihalométhanes (THMs) ou encore des acides halo-acétiques (AHAs) (Tardif et al., 2016). L'intérêt porté à ces sous-produits prend origine dans leurs présumés impacts sur les voies respiratoires des baigneurs et leurs potentiels mutagène et cancérigène (Righi et al., 2014).

L'occurrence des sous-produits de désinfection dans les eaux de piscine a été reportée par plusieurs auteurs (Sandel BB, 1990; Erdinger et al., 1997; Fantuzzi et al., 2001; Chowdhury et al., 2014).

2.5 RÉGLEMENTATION ET NORMES CONCERNANT LES EAUX DE PISCINES

Les eaux de piscines sont soumises à des normes qui maintiennent la qualité microbiologique et physico-chimique de l'eau. Les paramètres microbiologiques exigent que les unités formant une colonie des indicateurs de contamination fécale, à savoir les coliformes fécaux, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* soient inférieures à une unité par 100 mL.

Le désinfectant résiduel doit être maintenu à une certaine concentration d'une façon à ne pas présenter un risque pour la santé des baigneurs. Par exemple, l'ozone est un fort oxydant (Glaze et al., 1987) qui peut causer des dommages au niveau de la peau, maux de tête et poitrine, irritation pulmonaire, etc. à de très faibles concentrations (0,1 ppm) (Rakness, 2011). Par conséquent, il ne doit pas y avoir de concentration résiduelle d'ozone dans les eaux de piscine après désinfection. Par ailleurs, les concentrations résiduelles recommandées des autres oxydants ne doivent pas être dépassées selon le type de piscine (intérieure (Int) ou extérieure (Ext)) (ex. chlore libre : Int = 0,8 à 2,0 mg/L; Ext = 0,8 à 3,0 mg/L.). Les autres paramètres (pH, alcalinité, dureté, etc.) sont mentionnés dans le Tableau 5 selon le MDDELCC (Ministère du Développement durable, de l'Environnement et Lutte contre les Changements Climatiques).

Jusqu'à présent, il n'y a pas de réglementation qui contrôle les concentrations des contaminants émergents dans les eaux de piscines.

Tableau 5 : Normes sur la qualité des eaux de piscines selon le MDDELCC (Ministère du Développement durable, de l'Environnement et Lutte contre les Changements Climatiques).

Paramètres		Normes	
Microbiologiques	Coliformes fécaux	< 1 UFC / 100 mL	
	<i>Escherichia coli</i>	< 1 UFC / 100 mL	
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	< 1 UFC / 100 mL	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	< 30 UFC / 100 mL	
Physico-chimiques	Alcalinité	60 à 150 mg/l CaCO ₃	
	Chloramines	intérieurs ≤0,5 mg/l et extérieurs ≤1,0 mg/L	
	Désinfectant résiduel	Chlore libre	0,8 à 2,0 mg/l (Int), 0,8 à 3,0 mg/L (Ext)
		Brome total	2,0 à 5,0 mg/L
		Ozone	0,0 mg/L
	Dureté / Turbidité	150 à 400 mg/L / < 1 UTN	
	pH	7,2 à 7,8	

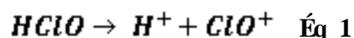
2.6 Techniques conventionnelles de traitement des eaux récréatives de piscines

2.6.1 Techniques physico-chimiques

2.6.1.1 La chloration

Le chlore et ses dérivés sont les agents désinfectants les plus largement utilisés pour la désinfection des eaux récréatives de piscines grâce à leur efficacité prouvée et leur coût économique (Judd & Black, 2000). Ces agents ont la capacité d'éliminer à la fois les bactéries, les virus, les spores et les champignons (J Fleurette, 1997). Le chlore a un effet rémanent qui garantit une désinfection continue de l'eau.

Le chlore gazeux Cl_2 , l'hypochlorite de sodium/calcium/lithium et les isocyanurates chlorés sont tous appelés "chlore" et se dissocient dans l'eau pour donner l'acide hypochloreux $HClO$ qui, à son tour, peut se dissocier en partie et donner l'ion hypochlorite ClO^- à pH basique (Éq 1). Ces deux espèces forment le chlore actif ou le chlore libre responsable de l'oxydation des polluants. Pour une meilleure désinfection on tend à privilégier la formation de $HClO$ car il est plus efficace que ClO^- . Pour se faire, le pH doit être inférieur à 7,5 (Health Protection NSW, 2013). Par exemple, à pH = 6 le pouvoir désinfectant de l'acide hypochloreux peut atteindre 97%, alors qu'au-delà de 7,8 le chlore actif est inefficace.



La pratique de la chloration diffère selon les pays et les types de piscines. Ainsi, dans certains pays la concentration résiduelle admissible de chlore libre est de 1 mg/L alors que dans d'autres elle peut atteindre des valeurs plus élevées, sachant que la concentration résiduelle maximale de chlore à ne pas dépasser dans des eaux de piscines semi-publique et publique est de 3 mg/L.

Le chlore gazeux sous forme de dioxyde de chlore ClO_2 est largement plus efficace en désinfection que le chlore libre cependant il est connu pour avoir un faible pouvoir oxydant. Le ClO_2 ne réagit pas comme les autres formes de chlore car il ne forme pas de chlore libre mais il se dissocie pour donner du chlorite et du chlorate. Ces deux sous-produits de désinfection sont suspectés d'être toxiques (Richardson & Postigo, 2011). Il doit être produit *in-situ* et son stockage et sa manipulation peuvent présenter un risque vu son caractère explosif.

Le chlore peut s'associer aux composés de la matière organique dégradée (composés azotés : acides aminés, ammonium, etc.) pour former des sous-produits de chloration qui peuvent être des chloramines, des trihalométhanes et des acides halo-acétiques (Isaac & Morris, 1983).

2.6.1.1 *La bromation*

Le brome est souvent plus utilisé pour désinfecter des eaux de piscines intérieures qui sont constamment chauffées (ex. spas) que des eaux piscines extérieures. En effet, le brome peut se dégrader rapidement sous l'effet des rayons du soleil dans les piscines extérieures, mais il est plus stable que le chlore à hautes températures. Le brome libre est formé de l'acide hypobromeux et de l'ion hypobromite. Comme l'acide hypochloreux, l'acide hypobromeux est plus efficace que l'ion hypobromite. La dominance des deux espèces dans l'eau est dépendante du pH, mais contrairement au chlore libre, le pouvoir désinfectant du brome libre n'en est pas affecté. Une concentration résiduelle de 2,5 mg/L de brome ne doit pas être dépassée dans les eaux de piscines (WHO, 2000).

Comme le chlore, le brome est susceptible de former des sous-produits de désinfection en présence de matière organique. Ces sous-produits sont sous forme de trihalométhanes bromés (bromodichlorométhane (CHCl_2Br) dibromochlorométhane (CHClBr_2) bromoforme (CHBr_3)) reportés cancérogènes (Wang et al., 2007).

2.6.1.2 *L'ozone et les rayons ultra-violets (UV)*

Ces deux techniques sont souvent combinées soit à la chloration ou à la bromation selon le type de piscine pour assurer un effet rémanent de désinfection.

L'ozone est un oxydant fort vis-à-vis de la matière organique et des germes pathogènes, (Volk et al., 1993), mais ses propriétés oxydantes peuvent aussi affecter les baigneurs. Il peut causer une sévère irritation respiratoire. L'ozonation doit être faite à l'entrée des eaux et elle est toujours suivie par un dégazage de l'excès d'ozone.

La désinfection par l'ozone, dans les eaux de piscines, reste limitée par rapport au chlore à cause de son coût élevé et son action non rémanente (ANSES, 2012).

Les lampes UV sont souvent installées dans les piscines intérieures. Les rayons UV peuvent désactiver quelques micro-organismes mais elles sont surtout efficaces contre les protozoaires (Health Protection NSW, 2013). Les lampes UV ont une durée de vie qui varie entre un an et dix-huit mois, faisant des UV une technique relativement coûteuse par rapport au chlore.

2.6.1.3 *Le peroxyde d'hydrogène*

Le peroxyde d'hydrogène est un fort oxydant avec un potentiel redox de 1,77 V. Cependant, celui-ci est peu efficace s'il est utilisé tout seul. Par conséquent, il peut être utilisé conjointement avec le chlore ou le brome pour améliorer les performances de la désinfection tout en diminuant la demande en ces deux oxydants. Le peroxyde d'hydrogène est moins susceptible de former des sous-produits de désinfection mais la molécule elle-même est dangereuse car elle conduit à la formation de radicaux hydroxyles (Lahkimi et al., 2007). Ces radicaux peuvent causer des dommages au niveau des cellules humaines (Guittonneau et al., 1988).

2.6.1.4 *La filtration*

La filtration permet de retenir les particules solides grossières, les matières organique et minérale contenues dans l'eau ainsi que les microorganismes adsorbés sur celles-ci (Zwiener et al., 2007). Par ailleurs, sa fonction principale consiste à réduire la turbidité, ce qui favorise une désinfection efficace. En effet, les microorganismes peuvent s'adsorber sur les particules et échapper à l'inactivation par les désinfectants si la filtration n'est pas assurée ((WHO, 2000).

Il est possible d'utiliser plusieurs types de filtres (filtres à sable, filtres à diatomite, etc.) mais on peut aussi faire appel au charbon actif en grain (CAG) ou à la zéolite pour une adsorption plus efficace de l'ammonium ((WHO, 2000).

2.6.2 Procédés d'oxydation avancée POA (électro-oxydation)

Une gamme très diversifiée de contaminants réfractaires résultants des différentes activités anthropiques est évacuée constamment dans les écosystèmes, polluant ainsi les eaux naturelles et faisant de leur traitement un défi. Les techniques de traitement conventionnelles des eaux destinées à la consommation ou même des eaux usées, sont avérées de moins en moins efficaces face à une pollution qui devient de plus en plus complexe.

Récemment, de nouvelles technologies de traitement des eaux potentiellement plus écologiques et plus efficaces pour faire face aux différents types de pollution : organique et inorganique réfractaire et microbienne, ont émergé. Les procédés d'oxydation avancée (POA) font partie de ces nouvelles technologies prometteuses grâce à leur performance prouvée, dans l'épuration et le traitement de différents types de matrices. Les POA se basent sur la génération *in-situ* d'espèces oxydantes très puissantes (à savoir les plus puissantes) : les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) (Volk et al., 1993). Ces radicaux très réactifs possèdent un électron célibataire sur leurs

orbitales externes et sont capables d'oxyder la majorité des molécules se trouvant dans l'eau à traiter (DF Ollis, 1993). Ils résultent de la rupture homolytique ou radicalaire d'une liaison covalente donnant un électron à chaque molécule d'eau, lui conférant son caractère très polaire et très réactif (Millet, 1992).

La durée de vie des radicaux hydroxyles est estimée à 10^{-9} secondes (Pulgarin, Adler, Peringer, & Comninellis, 1994). Ils peuvent réagir avec les molécules organiques, inorganiques et microbiennes à des cinétiques plus importantes (arrivant à 10^9 fois) que celles d'autres espèces oxygénées comme l'ozone par exemple (Karam et al., 1991).

Les POA regroupent : l'électrochimie, la sono-chimie, l'oxydation homogène, la photo-oxydation (H_2O_2/UV , O_3/UV), la photo-catalyse, le photo-Fenton et la radiolyse. Le Tableau 6 explique le principe de quelques procédés.

Tableau 6 : Résumé des principes de fonctionnement de quelques POA.

Procédé	Principe de fonctionnement
Oxydation électrochimique	Transfert d'électrons : oxydation directe sur l'électrode et indirecte par génération d'oxydants.
Photo-catalyse	Irradiation d'un catalyseur (ex. TiO ₂), qui peut être photo-excité et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction
Photo-Fenton	Initiation des réactions de décomposition d'H ₂ O ₂ par des métaux pour générer OH°
Sono-chimie	Fonctionne par deux modes : <ul style="list-style-type: none"> - action chimique (indirecte) : à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres (HO°, HO₂° et O°) - action physique (directe) ; bulles de cavitation

L'oxydation électrochimique a fait l'objet de cette étude. Le prochain paragraphe détaille les principes de fonctionnement de ce procédé.

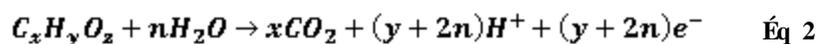
2.6.2.1 L'oxydation électrochimique (OEC)

L'électrochimie se base sur le transfert d'électrons entre la molécule à oxyder et l'accepteur final qui peut être soit l'anode, on parle ici d'oxydation anodique directe, soit par une des espèces réactives générées dans la solution électrolysée et on l'appelle oxydation indirecte.

Oxydation anodique directe

Elle a lieu quand l'échange d'électrons se fait sur la surface de l'électrode. La décharge anodique de la molécule d'eau conduit à la formation des radicaux libres. Par la suite, ces espèces radicalaires vont pouvoir oxyder des polluants organiques ou autres présents dans l'eau (Brillas & Martínez-Huitle, 2015) .

Ce type d'oxydation permet d'oxyder les molécules organiques contenues dans l'eau à traiter en CO₂ et en eau et autres produits d'oxydation (F Zaviska et al., 2009) selon l'équation (Éq 2)



Généralement, les anodes utilisées dans ce type d'oxydation sont dites anodes à fortes surtension d'oxygène, tel que le BDD. Cette électrode est couramment utilisée en raison de sa capacité à produire des radicaux hydroxyles (Marselli et al., 2003).

Oxydation indirecte

Ce mode d'action de l'électro-oxydation se fait par génération *in-situ* d'oxydants forts qui diffusent dans la solution électrolysée et réagissent avec les molécules cibles. Ces oxydants peuvent se former à partir des halogénures (par exemple : le chlore actif et le brome actif) ou aussi à partir de la réduction de la molécule d'oxygène générant ainsi du peroxyde d'hydrogène par exemple (Gotsi et al., 2005; Rajkumar & Kim, 2006).

L'oxydation directe et indirecte en électro-oxydation peuvent se faire simultanément et une peut faciliter ou assister l'action de l'autre. Par exemple, dans le cas de la désinfection, l'oxydation directe perturbe physiologiquement les bactéries à cause de l'échange direct d'électrons entre l'anode et la paroi cellulaire de celles-ci (Drogui, 2013). Par ailleurs, le passage du courant à travers la cellule bactérienne permet de détruire les inclusions protéiques, ce qui mène par la suite à sa désactivation. Ainsi, les oxydants solubles générés peuvent pénétrer dans la cellule, viser ses centres vitaux (ADN, protéines, etc.) et conduire à sa lyse définitive. Les virus seraient une cible très facile de l'électro-oxydation car ils ne possèdent pas de membrane. La Figure 6 présente un schéma récapitulatif des deux actions d'oxydation : directe et indirecte.

La désinfection des eaux par OEC a été le sujet de plusieurs études (Kraft et al., 1999; P. Drogui et al., 2001; Haenni et al., 2002; A. Kraft, 2008; Haaken et al., 2014) car elle se base sur l'électro-génération *in-situ* d'EORs comme par exemple OH° , O° , HO_2° , O_3 et H_2O_2 . Ces espèces ont un potentiel d'oxydation très élevé et plus efficace par rapport au chlore et ses dérivés. En effet, les radicaux libres tout seuls sont 10^5 fois plus efficaces que le chlore en matière de désinfection (Cho et al., 2004).

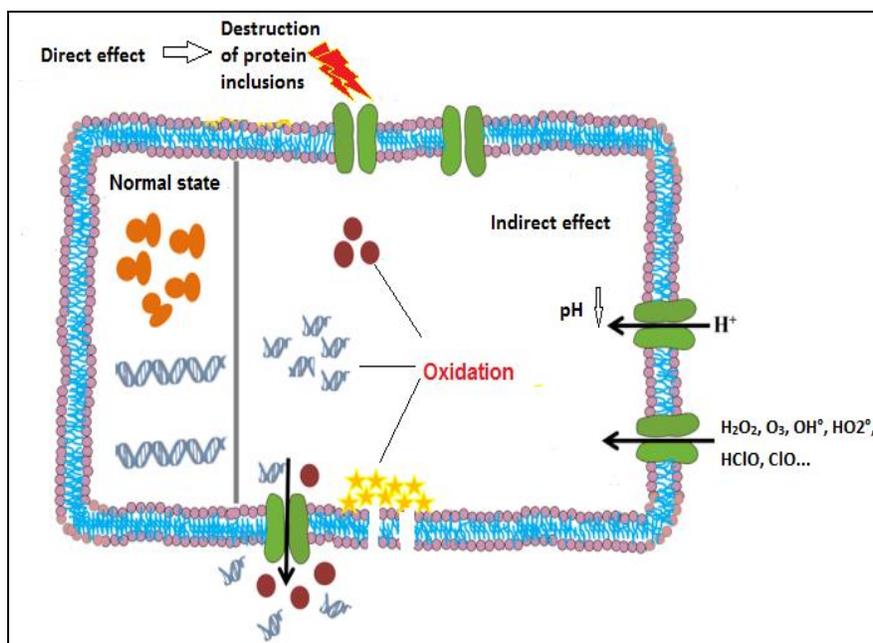


Figure 6 : Mécanisme d'action de l'OEC sur les bactéries

(source : modifiée de (Q. Zhang et al., 2016))

a. Type de l'électrode utilisée

Le choix de l'électrode, surtout de l'anode, dans un procédé électrochimique est primordial. Une anode est définie par sa sélectivité et sa surtension en oxygène. En effet, il existe des anodes à forte surtension en oxygène (BDD ; IrO₂; RuO₂; SnO₂; PbO₂) qui favorisent la génération des radicaux hydroxyles aux dépens de l'oxygène qui se forme par oxydation de la molécule d'eau (Anglada et al., 2009). Cette dernière réaction est dite secondaire ou indésirable si l'objectif est la dégradation des polluants qui se trouvent dans l'eau à traiter. Elle peut avoir lieu si les anodes utilisées sont à faible surtension en oxygène. En effet, les bulles d'oxygène peuvent bloquer les sites actifs sur l'électrode et compromettre, par conséquent, le transfert d'électrons et par la suite l'efficacité de la dégradation des contaminants (C. Zhang et al., 2013). Outre, la conductivité électrique, la stabilité physico-chimique et l'activité oxydante d'une anode doivent être significatives, alors que le ratio coût/durée de vie doit être faible.

b. Densité du courant

La densité du courant est exprimée sous la forme d'un rapport entre l'intensité du courant et la surface de l'électrode. C'est un paramètre très important à prendre en considération dans un procédé électrochimique car, il contrôle la cinétique d'oxydation et aussi la quantité de radicaux hydroxyles produits (Pacheco et al., 2011).

Une augmentation de la densité du courant peut entraîner une hausse de la concentration en radicaux libres dans la solution à traiter. Toutefois, il faut noter qu'une augmentation de la densité du courant ne signifie pas toujours une augmentation des rendements épuratoires d'un système électrolytique (Daghrir et al., 2013). Par contre, elle va sûrement engendrer une hausse de la consommation énergétique.

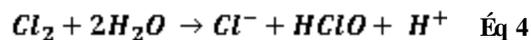
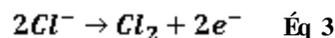
c. Distance inter-électrodes

La résistance (R) dans la loi d'Ohm est liée à l'écart qui sépare les électrodes. En effet plus on augmente cet écart plus (R) devient plus importante. Par conséquent, pour une intensité de courant constante, le changement de (R) influence les valeurs du potentiel.

Une optimisation de la distance inter-électrode est donc cruciale. Ainsi, il faut qu'elle ne soit pas très importante pour réduire les coûts énergétiques tout en évitant le contact entre les électrodes.

d. Caractéristiques initiales de l'effluent ou la solution à traiter

La composition initiale ainsi que les caractéristiques physico-chimiques de la solution à électrolyser définissent majoritairement l'efficacité d'un procédé électrochimique. Premièrement, la teneur ou non de cette solution en sels influence d'une part sa conductivité, et d'autre part la formation des oxydants à partir d'halogénures (Cl^- , Br^- , etc.). Par exemple, (Naumczyk et al., 1996;) et (Souza & Ruotolo, 2013) ont démontré qu'on peut produire du chlore actif à partir d'une eau usée de l'industrie du textile très riche en Cl^- selon le mécanisme suivant (Éq 3 et Éq 4):



Deuxièmement, la concentration en polluants contenus dans la solution à traiter influence leur taux de dégradation (Anglada et al., 2009). Une forte concentration en polluants peut soit générer une hausse de la cinétique d'abattement grâce à un meilleur transfert de masse, soit à une diminution de l'efficacité du procédé causée par la compétition entre les polluants et leurs sous-produits de dégradation (C. Zhang et al., 2013).

D'autres paramètres comme le pH et la température doivent être pris en considération car ils affectent aussi le processus électrochimique, surtout via l'oxydation indirecte. En effet, le pH détermine la dominance de l'une des deux espèces chlorées : HClO et ClO^- (Durlia et al., 1997).

e. Avantages et inconvénients de l'OEC

L'OEC présente plusieurs avantages qui font d'elle une technique prometteuse pouvant remplacer ou être combinée aux méthodes de traitement conventionnelles. Il y a par exemple (1) l'aspect non polluant car elle est basée sur l'électricité et l'ajout de produits chimiques supplémentaires n'est pas toujours requis, (2) la facilité d'automatisation et la réduction du volume d'équipements et du risque de manipulation des réactifs, (3) la versatilité : l'OEC peut désinfecter, dégrader et éventuellement minéraliser plusieurs types de polluants en dépit de leur origine, en des composés moins complexes (Samet et al., 2006).

Cependant l'OEC, comme d'autres procédés, possède certaines contraintes. En plus de la consommation énergétique potentiellement élevée, des réactions secondaires qui peuvent limiter l'efficacité du procédé, la nécessité d'ajout de sels si les eaux à traiter ne sont pas suffisamment conductrices, l'encrassement des électrodes. Il y a aussi la possibilité de générer des sous-produits d'oxydation qui sont susceptibles d'être toxiques. Des recherches récentes ont démontré que l'électro-oxydation des eaux contenant du chlore conduit à la formation de chlorate et perchlorate (Bergmann et al., 2009; Jung et al., 2010; Rajab et al., 2015; Sanchez-Carretero et al., 2011) qui sont considérés comme des contaminants émergents (Kucharzyk et al., 2009).

Application de l'OEC dans le domaine de traitement des eaux de piscines

Malgré toutes les études et publications qui traitent de l'OEC et ses différents avantages, cette technique est très peu intégrée dans les chaînes de traitement industrielles (Zaviska et al., 2009). Le traitement des eaux de piscines par électro-oxydation est très peu utilisé.

Pour la première fois, en 1980 Kosarek (Kosarek, 1980) a reporté la possibilité de produire du chlore gazeux à partir d'une solution contenant des ions chlorures. Il a optimisé la formation de Cl_2 par contrôle de pH. Puis (L. Brown, 1987) a développé un système électrolytique pour le contrôle des bactéries et des algues dans les eaux de piscines, ce qui permet de remplacer le chlore. Les électrodes étaient composées de plomb, étain et cuivre. Et plus récemment, (Haenni et al., 2002) ont rapporté que l'ajout de NaCl (jusqu'à 900 ppm) à l'eau de piscine en présence du BDD a permis la production de plus de 10 g/L de chlore. Ces auteurs ont suggéré que les

eaux de piscines ont été désinfectées grâce au chlore, aux radicaux hydroxyles et à l'ozone générés électro-chimiquement.

3 HYPOTHÈSES DE RECHERCHE, OBJECTIFS SPÉCIFIQUES DE RECHERCHE ET DEMARCHE EXPÉRIMENTALE

3.1 Objectifs de recherche

Objectif global :

L'objectif global de ce projet est de développer une technologie électrochimique de traitement des eaux récréatives des piscines qui ne nécessite aucun ajout de produits chimiques. Cette approche permettra d'assurer un traitement innovateur susceptible de présenter une alternative aux techniques de traitement classiques.

Objectifs spécifiques :

Les objectifs spécifiques se présentent comme suit :

- 1- Identifier les électrodes les plus aptes à la production des espèces oxygénées réactives (EORs) par une étude volt-ampérométrique.
- 2- Optimiser les conditions opératoires du procédé électrolytique utilisé pour traiter une matrice d'eau synthétique de piscine préparée au laboratoire.
- 3- Évaluer l'efficacité de la désinfection sur des petits et grands volumes d'eaux synthétiques et réelles de piscine.
- 4- Évaluer l'efficacité épuratoire du procédé pour la dégradation de micropolluants (ex. caféine et parabène) pouvant être présents dans les eaux récréatives de piscines lors de la désinfection des eaux.

3.2 Hypothèse de recherche

Le développement d'un procédé d'OEC basé sur la génération, *in-situ*, d'EORs par des réactions anodique et cathodique pourrait constituer une voie potentielle de traitement et de désinfection des eaux de piscines. Cette approche permettrait de remplacer les techniques conventionnelles basées sur l'ajout de produits chimiques ou sur des procédés coûteux.

3.2.1 Hypothèse 1

La génération *in-situ* d'EORs se ferait simultanément sur la cathode et l'anode. Les peroxydes (incluant H_2O_2 , O_2^{2-} , HO_2^- , etc.) pourraient s'obtenir par réduction cathodique à la surface du feutre de carbone (FC), carbone vitreux (CV) et titane (Ti). Les radicaux hydroxyles et d'autres EORs (O_3 et OH° , etc.) pourraient s'obtenir par oxydation de la molécule d'eau à la surface de l'anode BDD ou Ti/Pt. Ces oxydants générés pourraient désinfecter et dégrader les contaminants émergents (ex. caféine et parabène) présents dans les eaux de piscines.

3.2.2 Hypothèse 2

Les ions chlorures contenus dans les eaux de piscines pourraient s'oxyder sur le BDD ou le Ti/Pt en chlore actif, qui est un agent efficace pour la désinfection de l'eau.

3.2.3 Hypothèse 3

L'oxydation du chlore sur le BDD ou le Ti/Pt pourrait causer la formation de sous-produits de traitement (ex. perchlorates). L'utilisation subséquente de charbon actif en grain (CAG) pourrait permettre d'adsorber ces perchlorates.

3.3 Démarche expérimentale

La première partie de ce projet a consisté à faire une étude volt-ampérométrique permettant d'identifier les électrodes (anodes et cathodes) les plus aptes à la production d'espèces oxygénées réactives (EORs : ex. H_2O_2 , HO_2 , O_3 et OH° , etc.) dans une eau de piscine synthétique. Par la suite, des essais ont consisté à évaluer la capacité de production électrochimique des EORs à partir d'une eau de piscine reconstituée (préparée à partir d'une liqueur mixte de sueur artificielle). Subséquemment, la cellule électrolytique a été évaluée en termes de son efficacité bactéricide sur des eaux synthétiques et réelles. Par ailleurs, son efficacité à éliminer certains polluants émergents a aussi été évaluée (ex. caféine et parabène).

4 MATÉRIELS ET MÉTHODES

4.1 Nature et caractéristiques des eaux

4.1.1 Eaux synthétiques de liqueur mixte de sueur artificielle

La première partie de ces travaux a été effectuée sur des eaux de piscines synthétiques reconstituées simulant une qualité d'eau réelle de piscine. Les solutions synthétiques (S1) ont été préparées à partir d'une liqueur mixte de sueur artificielle dont la composition est présentée dans le Tableau 7. Cette composition a été définie grâce à l'étude de (Borgmann-Strahsen, 2003) et (Schwake et al., 1998). La liqueur mixte a été stockée à une température de 4°C jusqu'à utilisation. Les réactifs chimiques fournis par la compagnie Fischer Scientific ont été dissouts par agitation pendant 15min dans un litre d'eau distillée. Pour chaque manipulation, une dilution de 3mL/L de S1 (appelée S2) a été préparée. Cette solution contenant uniquement les réactifs de liqueur mixte de sueur artificielle a permis d'évaluer la capacité de la cellule électrolytique à produire des EORs.

Tableau 7 : Composition de la liqueur mixte de sueur artificielle.

Réactifs	Concentration dans la solution S1 (g/L)
Chlorure de sodium (NaCl) (CAS # 7647-14-5)	20.0
Chlorure d'ammonium (NH ₄ Cl) (CAS # 12125-02-9)	17.5
Urée (NH ₂) ₂ CO (CAS # 577-13-6)	1.0
Acide lactique (C ₃ H ₆ O ₃) (CAS # 79-33-4 ; Pureté : 90%)	15
Acide acétique (CH ₃ COOH) (CAS # 64-19-7)	5.0
	1.0

4.1.2 Eaux synthétiques de piscines artificiellement contaminées par des bactéries

Dans le but d'évaluer la capacité du procédé électrolytique à désinfecter les eaux synthétiques, des tests de désinfection ont été effectués. Les solutions synthétiques de piscines ont été initialement contaminées par deux cultures bactériennes pures cultivées au laboratoire : *E. coli* et *P. aeruginosa*. Les concentrations bactériennes ont varié entre 10^2 et 10^6 UFC/100mL. Celles-ci représentent les concentrations moyennes pouvant se trouver dans les eaux de piscines après contamination par les baigneurs (Casanovas-Massana & Blanch, 2013; Borgmann-Strahsen, 2003).

4.1.3 Eaux synthétiques contaminées par des micropolluants

Dans l'optique d'évaluer les performances du système électrolytique à éliminer simultanément les micropolluants, des tests d'efficacité de dégradation ont été effectués sur des polluants ciblés; soit la caféine et le parabène. Il s'agit de deux molécules couramment retrouvées dans les eaux de piscines. La contamination par la caféine se fait principalement par évacuation des liquides humains (urine et sueur) dans les eaux de piscines. Le parabène est contenu dans les produits pharmaceutiques et de soin personnel utilisés par les baigneurs. Le contact de l'eau avec les utilisateurs des piscines conduit à la contamination des eaux par ces polluants. La caféine ($C_8H_{10}N_4O_2$; CAS # 58-08-2) fournie par Eastman et le parabène (Butyle 4-hydroxybenzoate; $C_{11}H_{14}O_3$; CAS # 94-26-8) fourni par Acros Organics, ont été dissouts afin d'obtenir une solution S2 d'une concentration finale de 100 mg/L. Des dilutions de cette solution mère ont été faites selon les concentrations désirées (1, 10 et 100 ppm).

4.1.4 Eaux de piscines réelles

Afin de valider le traitement sur des eaux de piscines réelles, une autre partie des travaux a été effectuée sur une eau provenant d'une piscine intérieure publique de la Ville de Québec (Piscine Intérieur de Wilfrid Hamel). Les échantillons ont été prélevés dans des contenants stériles en polypropylène de 20 L et conservés à 4°C jusqu'à leur utilisation. Avant chaque essai, le chlore libre contenu dans les eaux de piscines réelles a été neutralisé par du Na_2SO_3 (CAS#7772-98-7).

4.2 Étude voltampérométrique.

La volt-ampérométrie est un outil électrochimique permettant d'étudier les mécanismes des réactions d'oxydo-réduction sur une électrode donnée. Elle est basée sur la mesure du courant électrique induit par un balayage du potentiel. Les résultats obtenus sont sous forme d'un diagramme permettant de caractériser une électrode selon le type d'électrolyte utilisé. Un montage volt-ampérométrique est composé de trois électrodes : 1) une électrode de travail que l'on veut tester et sur laquelle on explore les différentes réactions électrochimiques. Dans ce travail les anodes suivantes ont été testées : BDD, MMO (Mixed metal oxide), Ti/IrO₂, Ti/Pt ; 2) une électrode de référence (Ag/AgCl) dont le potentiel est fixé et ; 3) une électrode auxiliaire ou contre-électrode (platine) qui permet de mesurer le courant dans la cellule électrochimique. Le diamètre des anodes était de 6mm. La vitesse de rotation de l'agitateur était fixée à 500rpm. La cellule électrochimique est liée à un potentiostat qui régule la tension entre l'électrode de travail et la contre- électrode, et un générateur de courant (Figure 7).

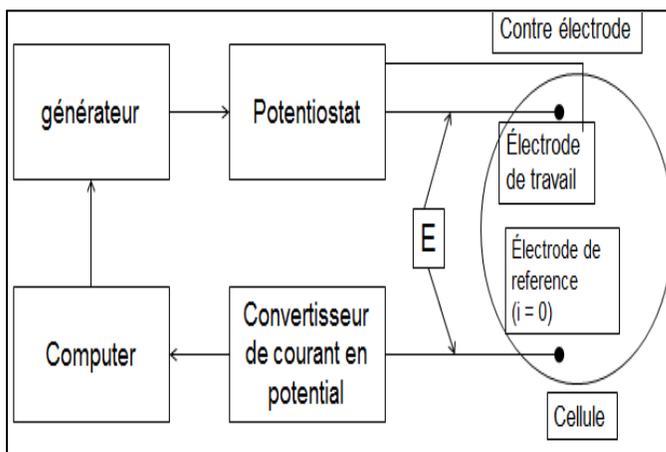


Figure 7 : Schéma descriptif d'un système de volt-ampérométrie

4.3 Montage et caractéristiques des deux cellules électrolytiques

4.3.1 Unité 1 : cellule parallélépipédique

Les premiers essais ont été réalisés dans une cellule électrochimique (Figure 8) en PVC d'une capacité de 500 mL. Cette cellule présente les dimensions suivantes : 17cm de profondeur, 5 cm de largeur et 11,5 cm de longueur. L'eau était recirculée dans un bac d'un volume de 2 L, d'une hauteur de 15 cm, d'une longueur de 14,8 cm et d'une largeur de 10 cm. Deux électrodes, une anode et une cathode peuvent y être placées verticalement, avec une distance inter-électrode d'environ 0,5 cm. Les anodes utilisées (titane platiné (Ti/Pt) et bore dopé au diamant (BDD)) se caractérisent par une surface active de 68 cm² et une surface de vide de 45 cm². La cathode utilisée était le feutre de carbone (FC) avec une surface totale de 127 cm². Le générateur de courant Xantrex XFR 40V-70A (Aca Tmetrix, Mississauga, Ontario, Canada) avait une capacité maximale de 75 A et 40V et la pompe péristaltique (Colo-parmer-masterFlex L/s) fonctionnait à un débit de 170 mL/min.

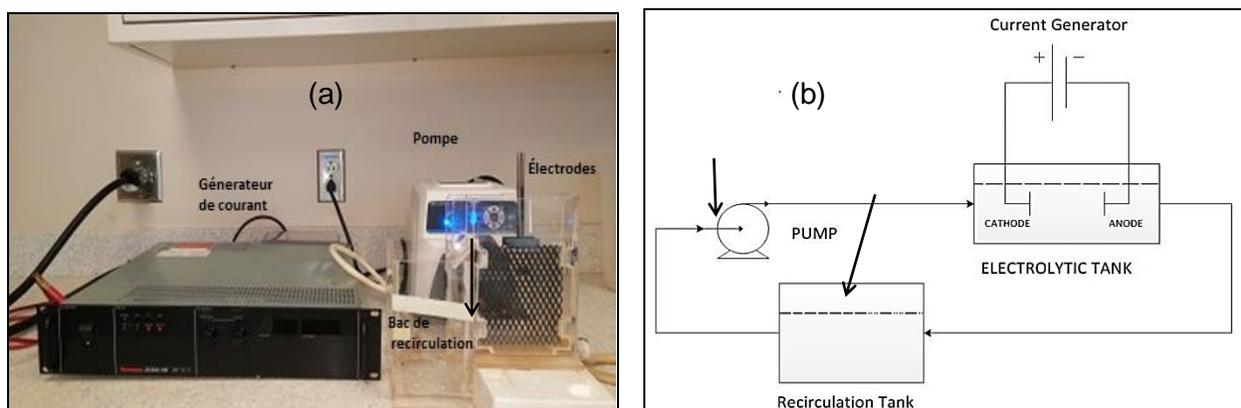


Figure 8 : a) Photographie de la cellule électrochimique; b) Schématisation de la cellule parallélépipédique

4.3.2 Unité 2 : cellule cylindrique

Cette deuxième cellule cylindrique (Figure 9) nous a permis de traiter des volumes plus importants d'eau de piscines réelles soit 25, 50 et 100L.

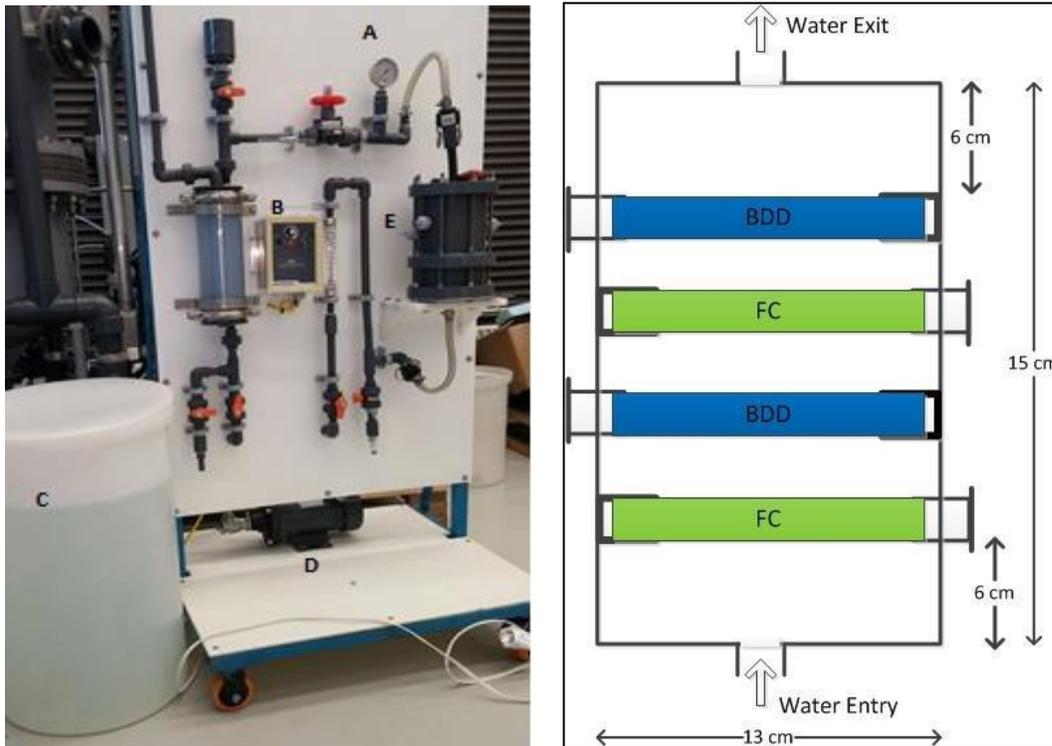


Figure 9 : Structure schématique de la cellule cylindrique. A : Régulateur de pression, B : Débitmètre, C : Bac de recirculation, D : Pompe, E : cellule électrochimique (Anodes : 2 BDD, Cathodes : 2 FC)

Elle comprenait deux anodes et deux cathodes placées parallèlement et séparées d'une distance de 1 cm. Ces électrodes étaient connectées au même générateur de courant utilisé dans la cellule parallélépipédique (Xantrex XFR 40V-70A (Aca Tmetrix, Mississauga, Ontario, Canada)). Le volume utile de la cellule était de 1,5 L et le bac de recirculation pouvait contenir jusqu'à 100L d'eau à traiter. La recirculation était assurée par une pompe liée à un débitmètre et un régulateur de pression. Les deux cellules fonctionnaient en circuit fermé. Le débit dans la cellule parallélépipédique était de 3,3 mL/s et dans la cellule cylindrique 8,7 mL/s. Le temps de résidence des eaux à traiter dans les cellules parallélépipédique et cylindrique était de 2,8 min et 2,4 min respectivement.

Les paramètres de dimensionnement de la cellule cylindrique sont résumés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Paramètres opératoires de la cellule cylindrique utilisée pour traiter 50L d'eau de piscine réelle contaminée.

Paramètres	Cellule parallélépipédique	Cellule cylindrique
Surface solide BDD (cm ²)	68,05	136,10
Courant optimal (A)	1,5	3,0
Densité électrique (A/cm ²)	0,022	0,022
Volume (L)	1	50
temps (min)	120	3000
Quantité d'électricité (A.h/L)	3	3

4.4 Techniques analytiques

4.4.1 Cultures bactériennes et dénombrement des bactéries

Des cultures pures d'*E. coli* et de *P. aeruginosa* ont été utilisées comme indicateurs bactériens lors du suivi des performances du procédé électrolytique.

Une souche pure d'*E. coli* a été fournie par Sigma-Aldrich sous forme de vitroids contenant chacun 10 000 UFC. Les vitroids étaient conservés à -29°C avant d'être réactivés. Cette température permet d'inhiber les réactions biochimiques à l'intérieur de la cellule en réduisant l'énergie thermocinétique. La souche *P. aeruginosa* HSJ2 a été isolée au laboratoire du Pr. Eric Déziel de l'Institut Armand-Frappier. Les deux cultures bactériennes ont été réactivées dans le bouillon Lennox L Broth (LB broth base) fourni par Invitrogen à une température de 37±1°C.

Pour le dénombrement des colonies nous avons utilisé la méthode des membranes filtrantes 9222D du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Le diamètre des filtres de nitrocelluloses était de 0,45 µm. Après chaque filtration d'un échantillon d'eau de 100 mL, les filtres sont déposés sur des milieux de culture sélectifs solides (m-FC-BCIG fourni par Oxoid pour la culture d'*E. coli* et m-PA-C fourni par BD pour la culture de *P. aeruginosa*). Puis ils sont incubés à 37 ± 1 °C pendant 24 heures et 41,5 ± 1 °C pendant 72 heures pour *E. coli* et *P. aeruginosa* respectivement.

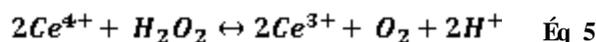
4.4.2 Mesures du pH et du chlore

Au cours de cette étude, le pH a été mesuré grâce un pH-mètre (Fisher Acumet, modèle 915) composé d'une électrode à double jonction (électrode de référence Ag/AgCl).

Le chlore a été déterminé en utilisant un colorimètre de poche (Pocket Colorimeter™ II Filter Photometer) fourni par HACH.

4.4.3 Mesure indirecte du peroxyde d'hydrogène par titrage au sulfate de cérium.

Cette méthode indirecte permet d'estimer la quantité de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 généré par réduction d' O_2 sur la cathode. L'oxydation d' H_2O_2 se fait par ajout de sulfate de cérium ($Ce(SO_4)_2$, $2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$; CAS # 13590-82-4 ; fourni par Fisher) à 20mL de la solution contenant le peroxyde d'hydrogène. Le dosage se fait en présence de 2 à 3 gouttes d'un indicateur coloré (Orthophénanthroline ferreuse ou ferroïne ($Fe(O-phen)_3^{2+}$) CAS # 14634-91-4 ; fourni par Ricca/Fluka)) qui donne une coloration rouge vive. L'ion cérium Ce^{4+} réagit avec H_2O_2 en premier lieu puis avec la ferroïne (Éq 5 et Éq 6). Le passage de la coloration de la solution du rouge au bleu pâle indique le point de virage.

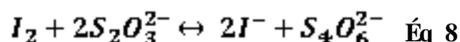
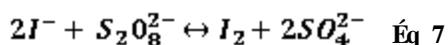


Rouge

bleu pâle

4.4.4 Dosage des oxydants totaux par titrage volumétrique aux iodures :

Au cours de la réaction d'électro-oxydation, plusieurs oxydants peuvent être générés dans la solution d'eau électrolysée et ce dépendamment de sa composition. Par exemple, à l'anode il peut y avoir génération d'ozone, de chlore, des ions persulfates $S_2O_8^{2-}$, du radical super-oxyde ($O_2^{\cdot-}$), etc. Parallèlement, il y a production de peroxyde d'hydrogène à la cathode. Le titrage consiste à ajouter 1 mg d'iodure de potassium (KI) (CAS#7681-11-0 ; Fischer) à 50 mL de la solution à doser. En présence d'oxydants, les ions iodures vont se transformer en iode (Éq 7) donnant une coloration jaune. L'ajout de quelques gouttes d'amidon (CAS#9005-25-8 ; Fisher) change la couleur de la solution en bleu foncé. Le dosage se fait par ajout d'une solution de thiosulfate de sodium (Na_2SO_3 ; CAS# 7772-98-7 ; Fischer) à 0,1M qui réagit avec les iodes (Éq 8) jusqu'à détection d'un point de virage de la solution vers du bleu pâle ou incolore.



4.4.5 Dosage de la caféine, du parabène et des perchlorates :

Les concentrations initiales et résiduelles de la caféine dans l'eau synthétique de piscine ont été déterminées par spectrométrie ultraviolet-visible (Cary50 MPR, Varian, Canada) à une longueur d'onde de 274 nm dans une cellule optique en quartz de 1 cm. Ces concentrations ont été évaluées en utilisant une courbe de calibration (absorbance vs concentrations connues de CAF) (Figure 10).

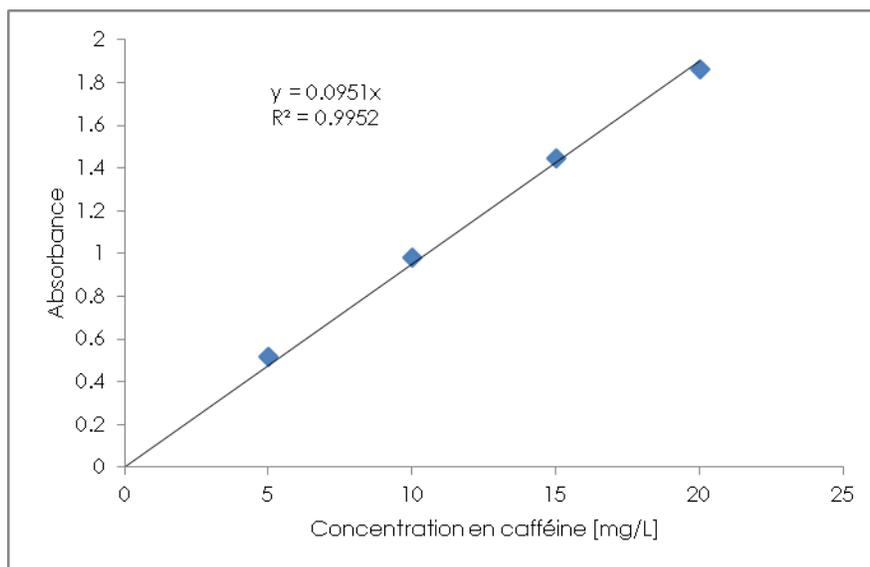


Figure 10 : Courbe étalon de la caféine (absorbance vs concentrations de CAF) à la longueur d'onde de 274 nm

Afin d'analyser les concentrations traces de l'ordre du ppb, la chromatographie liquide combinée à la spectrométrie de masse LC-MS-MS (Finnigan Surveyor LC Pump Plus et Autosampler Plus-TSQ Quantum Access Mass Spectrometer) a été utilisée. La colonne était une BetaBasic-18 100 mm x 2.1 mm x 3 μ m avec deux phases : 1) eau avec 0,1% d'acide formique et 2) acétonitrile. La limite de détection de la caféine était de 0,5 ppb.

Les concentrations initiales et résiduelles de parabène dans l'eau synthétique de piscine ont été aussi déterminées par spectrométrie ultraviolet-visible (Cary50 MPR, Varian, Canada) à une longueur d'onde de 254 nm dans une cellule optique en quartz de 1 cm. Ces concentrations ont été évaluées en utilisant une courbe de calibration (absorbance vs concentrations connues de CAF) (Figure 11).

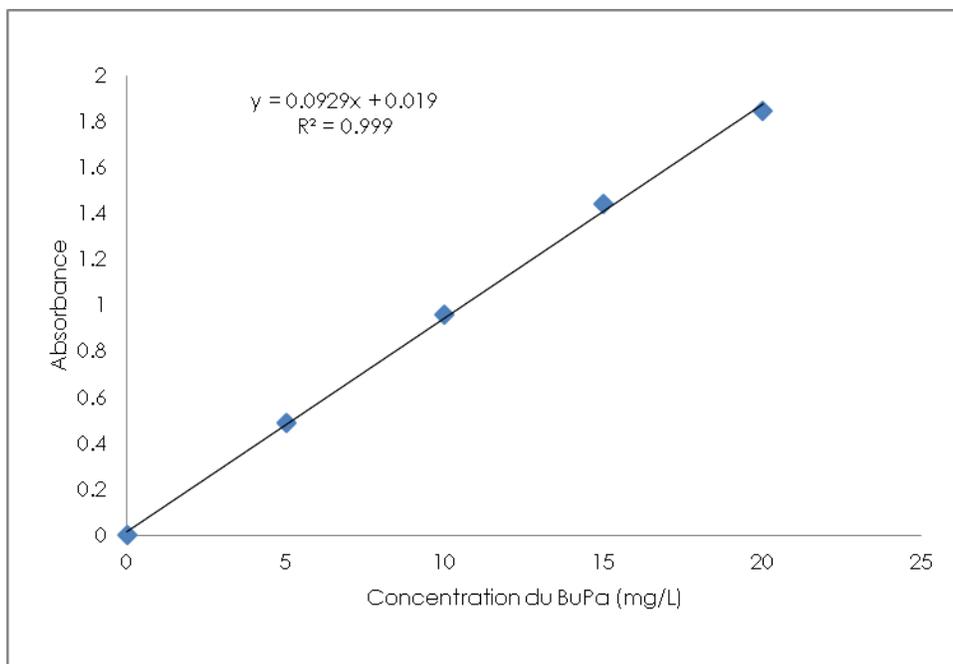


Figure 11: Courbe étalon du BuPa (absorbance vs concentrations de BuPa) à la longueur d'onde de 254 nm

Les perchlorates ont été analysés par LC/MS/MS (Finnigan Surveyor LC Pump Plus et Autosampler Plus- TSQ Quantum Access Mass Spectrometer) sur une colonne Dionex IonPac AG 16, 50 mm x 2 mm (chauffée à 30°C). La limite de détection était de 0,5 µg/L.

5 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

5.1 Voltampérométrie

Il a été prouvé que la nature du matériau de l'anode influence fortement à la fois la sélectivité et l'efficacité d'un procédé électrolytique (Martínez-Huitle & Brillas, 2009). Dans cette optique, une étude volt-ampérométrique linéaire a été réalisée pour comparer quatre anodes différentes : BDD, Ti/Pt, Ti/IrO₂ et MMO. L'expérience s'est déroulée à température ambiante à 500 rpm et à une vitesse de balayage de 2 mV/s dans S1 (NaCl (0,06 g/l) et NH₄Cl (0,0525 g/l)). 5 à 7 balayages ont été faits pour chaque électrode et le dernier balayage pour chacune a été retenu. La Figure 12 représente les résultats de cette expérience.

La différence dans les pics des potentiels d'oxydation de la molécule d'eau sur chaque courbe peut être attribuée à la nature et la structure de l'électrode. L'évolution de l'oxygène était comparable pour le MMO et le Ti/IrO₂ dans la solution S1, elle commence à un potentiel d'environ 98 et 100 mV respectivement. Par ailleurs, le dégagement de l'oxygène sur le BDD et le Ti/Pt n'apparaît que plus loin à des potentiels relativement élevés (210 et 201 mV respectivement) pour que d'autres agents oxydants (par exemple : radicaux libres) peuvent avoir lieu. Ces résultats suggèrent que la formation de l'oxygène est plus facile sur le MMO et le Ti/IrO₂ en comparaison avec le BDD et le Ti/Pt. Comme mentionné précédemment, l'utilisation des anodes qui se caractérisent par une forte surtension en oxygène serait nécessaire pour l'oxydation des polluants qui peuvent se trouver dans une eau. En se basant sur cette supposition, la meilleure anode semble être le BDD, suivi par le Ti/Pt. Ces résultats confirment ce qui a été rapporté par (Jardak et al., 2016). Par ailleurs, le BDD et Ti/Pt ont été retenues comme meilleures anodes.

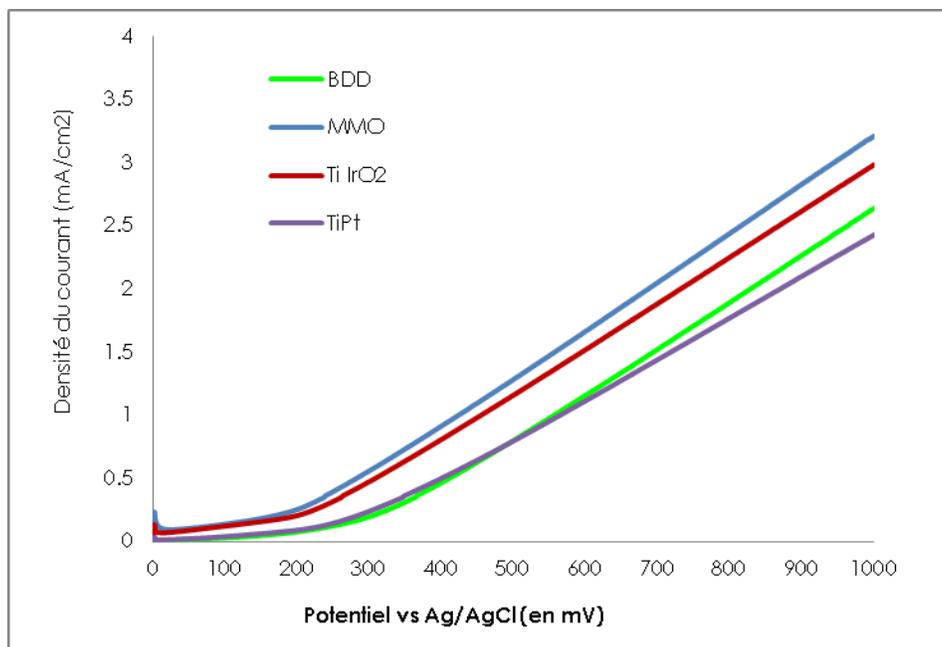
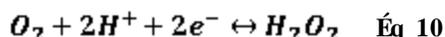
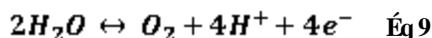


Figure 12 : Étude de la volt-ampérométrie pour différentes anodes dans la solution S₁ (NH₄Cl + NaCl) (BDD, MMO*, Ti/IrO₂, Ti/Pt).

5.2 Effet de la cathode : concentration d' H₂O₂ générée par titrage volumétrique au cérium.

Le peroxyde d'hydrogène se génère à la surface de la cathode. Le processus commence à l'anode où il y a oxydation de la molécule d'eau en oxygène (Éq 9), puis à la cathode l'oxygène est réduit pour donner le peroxyde d'hydrogène (Éq 10).



Le but primaire de cette étude était d'identifier la cathode qui permettait de produire la concentration de peroxyde d'hydrogène la plus importante, dans les mêmes conditions expérimentales. Trois cathodes ont été testées lors de cette expérience : le feutre de carbone, le carbone vitreux et le titane, combinées à une anode en Ti/Pt. La solution utilisée était S1 (pour éviter la consommation du peroxyde d'hydrogène par la matière organique), l'intensité de courant était fixée à 0,5 A avec un temps d'électrolyse de 2 heures.

La Figure 13 montre l'évolution de la production d'H₂O₂ (en mmol/L) au fil des deux heures d'électro-oxydation. La concentration en H₂O₂ augmentait avec le temps pour les trois électrodes mais, plus notablement dans le cas du feutre de carbone. Elle est passée de 0,06 mmol/L à 0,23 mmol/L après 20 et 100 min de traitement, respectivement. Des résultats semblables ont été reportés par (Drogui et al., 2001). La texture spongieuse et poreuse du FC pourrait être à la base de l'augmentation de la surface de contact de la cathode. Cela permettrait une meilleure production de H₂O₂ (Özcan et al., 2008a).

La concentration du peroxyde d'hydrogène s'est stabilisée après 60 min d'électrolyse sous forme d'un palier pour le carbone vitreux et le titane. Ces résultats sont conformes à ceux reportés dans la littérature (Drogui et al., 2001a; Özcan et al., 2008b).

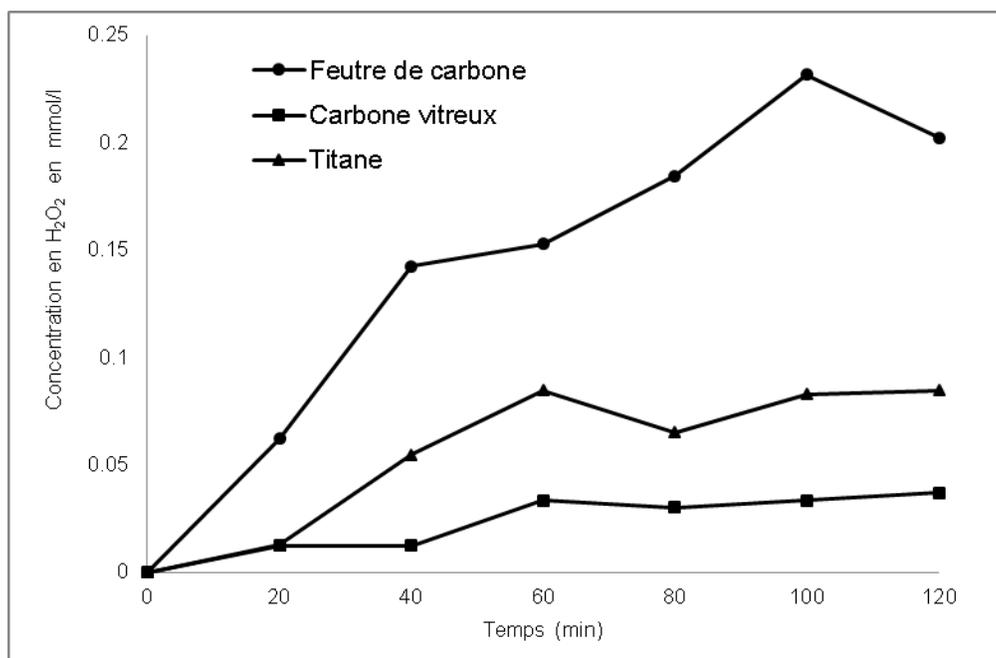


Figure 13 : Effet du type de cathode sur la production de H_2O_2 dans la solution S_1 (Cathode: Carbone vitreux, feutre de carbone, Titane; Anode: Ti/Pt; $I=0,5A$; S_1 , $t=120min$)

5.3 Effet de l'intensité du courant sur la production d'H₂O₂

L'intensité du courant appliquée est un paramètre clé dans le procédé d'électro-oxydation. Dans cette optique et afin de déterminer son effet sur la génération du peroxyde d'hydrogène sur le FC spongieux, des intensités de courant variant entre 0,2 et 2 A ont été appliquées pour la solution S2. Les résultats sont présentés sur la Figure 14. La quantité de peroxyde d'hydrogène produite était proportionnelle à l'intensité du courant appliquée et deux parties distinctes ont été remarquées sur les courbes. La première indique une augmentation linéaire de la concentration d'H₂O₂ au fil des premières 20 min, et la deuxième est sous forme d'un palier de valeurs plus au moins stables. Ainsi, de 0,2 A à 0,8 A, la concentration en H₂O₂ augmentait avec l'augmentation de l'intensité de courant. Alors qu'une baisse importante du peroxyde d'hydrogène a été constatée à des intensités plus élevées que 0,8 A. Ces résultats confirment les travaux d'Ozcan *et al.* (Özcan et al., 2008) qui ont reporté une baisse de la concentration d'H₂O₂ à des intensités de courant supérieures à 100 mA. Cette baisse peut être expliquée par le fait qu'à des potentiels supérieurs à 9,7 V, la réduction de l'O₂ en eau entre en compétition avec la réduction d'O₂ en peroxyde d'hydrogène (Badellino et al., 2006). La hausse de la température peut aussi jouer un rôle dans la décomposition de H₂O₂ (Badellino et al., 2006).

L'intensité du courant $I = 0,8$ A était donc l'intensité optimale pour générer le maximum de peroxyde d'hydrogène à la surface du feutre du carbone dans une matrice d'eau de piscine synthétique sans matière organique S1.

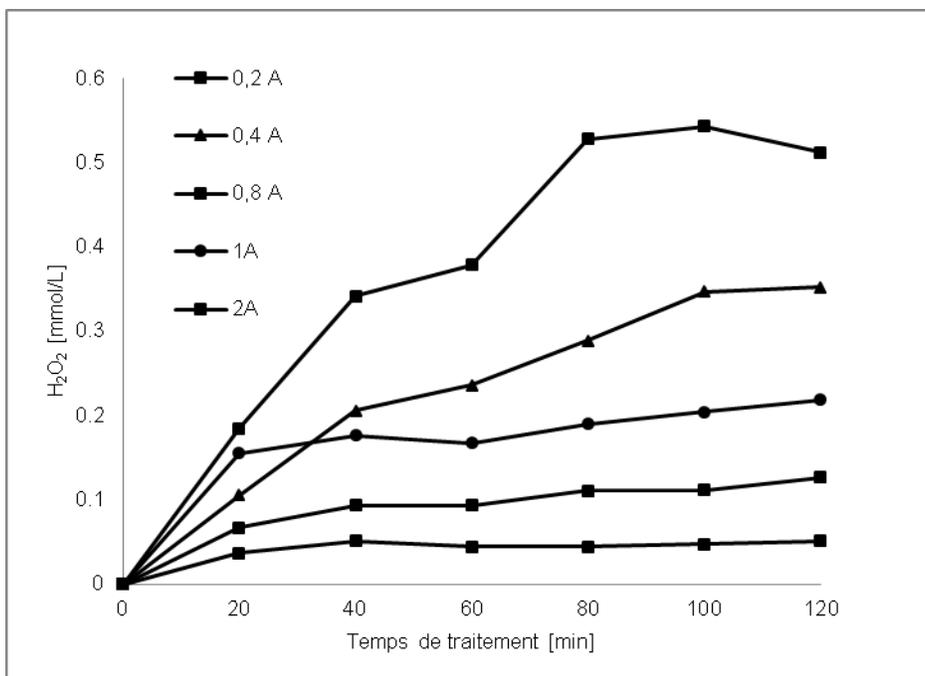
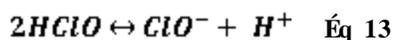
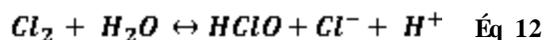
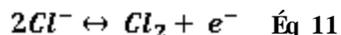


Figure 14 : Effet de l'intensité appliquée sur la production d'H₂O₂ (Cathode: FC; Anode: Ti/Pt; t=120min ; S1; I=0,2 – 2 A)

5.4 Effet de l'anode : dosage des oxydants totaux par titrage volumétrique aux iodures.

Les oxydants générés par OEC dépendent de la composition de l'électrolyte. Il est possible de générer, en plus des radicaux libres et des oxydants oxygénés (peroxyde, super oxyde, ozone, etc.) d'autres agents réactifs comme mentionné dans les sections précédentes. Les ions chlorures Cl^- présents dans la solution synthétique de piscine vont être oxydés sur l'anode pour dégager du Cl_2 (Éq 11) qui à son tour s'oxyde en $HClO$ puis en ClO^- (Éq 12 et Éq 13). La dominance de chacune des deux espèces $HClO$ et ClO^- dépend du pH (Guy Durliat, 1997).



Ces espèces seront les agents actifs qui auront un rôle dans la désinfection et la dégradation des contaminants émergents présents dans l'eau de piscine.

Dans cette expérience nous avons comparé les performances de production d'oxydants des deux anodes choisies par volt-ampérométrie : BDD et Ti/Pt. Une intensité de courant de 0,8 A (intensité optimale pour produire du peroxyde d'hydrogène au niveau de la cathode) a été appliquée dans S2 pendant deux heures. Les concentrations d'oxydants totaux produits au fil du temps ont été mesurées par titrage volumétrique aux iodures. La Figure 15 montre les résultats de cette expérience.

Les concentrations des oxydants totaux produits généralement dans la solution avaient des profils pareils pour les anodes. Le BDD a permis de générer un maximum d'oxydants arrivant à 8 mg/L en 30 min alors que le Ti/Pt permettait une génération de 7,7 mg/L après environ 60 min d'électrolyse de S2. Une baisse est survenue après 30 min et 60 min d'électrolyse pour le BDD et le Ti/Pt respectivement (Figure 15).

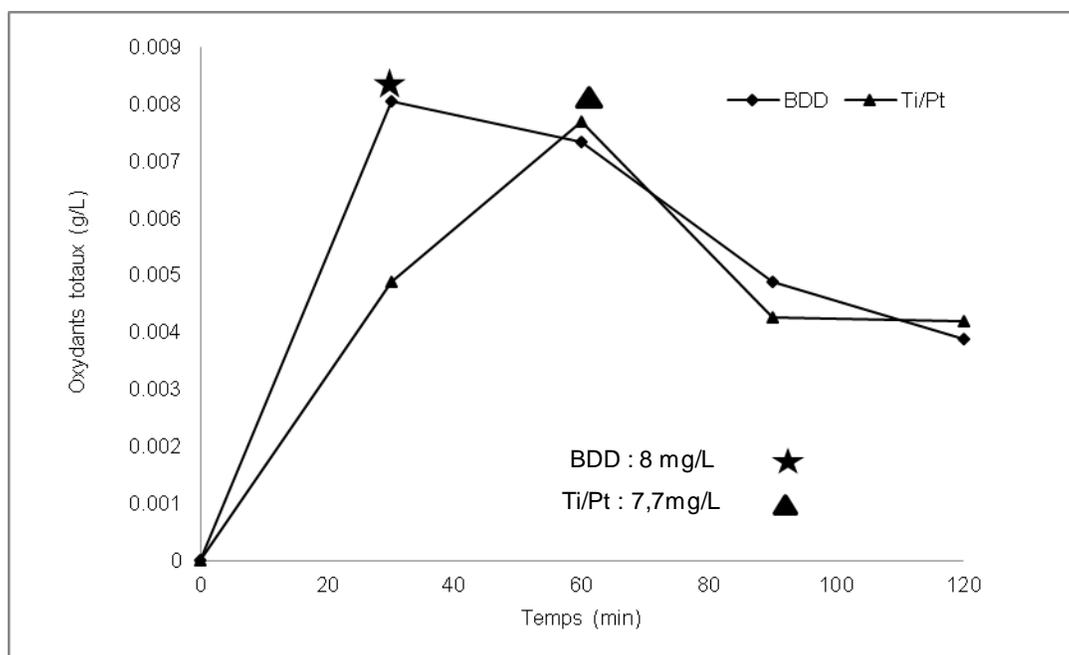


Figure 15 : Effet de l'anode sur la production des oxydants totaux étudiés par titrage dans S2 (Anode: BDD, Ti/Pt; Cathode: FC; I= 0,8A; t=120 min)

5.5 Évaluation de l'efficacité du procédé électrolytique : la désinfection

5.5.1 Dans l'eau de piscine synthétique S2

Les premiers tests de désinfection ont été effectués dans la cellule parallélépipédique avec un volume de 2 L d'eau synthétique de piscines S2. Le pH de cette solution était ajusté avant chaque essai pour se conformer aux normes et afin de ne pas affecter les bactéries. Une concentration de 10^2 UFC/100 mL des deux espèces bactériennes a été ajoutée à S2 avant le test de désinfection sans (test contrôle) et avec application de courant. Étant donné la texture du feutre de carbone pouvant permettre l'adsorption des bactéries sur ses pores, un test contrôle sans intensité de courant a été effectué pour confirmer cette hypothèse. La Figure 16 présente les résultats de cet essai.

Après deux heures de recirculation de l'eau synthétique de piscine contaminée, 40% de la concentration initiale des bactéries a été adsorbée sur le feutre de carbone. L'adsorption sur ce type de cathode est un atout supplémentaire pour désinfecter les eaux, car l'échange d'électrons entre l'électrode et les bactéries serait potentiellement favorisé.

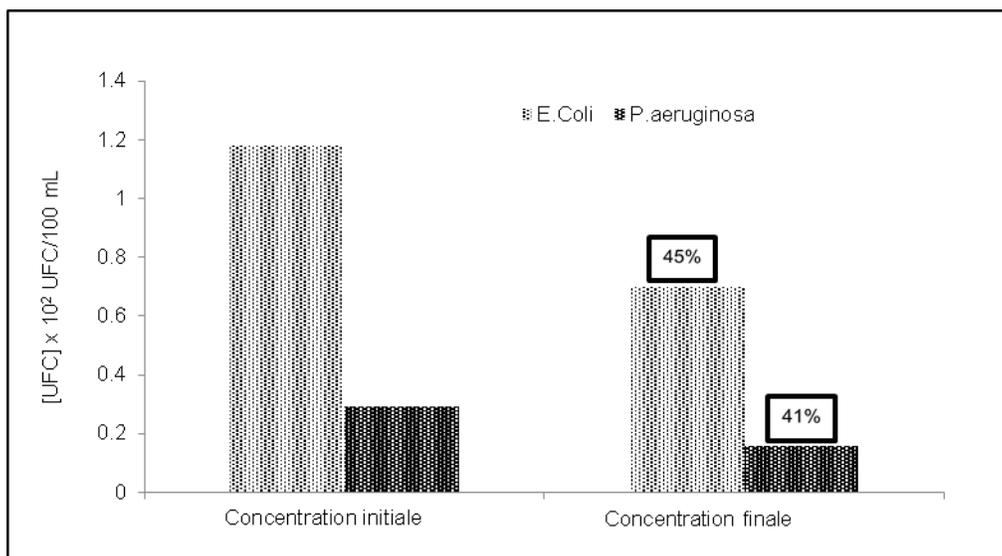


Figure 16 : Contrôle de désinfection sans imposition de courant ; eau synthétique de piscine S2 contaminée; Cathode: FC; Anode: BDD; temps: 2h; volume : 2L

Le Tableau 9 résume les résultats de désinfection qui comparent les deux anodes étudiées Ti/Pt et BDD après l'application du courant $I = 0,8$ A choisi dans la section précédente. L'électro-génération d'oxydants à la surface des électrodes durant les deux heures d'électrolyse a permis l'élimination de 2 logs d'*E. coli* et *P. aeruginosa*. Aucune différence n'a été remarquée entre la performance du BDD et le Ti/Pt pour la désinfection d'eau de piscine synthétique peu chargée en germes comprenant une concentration initiale de 10^2 UFC/100 mL. Ce procédé électrolytique s'avère donc efficace pour le traitement des eaux synthétiques de piscines.

Tableau 9 : Résultats de désinfection d'eau synthétique de piscine chargée de 10^2 UFC/100mL d'*E. coli* et de *P. aeruginosa* par OEC.

	Concentration initiale en bactéries [10^2 UFC/100 mL]	Concentration finale en bactéries [10^2 UFC/100 mL]	
		BDD	Ti/Pt
<i>E. coli</i>	59,5 ± 5	0 ± 1	0 ± 1
<i>P. aeruginosa</i>	32,0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1

5.5.2 Dans de l'eau de piscine réelle : cellule parallélépipédique

5.5.2.1 Effet de la concentration des bactéries

Dans cet essai des eaux de piscines réelles ont été utilisées. Après échantillonnage des eaux de piscines, une neutralisation du chlore a été faite par ajout du thiosulfate de sodium (0,1 M). Un échantillon d'eau initialement contaminée par des concentrations variant entre 10^2 et 10^6 UFC/100 mL de cultures bactériennes d'*E. coli* et de *P. aeruginosa* a été prélevé au début et à la fin (après 2 heures) de traitement.

L'intensité du courant $I = 0,8$ A supposée être optimale pour la production de peroxyde d'hydrogène n'était pas suffisante (pour BDD et Ti/Pt) pour désinfecter des eaux de piscines réelles contaminées par des concentrations supérieures à 10^2 UFC/100 mL pour les deux espèces bactériennes et plus spécifiquement *P. aeruginosa*. Ainsi, une concentration de 136 ± 22 UFC/100 mL de *P. aeruginosa* a persisté dans la solution d'eau de piscine réelle contenant $58,5 \times 10^4 \pm 27$ UFC/100mL après deux heures de traitement en présence du BDD. Une augmentation de l'intensité du courant a été nécessaire pour améliorer les performances de désinfection du procédé électrolytique.

Le Tableau 10 présente les résultats de désinfection observés en utilisant le BDD et le Ti/Pt à des intensités de courant supérieures à 0,8 A. L'augmentation de l'intensité de 0,8 à 1,5 A en présence du BDD a conduit à une élimination presque totale des bactéries même à 10^6 UFC/100 mL, tandis que le Ti/Pt ne parvenait pas à éliminer *P. aeruginosa* (66 ± 2 UFC/100 mL résiduelles) à cette intensité de courant. La résistance de *P. aeruginosa* au traitement comparée à *E. coli* serait dû à sa paroi cellulaire externe composée de polysaccharides qui la protège contre l'effet direct du courant mais aussi contre la pénétration des oxydants à l'intérieur de la cellule (Drees et al., 2003 ; Grobe et al., 2001). Une désinfection complète a été atteinte à $I = 3$ A appliquée sur le Ti/Pt. (Schmalz et al., 2009) ont rapporté une amélioration de l'efficacité de désinfection par électro-oxydation sur BDD des eaux usées traitées biologiquement. Ils ont mentionné que l'augmentation de la densité du courant était à la base de l'accélération de la production d'oxydants électrochimiques responsables de la désinfection.

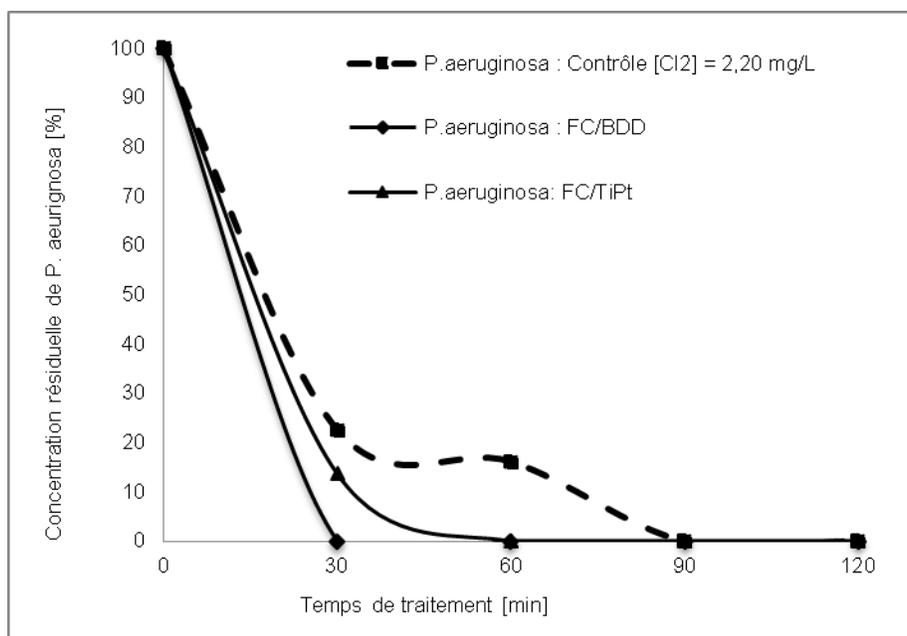
Tableau 10 : Comparaison de l'efficacité de désinfection des eaux de piscines réelles contaminées en présence des deux anodes : BDD et Ti/Pt; Cathode : FC; Temps de traitement : 2h; volume : 2L; C₀ : concentration initiale en bactéries; C_F concentration finale en bactéries.

	10 ² UFC/100 ml		10 ⁴ UFC/100 ml		10 ⁶ UFC/100 ml	
	C ₀	C _F	C ₀	C _F	C ₀	C _F
Anode: BDD, I = 1,5A						
<i>E. coli</i>	46,5x10 ² ±3	0	3,8x10 ⁴ ± 4	0	1,4x10 ⁶ ± 2	0±1
<i>P. aeruginosa</i>	35x10 ² ± 2	0	2,8x10 ⁴ ±11	0	0,26x10 ⁶ ±1	1±1
Anode: Ti/Pt, I = 1,5A						
<i>E. coli</i>	3x10 ² ± 3	0	12,6 x10 ⁴ ± 20	0	1,18 x10 ⁶ ± 30	1±1
<i>P. aeruginosa</i>	21,4x10 ² ± 61	1±1	1,07x10 ⁴ ±10	66 ± 2	-	-
Anode: Ti/Pt, I = 3A						
<i>E. coli</i>	-----		3,8x10 ⁴ ± 4	0	1,4x10 ⁶ ± 2	1±1
<i>P. aeruginosa</i>			2,8x10 ⁴ ±11	0	0,26x10 ⁶ ±1	1±1

5.5.2.2 Effet du temps de traitement :

Comme l'intensité du courant, le temps de traitement est un paramètre essentiel qui doit être pris en considération lors d'une électro-oxydation. Dans cette partie, le temps de traitement nécessaire pour assurer une bonne désinfection électrochimique a été évalué. Une test de comparaison entre la simple chloration à l'eau de javel à 2,20 mg/L et l'EOC a été fait.

La désinfection électrochimique par l'intermédiaire du BDD était plus rapide que celle par le Ti/Pt comme présenté sur la Figure 17. L'élimination d'*E. coli* et de *P. aeruginosa* a été effectuée en moins de 30 minutes en présence du BDD alors qu'elle a demandé le double de ce temps pour le Ti/Pt. La différence entre la chloration et l'électro-oxydation est plus visible et accentuée quand il s'agit de *P. aeruginosa*. En effet, le temps de contact entre le chlore actif est cette bactérie est supérieur à 90 min pour achever une élimination quasi-totale du germe.



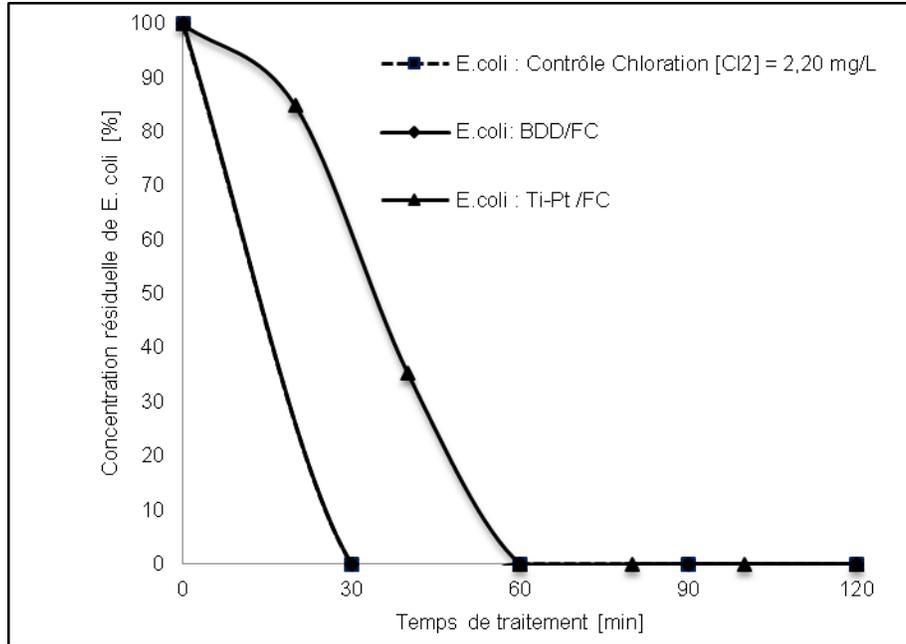


Figure 17 : Influence du temps de traitement sur l'élimination de *P. aeruginosa* et d'*E. coli* (104 UFC/100mL) dans des eaux de piscines réelles; Cathode: FC; Anode: TiPt (I=3A) et BDD (I=1,5A) ; volume 2L

L'électro-génération simultanée de plusieurs oxydants (EORs et chlore actif) permet l'élimination des bactéries en moins de temps comparée à la chloration où le chlore est le seul désinfectant actif dans la solution.

Pour comprendre la différence entre les performances des deux anodes BDD à I = 1,5A et Ti/Pt à I = 3 A dans de l'eau de piscine réelle, un dosage des oxydants totaux a été réalisé. La Figure 18 présente les résultats de cette expérience.

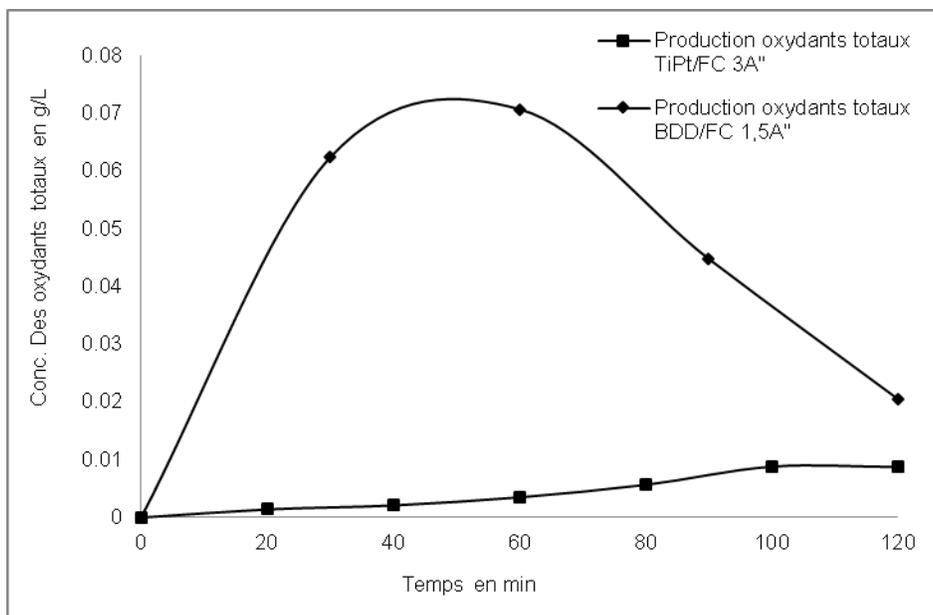


Figure 18 : Comparaison des concentrations en oxydants totaux générés avec le BDD à 1,5A et le Ti/Pt à 3A dans une matrice d'eau de piscine réelle; (Cathode: FC; Temps: 2h; Volume: 2L)

La concentration en oxydants totaux (en g/L) générés à la surface du BDD est largement supérieure à celle produite à la surface du Ti/Pt pendant les premières 40 minutes (0,07 versus 0,002 g/L en 40 minutes pour le BDD et Ti/Pt respectivement). Cette capacité des anodes de BDD à produire plus d'oxydants, comparativement à l'anode de Ti/Pt, est principalement attribuée à leur forte activité et production d'EORs.

En effet, le BDD est connu pour son efficacité à générer *in-situ* à partir de l'eau plusieurs oxydants grâce à sa forte surtension en oxygène (Bensalah & Abdel-Wahab, 2013; Martínez-Huitle & Brillas, 2008). Ces oxydants sont soit sous forme radicalaire (Jeong & Kim, 2006) ou soit sous formes de composés plus stables tels que le chlore et ses dérivés, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Palmas et al, 2007).

Une baisse accentuée de cette concentration chez le BDD s'est produite après avoir atteint son maximum, tandis que pour l'électrode Ti/Pt, cette production continue de croître faiblement (jusqu'à 0,01g/L après 2h de traitement). Les concentrations finales des oxydants totaux après deux heures d'électrolyse est d'environ 8 mg/L pour le Ti/Pt et 20 mg/L pour le BDD. Ces concentrations résiduelles vont assurer un effet rémanent contre les proliférations bactériennes probables.

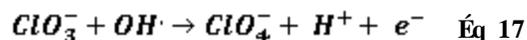
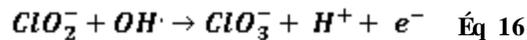
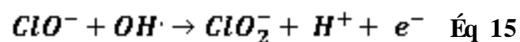
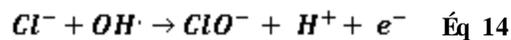
Une formation d'un sous-produit d'électro-chloration a été soupçonnée, et ce particulièrement en raison de l'importante formation de chlore actif. Effectivement plusieurs recherches ont lié cette

baisse de concentration en chlore à la formation de perchlorates (Kapaka et al., 2010; Sanchez-Carretero et al., 2011; Polcaro et al., 2008; Bergmann et al., 2009; Bergmann & Rollin, 2007).

L'ion perchlorate est formé d'un atome de chlore entouré d'une rangée tétraèdre d'atomes d'oxygène. C'est un élément chimique monovalent, incolore et inodore (Bao & Gu, 2004). Il est aussi non labile et inerte par rapport à l'échange d'oxygène avec de l'eau (G. Brown & Gu, 2006). Les sels de perchlorate sont très solubles dans l'eau. Leur solubilité varie entre 15 et 2000 g/L (IP Team, 2005) selon le type de sels. Ils ne sont pas volatiles à cause de leur faible pression de vapeur, par conséquent le passage des perchlorates de l'état liquide à l'état gazeux est impossible dans des conditions ambiantes (Hatzinger & Diebold, 2009). Le perchlorate est un oxydant puissant mais très peu réactif (Srinivasan & Viraraghavan, 2009).

Ces caractéristiques rendent le perchlorate très stable et persistant dans l'environnement (Srinivasan & Viraraghavan, 2009). En effet les perchlorates sont des contaminants émergents et plus spécifiquement des perturbateurs endocriniens susceptibles d'altérer la fonction des glandes thyroïdes (Greer et al., 2002; Wolff, 1998; Wyngaarden et al., 1952).

La formation des perchlorates (ClO_4^-) sur le BDD se fait par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles qui oxydent l'ion chlorure en différents composés oxy-chlorés selon les équations suivantes (Éq 14 , Éq 15, Éq 16 et Éq 17) :



Pour mettre en évidence cette hypothèse, une analyse des ions perchlorates a été effectuée par LC-MS-MS. Puis les concentrations trouvées ont été comparées aux concentrations du chlore libre mesurées le long de l'électrolyse des eaux de piscines réelles. Les résultats sont résumés dans la Figure 19.

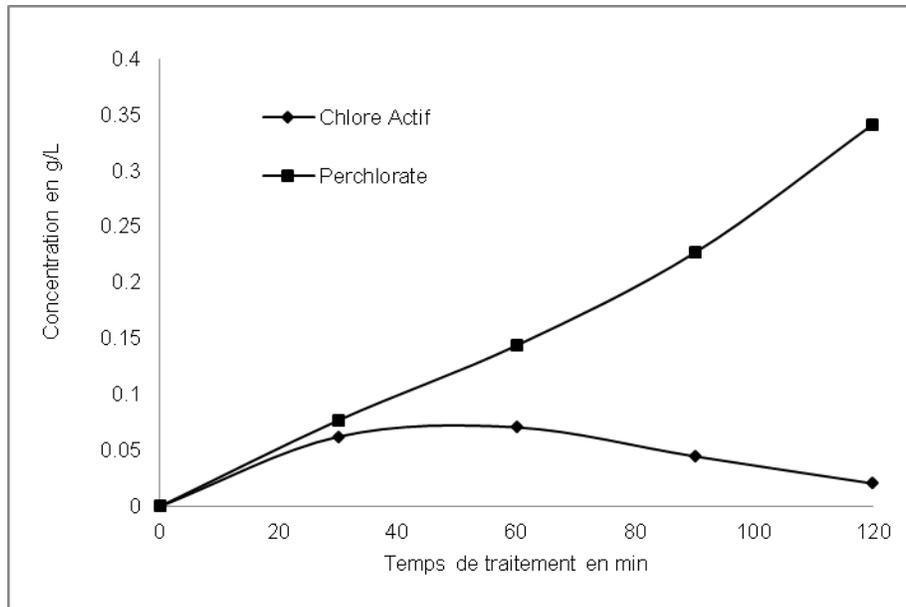


Figure 19 : Formation de perchlorate (ClO_4^-) au cours de l'électrolyse de l'eau de piscine (BDD/FC; $I=1,5\text{A}$)

La formation des perchlorates commence simultanément avec la formation du chlore actif puis leur concentration augmente linéairement pour atteindre des valeurs très élevées arrivant jusqu'à 0,34 g/L, au dépens du chlore actif qui commence à diminuer graduellement.

Ces résultats confirment plusieurs études récentes qui ont porté sur la formation des perchlorates sur la surface des électrodes lors de l'électro-oxydation des eaux contenant du chlore. *Bergmann et Rollin* ont mesuré une concentration de 120 mg/L de perchlorates générés sur une électrode en BDD (cathode IrO_2) à 200 mA. La solution électrolysée était une eau potable contenant 41 mg/L de chlore à $\text{pH}=7,9$ (Bergmann & Rollin, 2007). Une autre étude par le même auteur (Bergmann et al., 2009) visant à comparer la production des perchlorates sur différentes anodes (BDD, platine et MMO) a rapporté que le BDD présente un potentiel de formation de perchlorates 1000 fois plus élevé que les deux autres anodes. La densité du courant dans cette expérience a varié entre 50 et 500 Am^{-2} et la matrice utilisée était de l'eau potable désinfectée par électro-oxydation.

Le comportement du chlore lors de l'électrolyse ($1,25$ à $10,0 \text{ mA cm}^{-2}$) d'une eau contenant des ions chlorures sur des électrodes en BDD et DSA (dimensionally stable anodes) ($\text{RuO}_2 \text{ Ti}$) a été aussi investigué par (Polcaro et al., 2008). Ils ont observé que le taux de formation des perchlorates sur le BDD était plus élevé que celle sur les DSA.

Les mêmes résultats ont été obtenus par (Sanchez-Carretero et al., 2011) qui ont rapporté que 100% de conversion du chlorure en perchlorates sur le BDD peut avoir lieu à des densités de courant élevées et des conditions alcalines.

L'électrode de BDD conduit à la formation de perchlorate comme produit principal et final de l'électrolyse à hautes densités de courant dans de l'eau contenant du chlore (Palmas et al., 2007; Rajab et al., 2015 ; Hubler et al., 2014).

Par conséquent, comme cité dans les sections précédentes, les perchlorates, présentent un inconvénient dans le cas du traitement des eaux de piscines par électro-oxydation. Étant donné le manque de réglementation concernant ces composés jusqu'à présent (juste quelques recommandations et limites de consommations dans les eaux potables (2 à 6 ppb (Tikkanen, 2006)) dans quelques états américains, une remédiation à ce problème, telle qu'une adsorption sur charbon actif en grain (CAG) est nécessaire afin d'éliminer ces composés. Ce sujet sera traité dans la prochaine section.

5.5.2.3 *Adsorption des perchlorates sur charbon actif en grain (CAG)*

Le perchlorate est difficile à éliminer par l'intermédiaire des technologies classiques de traitement de l'eau (Logan et al., 2001). Cependant, il peut être réduit de l'eau en utilisant des technologies physiques, électrochimiques, biochimiques et biologiques de traitement des eaux. Les méthodes les plus efficaces regroupent les résines échangeuses d'ions et l'adsorption sur charbon actif. L'adsorption des perchlorates sur le CAG se base sur des mécanismes de complexation de surface et des forces électrostatiques. Cela est grâce à ses surfaces qui sont caractérisées par la présence de groupes fonctionnels oxygénés qui permettent une meilleure adhésion des perchlorates au CAG (Ye et al., 2012). Dans ce travail, une approche de remédiation par adsorption sur charbon actif, au problème de perchlorates dans les eaux de piscines désinfectées par électro-oxydation a été testée. Pour ce faire, 5 g de CAG a été ajouté à un litre d'une eau de piscine synthétique S2 électrolysée contenant une concentration initiale de 180 mg/L de perchlorates. Le choix de cette concentration a été basée sur l'étude de (Mahmudov & Huang, 2010). Les résultats d'adsorption des perchlorates en fonction du temps sont présentés sur la Figure 20.

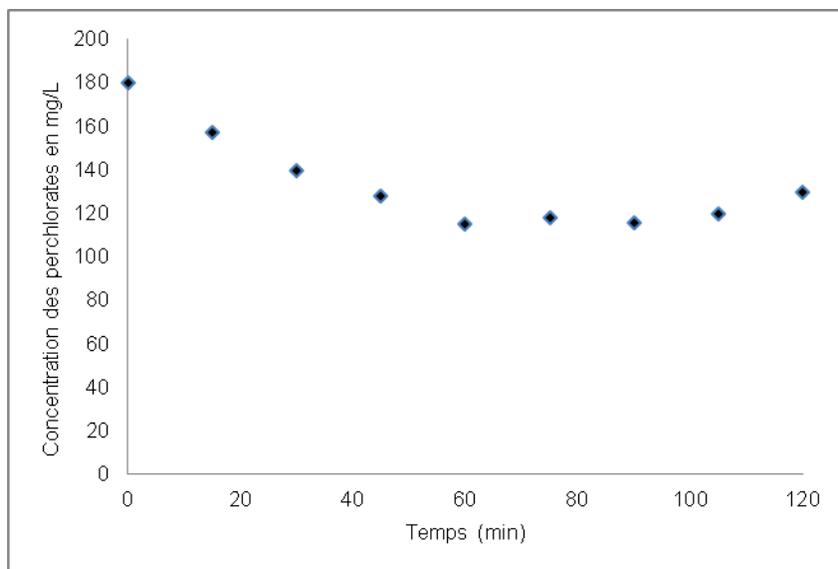


Figure 20 : Adsorption des perchlorates sur CAG (5 g/L) en fonction du temps ; concentration initiale 180 mg/L ; solution : S2 traitée par électro-oxydation

La concentration des perchlorates diminue graduellement et faiblement avec le temps. Elle atteint une valeur d'environ 115 mg/L après 60 min d'agitation, puis se stabilise sous forme d'un palier. La légère augmentation des perchlorates dans l'eau après 100 min de contact avec le CAG peut être liée à un relargage. Ce phénomène revient probablement au fait que le CAG est vierge (surface non modifiée). Ce type de charbon actif a démontré une faible efficacité par rapport au CAG adapté avec des tensioactifs cationiques (Chen et al., 2005; Parette & Cannon, 2005).

5.5.3 Dans de l'eau de piscines réelle : cellule cylindrique

Cet essai avait pour but de tester la capacité du procédé électrolytique proposé, à traiter des volumes plus importants d'eau (50 et 100 L). Seul le BDD a été utilisé car il était plus efficace que le Ti/Pt comme discuté dans le paragraphe précédent. Le calcul des paramètres opératoires de cette unité a été fait en gardant fixe la densité du courant et la quantité d'électricité Q qui s'exprime :

$$Q = \frac{I * t}{V}$$

Où I : courant optimal en A; t : temps de traitement en h ; V : volume d'eau à traiter en L.

L'intensité de courant requise était de 3 A pour le BDD. Une concentration d'*E. coli* de 10^4 UFC/100 mL a été utilisée pour ce test. Après application du courant, un échantillon est prélevé chaque heure pour suivre la cinétique d'élimination des bactéries. Le temps de résidence de l'eau qui passe à travers la cellule était de 2,4 min. La Figure 21 montre les résultats de désinfection de 50 et 100L d'eau de piscines réelles.

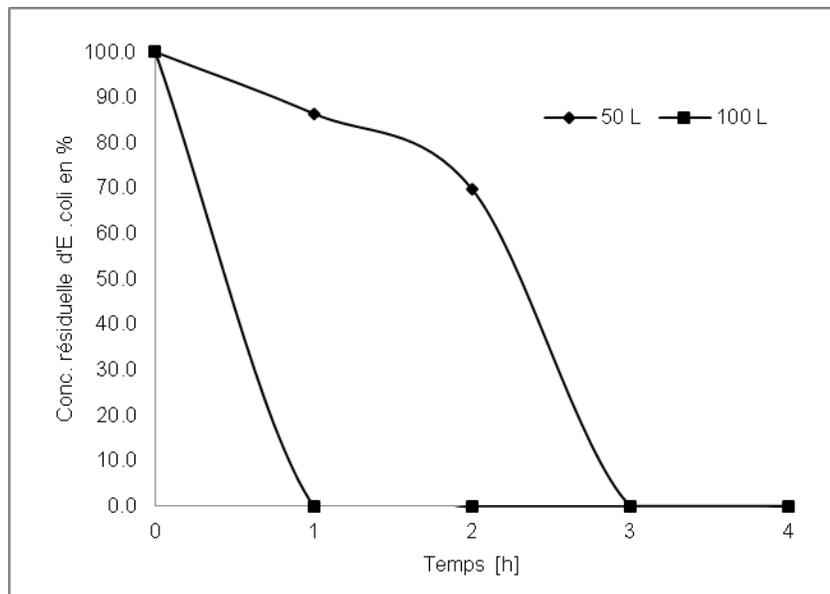


Figure 21 : Influence du temps sur l'élimination de *E. coli* 10^4 UFC/100mL dans des eaux de piscine réelles; deux cathode: FC ; deux anodes : BDD ; $I=3A$.

Le temps nécessaire pour désinfecter complètement l'eau a varié pour les 50 et 100 L. Une heure seulement était suffisante pour éliminer toutes les bactéries dans les 100 L alors que les

50 L ont demandé un temps de traitement de 3 heures. Ces résultats étaient très surprenants puisque les 100 L devraient être traités en un laps de temps supérieur à 3 heures. Une des explications possibles était l'influence du chlore actif sur le processus de désinfection. En effet, l'évolution du chlore libre durant les heures de traitement était plus significative dans les 100 L que dans les 50 L (1,01 et 0,28 mg/L durant la première heure de l'électrolyse pour les volumes de 100 et 50L respectivement) (Figure 21). Par conséquent la diffusion du chlore dans la solution (en plus des autres oxydants) en quantités plus importantes comparé au 50 L, a mené à une désinfection plus rapide. Il faut noter aussi que le pH de la solution à 100 L était visiblement moins variant (entre 7,3 et 7,7) (Figure 22) et celui de la solution à 50 L dépassait 8,8. La première marge de pH favorise la dominance de l'acide hypochloreux (HClO), alors qu'à pH basique l'ion hypochlorite (ClO^-) domine. Par ailleurs, il est important de rappeler que HClO est plus efficace que ClO^- . La réaction entre les bactéries et HClO est plus rapide que celle entre les bactéries et ClO^- , ce qui pourrait expliquer le court temps de traitement dans les 100 L comparé au 50 L.

L'effet de la dilution à 100L pourrait être à la base de la stabilité du pH qui avait une influence sur la cinétique de désinfection mais aussi sur la formation des perchlorates. En effet la Figure 22 montre une diminution de la production de ClO_4^- dans les 100 L par rapport à 50 L où le pH était alcalin. (Sanchez-Carretero et al., 2011) a rapporté qu'un pH alcalin favorise la formation des perchlorates.

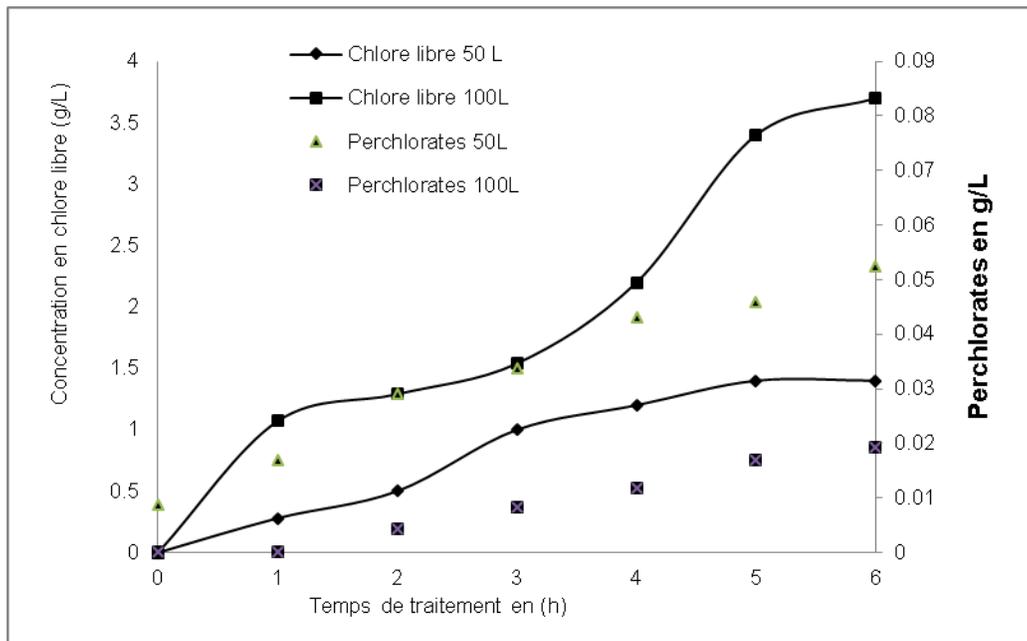


Figure 22 : Variation de la concentration du chlore libre et des perchlorates au cours du traitement des eaux de piscines réelles contaminées par *E. coli* 10⁴ UFC/100mL.

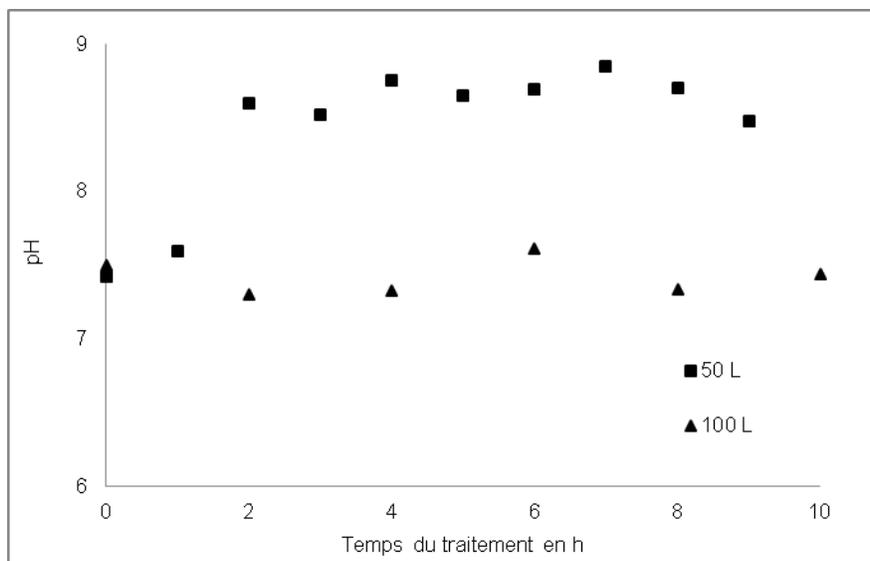


Figure 23 : Variation du pH durant l'électrolyse des deux volumes d'eau 50 et 100L. Anode: BDD; Cathode: FC; I = 3A.

5.6 Évaluation de l'efficacité du procédé électrolytique : Dégradation des contaminants émergents.

L'oxydation électrochimique de la caféine et du butyl-parabène (BuPa) a été réalisée sur le Ti/Pt. La dégradation de ces deux contaminants par électro-oxydation sur la surface du BDD a été abordée auparavant (Indermuhle et al., 2013; Steter et al., 2014). L'utilisation du Ti/Pt au lieu du BDD, avait donc pour raison d'évaluer les performances du Ti/Pt dans l'oxydation des contaminants émergents en comparaison avec le BDD. En plus du chlore actif, plusieurs EORs (OH^\bullet , O_3 , etc.) sont générés par électrolyse de l'eau en présence du Ti/Pt (Y. J. Jung et al., 2007). La quantité et la qualité de ces oxydants dépendent de l'intensité du courant appliquée et le temps de l'électrolyse de l'eau (Jeong et al., 2009).

5.6.1 Effet de l'intensité du courant

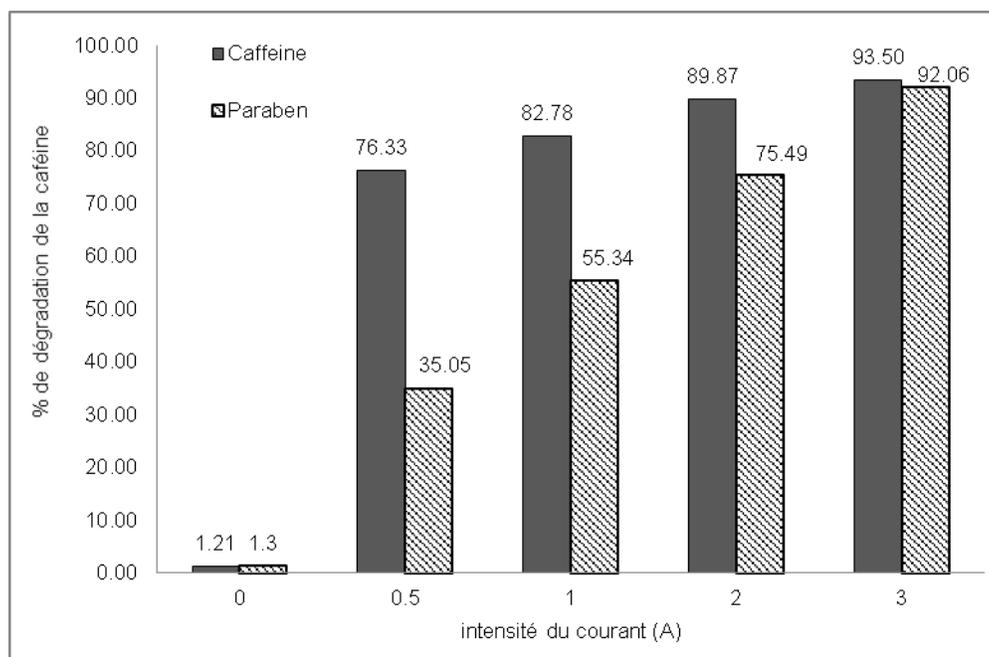


Figure 24 : Effet de l'intensité du courant sur l'abattement de la caféine (10 ppm) et le butyle-parabène (10 ppm) après 2 h de traitement dans la solution synthétique d'eau de piscine S2.

La Figure 24 montre l'effet de l'intensité du courant sur la dégradation de la caféine et du parabène durant 2 heures d'électro-oxydation. Le graphique montre que l'oxydation des deux contaminants est proportionnelle à l'intensité du courant. En effet, le pourcentage de dégradation croît suivant l'augmentation de l'intensité du courant.

Caféine :

Plus de 76 % de la caféine a été éliminée à $I = 0,5$ A : la plus faible intensité de courant appliquée. Tandis qu'à $I = 3$ A, 93% de la caféine a été oxydé. Tel que mentionné précédemment, la concentration des oxydants devient plus importante en augmentant l'intensité du courant. Ces oxydants seraient responsables de l'oxydation de la caféine. Ce contaminant est plus susceptible de réagir avec les EORs et plus précisément les radicaux libres (Dalmázio et al., 2005), qu'avec le chlore (Radjenovic et al., 2011; Weng et al., 2014).

La dégradation de la CAF a suivi une cinétique de dégradation d'ordre 1 (Figure 25) défini comme suit :

$$-\frac{dC_{CAF}}{dt} = kC_{CAF}$$

k: constante de vitesse de réaction d'ordre 1 ; C_{CAF} : Concentration de la caféine.

L'intégration de cette équation aux limites $C=C_0$ (concentration initiale de la caféine) à $t = 0$ et $C = C$ à $t = t$, donne :

$$\ln \frac{C_{CAF}}{C_0} = -kt$$

La constante k a été calculée par régression linéaire. Elle avait la valeur la plus élevée pour l'intensité de courant $I = 3$ A, et été estimée à $0,0237 \text{ min}^{-1}$. Les autres intensités de courant ont été caractérisées par les constantes suivantes : $0,0121 - 0,0137 - 0,0148$ et $0,0198 \text{ min}^{-1}$ pour les intensités $0,5 - 0,8 - 1$ et 2 A respectivement.

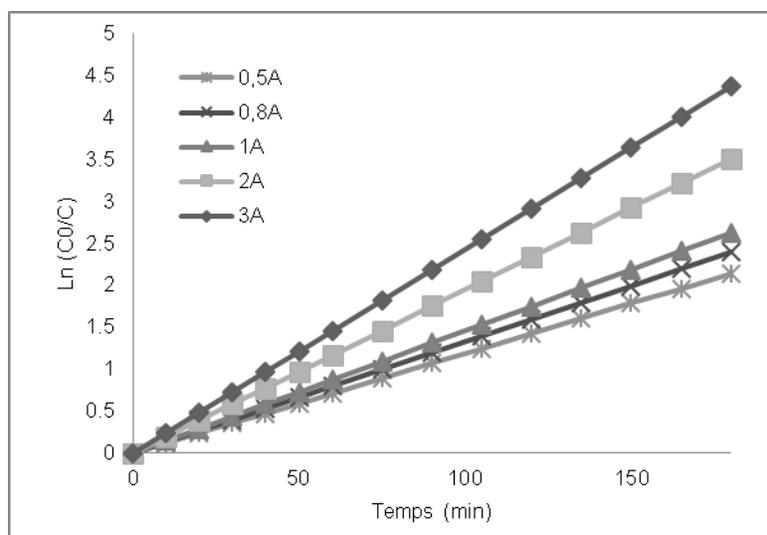


Figure 25 : Cinétique de dégradation de la caféine à différentes intensités de courant (0,5-3A).

Ce procédé électrolytique s'avère donc efficace pour la dégradation de plus de 93% de la caféine. Cependant, en comparaison avec Ti/Pt, le BDD peut éliminer la caféine à des pourcentages en-dessous des limites de détection (HPLC–UV; $0,01 \text{ mg dm}^{-3}$) (Indermuhle et al., 2013). Les densités de courant dans cette expérience variaient entre 15 et 100 mA cm^{-2} . Comme déjà mentionné dans les chapitres précédents, le BDD est reconnu comme étant l'électrode la plus apte à produire des radicaux hydroxyles et d'autres espèces oxygénées et chlorées (dans le cas où l'eau contient du chlore) (Bensalah & Abdel-Wahab, 2013; Martínez-Huitle & Brillas, 2008). Ces agents oxydants sont responsables de l'oxydation de la caféine.

Le mécanisme d'oxydation de la caféine par les radicaux hydroxyles a été expliqué par (Telo & Vieira, 1997). Ils ont rapporté que ces oxydants réagissent avec la caféine au niveau de la liaison C8 et donne naissance à un sous-produit principal nommé l'acide 1,3,7-triméthylurique et d'autre sous-produits comme le théophylline et l'acide 1,3-diméthylurique.

Parabène :

La dégradation du parabène était relativement moins rapide que celle de la caféine. La constante de vitesse de réaction d'ordre 1 k pour le parabène à $I = 3 \text{ A}$ est de $0,0159 \text{ min}^{-1}$ alors que pour la caféine elle est de $0,0237 \text{ min}^{-1}$. Le pourcentage d'élimination de ce composé n'est devenu significativement comparable à celui de la caféine qu'à $I = 2 \text{ A}$ appliquée (oxydation de 76% de la concentration initiale du parabène). Cette résistance du parabène au traitement à de faibles intensités de courant pourrait être liée à la structure chimique complexe de ce polluant

par rapport à la caféine. Cette complexité serait causée par la présence de groupements alkyles/benzyles dans le BuPa. 92% d'oxydation du BuPa a été atteint après 2 heures d'électrolyse à 3 A sur le Ti/Pt.

5.6.2 Effet du temps de l'électrolyse

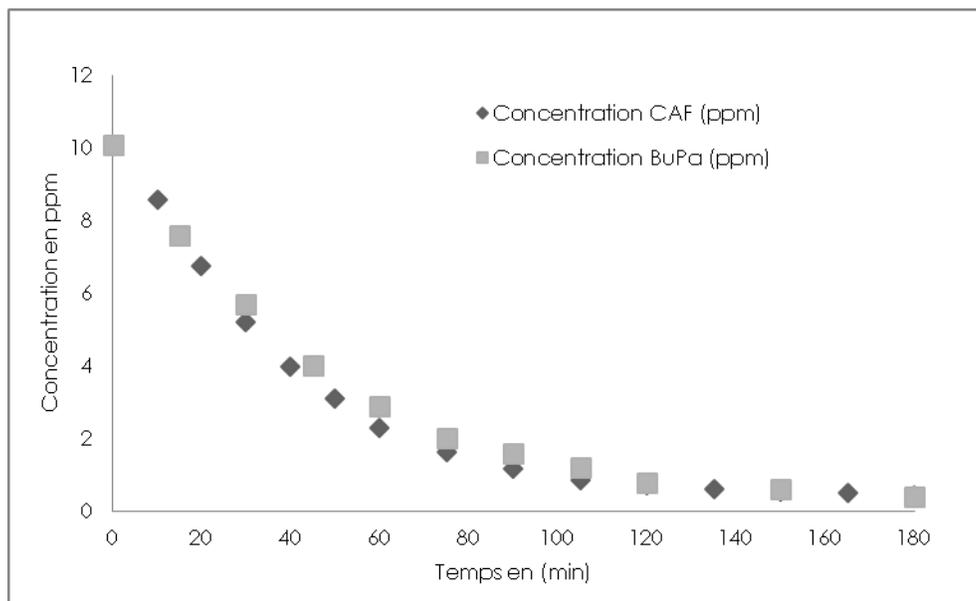


Figure 26: Effet du temps de l'électrolyse sur l'oxydation de la caféine et du BuPa à I=3A dans une solution d'eau de piscine synthétique.

L'effet du temps du traitement sur l'oxydation de la caféine et du BuPa à une intensité de courant $I = 3A$ a été étudié. Comme montré sur la Figure 26, après 100 minutes de traitement la dégradation de la CAF et du BuPa devient quasi-constante après avoir dépassée 93 et 92 %. La prolongation du temps de traitement n'avait pas beaucoup d'influence sur l'amélioration de l'oxydation des contaminants. La présence de sous-produits d'oxydation des deux composés chimiques peut être à la base de cette stabilité de l'oxydation après deux heures de traitement.

6 CONCLUSION

Le développement des procédés électrochimiques appliqués au traitement des eaux usées a reçu un important intérêt ces dernières années. Ces technologies innovantes se basent sur la génération *in-situ* de différentes espèces oxygénées réactives (EORs) puissantes à partir de la matrice d'eau à traiter et sans ajout de produits chimiques préalablement. En tête de ces EORs se trouve les oxydants radicalaires les plus puissants : les radicaux libres (OH^\bullet). Ces agents oxydants sont capables de dégrader la matière organique ainsi que d'autres contaminants émergents pouvant se trouver dans les eaux à traiter et qui sont difficilement éliminés par les méthodes de traitement conventionnelles. Les eaux de piscines peuvent présenter des risques pour la santé des baigneurs. Ce risque est lié à la prolifération des germes pathogènes et à l'accumulation des contaminants émergents au fur et à mesure de l'utilisation des eaux de piscines. L'électro-oxydation peut être une bonne alternative à la chloration qui est efficace contre plusieurs types de germes, mais peut causer la formation de dangereux sous-produits en présence de la matière organique. L'autre inconvénient de la chloration réside dans le fait que la majeure partie des contaminants émergents peut échapper à la chloration contrairement à l'oxydation électrochimique.

Pour ce faire, ce travail avait pour but de développer un procédé d'oxydation électrochimique capable de désinfecter et de traiter les eaux de piscines et par la suite remplacer la chloration classique.

La première partie de cette étude concernait la désinfection. Elle a été réalisée en utilisant des eaux de piscines synthétiques et réelles contaminées par des germes pathogènes, dans une petite cellule parallélépipédique de 1 L. Plusieurs paramètres ont été étudiés afin d'optimiser le fonctionnement et l'efficacité du procédé comme par exemple le choix des électrodes, l'intensité de courant optimale, la durée de traitement nécessaire pour un meilleur rendement et aussi la concentration en germes pathogènes. Les résultats obtenus ont montré que la cellule est capable d'éliminer plus de 10^6 UFC/100 mL pour une intensité de courant $I = 1,5$ A sur le BDD et $I = 3$ A sur le Ti/Pt. Le temps de traitement optimal pour éliminer les germes pathogènes était de moins de 30 minutes pour le BDD et de 60 minutes pour le Ti/Pt. Cette différence de demande d'énergie et de temps de traitement dans le cas des deux anodes est liée aux propriétés oxydantes plus importantes en utilisant le BDD par rapport au Ti/Pt. Une concentration d'oxydants totaux supérieure à 0,07 g/L a été enregistrée au bout de 40min en utilisant le BDD,

alors que des concentrations inférieures à 0,01 g/L ont été mesurées au bout de 2 heures d'électrolyse en utilisant le Ti/Pt. Par ailleurs, une diminution accentuée de la concentration des oxydants totaux (de 0,07 à 40 min jusqu'à 0,01 g/L à 120 min) sur le BDD, a été observée durant le traitement. Cette diminution était le résultat de la génération des perchlorates comme sous-produits de l'OEC. Les concentrations des ClO_4^- étaient estimées à 0,35 g/L. Ce composé est un contaminant émergent potentiellement dangereux, mais il n'existe aucune loi qui interdit ou limite sa dose dans les eaux de piscines. Pour remédier à cet inconvénient de traitement, une adsorption des perchlorates sur charbon actif en grain a été suggérée. Les résultats obtenus ont montré une faible élimination des ClO_4^- durant les deux heures de réaction et aussi le début d'un relargage des perchlorates vers la fin de l'expérience. Ces résultats suggèrent une étude plus approfondie de cette méthode de remédiation contre les ClO_4^- .

Par ailleurs, l'efficacité du procédé d'OEC a été évaluée sur des volumes plus importants d'eaux de piscines (50 et 100 L) contaminées par des germes pathogènes (10^4 UFC/100 mL). Les essais ont été effectués à l'aide d'une cellule cylindrique contenant deux BDD et deux FC. Les résultats obtenus ont montré que l'évolution du chlore libre durant le traitement était plus significative dans les 100 L que dans les 50 L. Par conséquent, la diffusion du chlore en quantités plus importantes, a mené à une désinfection plus rapide dans les 100 L comparée au 50 L (1 heure pour 100 L et 2 heures pour 50 L).

La variation du pH dans la solution à 100L était moins importante (7,3 à 7,7) que celle mesurée (7,3 à 8,8) dans les 50 L. Cette différence de pH influence la distribution de l'acide hypochloreux (HClO) et l'ion hypochlorite (ClO^-). Elle influence aussi la formation des perchlorates qui a remarquablement diminuée dans les 100 L par rapport au 50 L.

La deuxième partie de ce travail était basée sur le suivi de l'abattement des deux contaminants émergents étudiés (la caféine et le parabène). Ce procédé électrolytique s'avère efficace pour la dégradation de plus de 93% de la caféine et 92% du butyl-parabène (BuPa) durant 2 heures d'électrolyse à $I = 3$ A sur le Ti/Pt.

7 RECOMMANDATIONS

En somme, les recherches abordées dans ce travail suggèrent que ce procédé électrochimique de désinfection et de traitement des eaux de piscines peut être très prometteur et peut facilement remplacer la chloration.

- Cependant, une étude technico-économique devrait être réalisée pour pouvoir comparer les deux techniques : chloration versus oxydation électrochimique (OEC).
- De plus, la formation des perchlorates durant l'électrolyse sur le BDD est à contrôler, car elle diminue la concentration du chlore actif dans la solution et peut potentiellement présenter un risque vis-à-vis des baigneurs.

8 BIBLIOGRAPHIE

- (WHO, W. H. O. (2000). Guidelines for safe recreational-water environments: Volume 2: Swimming pools, spas and similar recreational-water environments: Final draft for. *For Safe Recreational-Water*
- Albero, B., Pérez, R. A., Sánchez-Brunete, C., & Tadeo, J. L. (2012). Occurrence and analysis of parabens in municipal sewage sludge from wastewater treatment plants in Madrid (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 239–240(240), 48–55.
- Alygizakis, N., Gago-Ferrero, P., & Borova, V. (2016). Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore seawater. *Science of The Total*.
- Andersen, H. R., Lundsbye, M., Wedel, H. V, Eriksson, E., & Ledin, A. (2007). Estrogenic personal care products in a greywater reuse system.
- Anglada, A., Urtiaga, A., & Ortiz, I. (2009). Emerging Technologies Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of application.
- Ashihara, H., Sano, H., & Crozier, A. (2007). Caffeine and related purine alkaloids: Biosynthesis, catabolism, function and genetic engineering.
- Badellino, C., Rodrigues, C. A., & Bertazzoli, R. (2006). Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 856–864.
- Bao, H., & Gu, B. (2004). Natural perchlorate has a unique oxygen isotope signature. *Environmental Science & Technology*.
- Beausse, J. (2004). Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*.
- Beckett, G., Williams, D., & Giberson, G. (2000). Pseudomonas dermatitis/folliculitis associated with pools and hot tubs-Colorado and Maine, 1999-2000. *Morbidity and Mortality*.
- Bensalah, N., & Abdel-Wahab, A. (2013). Electrochemical inactivation of P. Aeruginosa, A. hydrophila, L. pneumophila using boron doped diamond anodes. *Journal of Advanced Oxidation*.
- Bergmann, M. E. H., & Rollin, J. (2007). Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes. *Catalysis Today*, 124(3–4), 198–203.
- Bergmann, M. E. H., Rollin, J., & Iourtchouk, T. (2009). The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes. *Electrochimica Acta*, 54(7), 2102–2107.
- Borgmann-Strahsen, R. (2003). Comparative assessment of different biocides in swimming pool water. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 51(4), 291–297.
- Brausch, J. M., & Rand, G. M. (2011). A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*, 82(11), 1518–1532.
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 603–643.
- Brown, G., & Gu, B. (2006). The chemistry of perchlorate in the environment. *Perchlorate*.
- Brown, L. (1987). Swimming pool bacteria and algae control system and method.
- Buerge, I. J., Poiger, T., Müller, M. D., & Buser, H.-R. (2003). Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters. *Environmental Science & Technology*,

- 37(4), 691–700.
- Buerge, I., Poiger, T., & Müller, M. (2003). Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environmental Science & Technology*, 37(4), 691–700.
- Byford, J., Shaw, L., Drew, M., & Pope, G. (2002). Oestrogenic activity of parabens in MCF7 human breast cancer cells. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 81(1–2), 1–10.
- Calafat, A., Ye, X., Wong, L., & Bishop, A. (2010). Urinary concentrations of four parabens in the US population: NHANES 2005–2006. *Environmental Health Perspectives*, 118(12), 1703–1708.
- Canosa, P. (2006). Formation of halogenated by-products of parabens in chlorinated water. *Analytica Chimica Acta*, 567(1–3), 103–108.
- Casanovas-Massana, A., & Blanch, A. R. (2013). Characterization of microbial populations associated with natural swimming pools. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 216, 132–137.
- Chen, J., Ahn, K. C., Gee, N. A., Gee, S. J., Hammock, B. D., & Lasley, B. L. (2007). Antiandrogenic properties of parabens and other phenolic containing small molecules in personal care products. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 221(3), 278–84.
- Chen, W., Cannon, F., & Rangel-Mendez, J. (2005). Ammonia-tailoring of GAC to enhance perchlorate removal. II: Perchlorate adsorption. *Carbon*, 43(12), 2503–2511.
- Cho, M., Chung, H., Choi, W., & Yoon, J. (2004). Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Research*, 38, 1069–1077.
- Chowdhury, S., Alhooshani, K., & Karanfil, T. (2014). Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs. *Water Research*, 53, 68–109.
- D'Argenio, D., Gallagher, L., & Berg, C. (2001). *Drosophila* as a Model Host for *Pseudomonas aeruginosa* Infection. *Journal of Infection*, 22(2), 115–121.
- Daghrir, R., Dimboukou-Mpira, A., Seyhi, B., & Drogui, P. (2014). Photosonochemical degradation of butyl-paraben: Optimization, toxicity and kinetic studies. *Science of The Total Environment*, 490, 223–234.
- Daghrir, R., Drogui, P., & Robert, D. (2013). Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(13), 4004–4014.
- Dalmázio, I., Santos, L. S., Lopes, R. P., Eberlin, M. N., & Augusti, R. (2005). Advanced oxidation of caffeine in water: On-line and real-time monitoring by electrospray ionization mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 39(16), 5982–5988.
- Daneshvar, A., Aboulfadl, K., Viglino, L., Broschus, R., Sauvage, S., Madoux-Humery, A. S., ... Prévost, M. (2012). Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region. *Chemosphere*, 88(1), 131–139.
- Darbre, P. (2003). Underarm cosmetics and breast cancer. *Journal of Applied Toxicology*, 23(12), 1033–1040.
- de Souza, R. B. A., & Ruotolo, L. A. M. (2013). Phenol electrooxidation in different supporting electrolytes using boron-doped diamond anodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(1), 643–657.
- DF Ollis. (1993). Comparative aspects of advanced oxidation processes. *CHEMICAL SOC. REVIEWS*, 22(1), 1–61.
- Drees, K. P., Abbaszadegan, M., & Maier, R. M. (2003). Comparative electrochemical inactivation of bacteria and bacteriophage. *Water Research*, 37(10), 2291–2300.
- Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bernard, C., & Rambaud, A. (2001a). Hydrogen peroxide production by water electrolysis: Application to disinfection. *J. Appl. Electrochem.*, 31(8), 877–882.
- Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bernard, C., & Rambaud, A. (2001b). Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell. *Water Research*, 35(13), 3235–3241.
- Drogui, P. P. (2013). La voie électrolytique, 24–27.
- Durliat, G. (1997). L' eau de Javel : sa chimie et son action biochimique, 91, 451–471.

- Durliat, G., Vignes, J., & Joffin, J. (1997). L'eau de Javel: sa chimie et son action biochimique. *Bulletin de L'union Des Physiciens*.
- Erdinger, L., Kirsch, F., & Sonntag, H. G. (1997). [Potassium as an indicator of anthropogenic contamination of swimming pool water]. *Zentralblatt Für Hygiene Und Umweltmedizin = International Journal of Hygiene and Environmental Medicine*, 200(4), 297–308.
- Évaluation des risques sanitaires liés aux piscines. (2012).
- Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., & Ceppelli, G. (2001). Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. *Science of the Total*.
- Ferreira, A. (2005). Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems. *Cadernos de Saúde Pública*.
- Final Report on the Safety Assessment of Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, and Butylparaben. (1984). *International Journal of Toxicology*, 3(5), 147–209.
- Fujita, F., Moriyama, T., & Higashi, T. (2007). Methyl p-hydroxybenzoate causes pain sensation through activation of TRPA1 channels. *British Journal of*.
- Gardinali, P. R., & Zhao, X. (2002). Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography--atmospheric pressure chemical ionization--mass spectrometry (LC-APCI-MS). *Environment International*, 28(6), 521–528.
- Gibs, J., Stackelberg, P. E., Furlong, E. T., Meyer, M., Zaugg, S. D., & Lippincott, R. L. (2006). Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time.
- Glassmeyer, S., Furlong, E., & Kolpin, D. (2005). Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environmental*.
- Glaze, W., Kang, J., & Chapin, D. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.
- Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P., & Mantzavinos, D. (2005). Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Research*, 39(17), 4177–4187.
- Greer, M. A., Goodman, G., Pleus, R. C., & Greer, S. E. (2002). Health effects perchlorate contamination: The dose response for inhibition of thyroidal radioiodine uptake in humans. *Environmental Health Perspectives*, 110(9), 927–937.
- Grobe, S., Wingender, J., & Flemming, H.-C. (2001). Capability of mucoid *Pseudomonas aeruginosa* to survive in chlorinated water. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 204(2–3), 139–142.
- Guillonnet, S., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J. P., & Honnel, C. (1988). Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de I. *Journal of Water Science*, 1, 1–2.
- Gunkel, K., & Jessen, H. J. (1988). [The problem of urea in bathing water]. *Zeitschrift Für Die Gesamte Hygiene Und Ihre Grenzgebiete*, 34(4), 248–50. Retrieved from
- Haaken, D., Dittmar, T., Schmalz, V., & Worch, E. (2014). Disinfection of biologically treated wastewater and prevention of biofouling by UV/electrolysis hybrid technology: Influence factors and limits for domestic wastewater reuse. *Water Research*, 52, 20–28.
- Haenni, W., Gobet, J., Perret, A., Pupunat, L., Rycken, P., Comninellis, C., & Correa, B. (2002). Loop-Controlled Production of Chlorine for Disinfection of Pool Water Using Boron-Doped Diamond Electrodes. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 12(2).
- Halling-Sørensen, B., Nielsen, S., & Lanzky, P. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. *Chemosphere*.
- Haman, C., Dauchy, X., Rosin, C., & Munoz, J.-F. (2015). Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review.
- Han, J., & Washington, C. (2005). Partition of antimicrobial additives in an intravenous emulsion and their effect on emulsion physical stability. *International Journal of Pharmaceutics*.
- Hatzinger, P., & Diebold, J. (2009). In Situ Bioremediation of Perchlorate in Groundwater.

- Health Protection NSW. (2013). Public swimming pool and spa pool advisory document.
- Hubler, D., Baygents, J., & Chaplin, B. (2014). Understanding chlorite and chlorate formation associated with hypochlorite generation at boron doped diamond film anodes. *Journal of The.*
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., Martín-Alonso, J., & Ventura, F. (2008). Occurrence of psychoactive stimulatory drugs in wastewaters in north-eastern Spain. *Science of the Total Environment*, 397(1–3), 31–40.
- Indermuhle, C., Martín de Vidales, M. J., Sáez, C., Robles, J., Cañizares, P., García-Reyes, J. F., ... Rodrigo, M. A. (2013). Degradation of caffeine by conductive diamond electrochemical oxidation. *Chemosphere*, 93(9), 1720–1725.
- IP Team. (2005). Perchlorate: Overview of issues, status and remedial options - Google Scholar. *Technology & Regulatory Council.*
- Isaac, R. A., & Morris, J. C. (1983). Transfer of active chlorine from chloramine to nitrogenous organic compounds. 1. Kinetics. *Environmental Science & Technology*, 17(12), 738–742.
- Jacobson, J. (1985). Pool-associated *Pseudomonas aeruginosa* dermatitis and other bathing-associated infections. *Infection Control*. Retrieved from
- J Fleurette. (1997). Guide pratique de l'antiseptie et de la désinfection. *Ed. Eska.*
- Jardak, K., Dirany, A., Drogui, P., Ali, M., & Khakani, E. (2016). Electrochemical degradation of ethylene glycol in antifreeze liquids using boron doped diamond anode. *Separation and Purification Technology*, 168, 215–222.
- Jeong, J., Kim, C., & Yoon, J. (2009). The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. *Water Research*, 43(4), 895–901.
- Jeong, J., & Kim, J. E. E. Y. (2006). The Role of Reactive Oxygen Species in the Electrochemical Inactivation of Microorganisms, 6117–6122.
- Judd, S., & Black, S. (2000). Disinfection by-product formation in swimming pool waters: a simple mass balance. *Water Research*.
- Jung, Y. J., Baek, K. W., Oh, B. S., & Kang, J. W. (2010). An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: The effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies. *Water Research*, 44(18), 5345–5355.
- Jung, Y. J., Oh, B. S., Kang, J. W., Page, M. A., Phillips, M. J., & Mari??as, B. J. (2007). Control of disinfection and halogenated disinfection byproducts by the electrochemical process. In *Water Science and Technology*.
- Kapa??ka, A., Joss, L., Anglada, ??ngela, Comninellis, C., & Udert, K. M. (2010). Direct and mediated electrochemical oxidation of ammonia on boron-doped diamond electrode. *Electrochemistry Communications*, 12(12), 1714–1717.
- Kaper, J. B., Nataro, J. P., & Mobley, H. L. T. (2004). PATHOGENIC ESCHERICHIA COLI.
- Karam, L., Bergtold, D., & Simic, M. (1991). Biomarkers of OH radical damage in vivo. *Free Radical Research*.
- Keuten, M. G. A., Peters, M. C. F. M., Daanen, H. A. M., De Kreuk, M. K., Rietveld, L. C., Van Dijk, J. C., & Keuten, M. (2014.). Supplementary Material Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools.
- Kim, H., Shim, J., & Lee, S. (2002). Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. *Chemosphere*, 46(1), 123–130.
- Kolpin, D., Meyer, M., Michael Thurman, E., Zaugg, S., & Michael, E. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic waste contaminants in U.S. streams.
- Kosarek, L. J. (1980). ELECTROLYTIC SWIMMING POOL CHLORINATION.
- Kraft, A. (2008). Electrochemical water disinfection: A short review. *Platinum Metals Review*, 52(3), 177–185.
- Kraft, a, Stadelmann, M., Blaschke, M., Kreysig, D., Sandt, B., Schro, F., & Rennau, J. (1999).

- Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 861–868.
- Kucharzyk, K. H., Crawford, R. L., Cosens, B., & Hess, T. F. (2009). Author's personal copy Development of drinking water standards for perchlorate in the United States.
- Kuno, Y. (1934). Physiology of human perspiration.
- Lopez-Darias, J., Pino, V., Meng, Y., Anderson, J. L., & Afonso, A. M. (2010). Utilization of a benzyl functionalized polymeric ionic liquid for the sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons; parabens and alkylphenols in waters using solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, 1217(46), 7189–7197.
- Lahkimi, A., Oturan, M., Oturan, N., & Chaouch, M. (2007). Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process. *Environmental Chemistry*.
- Lam, M. W., Young, C. J., Brain, R. A., Johnson, D. J., Hanson, M. A., Wilson, C. J., ... Mabury, S. A. (2004). AQUATIC PERSISTENCE OF EIGHT PHARMACEUTICALS IN A MICROCOSM STUDY. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(6), 1431.
- Lambropoulou, D., Giokas, D., Sakkas, V., Albanis, T., & Karayannis, M. (2002). Gas chromatographic determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and octyldimethyl-p-aminobenzoic acid sunscreen agents in swimming pool and bathing waters by solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, 967, 243–253.
- Li, J., & Blatchley, E. R. (2007). Volatile disinfection byproduct formation resulting from chlorination of organic-nitrogen precursors in swimming pools. *Environmental Science & Technology*, 41(19), 6732–9.
- Li, X.-Z., Livermore, D. M., & Nikaido, H. (1994). Role of Efflux Pump(s) in Intrinsic Resistance of *Pseudomonas aeruginosa*: Resistance to Tetracycline, Chloramphenicol, and Norfloxacin, 38(8), 1732–1741.
- Logan, B., Wu, J., & Unz, R. (2001). Biological perchlorate reduction in high-salinity solutions. *Water Research*.
- Mackay, D., & Barnhouse, L. (2010). Integrated risk assessment of household chemicals and consumer products: Addressing concerns about triclosan. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 6(3), 390–392.
- Mahmudov, R., & Huang, C. (2010). Perchlorate removal by activated carbon adsorption. *Separation and Purification Technology*.
- Marques, R. R. N., Sampaio, M. J., Carrapiço, P. M., Silva, C. G., Morales-Torres, S., Draçó, G., ... Silva, A. M. T. (2013). Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. *Catalysis Today*, 209, 108–115.
- Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.-A., Rodrigo, M. A., & Comninellis, C. (2003). Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(3), D79.
- Martínez-Huitle, C., & Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*.
- Martínez-Huitle, C., & Brillas, E. (2008). Electrochemical alternatives for drinking water disinfection. *Chemie International Edition*.
- Millet, M. (1992). L'oxygène et les radicaux libres. I. *Bios*.
- Naumczyk, J., Szpyrkowicz, L., & Zilio-Grandi, F. (1996). Electrochemical treatment of textile wastewater. *Water Science and Technology*, 34(11), 17–24.
- Oishi, S. (2001). Effects of butylparaben on the male reproductive system in rats. *Toxicology and Industrial Health*, 17(1), 31–39.
- Okubo, T., Yokoyama, Y., Kano, K., & Kano, I. (2001). ER-dependent estrogenic activity of parabens assessed by proliferation of human breast cancer MCF-7 cells and expression of ER α and PR. *Food and Chemical Toxicology*.

- Okuda, T., Kobayashi, Y., Nagao, R., Yamashita, N., Tanaka, H., Tanaka, S., Houwa, I. (2008). Removal efficiency of 66 pharmaceuticals during wastewater treatment process in Japan. *Water Science & Technology*, 57(1), 65.
- Özcan, A., Şahin, Y., Savaş Koparal, A., & Oturan, M. A. (2008a). Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 616(1), 71–78.
- Özcan, A., Şahin, Y., Savaş Koparal, A., & Oturan, M. A. (2008b). Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 616(1–2), 71–78.
- Pacheco, M. J., Santos, V., Ciriaco, L., & Lopes, A. (2011). Electrochemical degradation of aromatic amines on BDD electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1033–1041.
- Palmas, S., Polcaro, A. M., Vacca, A., Mascia, M., & Ferrara, F. (2007). Influence of the operating conditions on the electrochemical disinfection process of natural waters at BDD electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37(11), 1357–1365.
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2005). Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta*, 51(2), 191–199.
- Papadopoulos, C., Frontistis, Z., Antonopoulou, M., Venieri, D., Konstantinou, I., & Mantzavinos, D. (2016). Sonochemical degradation of ethyl paraben in environmental samples: Statistically important parameters determining kinetics, by-products and pathways. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 62–70.
- Parette, R., & Cannon, F. (2005). The removal of perchlorate from groundwater by activated carbon tailored with cationic surfactants. *Water Research*.
- Payment, P., Waite, M., & Dufour, A. (1997). INTRODUCING PARAMETERS FOR THE ASSESSMENT OF DRINKING WATER QUALITY.
- Peck, A. (2006). Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
- Peeler, K., Opsahl, S., & Chanton, J. (2006). Tracking anthropogenic inputs using caffeine, indicator bacteria, and nutrients in rural freshwater and urban marine systems. *Environmental Science &*.
- Perna, N. T., Plunkett, G., Burland, V., Mau, B., Glasner, J. D., Rose, D. J., ... Blattner, F. R. (2001). Genome sequence of enterohaemorrhagic *Escherichia coli* O157:H7. *Nature*, 409(6819), 529–533.
- Pietrogrande, M. C., & Basaglia, G. (2007). GC-MS analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 26(11), 1086–1094.
- Polcaro, A. M., Vacca, A., Mascia, M., & Ferrara, F. (2008). Product and by-product formation in electrolysis of dilute chloride solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(7), 979–984.
- Powick, D. E. J. (1989). Swimming Pools – Brief Outline of Water Treatment and Management. *Water Science and Technology*, 21(2), 151–160.
- Price, D., & Ahearn, D. G. (1988). Incidence and Persistence of *Pseudomonas aeruginosa* in Whirlpools. *JOURNAL OF CLINICAL MICROBIOLOGY*, 1650–1654.
- Prusakiewicz, J. J., Harville, H. M., Zhang, Y., Ackermann, C., & Voorman, R. L. (2007). Parabens inhibit human skin estrogen sulfotransferase activity: Possible link to paraben estrogenic effects.
- Pukatzki, S., & Kessin, R. (2002). The human pathogen *Pseudomonas aeruginosa* utilizes conserved virulence pathways to infect the social amoeba *Dictyostelium discoideum*. *Proceedings of the*.

- Pulgarin, C., Adler, N., Peringer, P., & Comninellis, C. (1994). Electrochemical detoxification of a 1, 4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Research*.
- Radjenovic, J., Bagastyo, A., Rozendal, R. A., Mu, Y., Keller, J., & Rabaey, K. (2011). Electrochemical oxidation of trace organic contaminants in reverse osmosis concentrate using RuO₂/IrO₂-coated titanium anodes. *Water Research*, 45(4), 1579–1586.
- Rajab, M., Heim, C., Letzel, T., Drewes, J. E., & Helmreich, B. (2015). Electrochemical disinfection using boron-doped diamond electrode - The synergetic effects of in situ ozone and free chlorine generation. *Chemosphere*, 121, 47–53.
- Rajkumar, D., & Kim, J. G. (2006). Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 203–212.
- Rakness, K. (2011). Ozone in drinking water treatment: process design, operation, and optimization.
- Rastogi, S., Schouten, A., & Kruijf, N. (1995). Contents of methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-and benzylparaben in cosmetic products. *Contact*.
- Regueiro, J., Llompарт, M., Garcia-Jares, C., Garcia-Monteaгudo, J. C., & Cela, R. (2008). Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters. *Journal of Chromatography A*, 1190(1–2), 27–38.
- Richardson, S. D., & Postigo, C. (2011). Drinking Water Disinfection By-products (pp. 93–137). Springer Berlin Heidelberg.
- Righi, E., Fantuzzi, G., Predieri, G., & Aggazzotti, G. (2014). Bromate, chlorite, chlorate, haloacetic acids, and trihalomethanes occurrence in indoor swimming pool waters in Italy. *Microchemical Journal*, 113, 23–29.
- Robert, C., Bolduc, A., & Deblois, C. (2011). RÉSULTATS DU SUIMI DES PRODUITS PHARMACEUTIQUES ET DE SOINS PERSONNELS AINSI QUE DES HORMONES DANS DES EAUX USÉES, DE L'EAU DE SURFACE ET DE L'EAU POTABLE AU QUÉBEC. *Bibliothèque et Archives Nationales Du Québec*.
- Rodriguez-Mozaz, S., Alda, M. de, & Barceló, D. (2007). Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography–mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of. *Journal of Chromatography*.
- Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J., & Petre, A. (2009). Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation. *Chemosphere*.
- Sanchez-Carretero, A., S??ez, C., Ca??izares, P., & Rodrigo, M. A. (2011). Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses. *Chemical Engineering Journal*, 166(2), 710–714.
- Samet, Y., Elaoud, S. C., Ammar, S., & Abdelhedi, R. (2006). Electrochemical degradation of 4 - chloroguaiacol for wastewater treatment using PbO₂ anodes.
- Sandel BB. (1990). Disinfection by-products in swimming pools and spas. *Olin Corporation Research Center*.
- Satoh, K., Nonaka, R., Ohyama, K.-I., & Nagai, F. (2005). Pharmaceutical Society of Japan NII-Electronic Library Service Androgenic and Antiandrogenic Effects of Alkylphenols and Parabens Assessed Using the Reporter Gene Assay with Stably Transfected CHO-K1 Cells (AR-EcoScreen System).
- Schmalz, V., Dittmar, T., Haaken, D., & Worch, E. (2009). Electrochemical disinfection of biologically treated wastewater from small treatment systems by using boron-doped diamond (BDD) electrodes - Contribution for direct reuse of domestic wastewater. *Water Research*, 43(20), 5260–5266.
- Schwake, A., Ross, B., & Cammann, K. (1998). Chrono amperometric determination of hydrogen peroxide in swimming pool water using an ultramicroelectrode array. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 46(3), 242–248.
- Seiler, R. L., Zaugg, S. D., Thomas, J. M., & Howcroft, D. L. (1999). Caffeine and

- Pharmaceuticals as Indicators of Waste Water Contamination in Wells. *Groundwater*.
- Soni, M., Carabin, I., & Burdock, G. (2005). Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). *Food and Chemical Toxicology*.
- Srinivasan, A., & Viraraghavan, T. (2009). Perchlorate: health effects and technologies for its removal from water resources. *International Journal of Environmental*.
- Steter, J. R., Dionisio, D., Lanza, M. R. V., & Motheo, A. J. (2014). Electrochemical and sonoelectrochemical processes applied to the degradation of the endocrine disruptor methyl paraben. *Journal of Applied Electrochemistry*, 44(12), 1317–1325.
- Steter, J. R., Dionisio, D., Rocha, R. S., Miwa, D. W., Lanza, M. R., & Jesus Motheo, A. (2012). Electrochemical Degradation of Methyl Paraben Using a Boron-Doped Diamond Anode. In *ECS Transactions* (Vol. 43, pp. 111–117). The Electrochemical Society.
- Steter, J. R., Rocha, R. S., Dionisio, D., Lanza, M. R. V., & Motheo, A. J. (2014). Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. *Electrochimica Acta*, 117, 127–133.
- Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., & Fan, Q. (2009). Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China.
- Tallon, P., Magajna, B., Lofranco, C., & Leung, K. T. (2005). MICROBIAL INDICATORS OF FAECAL CONTAMINATION IN WATER : A CURRENT PERSPECTIVE.
- Tardif, R., Catto, C., Haddad, S., Simard, S., & Rodriguez, M. (2016). Assessment of air and water contamination by disinfection by-products at 41 indoor swimming pools.
- Tavares, R. S., Martins, F. C., Oliveira, P. J., Ramalho-Santos, J., & Peixoto, F. P. (2009). Parabens in male infertility—Is there a mitochondrial connection? *Reproductive Toxicology*, 27.
- Tay, K. S., Rahman, N. A., & Radzi Bin Abas, M. (2010). Kinetic studies of the degradation of parabens in aqueous solution by ozone oxidation. *Environmental Chemistry Letters*, 8(4), 331–337.
- Telo, J. P., & Vieira, A. J. S. C. (1997). Mechanism of free radical oxidation of caffeine in aqueous solution, 1755–1757.
- Terasaki, M., & Makino, M. (2008). Determination of chlorinated by-products of parabens in swimming pool water. *Intern. J. Environ. Anal. Chem*, 88(13), 911–922.
- Ternes, T. A., Knacker, T., & Oehlmann, J. (2003). Körperpflegemittel in der aquatischen Umwelt. *Umweltwissenschaften Und Schadstoff-Forschung*, 15(3), 169–180.
- Thomas, P. M., & Foster, G. D. (2005). TRACKING ACIDIC PHARMACEUTICALS, CAFFEINE, AND TRICLOSAN THROUGH THE WASTEWATER TREATMENT PROCESS. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(1), 25.
- Tikkanen, M. W. (2006). Development of a drinking water regulation for perchlorate in California. *Analytica Chimica Acta*, 567(1 SPEC. ISS.), 20–25.
- Trenholm, R. A., Vanderford, B. J., Drewes, J. E., & Snyder, S. A. (2008). Determination of household chemicals using gas chromatography and liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1190, 253–262.
- Trovó, A., Silva, T., Gomes, O., & Machado, A. (2013). Degradation of caffeine by photo-Fenton process: optimization of treatment conditions using experimental design. *Chemosphere*.
- Velegraki, T., Hapeshi, E., & Fatta-Kassinos, D. (2015). Solar-induced heterogeneous photocatalytic degradation of methyl-paraben. *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 2–11.
- Venereol, A. D. (2005). Les grandes fonctions de la peau:Fonction sudorale.
- Volk, C., Renner, C., Roche, P., & Paillard, H. (1993). Effects of ozone on the production of biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) during water treatment. *Ozone: Science &*.
- Wang, G.-S., Deng, Y.-C., & Lin, T.-F. (2007). Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water.

- Wang, W., Qian, Y., Boyd, J. M., Wu, M., Hrudey, S. E., & Li, X. F. (2013). Halobenzoquinones in swimming pool waters and their formation from personal care products. *Environmental Science and Technology*, 47(7), 3275–3282.
- Weng, S., Sun, P., Ben, W., Huang, C., Lee, L. T., & Iii, E. R. B. (2014). The Presence of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Swimming Pools.
- Wolff, J. (1998). Perchlorate and the thyroid gland. *Pharmacological Reviews*, 50(1), 89–105.
- Wu, J., Yue, J., Hu, R., Yang, Z., & Zhang, L. (2008). Use of caffeine and human pharmaceutical compounds to identify sewage contamination. *World Acad. Sci. Eng. Technol.*
- WYNGAARDEN, J. B., WRIGHT, B. M., & WAYS, P. (1952). THE EFFECT OF CERTAIN ANIONS UPON THE ACCUMULATION AND RETENTION OF IODIDE BY THE THYROID GLAND*. *Endocrinology*, 50(5), 537–549.
- Yamamoto, H., Watanabe, M., Hirata, Y., Nakamura, Y., Nakamura, Y., Kitani, C., ... Tatarazako, N. (2007). Preliminary ecological risk assessment of butylparaben and benzylparaben -1. Removal efficiency in wastewater treatment, acute/chronic toxicity for aquatic organisms, and effects on medaka gene expression. *Environmental Sciences : An International Journal of Environmental Physiology and Toxicology*, 14 Suppl, 73–87.
- Ye, L., You, H., Yao, J., & Su, H. (2012). Water treatment technologies for perchlorate: a review. *Desalination*.
- Yu, Y., Huang, Q., Wang, Z., Zhang, K., Tang, C., Cui, J., ... Zaugg, S. D. (2011). Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(4), 871.
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. (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/*
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J.-F. (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.
- Zhang, C., Liu, L., Wang, J., Rong, F., & Fu, D. (2013). Electrochemical degradation of ethidium bromide using boron-doped diamond electrode.
- Zhang, Q., Ma, R., Tian, Y., Su, B., Wang, K., Yu, S., ... Fang, J. (2016). Sterilization Efficiency of a Novel Electrochemical Disinfectant against *Staphylococcus aureus*. *Environmental Science & Technology*, 50(6), 3184–3192.
- Zwiener, C., Richardson, S. D., De Marini, D. M., Grummt, T., Glauner, T., & Frimmel, F. H. (2007). Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water. *Environmental Science and Technology*, 41(2), 363–372.